



^{令和3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 2021, Institute for Materials Research, Tohoku University





Electron backscatter diffraction colour-coded maps and corresponding pole figures captured in the crack-tip region of micro-cantilever bending specimens with lath configurations (a) favourable and (b) unfavourable for intergranular cracking.

* Yoji Mine Kumamoto University

はじめに

研究部共同利用委員会 委員長 小野瀬 佳文

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、令和3年度に113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3年度の研究部の共同研究では、国立大学81件、公立大学6件、私立大学12件、国立 共同利用機関2件、国立研究開発法人9件、高等専門学校4件、その他の国内研究機関等1件、 海外機関29件の合計で144件が採択されました。本報告は令和3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4年11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, 2021". This report contains scientific highlights and the corresponding statistical data on the collaborative research projects for the fiscal year 2021. 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 and 113 international projects in 2018 and 2019 and 2020 and 2021, 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 2021, in the Research Divisions, a total of 144 projects were undertaken in the category of collaborative research. This activity report is a compilation of those studies conducted in 2021.

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, Yoshinori Onose

November 2022

令和3年度 研究部共同研究 採択一覧 List of RDG collaboration research in FY2021 Adoption

機関別件数

Number of cases by institution

| 機関/INSTITUTION | 件数/NUMBER |
|---|-----------|
| 国立大学 | Q1 |
| National University | 81 |
| 公立大学 | 6 |
| Public University | 0 |
| 私立大学 | 12 |
| Private University | 12 |
| 国立共同利用機関 | 2 |
| National Collaboration Research | 2 |
| 国立研究開発法人 | 0 |
| National Research Development Corporation | 2 |
| 高等専門学校 | 4 |
| College of Technology | + |
| その他 | 1 |
| Other | 1 |
| 海外機関 | 20 |
| Overseas Institution | 23 |
| 合計 Total | 144 |



地域別件数 Number of cases by area

| 地域/AREA | 件数/NUMBER |
|----------------------|-----------|
| 北海道 Hokkaido | 3 |
| 東北 Tohoku | 29 |
| 関東 Kanto | 29 |
| 中部 Chubu | 11 |
| 近畿 Kinki | 21 |
| 中国 Chugoku | 8 |
| 四国 Shikoku | 3 |
| 九州・沖縄 Kyushu,Okinawa | 11 |
| 海外 Overseas | 29 |
| 合計 Total | 144 |



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

FY2015~FY2021

| \setminus | 点重 | 研究 | 一般 | 研究 | 若手萌 | 芽研究 | ワークミ | ショップ | 挑戦 | 研究 | 若手海 | 外派遣 | プリッ | ジ研究 | F | # |
|------------------|----------|----------|----------|----------|------------|------------|----------|---------|-----------|------------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|
| | Priority | research | General | research | Challengin | g Research | Work | shop | Challengi | ng Project | Oversea | Research | Bridege | Research | To | tal |
| | 申請件数 | 採択件数 | 申請件数 | 採択件数 | 申請件数 | 採択件数 | 申請件数 | 採択件数 | 申請件数 | 採択件数 | 申請件数 | 採択件数 | 申請件数 | 採択件数 | 申請件数 | 採択件数 |
| | Proposal | Adopted | Proposal | Adopted | Proposal | Adopted | Proposal | Adopted | Proposal | Adopted | Proposal | Adopted | Proposal | Adopted | Proposal | Adopted |
| 平成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 |
| 令和3年度 FY2022 | | | 125 | 124 | 1 | 1 | 6 | 6 | 1 | 1 | 6 | 6 | 6 | 6 | 145 | 144 |

※追加申請を含む / Include additional proposals



次

Table of Contents

目

第1部 材料物性研究部

Part1 Materials Property Division

| 1. | Investigation of the impurity effect on grain-boundary formation during unidirectional solidification of multicrystalline Si 渡辺 万三志 /Masashi Watanabe |
|----|---|
| 2 | (Lemgn University) AI |
| ۷. | 回体電気化学法を用いた新規熱電材料の探索 /Exploration of new thermoelectric materials using solid-state electrochemical method 藤岡 正弥 /Masaya Fujioka (北海道大学 /Hokkaido University) |
| 3. | RAPID CRYSTALLIZATION AND GRAIN STRUCTURE ANALYSIS OF GeSe BASED CHALCOGENIDES FOR THERMOELECTRIC APPLICATIONS Arivanandhan Mukannan |
| | (Anna University) A5 |
| 4. | 中性子散乱用パルス強磁場環境の開発とその応用 /Development of pulsed magnetic field environment for neutron scattering and its application 渡辺 真朗 /Masao Watanabe (日本原子力研究開発機構 /Japan Atomic Energy Agency) A10 |
| 5. | 強磁性 / 反強磁性相互作用フラストレート有機磁性体の磁場中量子磁気状態の解明 / Development of quantum magnetic states in high magnetic fields of frustrated organic magnets with ferro- and antiferromagnetic interactions 細越 裕子 /Yuko Hosokoshi (大阪府立大学 /Osaka Prefecture University) |
| 6. | パルス強磁場発生用コンデンサバンク電源の製作 /Development of the condenser bank unit for generating pulsed high magnetic fields 中村 大輔 /Daisuke Nakamura (理化学研究所 /RIKEN) |
| | |

| 7. | 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 particles 後藤 貴行 /Takayuki Gotou (上智大学 /Sophia University) |
|-----|--|
| 8. | 分子性導体が示す多様なディラック電子状態の解明:第一原理計算による研究/ First-principles study on various Dirac electron systems in molecular conductors 圓谷 貴夫 /Takao Tsumuraya (熊本大学 /Kumamoto University) ······ A19 |
| 9. | ダイマーモット系分子導体 k-(BEDT-TTF) _{2x} における格子ダイナミクスの研究 / Study of lattice dynamics in dimer-Mott system k-(BEDTTF) _{2x} 松浦 直人 /Masato Matsuura (総合科学研究機構 /Comprehensive Research Organization for Science and Society) |
| 10. | K 型有機導体のスピン分裂と光学応答の研究 /Study of spin splitting and opritcal properties in κ-type organic compounds 中 惇 /Makoto Naka (早稲田大学高等研究所 /Waseda University) A23 |
| 11. | カイラル超伝導体候補物質の光学伝導度測定 /Optical conductivity measurements of chiral superconductor candidates 橋本 顕一郎 /Kenichiro Hashimoto (東京大学 /The University of Tokyo) A27 |
| 12. | Sr ₂ TiO ₄ の単結晶育成とキャリアドープによる輸送特性 /Single Crystal Growth of Sr ₂ TiO ₄ and Transport properties of Carrier doping 宮崎 正範 /Masanori Miyazaki (室蘭工業大学 /Muroran Institute of Technology) A29 |

第2部 材料設計研究部

Part2 Materials Design Division

| 1. | 軟 X 線顕微鏡を用いたスピンダイナミクスの実空間イメージング手法の確立 / Establishment of real space imaging for spin dynamics by using soft x-ray microscopy 石井 祐太 /Yuta Ishii (東北大学 /Tohoku University) | B1 |
|----|---|-----|
| 2. | 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) | В3 |
| 3. | ラスマルテンサイトに含まれる転位組織および小角粒界の定量評価 /Quantitative analysis of dislocations and low angle grain boundaries in lath martensite 森戸 茂一 /Shigekazu Morito (島根大学 /Shimane University) | В5 |
| 4. | 調和組織材料のシナジー効果 /Synergy effects of Harmonic Structure materials | B8 |
| 5. | マイクロ力学試験によるマルテンサイトの粒界破壊の解析 /Micro-mechanical characterisation of intergranular fracture in martensite steel 峯 洋二 /Yoji Mine (熊本大学 /Kumamoto University) | B13 |
| 6. | 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 nanosclusters of interstitial and substitutional solute atoms in α-iron 沼倉 宏 /Hiroshi Numakura (大阪府立大学 /Osaka Prefecture University) | B16 |
| 7. | 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) | B20 |
| 8. | 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) | B24 |

| 9. | 逆解析を活用した構造用鋼材微視組織のロバスト最適設計 /Robust microstructual design of heterogeneous structual metal matetrial using inverse micro-scale analysis 松野 崇 /Takashi Matsuno (鳥取大学 /Tottori University) | B27 |
|-----|--|-----|
| 10. | 熱間圧延と恒温処理により作製した低合金 TRIP 鋼板の機械的特性に及ぼす微 細組織と残留オーステナイトの影響 /The effects of matrix and retained austenite on mechanical property of hot-rolled and isothermal processed TRIP-aided steel sheet 小林 純也 /Junya Kobayashi (茨城大学 /Ibaraki University) | B31 |
| 11. | 低合金 TRIP 鋼板の疲労特性およびプレス成形性 /Fatigue Properties and Press Formability of High Strength Low Alloy TRIP Steel Sheets 長坂 明彦 /Akihiko Nagasaka (長野工業高等専門学校 /National Institute of Technology, Nagano College) | 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 of ion-irradiated metals 佐藤 紘一 /Koichi Sato (鹿児島大学 /Kagoshima University) | B38 |
| 13. | 中性子照射バナジウム合金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-irradiated vanadium alloys 福元 謙一 /Ken-ichi Fukumoto (福井大学 /University of Fukui) | B40 |
| 14. | Development of dissimilar metals joints for divertor application in fusion reactors 申 晶潔 /Jingjie Shen (核融合科学研究所 /National Institute for Fusion Science) | B42 |
| 15. | 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) | B45 |
| 16. | タングステンの熱・機械特性に及ぼす合金元素の影響 /Effect of Alloying Elements on Thermal and Mechanical Properties of Tungsten 野上 修平 /Shuhei Nogami (東北大学 /Tohoku University) | B48 |
| 17. | 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) | B51 |

| 18. | 超高純度無機シンチレータ結晶の開発 /Development of high purity crystals for scintillation detectors 伏見 賢一 /Kenichi Fushimi (徳島大学 /Tokushima University) |
|-----|---|
| 19. | 次世代核医学コンセプトWGIのための新規シンチレータの研究/Novel scintillators for the next generation nuclear medicine concept of WGI 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) |
| 20. | ガドリニウムの二重ベータ崩壊研究に向けたシンチレータ結晶の評価 /Performance evaluation of scintillator crystals for the study of double beta decay of gadolinium 飯田 崇史 /Takashi Iida (筑波大学 /Tsukuba University) ···································· |
| 21. | 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 /Empizo MelvinJohn (大阪大学 /Osaka University) ···································· |
| 22. | 複合アニオン化合物を用いた新規光学材料の開発 /Developement of new optical materials by mixed-anion compounds 荻野 拓 /Hiraku Ogino (産業技術総合研究所 /National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) ···································· |
| 23. | Electronic band structure and optical property of the fluoride materials for short wavelength emission Luong Mui (大阪大学/Osaka University) ······ B70 |
| 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) ···································· |
| 25. | 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) ······ B75 |

| 26. | 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) | B77 |
|-----|---|-----|
| 27. | 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) | B79 |
| 28. | 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) | B82 |
| 29. | 趙稀原子核崩壊実験のための高純度 CaF ₂ 結晶の開発 /Development for high-purity CaF ₂ scintillation crystal 梅原 さおり /Saori Umehara (大阪大学 /Osaka University) | B84 |
| 30. | イメージング手法による結晶育成条件最適化のための分光インフォマティクス 技術開発/Development of Spectroscopic Informatics Technology for Optimizing Crystal Growth Conditions Using Imaging Techniques 清水 俊彦 /Toshihiko Shimizu (大阪大学 /Osaka University) | B87 |
| 31. | 格子整合基板を用いた SnO ₂ エピタキシャル薄膜の高品質化とデバイス応用 / Epitaxial growth of a high-quality SnO ₂ thin film on a lattice-matched single crystalline substrate and its device application 廣瀬 靖 /Yasushi Hirose (東京大学 /The University of Tokyo) | B90 |
| 32. | 発光メカニズム解明に向けた A ₂ BX ₆ ハロゲン化物の蛍光寿命の評価 /Ealuation of scintillation and photoluminescence decay components of A ₂ BX ₆ halides 小玉 翔平 /Shohei Kodama (埼玉大学 /Saitama University) | B93 |
| 33. | ホウ素中性子捕捉療法における熱中性子束検出器用シンチレータの開発 / Development of scintillators for thermal neutron flux detector in boron neutron capture therapy 田中 浩基 /Hiroki Tanaka (京都大学 /Kyoto University) | B95 |

| 34. | 暗黒物質アクシオン等探索のための、低誘電損失結晶の開発・研究 /R&D study | |
|-----|--|----|
| | of low dielectric cystal for search for darkmatter axion | |
| | 岸本 康宏 /Yasuhiro Kishimoto | |
| | (東北大学 /Tohoku University) ······ B9 | 9 |
| 35. | Exploring the Negative Thermal Expansion Behaviour of Layered Inorganic Halide Perovskites | |
| | Zhu Tong/Tong Zhu | |
| | (京都大学 /Kyoto University) | 12 |

第3部 物質創製研究部

Part 3 Materials Development Division

| 1. | 九州産ダイアモンドと共存するスピネル型水酸化物鉱物の構造解析 /Structural analyses of spinel-type hydroxide minerals coexisting with diamonds from Kyushu 吉朝 朗 /Akira Yoshiasa (熊本大学 /Kumamoto University) |
|----|---|
| 2. | 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) |
| 3. | 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) ····· C7 |
| 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 titanosilicate 中塚 晃彦 /Akihiko Nakatsuka (山口大学 /Yamaguchi University) |
| 5. | 高圧法による高エントロピー硫化物の合成と結晶構造および機能開拓 /Synthesis and crystal structure of high-entropy sulfides prepared with the high-pressure method, and the development of its functions 山本 文子 /Ayako Yamamoto (芝浦工業大学 /Shibaura Institute of Technology) |
| 6. | 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-solublecompounds 門田 和紀 /Kazunori Kadota (大阪薬科大学 /Osaka University of Pharmaceutical Sciences) C16 |
| 7. | ポリオール法による FeNi 合金および FeCo 合金微粒子の合成 /Synthesis of FeNi alloy and FeCo alloy fine particles by the polyol process 大嶋 江利子 /Eriko Ohshima (一関工業高等専門学校 /National Institute of Technology, Ichinoseki College) |

| 8. | メリライト型結晶の精密結晶構造解析による圧電発生メカニズムの解明 / Explanation of origin of piezoelectricity in melilite-type crystals by crystal structure analysis 武田 博明 /Hiroaki Takeda (埼玉大学 /Saitama University) | C22 |
|-----|---|-----|
| 9. | 単結晶 X 線回折法による maghemite (γ-Fe ₂ O ₃)の結晶構造解析 /Crystal structure analysis of maghemite (γ-Fe ₂ O ₃) by single crystal X-ray diffraction method 興野 純 /Atsushi Kyono (筑波大学 /University of Tsukuba) | C24 |
| 10. | 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) | C26 |
| 11. | 液体金属 / 遷移金属酸化物界面における完全濡れの機構解明と応用 /Mechanism and applications of perfect wetting at interface between liquid metals and metal oxides 野瀬 嘉太郎 /Yoshitaro Nose (京都大学 /Kyoto University) | C28 |
| 12. | 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) | C31 |
| 13. | 自己包摂型分子性格子による多重安定性錯体の設計 /Design of Multi-stable Metal Complexes by Self-included Molecular Lattice 張 浩徹 /Hochol Chang (中央大学 /Chuo University) | C35 |
| 14. | 多重外場応答性金属錯体の開発 /Development of stimuli-responsive metal complex 関根 良博 /Yoshihiro Sekine (熊本大学 /Kumamoto University) | C38 |
| 15. | 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) | C40 |
| 16. | Co(II) スピンクロスオーバー現象に基づく金属錯体型センサー分子の開発 / Development of metal complex sensor based on Co(II) spin crossover behavior 速水 真也 /Shinya Hayami (熊本大学 /Kumamoto University) | C42 |

| 17. | 磁気双安定多孔性金属錯体の一酸化窒素応答性 /Nitric oxide responsivity of magnetically-bistable porous coordination polymers 大場 正昭 /Masaaki Ohba (九州大学 /Kyushu University) ···································· | 45 |
|-----|---|----|
| 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) ······ C | 49 |
| 19. | 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) | 52 |
| 20. | 強磁性窒化物グラニュラー構造を用いた高効率熱電変換技術の開発 /Development of high-efficiency theromelectric devices based on ferromagnetic nitride granular films 水口 将輝 /Masaki Mizuguchi (名古屋大学 /Nagoya University) | 54 |
| 21. | 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) C | 56 |
| 22. | 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) | 58 |
| 23. | ナノ微粒子強磁性体の ST-FMR 測定による磁化ダイナミクスの評価 /Study of magnetization dynamics on magnetic nanoparticles using the spin-torque ferromagnetic resonance measurements 神田 哲典 /Tetsunori Koda (大島商船高等専門学校 /National Institute of Technology, Oshima college) C | 61 |
| 24. | Nd ₂ Fe ₁₄ B 系バルク単結晶の表面状態と磁化反転 /Surface state and magnization switching in a series of Nd ₂ Fe ₁₄ B-type bulk single crystals 加藤 宏朗 /Hiroaki Kato (山形大学 /Yamagata University) | 63 |
| 25. | 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) | 65 |

26. 新規アルミニウム - 遷移金属合金水素化物の探索 /Search for novel aluminumtransition 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) ······ C68

 マグネシウムを含む金属間化合物の水素吸蔵・放出反応の機構解明 /Investigations of hydrogen absorption and desorption reactions on magnesium containing intermetallic compounds

第4部 材料プロセス・評価研究部

Part 4 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. | 金属付加製造による歯科矯正用装置の最適化 /Optimization of dental orthodontic device produced by metal addive manufacturing 武本 真治 /Shinji Takemoto (岩手医科大学 /Iwate Medical University) ····· 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 /Iwate Medical University) |
| 4. | 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) |
| 5. | 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) 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 /Developments of targeted alpha therapy 豊嶋 厚史 /Atsushi Toyoshima (大阪大学 /Osaka University) |

| 8. | 膵臓がんに対する高 LET アルファ放射体 225Ac を用いたα線内用療法の開発 / Development of a targeted alpha therapy using high LET alpha emitter 225Ac for pancreatic cancer 鷲山 幸信 /Kohshin Washiyama (福島県立医科大学 /Fukushima Medical University) D17 |
|-----|---|
| 9. | 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) D20 |
| 10. | 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 structure for pseudo Heusler alloy by Mossbauer spectroscopy 土井 正晶 /Masaaki Doi (東北学院大学 /Tohoku Gakuin University) |
| 11. | 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) |
| 12. | Th-229 照射ターゲットの調整 /Preparation of Th-229 precipitated targets for X-ray irradiation |
| 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) D29 |
| 14. | 原子核時計実現のためのトリウム 229 イオン源の開発 /Development of Thorium-229 ion source towards a nuclear clock 山口 敦史 /Atsushi Yamaguchi (理化学研究所 /RIKEN) |
| 15. | 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 /Search for 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) D34 |
| 16. | ウラン (VI) 選択性環状尿素沈殿剤の耐久性に関する研究 /Study on stability of cyclic urea precipitants with selectivity to uranium(VI) 野上 雅伸 /Masanobu Nogami (近畿大学 /Kindai University) |
| | |

| 17. | 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) D39 |
|-----|--|
| 18. | 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 |
| 19. | カルシウムシリケート水和物と放射性核種の相互作用に関する基礎的研究 / Fundamental Study on Interaction of Calcium Silicate Hydrate and Radionuclides 千田 太詩 /Taiji Chida (東北大学 /Tohoku University) |
| 20. | 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) |
| 21. | 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 withchiral crystalline and magnetic structures 田端 千紘 /Chihiro Tabata (京都大学 /Kyoto University) |
| 22. | マルチ・スケール組織制御による Ni 基金属間化合物合金の特性向上 / Improvement of mechanical properties in Ni-base intermetallic alloys by multi-scale microstructural control 金野 泰幸 /Yasuyuki Kaneno (大阪府立大学 /Osaka Prefecture University) |
| 23. | 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) D51 |
| 24. | 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) |

| 25. | 自己治癒セラミックスに置ける治癒したクラック周辺の微細組織評価 /Evaluation |
|-----|---|
| | of Microstructure 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) D56 |
| 26. | 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 MgB2 bulk superconductors by scanning SQUID microscopy |
| | 内藤 智之 /Tomoyuki Naito |
| | (岩手大学 /Iwate University) ······ D58 |

第5部 ワークショップ

Part 5 Workshop

| 1. | The 5th Symposium for the Core Research Clusters for Materials Science and | |
|----|---|-----|
| | Spintronics, and the 4th Symposium on International Joint Graduate Programs in | |
| | Materials Science and Spintronics | |
| | 佐々木 孝彦 /Takahiko Sasaki | |
| | (東北大学金属材料研究所 /IMR, Tohoku University) | W1 |
| 2. | 二大中性子源(J-PARC, JRR-3)を活用する偏極中性子スピン科学の推進/ | |
| | Development of spin science with polarized neutron utilizing the two large neutron | |
| | sources (J-PARC, JRR-3) | |
| | 藤田 全基 /Masaki Fujita | |
| | (東北大学金属材料研究所 /IMR, Tohoku University) | W5 |
| 3. | 「セラミックス材料をめぐる最近の研究動向」〜セラミックス研究の現状と最新 研究トレンドを俯瞰する〜 /Recent Trend of Ceramics Research and Development 笠田 竜太 /Ryuta Kasada | |
| | (東北大学金属材料研究所 /IMR, Tohoku University) | W7 |
| 4. | 16th International Workshop on Biomaterials in Interface Science 加藤 秀実 /Hidemi Kato | |
| | (東北大字金属材料研究所/IMR, Tohoku University) | W9 |
| 5. | バイオマテリアル研究東北ブロック交流会-バイオマテリアル研究の深化: セオリーとアプリケーション- /Advancement of biomaterial studies based on theory leading to application and vice versa | |
| | 鈴木 治 /Osamu Suzuki | |
| | (東北大学 /Tohoku University) ···································· | W11 |

第1部/Part 1

材料物性研究部 Materials Property Division

Investigation of the impurity effect on grain-boundary formation during

unidirectional solidification of multicrystalline Si

Masashi Watanabe¹, Kozo Fujiwara²

¹Department of Materials Science and Engineering, Lehigh University, Bethlehem, PA18015, USA ²Institute 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 continuous 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 Σ 3 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.

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 approach is applicable to the impurity characterization in mc-Si. We are planning to apply the insitu 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 atomicscale. 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.

謝辞(Acknowledgement)

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



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

<u>引用文献(Reference)</u>

- 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).
- 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).
- 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).

(報告書中で文献を引用した場合はその文献を記載してください。形式は特に問いません。)

固体電気化学法を用いた新規熱電材料の探索

研究代表者:北大電子研 藤岡 正弥 研究分担者:東北大金研 森戸 春彦 Ion exchange using solid-state electrochemistry in clathrate compounds Masaya Fujioka¹, Haruhiko Morito² ¹Research Institute for electronic science, Hokkaido University, Sapporo 001-0020 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: electrochemistry, clathrate compounds, ion exchange,

A synthetic protocol was developed for obtaining a single phase of polycrystalline NaAlB₁₄ with strongly connected intergrain boundaries. NaAlB₁₄ has a unique crystal structure with a tunnel-like covalent framework of B that traps monovalent Na and trivalent Al ions. Owing to the atmospheric instability and volatility of Na, the synthesis of polycrystalline NaAlB₁₄ and its physical properties have not been reported yet. This study employed two-step annealing processes to achieve single-phase polycrystalline NaAlB₁₄ with strong intergranular bondings. As the first-step annealing, a mixture of Al and B was sintered in the Na vapor atmosphere, followed by the high-pressure (HP) or the vacuum annealings as the second step annealing. Although the crystal structures and chemical compositions of the final products were comparable regardless of the synthetic pressure, HP annealing demonstrated a significantly lower resistivity (0.1 k Ω cm) at 300 K than the Vaccum annealing (260 k Ω cm) due to improved intergrain coupling and increased carrier density.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

近年、エネルギーハーベスティングの利用が重要視されており、様々な環境下で排出される熱を、電力に変換 する熱電変換デバイスは、今後の社会活動に必要不可欠な技術として期待されている。我々の共同研究グループ が実施した機械学習から、NaAlB₁₄,LiAlB₁₄,NaSr₃TaO₆,Na₁₀SrSn₁₂,Na₁₀CaSn₁₂等、多数の半導体において高い熱電 性能指数が予測されており、この中のNaAlB₁₄については、近年森戸准教授がNaの蒸気を利用した手法により、 バルク多結晶体の合成に初めて成功している。そこで、本研究ではNaAlB₁₄を対象に熱電特性の向上を目指す。 また、我々の研究グループではイオンの拡散制御を利用して、熱力学的に準安定な物質をバルクな状態で取り出 す種々の新規合成手法を開発してきた¹⁾。NaAlB₁₄は、ボロンのネットワーク中にNaを包括したユニークな結晶 構造を有し、フレームワークと内包イオン間に大きな結合強度の差を有する化合物である。このような化合物で は、イオン拡散制御によりボロンのフレームを残したまま、Na イオンのみを抜き出し、電子物性の変調が可能で ある。しかしながら、現在の合成プロセスでは母相のNaAlB₁₄に未反応のボロンやAlが残留し、単相化が困難で ある。そこで本研究では、完全に単相化するためのプロセを開発する。さらに、得られた多結晶試料の電子物性 を調査し、本質的な特性を明らかにする。これにより、単相多結晶試料へのNa 欠損導入や異価数イオン置換等、 イオン拡散制御による物性変調を加速するための研究を実施する。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

NaAlB₁₄のバルク多結晶体を得るため に、2段階での焼成を実施した。1段階め の模式図を図1に示す。未反応ボロンを減 少させるため、Alの仕込み量を化学量論比 から増加させて焼成を行った。また、残留 した Alの不純物は、合成後に酸処理で取 り除き、XRD 測定により評価した。

得られた粉末試料を真空アニール

(900℃)および高圧アニール(900℃、



図 1. Na 蒸気を利用いた NaAlB14の合成

4GPa)により処理し、バルク多結晶体を合成した。これらの試料の電子伝導特性を直流4端子法にて測定した。

3. 結果および考察(Results and discussion)

Al を過剰量添加する場合、x = 0.16以上で未反応 ボロンがほぼ消費されることが示唆された。また、Al の過剰添加に伴い試料内に混入する Al や Al(OH)₃の 不純物は、塩酸処理により完全に除去できることを確 認した。得られた単相粉末の XRD 測定およりリート ベルト解析の結果を図 2 に示す。Rwp = 8.648, S =1.4885 まで精密化が可能であり、極めて単相に近い多 結晶粉末 NaAlB₁₄の合成に成功した。

さらに真空アニール、高圧アニールを用いてバルク 体を合成した。、高圧アニールではピークが僅かにブ ロードに変化したが、新たなピークの出現等は見られ ず、単相状態を維持しているものと期待される。

また、図 3(a), 3(c)に示されるように、得られた試料 には明らかな色の違いが確認された。これは、高圧ア ニールにより僅かに Na が欠損し、バンドギャップ内 に新たな準位が形成されたことに起因する。また、 SEM を用いた表面観察からは、高圧アニールでは極め て緻密な組織が得られているのに対して、真空アニー ルでは、粒子間に隙間の形成が確認された。これらの 焼結密度は高圧アニールで 90%、真空アニールでは 54%であった。

図4に電気伝導特性の温度変化を示す。両者ともに、 温度の増加に伴い電子伝導特性が向上する半導体的 な振る舞いが確認された。また、高圧アニールした試 料では、真空アニールに対して約10³倍の電子伝導特 性の向上が確認された。これは、焼結密度の向上やバ ンドギャップの減少によるものと考えられる。

またバンドギャップが減少したにも関わらず、活性 化エネルギーには大きな変化が確認されていない。本 測定は直流4端子法にて実施していることから、粒子 内、粒子間の両者の寄与が含まれており、粒子間での 抵抗が支配的であることを意味している。

4. まとめ (Conclusion)

本研究により、NaAlB₁₄の単相バルク体合成に成功 した。高圧アニールを用いることで、焼結密度が向上 し、約10³倍の電子伝導特性の向上が確認された。さ らなる伝導特性の向上に向けて、Na イオンの抜去に よるキャリア密度の向上と、粒子間抵抗を減少させる ための合成条件の最適化が必要である。本研究で得ら れた成果は国際ジャーナルに掲載されている²⁾。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究開発は JSTCREST の支援を受けて一部実施された。

<u>引用文献(Reference)</u>

- 1) M. Fujioka et al., J. Am. Chem. Soc. 139 (2017) 17987.
- 2) S. Iwasaki et al., Inorg. Chem. 61 (2022) 4378–4383.



2θ (deg.)

図 2. Na 蒸気を利用いた NaAlB₁₄の合成







図 4. 真空アニールおよび高圧アニールにより得 られたバルク多結晶 NaAlB14の電子伝導特性

In-situ observation of dendritic growth of $Si_{1-x}Ge_x$ (0 < x < 1) alloy semiconductor

Genki Takakura¹, Mukannan Arivanandhan², Kensaku Maeda¹, Lu-Chung Chuang¹, Keiji Shiga¹, Haruhiko Morito¹ and, Kozo Fujiwara¹, ¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

²Centre for Nanoscience and Technology, Anna University, Chennai-600025, India

Keywords: Alloy semiconductor; Dendrites; SiGe; Crystallization

 $Si_{1-x}Ge_x$ (0 < x < 1) is an alloy semiconductor with a completely miscible-type binary phase diagram and useful for energy related applications. Grain structure-controlled poly crystals of $Si_{1-x}Ge_x$ (0 < x < 1) is highly useful for thermoelectric applications at elevated temperatures. On the other hand, regarding the fundamentals of solidification, some phenomena during the solidification process have not been clarified completely. Dendrite growth is a well-known phenomenon, which appears during the solidification processes of various materials. However, the details of dendrite growth in $Si_{1-x}Ge_x$ (0 < x < 1) melts have not yet been reported. We attempted to observe dendritic growth in $Si_{1-x}Ge_x$ (0 < x < 1) melts over a wide range of composition by an in-situ observation technique. It was found that twin-related dendrites appear in $Si_{1-x}Ge_x$ (0 < x < 1) melts. It was also found that faceted dendrites can be grown in directional solidification before instability of the crystal/melt interface occurs, when a growing crystal contains parallel twin boundaries.

1. Introduction:

Thermoelectrics (TE) is a promising technology to convert waste heat into useful electric energy. $Si_{1-x}Ge_x$ alloy semiconductor is a widely used TE material at high temperature applications. However, the segregation process and grain structure variations affect the performance of the material. The TE performance of a material 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 alloys could be reduced preparing the fine grain structured material which enhance phonon scattering [1]. Hence, the fine grain structured materials are expected to have low lattice thermal conductivity in a wide temperature range and thereby their TE performance can be enhanced. However, due to wide separation of the solidus and liqudius lines in phase diagram of $Si_{1-x}Ge_x$, it is highly challenging to prepare the grain structure controlled $Si_{1-x}Ge_x$ have not been clarified completely. Dendrite growth is a well-known phenomenon, which appears during the solidification processes of various materials. However, the details of dendrite growth in $Si_{1-x}Ge_x (0 < x < 1)$ melts have not yet been reported.

Miller et al. investigated cellular growth of Ge-rich Si_{1-x}Ge_x single crystals by a phase-field simulation [2]. We reported on the instability of the crystal/melt interface during directional solidification [3–5] and remelting phenomena during rapid solidification processes [6] in Si-rich Si_{1-x}Ge_x. Herlach et al. reported on the crystallization process from highly undercooled Si-Ge melts using a container-less levitation method [7]. They focused on the transition of the growth mode as a function of undercooling and reported that the critical undercooling, where the interface shape changed from faceted to dendritic and dendritic to planar, occurred in a highly undercooled region ($45K < \Delta T < 315K$). However, details on the dendrite growth of Si_{1-x}Ge_x (0 < x < 1) alloys over a wide range of composition have not yet been reported. In particular, we are interested in the type of dendrites that are formed in Si_{1-x}Ge_x (0 < x < 1) alloys. Si_{1-x}Ge_x can form a solid solution over a wide range, and thus there is the possibility to grow metallic alloy-type dendrites (twin-free dendrites), which were observed in pure Si in highly undercooled melts [8]. On the other hand, Si_{1-x}Ge_x is also a faceted material like pure Si, pure Ge, and GaSb, and thus faceted dendrites (twin-related dendrites) could be grown.

Based on this fundamental interest, in this study we attempted to observe dendritic growth in $Si_{1-x}Ge_x$ (0 < x < 1) melts over a wide range of composition using an in-situ observation technique. Also, it is crucial to maintain a planar crystal/melt interface during a directional solidification for the growth of bulk $Si_{1-x}Ge_x$ ingots.

Therefore, we performed directional solidification experiments to investigate when dendrite growth appears at the crystal/melt interface during directional solidification.

2. Experimental procedure

An in situ observation system composed of a furnace and a digital optical microscope was used for the experiments [9]. Pure Si (6N) and Ge (5N) were mixed with different compositions. The cleaned Si and Ge were put into a silica crucible with a size of $22 \times 12 \times 11$ mm, which was placed into a furnace. The furnace has a window to observe the sample surface by means of the digital optical microscope. The furnace temperature was controlled by two zone graphite heaters. After melting of the raw materials, the temperature was kept for 30 min at higher than the melting temperature to allow the mixing of Si and Ge. Then, the inside of the furnace was cooled to promote solidification. We performed the experiment by simply cooled the whole melt at 20 °C/min just to observe the growth shape of the dendrites over a wide composition range to investigate the types of dendrites formed. The solidification processes in each sample were monitored and recorded by PC. After the solidification, orientation analysis was performed by the SEM-EBSP (Scanning Electron Microscopy-Electron Back Scattering diffraction Pattern) method.

3. Results and discussion

3.1. Crystal structure and surface morphology

We directly observed the growth shape of dendrites in Si1–xGex ($0 \le x \le 1$) melts cooled at 20 °C/min. Figure 1a shows a dendrite grown from a Si0.7Ge0.3 melt. For comparison, a dendrite grown from a pure Si melt is also shown in Figure 1b. The growth shapes of the dendrites are similar; the surfaces of the dendrites are surrounded by well-developed facets, and there are no branches on the side of the dendrites like those seen for alloy dendrites (Figure 1a). It was also observed that twin boundaries existed at the center part of the dendrite, as indicated by the arrow in the middle picture in Figure 1a. To confirm this, orientation analysis was performed using the SEM-EBSP method after solidification. Figure 2 shows an SEM image of the dendrite (left figure) and the results of SEM-EBSP analysis performed at the center of this dendrite (right figures). The analyzed area is indicated by a dotted red square in the SEM image. The colored figure shows an orientation map and the gray image below the orientation map shows the grain boundary types as colored lines. It was found that two $\Sigma 3$ twin boundaries, indicated by red lines, existed in the dendrite. Therefore, it was confirmed that the dendrite observed in Figure 1a was similar to Si faceted dendrites. Similar experiments were conducted over a wide range of composition for Si1-xGex ($0 \le x \le 1$) melts. We also confirmed the existence of parallel twin boundaries in the dendrites by SEM-EBSP analysis after the solidification as in Figure 2. Nagashio et al. observed alloy-type dendrites in the solidification of pure Si in a highly undercooled melt at $\Delta T > 100$ K. They realized such a highly undercooled melt using a container-less levitation method [8]. Unfortunately, our experimental system is not equipped with a measurement system able to measure the melt temperature directly. Therefore, the degree of undercooling at the initiation of dendrite growth could not be determined. However, one can understand that because we used a crucible, it was difficult to maintain a melt in a highly undercooled state.



Figure 1. In situ observations of growing dendrites in (a) Si0.7Ge0.3 melt and (b) pure Si melt.





1mm

Figure 2. Structural analysis of dendrite observed in $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ melt by SEM-EBSP. The SEM image is shown at the left. The orientation map is shown at the upper right, and the grain boundary characteristics in the region of the dotted red box in the SEM image at the lower right.

Figure 3 shows dendrites grown from Si1–xGex ($0 \le x \le 1$) melts with different compositions. Dendrites could be observed in all samples. In all cases, the growth shapes of dendrites were similar to those of Si faceted dendrites, and not similar to the shape of alloy dendrites.



Figure 3. Growth shape of dendrites in Si1-xGex (0 < x < 1) melts with various compositions.

As above, it was shown that the dendrites grown in the Si1–xGex ($0 \le x \le 1$) melts in a solidification process (in a crucible) were twin-related faceted dendrites, similar to those in pure Si and Ge. In order to grow a faceted dendrite, a crystal must contain twin boundaries. It is known that the stacking fault energies of Si (around $30\sim50 \text{ mJm}-2$ [10,11]) and Ge (around $50\sim60 \text{ mJm}-2$ [10,11]) are quite low, and that of Si1–xGex ($0 \le x \le 1$) is between these values [12]. Therefore, it appears that twin boundaries are easily generated in the crystal during the solidification, which leads to the appearance of faceted dendrite growth.

Conclusion:

We investigated dendrite growth in $Si_{1-x}Ge_x$ ($0 \le x \le 1$) alloys by in situ observation. Twin-related faceted dendrites appear in melt growth of $Si_{1-x}Ge_x$ ($0 \le x \le 1$), which is similar to the case with pure Si and pure Ge. Dendrite growth appears to occur from a planar crystal/melt interface during directional solidification when a $Si_{1-x}Ge_x$ crystal contains a parallel twin boundary.

Acknowledgement

The work was financially supported by GIMR collaborative projects (202012-RDKGE-0501) of Tohoku University, Japan and Indo-Japan cooperative research project (DST/INT/JSPS/P-330/2021).

References:

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

- 2. Miller, W.; Rasin, I.; Stock, D. Evolution of Cellular Structures During Ge1-X Six Single-Crystal Grown by Means of a Modified Phase-Field Method. *Phys. Rev. E* **2010**, *81*, 051604.
- Gotoh, R.; Fujiwara, K.; Yang, X.; Koizumi, H.; Nozawa, J.; Uda, S. Formation Mechanism of Cellular Structures during Unidirectional Growth of Binary Semiconductor Si-Rich SiGe Materials. *Appl. Phys. Lett.* 2012, 100, 021903.
- Yang, X.; Fujiwara, K.; Abrosimov, N.V.; Gotoh, R.; Nozawa, J.; Koizumi, H.; Kwasniewski, A.; Uda, S. The Critical Growth Velocity for Planar-to-Faceted Interfaces Transformation in SiGe Crystals. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 141601.
- 5. Mokhtari, M.; Fujiwara, K.; Takakura, G.; Maeda, K.; Koizumi, H.; Nozawa, J.; Uda, S. Instability of Crystal/Melt Interface in Si-Rich SiGe. J. Appl. Phys. 2018, 124, 085104.
- Arivanandhan, M.; Takakura, G.; Sidharth, D.; Maeda, K.; Shiga, K.; Morito, H.; Fujiwara, K. Crystallization and Re-Melting of Si1-XGex Alloy Semiconductor during Rapid Cooling. J. Alloy. Compd. 2019, 798, 493–499.
- 7. Herlach, D.M.; Simons, D.; Pichon, P.-Y. Crystal Growth Kinetics in Undercooled Melts of Pure Ge, Si and Ge-Si alloys. *Phil.Trans. R. Soc. A* **2018**, *376*, 20170205.
- 8. Nagashio, K.; Kuribayashi, K. Growth Mechanism of Twin-Related and Twin-Free Facet Si Dendrites. *Acta Mater.* **2005**, *53*, 3021–3029.
- 9. Fujiwara, K.; Obinata, Y.; Ujihara, T.; Usami, N.; Sazaki, G.; Nakajima, K. In-situ Observation of Melt Growth Behavior of Polycrystalline Silicon. J. Cryst. Growth 2004, 262, 124–129.
- 10. Denteneer, P.J.H.; van Haeringen, W. Stacking-Fault Energies in Semiconductors from First-Principles Calculations. J. Phys. C Solid State Phys. 1987, 20, L883–L887.
- 11. Yonenaga, I.; Lim, S.-H.; Shindo, D. Dislocation Dissociation and Stacking-Fault Energies in Ge1-X Six Alloys. *Phil. Mag. Lett.* **2000**, *80*, 193–197.
- 12. Mullins, W.W.; Sekerka, R.F. Stability of a Planar Interface During Solidification of a Dilute Binary Alloy. *J. Appl. Phys.* **1964**, *35*, 444–451.

中性子散乱用パルス強磁場環境の開発とその応用

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

Development of pulsed magnetic field environment for neutron scattering and its application Masao Watanabe, J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency (JAEA)

Keywords: pulsed magnets, neutron beams, material science

In recent years, the importance of experiments combining free electron lasers and synchrotron radiation / pulsed neutrons with high magnetic fields has been recognized in material science. This is due to the development of a pulsed magnetic field device combined with advanced X-ray / neutron beam technology. In material science, the use of pulsed neutron beams such as J-PARC has made it possible to measure the time evolution of magnetic structures under a time-varying pulsed magnetic field, for example, in a magnetic field-induced phase transition.

We have already developed a pulse magnet system with a pulsed power supply, a coil up to 30T and pulse magnet using a refrigerator) and have conducted neutron scattering experiments at J-PARC MLF. By using a general-purpose refrigerator, it was possible to change the temperature of the sample by a heater, dramatically improving convenience and practicality. However, although automatic continuous operation is possible with the conventional system, it is necessary to manually supply the liquid nitrogen used for cooling the coil every few hours. Therefore, in this fiscal year, a new automatic liquid nitrogen supply system is provided to enable long-term automatic continuous operation. We report the automatic liquid nitrogen supply system [1] and also report on the development of a coil that can generate up to 35T.

1. <u>緒言(Introduction)</u>

近年、物質科学の分野で自由電子レーザーや放射光・パルス中性子と強磁場を組み合わせた実験の重要性が認識され、新しい手法・分野として広がっている。その背景には格段に進化したX線・中性子線生成技術と、量子ビームと組み合わせたパルス強磁場装置の開発がある。物質科学の分野において、J-PARCのように強力な中性子ビーム等の利用が可能になったことで、例えば磁場誘起相転移において時間変化するパルス磁場の下での磁気構造の時間発展を測定することが目指されており、基礎物理の課題の1つと共有されている。

本研究では既にパルス強磁場発生装置(パルス電源、コイル(30T)、汎用のGM冷凍機を利用したパルスマグ ネット)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。汎用冷凍機を利用することで、ヒー ターで試料の温度可変を可能にし、利便性と実用性を飛躍的に高めることができた。本年度は長時間の自動連続 運転を可能にするために新規に自動液体窒素供給システム[1]を導入したので報告する。また、35T まで発生可能 なコイルを開発したので報告する。

<u>2. 実験および結果(Experiment and Results)</u>

これまで開発したパルスマグネットシステムでは自動連続運転は可能であったものの、コイルの冷却用に用い ている液体窒素を数時間毎に手動で供給する必要があった。そこで本年度は、昨今のコロナ禍の影響等もあり、 実験に常時アクセス不可能な状況も鑑み、無人で実験可能になる長時間の自動連続運転を可能にするために、新 規に自動液体窒素供給システム[1]を導入した。BL10 で中性子散乱実験に使用された液体窒素自動供給システム を図1に示す。新しいシステムを導入した結果、手動で供給する場合に比べて、1日あたり最大約6時間の供給 時間を短縮することができるようになった。本年度はこの液体窒素自動供給システムを用いて、J-PARC MLFの ビームライン (NOBORU (BL10)) で中性子ビーム利用実験をするまでに至った。
中性子利用ビーム実験において、試料にマルチフェロイック物質である LiFePO4 (リン酸鉄リチウム) [2,3]を用 いた実験を行う。LiFePO4 は温度が数 K の時に 32T で相変化することが確認されている。その相変化前後での構 造の変化を確認するために、新規に 35T まで発生可能なコイルの開発をした。コイルの線材には 1*1.5mm 角の銀 銅合金線を使用した。巻き数は約 150 ターンで製作したコイルのインダクタンス:は 370 µ H (@100Hz) である。 製作したコイルの写真を図 3 に示す。このコイルを通電した時のパルス磁場波形の例を図 4 に示す。磁場を変え てパルスを印加・通電した際のピーク磁場とピーク電流をプロットしたグラフを図 5 に示す。このように、35T まで発生可能なコイルの健全性を確認することができた。2022 年度にはこのコイルを用いて、J-PARC MLF に て試料に LiFePO4 を用いた中性子利用ビーム実験を行う予定である。



LN2 Dewar (50L)





図2:パルスマグネット写真



図3:開発した35T発生可能なコイル



図 5: ピーク磁場とピーク電流の関係

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

長時間の自動連続運転を可能にするために、新規に自動液体窒素供給システムを導入し、本装置とGM冷凍機 を用いたパルスマグネット装置を用いて、J-PARC MLF にて中性子ビーム利用実験するまでに至った。また、30T 以上で相変化する試料(LiFePO4)を用いた中性子利用ビーム実験に向けて、35T まで発生可能なコイルの開発を 行った。コイルの通電試験を行い、設計通り 35T まで発生可能であることを確認し、その健全性を確認すること ができた。2022 年度にはこのコイルを用いて、J-PARC MLF にてビーム実験をおこなう予定である。

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。

<u>引用文献(Reference)</u>

- [1] MLF Annual Report 2020. https://j-parc.jp/researcher/MatLife/ja/publication/files/MLF-AR_2020.pdf
- [2] E. Fogh, et al, Phys. Rev. B 101, 024403 (2020).
- [3] J. Werner, Phys. Rev. B 99, 214432 (2019).

強磁性/反強磁性相互作用フラストレート有機磁性体の

磁場中量子磁気状態の解明

研究代表者:大阪府大院理 細越 裕子 研究分担者:大阪府大院理 谷口 慶 東北大金研 野尻 浩之

Development of quantum magnetic states in high magnetic fields of frustrated organic magnets with ferro- and antiferromagnetic interactions

Yuko Hosokoshi, Kei Taniguchi¹, Hiroyuki Nojiri²

Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531

¹Graduate Student, Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531

²Institute 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. 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 the overlap of π - molecular orbitals. In the crystals of biphenyl compounds, molecular overlap between biphenyl groups are always seen. The neighboring biradical molecules forms the four-spin model of S = 1/2, which consists of the direct interactions between the nearest radical units and the interaction between the next nearest radical units through the contact of biphenyl groups. This type of molecular stacking sometimes gives frustrated magnetic state depending on the sign of the nearest and the next nearest interactions. For the ferromagnetic frustrated spin system, exotic quantum stated in magnetic field is expected. We have developed new frustrated spin systems with ferromagnetic interactions by using organic biradicals, and examined their magnetic states by the measurements of the temperature dependence of static magnetic susceptibility and the field dependence of magnetization.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

磁気異方性の小さな量子スピン系は、朝永-Luttinger スピン液体やマグノンのボーズアインシュタイン凝縮などの特異な磁場中量子現象を示すことから、近年興味が持たれている。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を研究対象とした。ラジカル基の、 π 共役系への置換位置のトポロジーによって、分子内磁気相互作用の符号は決定される。本研究では、分子内強磁性相互作用を持つビラジカルについて、 π 共役系の拡張を行い、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を発現させた。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。分子の平面性を制御する分子設計により、結晶中の π 共役系の積層様式を変化させ、磁気格子と磁気相互作用の変化による量子磁気状態の変化を、強磁場磁化挙動から考察した。

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

分子内強磁性相互作用を持つ有機ビラジカルとして、2 つのS = 1/2 ラジカル基をビフェニル基の4 位と3'位 に置換した非対称な分子を基本骨格とした。3,4'-BNN-BIP および、これにフッ素原子を置換した 2-F-3',4-BNN-BIP、2 つのフッ素原子を置換した 3,5-F₂-3,4'-BNN-BIP について実験を行った。これら3 種類の静磁化率の温度依 存性を 1.8~300 K の温度範囲で大阪府立大学で測定したのち、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。いずれも単結晶 X 線構 造解析を行い、分子軌道計算によって磁気モデルを構築し、磁化挙動を考察した。

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

フッ素原子の置換によって、π共役平面にねじれが生じることを明らかにした。フッ素置換基を持たない3,4'-BNN-BIP はもっとも平面性が良く、隣接分子間の次近接相互作用によって、磁気フラストレーションが生じてい る。ジフルオロ置換体 3,5-F₂-3,4'-BNN-BIP は最も大きな二面角を持ち、隣接二分子間の最近接相互作用による、 比較的単純な磁気モデルを形成する。

3,5-F₂-3,4'-BNN-BIP は、分子の一次元積層を示し、分子内および分子間相互作用による強磁性交替鎖を b 軸方向に形成した。反転対称性による 2 種類の鎖間反強磁性相互作用によって、二重鎖が形成された。磁化率と温度の積χT の温度依存性は、温度低下に伴いχT 値が増大後に減少を示し、強い強磁性相互作用と反強磁性相互作用の存在を支持する結果となった。磁化曲線はギャップレスな基底状態を示し、磁化は単調増加した。数値計算を用いて実験結果を解析し、これら磁気相互作用を決定した。

3,4'-BNN-BIP の χT の温度依存性は、40K以下で温度低下に伴い緩やかに減少し、10K 付近で 0.5 emu K/mol の 値で停留的挙動を示した。このことは、分子内相互作用が強磁性的であること、結晶学的に独立な二分子のうち の一方は、弱い分子間相互作用を持つことを示している。0.4 K における磁化曲線は、磁場に対して線形に増大 し、5T で 1 μ B に達したのち、27T まで一定値(1/2 磁化プラトー)を示した。27T 以上で磁化は下に凸な形状で 緩やかに増大し、35T で 1.5 μ B に達した。本物質の飽和磁化は 2 μ B であり、5~27T の磁場領域で 1/2-磁化プラト ーが観測された。35T 以上の高磁場の磁化曲線を東大物性研で測定したところ、40T 以上で磁化の増大が緩やか になる現象が観測された。一次元モデルによる定性的な解析を行い、フラストレーションに起因する特異な磁気 状態が飽和磁化近傍で生じている可能性を見出した。

2-F-3',4-BNN-BIPの磁化率の温度依存性は 20K 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、0.4Kの磁化測定の結果、20T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。20T以上で磁化は 30T で 1μ に達し、測定最大磁場の 35T まで 1/2 磁化プラトーを示した。35T 以上の高磁場の磁化曲線を東大物性研で測定 したところ、70T で 1.5μ に達し、飽和に至らなかった。二次元磁気モデルによる定性的な解析を行った結果、 50T 以上の磁化の緩やかな増大は、フラストレーションを反映していると考えられる。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

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3種類について、³He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、分子内相互作用は強磁性的であり、 分子間相互作用は、分子積層様式に応じて、強磁性的あるいは反強磁性的なものを複数生じた。分子の平面性が 良い3,4'-BNN-BIP、2-F-3',4-BNN-BIPにおいては、隣接分子間に最近接スピン間および次近接スピン間相互作用 が生じ、磁気フラストレーションが生じている。いずれも、磁化の量子化による1/2磁化プラトーを30Tの磁場 領域で示した。プラトーよりも高磁場での磁化過程は、フラストレーションによる特異な磁気状態の形成を示唆 する結果となった。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究の一部は、カシオ科学振興財団の援助を受けて行われた。

パルス強磁場発生用コンデンサバンク電源の製作

研究代表者:理化学研究所 中村 大輔

Development of the condenser bank unit for generating pulsed high magnetic fields Daisuke Nakamura RIKEN Center for Emergent Matter Science (CEMS), 2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198

Keywords: high magnetic field, pulsed magnet, condenser bank

Condenser bank unit for generating high magnetic field around 30 T was developed with an aid of Prof. H. Nojiri, GIMRT. Specification of condenser bank unit was determined to be C = 4.8 mF, $V_{max} = 2 \text{ kV}$ and E = 9.6 kJ, respectively. After preparing the components, a condenser bank unit was assembled in GIMRT over two weeks in total. After the completion of equipment, the performance test was conducted. I confirmed that the control system was properly worked and the charge and discharge of the condenser bank was successfully demonstrated.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

汎用的な超伝導マグネットで発生することのできる定常磁場(14 テスラ程度)以上の強磁場を用いた物性研究 を行うためには、通常、金属材料研究所 附属強磁場超伝導材料研究センターのような強磁場発生専門の施設で実 験を行う必要がある。一方で、ユーザーの研究室で 30 テスラ程度までの簡易的なパルス強磁場実験が自由に行 えるようになれば、予備的な測定や共同利用実験に先んじた実験パラメータの探索など、より効率的に強磁場物 性研究の成果を挙げられることが期待できる。特に、研究代表者が所属する理化学研究所・創発物性科学研究セ ンター(以下、理研 CEMS)では、現在、強相関磁性半導体 Fe(Si,Ge)の磁場誘起半導体-金属転移や、フラストレー ト磁性体 GdCu2 の異常ホール効果などといったような、パルス強磁場を用いた物性研究が共同利用の枠組みで行 われており、パルス強磁場下での物性研究を簡便に行うことができる実験環境の構築は理研 CEMS 内部でも望ま れている。そのため、強磁場発生用パルスマグネットの電源となるコンデンサバンクを、金属材料研究所の野尻 教授の指導のもとで作製することを目的とした共同利用研究を行った。

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

最大磁場 30 テスラ程度、パルス幅数ミリ秒のパルス磁場を発生するために必要となるコンデンサバンク電源の仕様を決定するために、コンデンサバンク電源のキャパシタンスや充電電圧、パルスマグネットとなるソレノイドコイルの形状をパラメータとする数値計算を行い、仕様を決定した。コンデンサのキャパシタンスは4.8 mF (0.4 mF のコンデンサを 12 個並列に接続)、充電電圧は2 kV とした(コンデンサ配列の変更によって4 kV へも拡張可能)。最大電圧充電時のエネルギーは9.6 kJ となる。ソレノイドコイルの内径は液体ヘリウムクライオスタットを挿入できるように 12 mm とし、インダクタンスが 300 μH 程度になるように設計することにした。決定した仕様に従い、装置を構成する物品を選定した。

理研 CEMS において、コンデンサバンクのフレームや工作加工品などを製作して、およそ全ての部品が手元に 揃った段階で、2021 年 12 月に金属材料研究所にコンデンサバンクのフレーム及び部品を搬送して、1 週間金属材 料研究所に滞在して高電圧回路部分の組み立てを行った。この際、高圧コンデンサは納期が 7 ヶ月程度で 2022 年 3 月末に納品予定であったため、組み立て及び性能試験を行うために、野尻研究室が所有する同型の高圧コンデ ンサを一時拝借して組み立てを行い、8 割程度完成した。

その後、不足部品の追加発注などを行ってから、2022 年 2 月に再度 1 週間金属材料研究所に滞在し、残りの組 み立て作業を行った。最後に、コンデンサバンクの制御系がうまくはたらくかの動作試験、及びコンデンサへの 充放電に問題が生じないかを確認する充放電試験を行ったあと、拝借した高圧コンデンサを取り外して返却し、 理研 CEMS へとコンデンサバンクを返送した。

3. 結果および考察(Results and discussion)

最終的に、図1に示すようなコンデンサバンク電源が完成した。下段に黒いボックス状のコンデンサを並べ、 銅板でできたブスバーに接続して上段の高電圧回路系へと電気的に結合した。上段には、100 V コンセントから の入力を最大 5 kV までの出力に変換できる高圧電源、コンデンサに充電された電気エネルギーを瞬時に負荷コ イルに放電するためのサイリスタスイッチ、制御のためのパネルなどを設置している。コンデンサバンク電源の 外周は放射電磁ノイズを軽減するために、アルミの板でカバーした(図1 では視認性を良くするためにカバーを取 り外している)。安全のために各種インターロック、緊急停止スイッチ、警告用パトランプなどがつながれ、コン デンサバンク電源を遠隔制御するためのコントローラーとは 10m 程度の通信用ケーブルを介して離れた場所で 使用できるようになっている。

図2には、性能試験の際の放電電流波形を示す。ダミーコイルとして、野尻研究室が所有するソレノイドコイルをコンデンサバンク電源に接続して、試験を行った。回路に流れた電流は非接触式のピアソン電流計によって検出し、オシロスコープで波形を取り込んだ。1.4 kV までの充放電を行った結果、負荷回路に 4 kA の電流が流れ、装置の制御系も問題なく動作することを確認できた。これにより、製作したコンデンサバンクが強磁場発生パルスマグネットの電源として正常にはたらくことが示された。



図1 製作したコンデンサバンク電源の外観。内部が 見えるように外枠を覆うアルミ板は取り外している。

図2 性能試験における電流放電試験の結果。各充電 電圧における出力電流波形を示している。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

30 テスラ級強磁場発生用パルスマグネットのためのコンデンサバンク電源の作製に成功した。理研 CEMS に おいてコンデンサバンク電源とパルスマグネットコイル、液体ヘリウムクライオスタットなどを組み合わせて、 磁気抵抗や磁化測定などの各種物性測定を行う予定である。

謝辞(Acknowledgement)

本研究に対してご指導いただいた磁気物理学研究部門の野尻教授に深く感謝致します。

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 Iguchi¹, Takahiko Sasaki¹ Physics Division, Sophia University, Kioicho Chiyodaku Tokyo 102-8554 ¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Gold nano-particles, NMR

The recently reported electrochemical sugar recognition system consisting of a gold nano particle (GNP), a ruthenium complex (Ru0) and a pheylboronic acids (B0), attracts much interest because of its high sensitivity for 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

<u>1. 緒言</u>

ボロン酸を利用した糖分子認識センサーは, ICT や PET など, 糖認識に伴う電荷移動によって, 蛍 光分子団の発光の変化を利用した研究が主であった。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, コンポジットセンサー ¹⁾は,その感度の高さや,ATP やバクテリアなど幅 広い対象に適用できることに加え,電気化学による 検出方法であるため,コンパクトなデバイス化が可 能であり期待されている。

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(図2)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



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

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。

これまでの研究で、磁化測定とNMRにより、表面に修飾したルテニウム金属錯体分子の数密度評価、同・ボロン酸分子の表面密度の均質さの評価、センサー分子のアルキル鎖上における一次元スピン拡散の検証、を行って来た。本年度は、ボロン酸の糖認識による電荷移動現象を実測するとともに、メタルクラスタ/金属錯体/ボロン酸複合体を、粒子修飾法でガラス基板上に作製し、基礎物性の測定を行った。

2. 実験方法

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。ナ ノ粒子の凝集による結果の不安定化を避けるため、ガラス基 板電極として知られるITO電極表面に金ナノ粒子を修飾し、 そこにルテニウム錯体およびフェニルボロン酸を修飾する



図2 デバイス化の模式図(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)

ことで、凝集を防いだ。まず、硫酸水溶液中で電解研磨を行った後、塩化金酸水溶液中で ITO 電極表面に金ナノ粒子を析出させ、金ナノ粒子修飾 ITO 電極 (GNP/ITO) を作製した。その後、Ru 錯体分子

をドロップキャスト法により GNP/ITO 上に修飾し,修飾 ITO 電極 (Ru0/B0/GNP/ITO) を作製した。

3. 結果および考察

まず,センサー分子単体について溶液で in-situ の NMR・磁化測定を行い,フルクトースの糖認識 に伴う変化を確認した。¹¹B-NMR スペクトル・T1 のいずれにも有意な差異が見られた。糖認識によ ってケミカルシフトは減少(30ppm 減少)し,T1 は 1/5 程度と短くなった。前者は,糖認識に伴っ て,Bサイトの電子密度が増加し遮蔽効果が増強されたためと考えられる。

次に、メタルクラスタ/金属錯体/ボロン酸複合体からなるセンサーを、粒子修飾法でガラス基板 上に構築した。これは、金ナノ粒子を電極還元法により、電極基盤上に直接作成し、さらにシクロデ キストリン(有機分子を取り込むことができる環状オリゴ糖)を電解合成(CVによる繰返し酸化反 応)によって金ナノ粒子に修飾する方法を確立した。この修飾電極に分子認識能を持つボロン酸化合 物と、電気化学応答部位としてのルテニウム錯体を導入した修飾複合電極は、従前の方法よりも電極 作成の再現性/安定性に優れ、単糖よりも多糖により鋭敏に応答することがわかり、細菌認識への応 用についても検討を行った。

参考文献

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

 T. Goto, Y. Kitamoto, K. Matsui, H. Kuroe, A. Endo, T. Hashimoto, T. Hayashita, S. Iguchi, and T. Sasaki, IEEE Trans. Mag. 55 (2019) 2300404.

分子性導体が示す多様なディラック電子状態の解明:第一原理計算による研究

研究代表者:熊本大院先導機構 圓谷 貴夫 研究分担者:名大理 鈴村順三

First-principles study on various Dirac electron systems in molecular conductors

Takao Tsumuraya

POIE, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555, Japan

Yoshikazu Suzumura

Department of Physics, Nagoya University, Nagoya 464-8602, Japan

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

We studied the spin-orbit coupling effect on the Dirac electrons in a quasi-two-dimensional molecular conductor α -(BETS)₂I₃ [BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene]. An effective tight-binding (TB) model with real and imaginary transfer energies was derived using maximally-localized Wannier functions constructed from the first-principles band structure, including the spin-orbit coupling (SOC) effect. The effective model provides an exotic behavior of electric conductivity and spin susceptibility. The conductivity without the SOC depends on both anisotropies of the velocity and tiling of the Dirac cone. The imaginary part of the transfer energy governed by the SOC suppresses such conductivity. Due to the SOC, the reduction of electric conductivity at low temperatures becomes large, and SOC also reduces the anisotropy of the conductivity. An electron-phonon (e–p) scattering obtains a nearly constant conductivity at high temperatures. Further, we study how the Dirac cone's property affects spin susceptibility, mainly determined by the density of states (DOS). Last, we compare the result with the case of the organic conductor α -(BEDT-TTF)₂I₃ [BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene], exhibiting Dirac cones, in which the SOC does not influence.

1. 緒言(Introduction,)

2本の線形なバンド分散の交点(ディラック点)がフェルミ準位に位置する「ゼロギャップ状態(Zero Gap State: ZGS)」は 量子ホール効果や離散的なランダウ準位といった質量のないディラック電子に特有の輸送特性を示すことから実験・理 論の両面から盛んに研究が行われている[1]. そのなかでも擬2次元系分子性導体 α-(BEDT-TTF)2I3 [BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene]は、圧力印加により2GPa以下の圧力下で質量のないディラック電子状態が実現する ことが示されている[2]. 一方、この分子性導体を構成するBEDT-TTF分子に属する硫黄(S)原子の一部をセレン(Se)置換 したα-(BETS)2I3は、より低温(50K程度)で金属-絶縁体へのクロスオーバーを起こす[3]. 近年、常圧下におけるX線構造 解析および¹³C-NMR実験が行われ、この系はα-(BEDT-TTF)2I3とは異なり中心対称性の破れが無い可能性を示唆する 結果が得られている[4]. さらに実験的に決定されたα-(BETS)2I3の精密な結晶構造(30K)に対するバンド構造を密度汎 関数理論(DFT)に基づく第一原理計算手法を用いて調べた結果、常圧下でディラック電子系が実現する. さらに我々は この系はスピン軌道相互作用(Spin-Orbit Coupling: SOC)のためにディラック点近傍に2meV程度の小さなバンドギャップ が生じていることを見出し、xz面にのみエッジ状態が現れる(弱い)トポロジカル絶縁体であることを示してきた[4]. しかし、 低温での電気伝導度や磁化率の振る舞いについては不明な点が残されている.

2. 計算方法(Computational details)

SOCを考慮した第一原理計算にはウルトラソフト擬ポテンシャル法 (Quantum Espresso, Ver. 6.3)を用いた. 第一原理 計算には東北大学金属材料研究所のスーパーコンピュータ(MASAMUNE)を利用した. 相対論効果を考慮して自己無 童着にKohn-Sham方程式を解くことによって得られたブロッホ関数をもとに分子性固体を構成する各分子に局在した最 局在ワニエ関数を求め, 第一原理計算によるバンド構造を再現する有効モデルの構築を試みた.

3. 結果および考察(Results and discussion)

SOCを考慮しない半相対論(Scalar-relativistic)的なDFTバンド構造から0.001eV以上の交換積分(ホッピングエネルギー)を用いて強束縛近似に基づくバンド計算を実行すると、フェルミ準位近傍にディラックコーンは存在するが、ディラッ

ク点のエネルギーが化学ポテンシャルより高く金属状態となってしまう. 一方, 第一原理計算を実行する段階からSOCを 考慮し, 行列要素の対角成分にもSOC の効果を含め, さらにサイトポテンシャルを微調整することによりゼロギャップ状 態を得ることに成功している[5].

今年度はSOCによって生じる交換積分の実部と虚部の両方を有効モデルパラメータに含めることで、電気伝導度の温度依存性を理論的に調べた.ここでは簡単のためディラック電子状態に本質的なSOCの対角成分に注目し計算した.通常の不純物散乱およびフォノン散乱 (electron-phonon scattering) を考慮した電気伝導度の温度依存性を、これまでのα-(BEDT-TTF)2lsについての研究[6]を発展させる形で計算を行った.図1に電気伝導度 $\sigma(e^2h)$ で規格化)の温度(T)依存性を示す. σ_y および σ_x は結晶における分子の積層方向およびその垂直方向、 σ_{xy} は σ の非対角成分を示す.T = 0では $\sigma_x/\sigma_y \simeq 1.5$ 、この値はディラックコーンの傾斜が k_x 方向で、そのパラメータが ~0.8 程度、コーンの異方的な速度の比が v_x/v_y ~1.4を用いると最らしい. すなわち、 α -(BETS)2l3では $\sigma_x > \sigma_y$ となり、ディラックコーンの傾斜の効果が大きい[6].高温は共通で $\sigma_x > \sigma_y$ とフォノン散乱により電気伝導度はほぼ一定となる.また、 α -(BETS)2l3のスピン磁化率は低温で急激な温度変化を示すことも明らかとなった.これはDOSの線形領域が α -(BEDT-TTF)2l3の場合と比較して非常に狭いことと対応している.



FIG1 α-(BETS)₂I₃における電気伝導度の低温での温度依存性

4. まとめ(Conclusion)

SOC を考慮した第一原理バンド構造を出発点に分子間交換積分の実部と虚部を用いてα-(BETS)₂I₃のフェルミ準位 近傍を記述する強束縛モデルを構築した.得られた有効モデルを用いて電気伝導度と磁化率の温度依存性を計算し, α-(BEDT-TTF)₂I₃の場合と比較した.α-(BETS)₂I₃のディラック電子の特徴を反映した物性を得ることができ,この系のディ ラック電子状態を記述する上でSOC が重要な役割を果たしていると結論づけた.

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究を進めるにあたり,東北大学金属材料研究所低温電子物性研究室の佐々木孝彦教授,井口敏准教授と議 論いただき,大変感謝いたします.また共同研究者である澤博教授(名大工),鬼頭俊介氏(理研)に感謝申し上げます.

<u>引用文献(Reference)</u>

- 1) N.Tajima, S.Sugawara, R.Kato, Y.Nishio, and K.Kajita, Phys. Rev. Lett. 102, 176403 (2009).
- 2) S. Katayama, A. Kobayashi, and Y. Suzumura, J. Phys. Soc. Jpn. 75, 054705 (2006).
- 3) M. Inokuchi et al, Bull. Chem. Soc. Jpn. 68, 547 (1995).
- S. Kitou, <u>T. Tsumuraya</u>, H. Sawahata, F. Ishii, K. Hiraki, T. Nakamura, N. Katayama, and H. Sawa, Phys. Rev. B 103, 035135 (2021).
- 5) <u>T. Tsumuraya</u> and Y. Suzumura, Eur. Phys. J. B 96, No.17 (2021).
- 6) Y. Suzumura and M. Ogata, J. Phys. Soc. Jpn 90, 044709 (2021).
- 7) Y. Suzumura and <u>T. Tsumuraya</u>, J. Phys. Soc. Jpn **90**, 124707 (2021).

ダイマーモット系分子導体κ-(BEDT-TTF)₂X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 dynamics in dimer-Mott system κ-(BEDTTF)₂X Masato Matsuura and Takahiko Sasaki¹

Neutron Science and Technology Center, Comprehensive Research Organization for Science and Society, Tokai 319-1106

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

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

From systematic inelastic neutron scattering studies on the dimer Mott molecular organic conductors κ -(BEDTTTF)₂X (X=Cu[N(CN)₂]Cl, Cu[N(CN)₂]Br, and Cu₂(CN)₃), we have discovered the ET dimer breathing mode plays important roles in hierarchical phonon- π electron coupling. Detailed analysis on the temperature dependence of the ET dimer breathing mode at characteristic temperatures such as the critical endpoint of the metal-insulator transition in X= Cu[N(CN)₂]Br, and the 6K anomaly in X= Cu₂(CN)₃ are now ongoing.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

ダイマーモット系分子性有機導体к-(BEDTTTF)₂X では、マルチフェロイクス (X=Cu[N(CN)₂]Cl、以降к-Cl)、超 伝導 (X=Cu[N(CN)₂]Br、以降к-Br)、スピン液体 (X=Cu₂(CN)₃、以降к-CN) など多彩な物性が現れる。最近我々 はк-Cl の格子揺らぎを中性子で調べ、パイ電子の局在化に伴って 2.6meV 付近に観測される光学フォノンモード が異常に大きく減衰することを明らかにした。この格子異常は、ダイマーモット系の格子が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を示唆している。これまでダイマーモット系で議論されてきた幾何学的スピ ンフラストレーションや相互作用の競合に加えて、これをアシストする階層的フォノンーパイ電子結合の重要性 を明確にするため、к-Br、к-CN の格子揺らぎを中性子散乱で調べた。

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

これまでに世界で最も強い中性子フラックスを有するフランスの ILL 研究所に設置されている中性子 3 軸分光器 IN8 を用いてĸ-Br のフォノン測定を 2019 年 10 月に行ったが、シグナルが弱く、測定出来た温度点が少なかった。そこで、佐々木研で育成した重水素化試料を追加してトータル 28.7mg まで試料体積を増やし、2021 年 9 月 に再実験を行った。

κ-CN に関しても、1つ1つの結晶は小さいが約 100 個の重水素化単結晶を集めたトータル 26mg の試料を用いて、IN8 を用いて 2021 年 3 月にフォノン測定を行った。コロナ禍のため、フランス ILL に渡航することは出来 ず、これらの実験は日本からリモート実験で行った。

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

図1に得られたフォノンスペクトラムを示す。両試料ともトータル 30mg 以下の微小な試料にも関わらず、明瞭なフォノンピークを観測することに成功した。温度変化を測定すると、κ-CN では4.7meV 付近のピーク、κ-Br では2meV 付近のピークが顕著な温度変化を示した。κ-Br はκ-Cl と同じ結晶構造をもつことから、κ-Cl においてダイマー内の電荷揺らぎと結合することが見いだされた 2.6meV 付近の光学フォノンモードと今回κ-Br で顕著な温度変化を示した 2meV 付近のピークは同じ起源をもつと考えられる。また、κ-CN では、第1 原理計算でフォノンモードが計算されており[2]、4.7meV 付近のピークは ET ダイマーブリージングモードであることから、ダイマーモット系分子性有機導体κ-(BEDTTF)₂X では、ET ダイマーのブリージングモードが階層的フォノンーパイ電子結合において重要な役割を果たしていることが示唆された。κ-CN は極低温まで長距離磁気秩序を示さない量子スピン液体状態が NMR 測定から報告されているが[3]、6K において比熱や磁化率、線膨張係数などに弱い異常が観測されており[4]、今後この 6K アノマリーにおけるダイマーブリージングモードの温度変化を詳細に解

析して、6K アノマリーや量子スピン液体状態に対するフォノンーパイ電子結合の役割を明らかにしていく。また、κ-Br では冷却速度にも依存するが、金属-絶縁体転移の臨界終点が40K 付近にあり、線形な弾性(フック則)から外れる異常な線膨張が観測されている[5]。今後、κ-Br のフォノンについても40K 付近の温度変化を詳細に解析することにより、金属-絶縁体転移の臨界終点におけるフォノンーパイ電子結合を明らかにしていく。



図 1 ILL 3 軸分光器 IN8 で測定された(a)κ-CN, (b) κ -Br のフォノン スペクトラム

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

ダイマーモット系分子性有機導体κ-Cl,κ-Br,κ-CNの系統的な研究から、階層的フォノンーパイ電子結合において重要な ET ダイマーのブリージングモードを見出した。今後、κ-Br における金属-絶縁体転移の臨界終点,κ-CN における 6K 異常などにおけるブリージングモードの振る舞いを詳細な解析から明らかにしていく。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究は、東北大学金属材料研究所共同利用、JSPS科研費JP19H01833,JP20H05144の助成を受けた。

<u>引用文献(Reference)</u>

- [1] M. Matsuura, T. Sasaki et al.,: Phys. Rev. Lett. 123 (2019) 027601.
- [2] M. Dressel, et al., Phys. Rev. B 93 (2016) 081201.
- [3] Y. Shimizu et al., Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 107001.
- [4] S. Yamashitaet al., Nature Physics 4 (2008) 459.
- [5] E. Gati et al., Science advances, 2 (2016) e1601646.

κ型有機導体のスピン分裂と光学応答の研究

研究代表者:早稲田大学理工学術院 総合研究所 中惇

Study of spin splitting and optical properties in κ-type organic compounds Makoto Naka¹ Waseda Research Institute for Science and Engineering, Tokyo 169-8555

Keywords: organic conductor, antiferromagnetism, spin splitting, optical spectra

We numerically investigate the dynamical properties of κ -type molecular conductors in their antiferromagnetic Mott insulating state. By treating the extended Hubbard model on the two-dimensional κ -type lattice within the Lanzcos exact diagonalization method, we calculate the one-particle spectral function $A_s(k,\omega)$ and the optical absorption spectra taking advantage of twisted boundary conditions. We find spin splitting in $A_s(k,\omega)$ predicted by a previous Hartree-Fock study [M. Naka et al., Nat. Commun. **10**, 4305 (2019)]; namely, their up- and down-spin components become different in the general k-points of the Brillouin zone, even without the spin–orbit coupling. Furthermore, we demonstrate the variation in the optical properties near the Mott gap caused by the presence or absence of the antiferromagnetic order, tuned by a small staggered magnetic field.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

分子性導体 κ-(ET)₂X は強相関電子系の典型的な舞台であり、これまでモット転移や反強磁性、超伝導、量子ス ピン液体、電子誘電性といった多彩な電子状態が発見・議論されてきた[1]。これらの性質は、ET 分子がダイマー を形成して三角格子状に配列した結晶構造に由来する(図 la)。著者らは近年、これらの性質に加えて反強磁性 状態に内在するスピン流生成という κ-(ET)₂X の新たな可能性を見出した[2]。これは従来のスピンホール効果など とは異なり、相対論的なスピン軌道結合ではなく反強磁性と κ型の分子配列の協力効果に起因したエネルギーバ ンドのスピン分裂によって生じる。このスピン分裂は、ダイマー内の結合・反結合性軌道の混成に起因するため、 κ-(ET)₂X の有効モデルとして定着している結合・反結合軌道のうち一方を無視する強ダイマー極限のモデルでは 記述ができないことが特徴である。これが分子性導体研究の長い歴史の中でスピン分裂が見落とされてきた主な 原因である。

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

スピン分裂を最初に提案した先行研究では、最も簡単な平均 場近似を用いてスピン分裂の半定量的な評価と発現条件の解 明を行った。一方で、平均場近似は強相関電子系の電子状態形 成においてしばしば重要な役割を果たす量子揺らぎや電子相 関効果を正確に取り入れることができないという欠点がある。 このため本研究では、平均場近似を超えてこれらの効果を適切 に取り入れることが可能な厳密対角化法を用い、κ-(ET)₂Xの反 強磁性状態のスピン分裂のより定量的な評価を行うことを目 的とした。

κ-(ET)₂X の電子状態を記述するモデルとして、ET 分子間の
 電子遷移積分t、ET 分子上のクーロン斥力UならびにET 分子間
 のクーロン斥力Vを取り入れた拡張ハバードモデルを採用した
 [3,4]。電子遷移tとVについては図laに示した主要な4つのボンド(a, b, p, q)を考慮し、tの値は近年の第一原理計算の値を採用



図 1. (a) w型格子および(b) これを正方格子上にマップ するように変形した格子の模式図。a, b, p, q は電子遷 移とダイマー間クーロン斥力 V が大きな値を持つボ ンドを示す。灰色の四角は単位胞を、矢印は反強磁性 相における各ダイマーのスピンをそれぞれ表す。(c)平 均場近似で得られたブリルアンゾーン内のスピン分 裂のカラーマップ。



図 2. (a)(b)反強磁性状態における二つのパラメータ設定に対するスピン依存一粒子励起スペクトル A₄(k,ω)のカラーマップ。左のパネルは up スピンのスペクトル A₁(k,ω)、中央のパネルは down スピンのスペクトル A₄(k,ω)、右のパネルはこれらの差分 A₁(k,ω)をそれぞ れ表す。ω=0 がフェルミ準位を示す。灰色線は U=0 の強束縛モデルのエネルギーバンド、赤実線と青破線は U=1 eV のハバードモデルの 平均場近似から得られた反強磁性相の up スピンと down スピンのエネルギーバンドをそれぞれ表す。

した[5]。結晶構造は図 la の幾何学的な特徴を残したまま簡単化した図 lb の構造を用いて、ET 分子を l6 個含む 有限サイズクラスターを設定した。有限サイズの系の数値解析では自発的対称性の破れを記述することは困難で あるため、スピンと結合する反強磁性分子場をハミルトニアンに追加することで反強磁性の長距離秩序状態を実 現した。このモデルを、厳密対角化法ならびにこれに基づく連分数展開法により解析することで、反強磁性状態 における(スピン依存の)一粒子励起スペクトル A_s(k,ω)と光学吸収スペクトル α(ω)を調べた。A_s(k,ω)の計算では 電子遷移の項に位相を付したツイスト境界条件を用いることで、有限サイズクラスターによる波数点数の制限を 超えた計算を行った[6,7]。また σ(ω)の計算についても、複数のツイスト境界条件に対して平均を取ることで有限 サイズ効果の緩和を試みた。

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

厳密対角化による結果を示す前に、まず平均場近似から得られた電子状態について端的に説明する。図2に、 (U=1 eV, V=0)の平均場近似において得られた反強磁性絶縁体相におけるバンド構造を示す。赤実線はup スピン、 青破線は down スピンのバンドをそれぞれ表している。BZ 内のパスは図 lc に示す通りであり、M-(Σ ')- Γ -(Σ)-M の パス上でのみ up と down のバンドが分裂していることが分かる。

このように平均場近似では V=0 のハバードモデルの範囲で反強磁性絶縁体相が安定解として得られるが、量子 揺らぎの効果を取り入れた近年の変分モンテカルロ計算によれば、U に加えて V が有限であることがモット絶縁 体の安定化に重要であることが指摘されている[8]。この点を考慮し、本研究では次の2つのパラメータ設定を採 用した: (a) ダイマー内の t_aを第一原理計算値の2倍に設定し、U=5 eV, V=0とする設定、(b) t を第一原理計算値 に固定し、U=2 eV として V は先行研究の変分変分モンテカルロ計算の同じ値を採用する設定。(a)の設定では V を導入せずにモット絶縁体状態を実現するために t_aを人工的に2倍にしているため、(b)の方が現実の物質に近い パラメータ設定である。また、反強磁性分子場の大きさは 0.01 eV に固定した。これは有限サイズクラスターの スピンギャップよりも大きく、また各ダイマーのスピンモーメントが実験値に近い値になるように選んだ[9]。

A. 一粒子励起スペクトル

図 2a と 2b にそれぞれパラメータ設定(a)と(b)で計算した一粒子励起スペクトル $A_s(\mathbf{k},\omega)$ を示す。左のパネルは up スピンの $A_{\uparrow}(\mathbf{k},\omega)$ 、中央のパネルは down スピンの $A_{\downarrow}(\mathbf{k},\omega)$ をそれぞれ表し、右のパネルはこれらの差分 $A_{\uparrow}(\mathbf{k},\omega)$ -

A₁(k,ω)を示している。これらのスペクトル関数はフェルミ準位付 近にギャップが開いており、モット絶縁体の状態を示しているこ とが分かる。1/2 充填された上側の2本のバンドに対応するスペ クトル関数の形状は、同じく 1/2 充填ハバードモデルの非磁性モ ット絶縁体の A(k,ω)とよく似ている[10]。上側 2 本のバンドが絶 縁化に伴ってギャップアウトする振る舞いは、平均場近似の結果 とも共通である。他方、フェルミ準位から遠く離れた下側2本の バンドについては、平均場近似では絶縁化とともにこちらにも大 きなギャップが生じるが、厳密対角化の A(k,ω)はほとんど影響を 受けない。これは電子相関効果を適切に取り入れた結果である [11]。反強磁性分子場の効果は M-(Σ')-Γ-(Σ)-M ライン上の up と down のスペクトル形状の違いとしてはっきりと観察されるが、 全体の形状は分子場がない非磁性の場合と大きく変わらなかっ た。差分スペクトルのグラフから見て取れるように、スピン分裂 の強度はフェルミ準位以下のバンドでより顕著であり、これは平 均場近似で得られた結果とよく似ている。

B. 光学吸収スペクトル

次に2つのパラメータ設定に対する光学吸収スペクトルの計算結 果を図 3a と 3b にそれぞれ示す。A_s(k,ω)の波数積分で定義される 状態密度を比較のためにプロットしている。この状態密度はスピ ンに依存しておらず、これは A_s(k,ω)が波数空間内で反転対称性 を持っていることを反映している。光学吸収スペクトルは光の偏 光方向が x と y の場合の結果を両方載せてある。また、実線と破 線のデータはそれぞれ反強磁性分子場がある場合とない場合の 結果を示す。まず、どちらのパラメータ設定に対しても光学ギャ ップが開いていることがわかる。(b)の α_x(ω)に見られる ω=0 成分 は、平均を取るツイスト境界条件の中にギャップがはっきりと開 かないものがいくつか存在することに起因している。これは k 点 が離散的であるため、化学ポテンシャルがしばしばギャップ位置 から外れることがあるためであると考えられる。状態密度から見積 もられるギャップの大きさは(a) 0.35 eV と(b) 0.25 eV 程度である。

κ-(ET)₂X をはじめとしたダイマーモット絶縁体では、低エネルギーに現れる光学吸収が主に二つの寄与に分解できることが知られている[12]。一つはダイマー内の結合・反結合軌道間の遷移である

ダイマー内励起であり、もう一つはあるダイマーの反結合軌道から隣接ダイマーの反結合軌道への遷移であるハ バード励起である。これらの励起エネルギーの大きさは孤立ダイマー極限を考えることで解析的に見積もること ができ[13,14]、ダイマー内励起のエネルギーは 2|t_a|、ハバード励起のエネルギーは U_{eff}=2|t_a|+(U+V_a)/2-(4t_a²+(U-V_a)²/4)^{1/2}となる。パラメータ(a)を使うと、これらの値はそれぞれ 2|t_a|=0.83 eV, U_{eff}=0.69 eV となる。従って、ギャ ップを超える最低エネルギーの励起はハバード励起に対応すると予想される。図 3a から最低の励起エネルギー はおよそ 0.4 eV であり、U_{eff}=0.69 eV とのズレは電子遷移 t (~0.1 eV) によるバンド効果によるものと考えられる。 一方、パラメータ(b)に対しては 2|t_a|=0.41 eV, U_{eff}=0.81 eV となり、これは最低エネルギーの励起がダイマー内励起 であり、 $\omega > 0.4$ eV のブロードなスペクトルがハバード励起に対応することを示唆する。このようなアサインは、 近年の第一原理計算をベースとした動的平均場理論ともコンシステントである[15]。低エネルギー側のダイマー 内励起に関しては、電気分極を伴った電荷秩序状態への不安定性と関連した議論がなされており、これによると ダイマー内励起のエネルギーが 0.41 eV よりも大きく下がるのは、ダイマー内励起が集団励起となってソフト化 するためであると考えられる[14]。また、光学吸収スペクトルに対する反強磁性分子場の効果は、本研究で得られ



図 3. (a)(b)二つのパラメータ設定に対する光学吸 収スペクトル α,(ω)と状態密度。添え字 v は偏光 x, y を表す。実線と破線はそれぞれ反強磁性分子場 がノンゼロの場合とゼロの場合の結果を示す。

ている範囲では常に絶縁ギャップを増加させる方向に働いている。これは状態密度の変化からもはっきりと見て 取れる。反強磁性秩序によるスペクトルウエイトの移動はパラメータ(b)の方がより顕著であり、これは電荷秩序 状態への不安定性と深く関係していると予想される。実際、κ-(ET)₂Xのダイマー内電荷自由度とスピンの間の結 合が先行研究で指摘されている[16,17]。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では ĸ-(ET)₂X を念頭に置き、反強磁性モット絶縁体状態におけるエネルギーバンドのスピン分裂と光学 応答を調べた。ダイマーモット絶縁体を記述する拡張ハバードモデルを、量子揺らぎと電子相関効果を適切に取 り入れることが可能な厳密対角化法と連分数展開法により解析することで、一粒子励起スペクトルならびに光学 吸収スペクトルを調べた。その結果、一粒子励起スペクトルには平均場近似のバンドと定性的にコンシステント なスピン分裂が生じることを明らかにした。また、光学吸収スペクトルの解析から、反強磁性秩序は非磁性のモ ット絶縁体のモットギャップをさらに広げる効果を持つことを見出した。

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。

<u>引用文献(Reference)</u>

- [1] K. Kanoda, Physica C 282–287, 299 (1997).
- [2] M. Naka, S. Hayami, H. Kusunose, Y. Yanagi, Y. Motome, and H. Seo, Nat. Commun. 10, 4305 (2019).
- [3] H. Kino and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. 65, 2158 (1996).
- [4] H. Seo, J. Phys. Soc. Jpn. 69, 805 (2000).
- [5] T. Koretsune and C. Hotta, Phys. Rev. B 89, 045102 (2014).
- [6] K. Tsutsui, Y. Ohta, R. Eder, S. Maekawa, E. Dagotto, and J. Riera, Phys. Rev. Lett. 76, 279 (1996).
- [7] T. Tohyama, Phys. Rev. B 70, 174517 (2004).
- [8] H. Watanabe, H. Seo, and S. Yunoki, J. Phys. Soc. Jpn. 86, 033703 (2017).
- [9] K. Miyagawa, A. Kawamoto, Y. Nakazawa, and K. Kanoda, Phys. Rev. Lett. 75, 1174 (1995).
- [10] M. Kohno, Phys. Rev. B 90, 035111 (2014).
- [11] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. J. Rozenberg, Rev. Mod. Phys. 68, 13 (1996).
- [12] D. Faltermeier, J. Barz, M. Dumm, M. Dressel, N. Drichko, B. Petrov, V. Semkin, R. Vlasova, C. Mézière, and P. Batail,

Phys. Rev. B 76, 165113 (2007).

- [13] T. Mori, Bull. Chem. Soc. Jpn. 73, 2243 (2000).
- [14] M. Naka and S. Ishihara, J. Phys. Soc. Jpn. 82, 023701 (2013).
- [15] J. Ferber, K. Foyevtsova, H. O. Jeschke, and R. Valentí, Phys. Rev. B 89, 205106 (2014).
- [16] P. Lunkenheimer, J. Müller, S. Krohns, F. Schrettle, A. Loidl, B. Hartmann, R. Rommel, M. de Souza, C. Hotta, J. A. Schlueter, and M. Lang, Nat. Mater. **11**, 755 (2012).
- [17] M. Naka and S. Ishihara, Sci. Rep. 6, 20781 (2016).

カイラル超伝導体候補物質の光学伝導度測定

研究代表者:東大新領域 橋本 顕一郎 研究分担者:東北大金研 佐々木 孝彦 東大新領域 六本木 雅生

Optical conductivity measurements of chiral superconductor candidates Kenichiro Hashimoto, Takahiko Sasaki¹, Masaki Roppongi Department of Advanced Materials Science, University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8561 ¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: chiral superconductor, optical conductivity, penetration depth, nematic

Symmetry breaking has been proposed as a possible source of novel superconducting pairing states. In particular, chiral superconductors with time-reversal symmetry breaking and space-inversion symmetry breaking are candidates for topological superconductors which can host Majorana fermions. In this study, to estimate the absolute value of London penetration depth, which reflects the number of superconducting electrons, in several superconductors with symmetry breaking, optical reflectivity measurements have been performed. In measurements on the kagome lattice superconductor CsV₃Sb₅, which is a candidate for chiral superconductors, we have observed characteristic optical spectra reflecting the CDW transition and a possible nematic transition. We have also performed optical reflectivity measurements on the heavy fermion superconductor CeRh₂As₂ with local inversion symmetry breaking. In this report, we present the results of these measurements in detail.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

重い電子系化合物、銅酸化物、鉄系化合物等などの強相関電子系において発現する非従来型超伝導の発現機構 の解明は長い間精力的な研究が続けられており、今なお解決には至っていない重要な課題である。その中でも近 年では超伝導状態における対称性の破れに注目が集まっており、特に時間反転対称性の破れたカイラル超伝導や 空間反転対称性の破れた超伝導などにおいてはトポロジカル超伝導などの新奇な超伝導状態が実現する可能性が 指摘されていることから、その電子状態を調べることは現代の超伝導研究において重要な課題の一つとなってい る。これら非従来型超伝導体の中でも、特に時間反転対称性が破れたカイラル超伝導体は、トポロジカル超伝導 体の候補物質として、基礎・応用の両面から盛んに研究されている。カイラル超伝導状態ではマヨラナ粒子の出 現のみならず、巨大熱ホール効果や自発的エッジ電流など、特異な超伝導物性が期待されており、応用上も大き な可能性を秘めている。このようなカイラル超伝導体の候補物質として URusSiz、UPta、UTe2 などのウラン系超 伝導体[1・3]や新奇カゴメ格子系超伝導体 AV3Sb5 (A=K, Cs, Rb) [4]が挙げられる。これらの物質では、時間反転 対称性の破れに伴う自発磁化やエッジ流を検出したという実験結果が報告されているが[2,3]、互いに相容れない 結果も報告されており、カイラル超伝導状態が本当に実現しているのかについては議論の余地がある。

超伝導体において最も基本的な物理量である磁場侵入長は電子の有効質量とキャリア数の比で決定され、その 温度依存性は超伝導ギャップ構造をダイレクトに反映するため、超伝導の秩序変数に関する情報を得ることがで きる。しかし、一般的に磁場侵入長の絶対値を正確に決定することは難しく、複数の測定手法から相補的かつ多 角的に議論することが望ましいが、現状その手法は限られている。そのような背景の中、最近申請者らは、絶対 零度における磁場侵入長の大きさが、電子の有効質量とキャリア数の比で決定されることに着目し、赤外領域の 光学伝導度測定からプラズマ端を評価することで、絶対零度における磁場侵入長の絶対値を評価できることを見 出した [5]。そこで本研究では、この手法をカイラル超伝導体の候補物質に適用し、申請者が所属研究室で実施し た磁場侵入長測定の結果と組み合わせることにより、これらの超伝導体の超伝導ギャップ構造の詳細な解明を試 みた。

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

金属材料研究所佐々木研究室が所有する中赤外・近赤外領域(600-15000cm⁻¹)の光学伝導度測定システムを用いて、重い電子系超伝導体であり、局所空間反転対称性の破れによるパリティ混成状態が報告されている CeRh₂As₂とカゴメ格子系超伝導体 CsV₃Sb₅の光学反射率測定を行った。実験前に申請者の研究室において、あらかじめいくつかの試料を同一の試料ホルダーにセットしたものを準備した。反射率の絶対値は、試料の反射強度を金ミラーの反射強度で割ることによって得た。光学伝導度は反射率をクラマース・クロニッヒ変換することで導出を行った。詳細な実験手順は以下の通りである。

1) 結晶方位が揃えてある単結晶試料群が固定されている試料ホルダーを冷凍機にセットし、クライオスタットの 真空引きをする。その後、反射強度が最大となるようにアライメントをあわせる。

2) 顕微ステーションにおいて二次元面内で十分に平坦性が良くきれいな試料表面をもつ部分を探し、測定する顕 微分光エリアを設定する。

3) 分光測定の際には偏光板を用いて、二次元面内の二つの光学主軸方向において測定を行う。主軸の決定は申請 者の実験室で行っておく。

4)まず、中赤外領域の反射率測定(600 - 8000 cm⁻¹)を行う。その後、近赤外領域(8000 - 15000 cm⁻¹)の測定を行う。
5)温度コントローラでクライオスタット内の試料の温度を制御して、反射率の温度依存性(4 - 300 K)を測定する。
6)申請者の所属研究室にてトンネルダイオード発振器を用いた極低温精密磁場侵入長測定を行い、これらの測定 結果と反射率測定から得られた結果を用いて詳細な解析を行い、超伝導対称性を議論する。

3. 結果および考察(Results and discussion)

CsV₃Sb₅の中赤外領域の反射率測定(600 - 8000 cm⁻¹)の結果、300 K の室温から 4 K までの温度範囲で測定エネ ルギー領域で明瞭なプラズマ端は観測されなかった。別グループの結果からはスクリーニングされたプラズマ周 波数ω^{screened} が ~8300 cm⁻¹ で観測されたことが報告されており、今回の中赤外領域で測定できる範囲外だった と考えられる。また、近赤外領域で測定を行ったがセットアップ上、室温のみでの測定となり、プラズマ周波数 は観測されなかった。一方で、CsV₃Sb₅において偏光依存性を測定したところ、CDW 転移温度~90 K 以下で、 結晶の回転対称性を破る 2 回回転対称性の依存性が見られた。最近の研究 [6]からこの系の CDW 相内において 回転対称性の破れた nematic 電子状態であることが報告されており、今回得られたシグナルはこれを反映してい る可能性が高い。今後、試料依存性や温度依存性、測定スポット毎による偏光依存性の違いを測定し、詳細に調 べる予定である。

また、CeRh₂As₂ においても中赤外領域および近赤外領域で測定を行ったが、測定エネルギー領域ではプラズ マ端は確認できなかった。これはこの系が重い電子系であり、有効質量が非常に大きいため、プラズマ端が 600 cm⁻¹よりも低エネルギー側に位置しているためと考えられる。そのため、今後、より低エネルギー領域までの測 定によってプラズマ端を確認することを考えている。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

カゴメ格子系超伝導体 CsV₃Sb₅ と重い電子系超伝導体 CeRh₂As₂において中赤外領域および近赤外領域での光 学反射率測定を行ったが、どちらにおいてもプラズマ端は確認できなかった。これは測定できるエネルギー領域 の外にプラズマ端が存在しているためと考えられる。また、CsV₃Sb₅において反射率測定の偏光依存性において 非自明な二回回転対称性が観測された。今後これらについてより詳細に調べる必要がある。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究を遂行するにあたり東北大学佐々木研究室の方々に一部ご助力いただきました。この場を借りて感謝を申し上げます。

<u>引用文献(Reference)</u>

[1] Y. Kasahara et al., New. J. Phys. 11, 055061 (2009). [2] E. R. Schemm et al., Science 345 6193 (2014).

[3] L. Jiao et al., Nature 579, 523 (2020). [4] B. R. Ortiz et al., Phys. Rev. Lett. 125, 247002 (2020).

[5] T. Takenaka et al., Sci. Adv. 7, eabf3996 (2021). [6] H. Chen et al., Nature 599, 222 (2021).

Sr2TiO4の単結晶育成とキャリアドープによる輸送特性

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

Single-crystal growth of Sr₂TiO₄ and electric transport properties by carrier doping Masanori Miyazaki, Hiroki Abe Graduate School of Engineering, Muroran Institute of Technology, Muroran 050-8585

Keywords: Mott insulator, Ruddlesden-Popper series, perovskite

Strontium titanium oxide Sr₂TiO₄ is Ruddlesden-Popper (RP) type structure, same family, as SrTiO₃ which is well known as a good insulator substrate. On the other hand, it is also known that its exhibits metallic behavior by introducing electron carriers and shows superconductivity below 0.3 K. If we turn to Sr₂TiO₄ there are few reports on the synthesis of electrondoped compounds, their magnetic and transport properties, and the electronic phase diagram has not been clarified. We tried to grow single crystal Sr₂TiO₄ by FZ method, but Debye ring was observed from Laue method, and it is necessary to improve the growth conditions. Polycrystalline of A_x Sr_{2-x}TiO₄ (A=Y, La; x=0.05, 0.10) were synthesized by using hotpress. The resistivity of all samples was several Ω cm~10⁴ Ω cm, and it exhibits semiconducting like behavior.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

ペロブスカイト型 Ti 酸化物 SrTiO₃は、電子基盤に用いられるなど最もよく知られた絶縁体の1つである。また、電子キャリアをドープすると 0.3 K 以下で超伝導を示したり、強誘電性と超伝導が共存する珍しい物質としても知られている ^{1,2}。一方で、同じ Ruddlesden-Popper 型 Ti 酸化物である Sr₂TiO₄(単層型)に電子キャリアをドープした物質合成例やその物性の報告例は少ない ³。本共同研究では、Floating Zone(FZ)法による母物質 Sr₂TiO₄の単結晶育成と A サイト置換によるキャリアドープした多結晶体の合成を行い、その電気抵抗などの輸送特性を明らかにすることを試みた。

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

本実験では、Sr₂TiO₄の単結晶育成と A サイトを3価の元素で置換したキャリアドープ試料の高圧合成を行った。まず、単結晶育成に必要な原料棒を作成するために、SrCO₃とTiO₂を原料に多量の多結晶を合成した後、 ϕ 5mmのラテックススリーブに詰め込み40 MPaの静水圧下で整形して、1450℃で吊るし焼きを行い、原料棒を作成した。単結晶育成は、FZ 法で行い、焼成した多結晶試料の一部を seed 側に配置し、空気中または酸素あるいはアルゴン雰囲気の条件下で2~5 mm/hの速度で育成を行った。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。高圧合成では、Sr を Y, La(x=0.05, 0.10)に置換及び Bi 置換(x=0.5, 1.0)の合成を試みた。合成物質の確認には XRD 及び SEM-EDX を用いて行った。

3. 結果および考察(Results and discussion)

(1) Sr₂TiO₄の単結晶育成

焼き〆めた原料棒は、かすかに薄紫掛かった白色であったが、1000Wハロゲンランプ×2個を用いた双楕 円型 FZ 炉で出力約87V程度で溶け始め、約90Vで育成を行った。溶融帯は、粘性がなくやや緩い感じで、 しばらくするとやせ細り、溶融帯が切れてしまったため3~5mm/hと比較的早い速度で育成を行った。空気 中、酸素あるいはアルゴン雰囲気下で行ってみたが、溶融帯の安定性はあまり改善されなかった。

育成した試料の様子を図1に、単結晶試料(育成方向と側面)のLaue 写真の結果を図1に示す。育成速 度が速すぎたためか、Laue スポットらしきものがいくつか見受けられたが、デバイリングが見えていること から、単結晶化までには至っていなかった。おそらく育成速度が早いためであると考えられるが、そのため には溶融帯が安定する育成条件を探す必要がある。



図 1. 育成した Sr₂TiO₄ 単結晶の Laue 写真(a) 育成方向から、(b) 側面から

(2) A_xSr_{2-x}TiO₄(A=La, Y, Bi)の高圧合成

*A*_xSr_{2-x}TiO₄(*A*=La,Y)の合成を *x*=0.05, 0.10 の組成で行った。1200℃で仮焼きを行った後、30-40 MPa の圧 力をかけながら約 1500℃で数時間ホットプレスで焼成を行った。XRD 測定で合成試料を確認したところ、 概ね目的の RP 型の 214 相が合成されていたが、Sr が少し飛んでしまうためか、僅かに RP 型の 327 相が不 純物として検出された。また、SEM-EDX で試料表面の元素分析を行ったところ、おおむね目的の組成であ り、Sr の代わりに La または Y が置換されていることを確認した。高ドープ置換の合成(*x*=0.5, 1.0)では、キ ュービックアンブルを用いた高圧合成を行った。合成には過不足なく目的の組成比になるように試薬を仕 込む必要があるが、純度や安定性を考えると La または Y と Sr の適切な前駆体が見つからなかった為、代 わりに 3 価の Bi での置換を試みた。合成は、Bi₂Sr₂O₅を前駆体に Ti₂O₃を用いて、6 GPa の圧力下で行った。 合成物質を XRD 及び EDX で確認すると、RP 型の 113 相と Bi 金属などが検出された。おそらく、これは 還元力が強い Ti が Bi を還元してしまった為と考えられる。

(3) A_xSr_{2-x}TiO₄(A=La, Y) の輸送特性

合成された A=La 置換試料は、空気中での時間経過によ る試料劣化が早く、時間をおくとテスタで数 ΜΩの絶縁 性を示した。素早く端子づけする必要があった為、電気抵 抗測定は電圧端子を電流端子に短絡させた擬似四端子法 で行った。x=0.05,0.1 いずれの試料も数 Ωcm~10⁴Ωcm 程 度と半導体的な電気抵抗率を示した。(図2)また、磁化率 は低温ではキュリーワイス則によく従ったが、高温側では 温度とともに僅かに増加し、キュリーワイス則から外れる 振る舞い示した。A=Y 置換試料(x = 0.1)においては、230-300K間で特異な振る舞いを示し、ホール効果測定から見 積もったキャリア密度でも減少が見られたことから、一部 で電子が局在化するような CDW 的な転移の可能性が示 唆される。また、キュリーワイス則に従わない磁化率の振 る舞いからわずかx=0.05,0.1の電子ドープであっても正 方格子における反強磁性に起因する強い電子相関が働い ていることが予想され、局在化の原因の1つと考えられ る。



今後、試料劣化が軽減される合成条件の改善または、合成から測定までに何らかの工夫を行い、測定データの再現性を確認する必要があると考えている。 $ext{ID} 2: A_x \operatorname{Sr}_{2-x} \operatorname{TiO}_4(A=Y, \operatorname{La})$ の電気抵抗率 ρ の

 $I 2 : A_x Sr_{2-x} IiO_4(A = Y, La)$ の電気抵抗率 ρ 温度依存性

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

今回、高圧合成法による低ドープによる物質合成を行い、電気抵抗測定を行い、その輸送特性を明らかにした。 しかしながら、試料の質については合成条件を改善し、再現性を確認する必要がある。また、Sr₂TiO₄の単結晶育 成とポストアニールによるキャリアドープについては、単結晶育成条件の改善が必要である。

なお、本共同研究は、本学大学院生の阿部大輝君の修士研究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。 また、物質合成のアドバイスやサポートをしてくださった多元物質科学研究所の山本孟助教にも感謝申しあげま す。

引用文献(Reference)

1) J. F. Schooley, et.al., Phys. Rev. Lett. 12, 474 (1964).

- 2) C. W. Rischau, et.al., Nature phys. 13, 643 (2017).
- 3) W. Sugimoto, et.al., Sol. Stat. Ion. 108, (1998) 315-319.

第2部/Part 2

材料設計研究部 Materials Design Division

軟 X 線顕微鏡を用いたスピンダイナミクスの実空間イメージング手法の確立

研究代表者:東北大理 石井祐太

Establishment of real space imaging for spin dynamics by using soft x-ray microscopy Yuta Ishii Department of Physics, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan Keywords: Spin dynamics, X-ray imaging

Spin dynamics, such as magnon spin current, have attracted significant interest in diverse research fields, including application in spintronics devices. Here we demonstrated time-resolved XMCD (X-ray magnetic circular dichroism) measurements for Pt/Py thin film to detect spin precession induced by FMR (Ferromagnetic resonance) effect. Before time-resolved XMCD experiment, we prepared Pt/Py thin film by sputtering these materials on SiN membrane, and confirmed the absorption of microwaves for the thin film samples by doing FMR measurement through a collaboration with Onose laboratory. Then we performed time-resolved XMCD measurement at the synchrotron facility of Photon Factory (KEK), and successfully observed a spin precession of Ni magnetic moments induced by FMR effect. We also measured magnetic field dependence of the spin precession, and confirmed the magnetic field dependence can be reasonably explained by the LLG (Landau-Lifshitz-Gilbert) equation. The present technique can be used as a direct probe for the spin precession, and it is expected to lead to time-resolved and real space imaging technique for various spin dynamics in magnetic materials.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

磁性体中に誘起されるスピンダイナミクスが、古くから様々な分野で注目を集めている。特に、近年では、電子のスピン角運動量が一方向に伝播するスピン流や、トポロジカルな磁気構造である磁気スキルミオンのダイナ ミクス等が、応用と基礎の両面から盛んに研究されている。これらの現象を詳細に理解するためには、磁気構造 の時間変化を直接観測する時分割イメージング手法が強力である。一方で、これらのスピンダイナミクスは、空 間スケールがナノメートル程度、時間スケールが ps~fs 程度であり、このようなスケールに対応した時分割イメ ージング技術は、世界的にも未発達の分野である。本研究では、時分割磁気イメージング手法の前段階として、 放射光軟 X 線を利用した時分割 XMCD 測定により、FMR によって誘起された磁気ダイナミクスの実時間観測手 法を確立したのでこれを報告する。

2. 実験方法(Experimental procedure)

まず、スパッタ装置により、SiN メン ブレン上に Pt/Py (Fe-Ni)薄膜(膜厚はそれ ぞれ 10nm, 30nm)を作製した。この薄膜 試料に対する FMR 測定を、金研小野瀬 研究室にある磁場中マイクロ波測定装置 を用いて行ない、FMR によるマイクロ波 吸収を観測した。

次に、放射光施設 Photon Factory (PF)に て、時分割 XMCD 実験を行なった。実験 のセットアップを、図1に示す。PF では、 パルス X 線が 500MHz で入射される。 XFMR 実験では、X 線入射に同期した、 500MHz の放射光 RF 信号を利用する。こ の RF 信号の周波数を逓倍し、マイクロ



図 1. 時分割 XMCD の実験セットアップ。

波として試料に照射する。この際に、RF信号に対して位相遅延を行うことで、X線入射とマイクロ波のタイミン グをずらすことで、時分割測定が可能になる。この際の時間分解能は、X線のパルス幅で決まり、PFの場合は33 ps程度となる。試料から透過した XMCD 信号は、下流に設置された Photodiode で観測した。

3. 結果および考察(Results and discussion)

金属材料研究所 小野瀬研究室にて、FMR 測定を行な った結果を図 2 に示す。マイクロ波吸収が明瞭に観測 されており、更に、外部磁場に対して共鳴周波数が変化 する振る舞いが観測された。これより、作製した Pt/Py 薄膜中で、FMR が実際に生じていることが確かめられ た。

次に、PF にて、時分割 XMCD を行なった。実験結果 は、論文投稿の前段階であるため割愛するが、周波数が 4 GHz のマイクロ波の照射により、スピンの歳差運動が 誘起される様子が明瞭に観測された。更に、外部磁場依 存性から、スピン歳差運動の振幅やマイクロ波に対す る位相が変化する様子が観測された。これらの振る舞 いは、LLG 方程式により定正的に理解され、更にフィ ッティングにより Gilbert ダンピング定数等の物理定数 を定量的に決定できることを確かめた。





<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では、スパッタ装置により Pt/Py 薄膜を作製し、金研小野瀬研究室の装置を用いて FMR 測定を行なった。更にこの試料に対し、PF にて時分割 XMCD 実験を行い、FMR によって誘起されたスピン歳差運動の時分割 測定に成功した。本手法に、X線イメージング技術を組み合わせることで、時分割イメージングが可能になり、 磁性体中に現れる様々なスピンダイナミクスの直接観測に繋がることが期待される。

謝辞(Acknowledgement)

本研究は、金属材料研究所の新居陽一助教、小野瀬佳文教授との共同研究である。

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, Chen, Ta-Te 研究分担者:東北大金研 宮本 吾郎

Size-dependent strengthening mechanism of nanoscopic precipitations in steels Ikumu Watanabe¹, Ta-Te Chen¹, Goro Miyamoto² 1 Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047 Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8577 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 on the different thermal process and characterized the crystallographic orientation dependency of load-depth curve. 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.

<u>1. 緒言</u>

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,均一な評価試料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,小さな試料で評価が可能な上,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,窒化熱処理の温度を変えることによって Ti-N 析出物の状態を変えた鉄鋼試料に対して,押し込み試験を行い,荷重-変位関係を取得し, その強化機構への依存性を評価した。

<u>2. 実験方法</u>

評価試料として窒化熱処理を 550℃,650℃, 700℃として Ti-N 析出物を発生させた鉄鋼材料を 用意した。また、比較のために、窒化処理を行わ ない試料も評価する。これらの試料に対して図 1 に示すように[001]方位と[111]方位に近い結晶粒



図1 計測試料例

— B3 —

へ微小押し込み試験を行い,荷重-変位関係を取得した。

3. 結果および考察

微小押し込み試験の荷重-変位関係およびそこから計算された硬さを図2に示す。窒化によって硬さが上昇す ることが確認できる。また、650℃のケースにおいて、結晶方位依存性が顕著に現れることを確認した。この窒化 熱処理温度では、Ti-N 析出物の数密度が高く、[001]面に沿って析出することをアトムプローブによって計測して おり、これが結晶方位依存性として現れたと考えられる。

<u>4. まとめ</u>

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,荷重一変位関係における熱処理温度依存性と結晶方位依存性を評価した。引張試験の結果として,窒化熱処理温度 650℃において他の温度と比較して,降伏強度の上昇が最も顕著となることを確認しており,今後,押し込み試験結果との比較を進める。また,さらにデータを追加し,析出強化のメカニズムおよび析出強化のサイズ依存性に関して調査を進める。

<u>引用文献(Reference)</u>

- 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.
- K. Goto, I. Watanabe, and T. Ohmura, Inverse estimation approach for elastoplastic properties using the loaddisplacement curve and pile-up topography of a single Berkovich indentation, Materials & Design 194 (2020) 108925.



図2 微小押し込み試験の結果

ラスマルテンサイトに含まれる転位組織および小角粒界の定量評価

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 Hoang Pham 島根大・学部 大橋広空,鷲見和慶 東北大金研 古原忠 宮本吾郎

Quantitative analysis of dislocations and low angle grain boundaries in lath martensite Shigekazu Morito, Taisuke Hayashi¹, Anh Hoang Pham², Hirotaka Oohashi², Kazuyoshi Sumi² Tadashi Furuhara³, Goro Miyamoto³ NEXTA, Shimane University, Matsue 690-8504 ¹Interdisciplinary Center for Science Research, Shimane University, Matsue 690-8504 ²Department of Physics and Materials Science, Shimane University, Matsue 690-8504 ³Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

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

The microstructure of lath martensite in low-carbon steel was observed to investigate the reason for the microstructural shift from sub-block to near twin-related block structures with increasing carbon contents. Fe–0.1mass%C–1.5mass%Mn steel was used for this study. Lath martensite in the specimens has a complex microstructure containing coarse blocks and thin blocks. The coarse blocks contain a sub-block structure. Furthermore, many fine blocks with micrometre size exist in the coarse blocks. Orientation relationship between the coarse and fine blocks is a near-twin relationship. It means that near-twin related blocks so that the coarse blocks, but their growth is sluggish. The fine blocks may inhibit the growth of the coarse blocks so that the coarse blocks become finer and more complex.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

ラスマルテンサイトは工具や刃物などに含まれる生地組織であり、この組織が強度やじん性を担保している。 また、熱処理や炭素などの添加元素の制御により強度やじん性を大きく制御することができ、工具鋼から高張力 綱まで様々な鋼種に取り込まれている。さらには高強度鋼などの複相鋼における硬質相としても用いられている。 このような特性が発現する要因の一つとしてラスマルテンサイトの複雑な組織が挙げられる。ラスマルテンサイ トは最小単位のマルテンサイト晶から変態前の高温相であるオーステナイト粒までの階層構造を持つ組織であり、 組織中に多くの転位や粒界が含まれていることで高い強度やじん性が発現される。

この様にラスマルテンサイトは高い機械特性を持っているが、さらに強度を向上させるために組織を制御する 手法が開発されている。この組織制御のためにはラスマルテンサイトの形成過程を明らかにすることが必要とな る。そのため多くの研究がされており、オーステナイトの粒界がラスマルテンサイトの組織形成の起点となる事 やその際にマルテンサイト晶の選択則がある事などが明らかになっている。また、その場観察や多段階焼入組織 の観察等により組織の形成過程が観察され、各種シミュレーションを基にした組織形成モデルが提唱されるよう になった。

ラスマルテンサイトの組織形成について明らかになってきたが、機械特性に影響をおよぼすブロックの組織形 成について不明な点が多い。特に固溶炭素が増加すると急激にブロックの微細化が起こりブロック内部の小角粒 界が減少する理由についてはよく分かっていない。結晶学的な解析から単純に微細化するのではなく、互いに双 晶関係に近いブロックが増加することも知られている¹⁾。これは双晶に近いマルテンサイト晶同士の整合性が高 い²⁾ためと言われているが、この組み合わせは応力緩和という点では優位ではない³⁾。そもそも固溶炭素量の増 加によってどの様にサブブロックが減少し双晶関係に近いブロックが増加していくのか自体よく分かっていない。 本研究では、固溶炭素量による小角粒界組織の遷移を明らかにするため、固溶炭素量の低い低合金綱のラスマル テンサイトの観察をおこない組織境界などを評価する。その結果から小角粒界が多い組織から双晶関係のブロッ クが多い組織への遷移について考察する。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

試料は Fe-0.1C-1.5Mn (mass%)合金を用いた。熱処理は 1200℃、300s でオーステナイト化処理を行った後に炉 内で直接水冷を行い全面マルテンサイト組織とした。観察は JEOL JSM-IT800 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。

3. 結果および考察(Results and discussion)

図1に本試料の光学顕微鏡像と結晶方位図を示す。光学顕微鏡写真を見ると極低炭素鋼マルテンサイトのブロ ックよりも細いブロックが見られるが、粗大なブロックも多く存在することが分かる。また、白矢印で示すよう に、所々幅 µm 程度のブロックが存在している事が確認できる。光学顕微鏡像では判別しにくいので走査型電子 顕微鏡を使って観察を行った。図2に測定領域の結晶方位図を示す。この図は試料表面法線方向と平行な結晶方 位をステレオ三角の色で表示しており、電子回折図形の鮮明度を明度として示している。図2を見ると白矢印で 示すように幅数 µm 程度のブロックが確認できる。以前 Fe-0.2C-2Mn で三次元観察を行った際も同様の微細なブ ロックが観察されており、低い炭素量でも幅 µm 程度のブロックによるブロックの分断が起きていることが分か る。



Fig. 1 Optical micrograph in Fe–0.1C–1.5Mn specimen.

Fig. 2 Orientation image map in Fe-0.1C-1.5Mn specimen.



Fig. 3 (a) Block and (b) boundary maps in Fe-0.1C-1.5Mn specimen.

ブロックがどの様に分断しているのか調べるためにバリアント解析を行いバリアントと組織との関係を調べた 結果を図3に示す。図3は図2の白破線で区切られた領域に対応している。図3(a)はブロックマップであり、赤、 青、緑の領域がブロックとなる。また、ブロック内部の緑と黄緑など色調の異なる領域はサブブロックをしている。この図から粗大なブロックが存在し、その内部にバリアントが互いに入り組むようなサブブロック組織が存在することが分かる。一方で細いブロックにはサブブロックの組み合わせとなるバリアントを確認することが出来るが、互いに入り組むようなサブブロック組織からは外れている。また、図2で見られた幅μm程度のブロックが粗大なブロックに埋め込まれるように存在していることが分かる。次にμm程度のブロックと隣接するブロックの方位関係を調べるた。図3(b)はバリアント境界を色分けした図で、境界はそれぞれ双晶に近いブロックの境界(V1/V2)が緑、サブブロック境界(V1/V4)が橙、微細パケット境界(V1/V8)が水色、その他のブロック境界は黒で示している。バリアント境界を見るとサブブロック境界が多いが、双晶関係に近い境界も多く観察されている。多くの双晶に近い境界は粗大なブロックと双晶関係に近い関係を持って現れることを示している。

内包されている幅 µm 程度のブロックの形態を観察すると、こららのブロックは特定の方向に伸びる傾向が見 られている。これは互いに双晶関係に近いラス同士は互いに晶癖面と長手方向が同じであり、さらに界面の整合 性が高いために周囲のブロックの晶癖面に沿って成長したためと考えられる。しかし多くの幅 µm 程度のブロッ クが微細なまま観察されることから粗大もしくは細いブロックとして成長出来なかったと考えられる。一つの考 えとして、周囲に存在するサブブロックを伴うブロックの成長が幅 µm 程度のブロックの成長が早いため、幅 µm 程度のブロックが生成しても成長出来なかったと考えられる。一般には固溶炭素量の増加や変態温度の低下に伴 いオーステナイトの強度が上昇し粗大ブロックの成長が抑止され、マルテンサイト変態時の剪断ひずみを緩和さ せる別の結晶方位を持つマルテンサイト晶が誘起され、成長すると考えられている。今回の観察で多く見られた 双晶関係にあるブロックはひずみを緩和する組み合わせではなく、応力やひずみを緩和させることで生じる成長 の優位性がなかったためと考えられる。このように考えると幅 µm 程度のブロックは成長に関しては有利ではな いが、一部は成長して細いブロックになったと考えられる。

幅 µm 程度のブロックが成長できないことを考えると、双晶関係に近い方位関係を持つラスは誘起されにくい と考えられる。それでも多量にこの方位関係を持つブロックが現れると言うことは、双晶などの何らかの核がブ ロック内に現れることで双晶関係に近いブロックが生成したと考える事が出来る。さらに固溶炭素量の増加が双 晶関係に近いブロックの発生を誘発すると考えると、固溶炭素量を増加させた場合は双晶関係にあるブロックの 生成が増え、サブブロックを伴うブロックの成長が抑止され、それによって双晶関係にあるブロックの成長が可 能となりブロックの微細化が生じるのではないかと推測している。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

0.1mass%の固溶炭素を含む鋼におけるラスマルテンサイトについて解析を行い、固溶炭素量増加に伴うブロック組織の遷移について観察および考察を行った。その結果、粗大なブロック中に存在する幅 µm 程度のブロック を多数確認した。この幅 µm 程度のブロックは周囲の粗大なブロックと双晶に近い関係持つことが明らかとなった。この幅 µm 程度のブロックの分布と結晶方位関係から、これらのブロックの核は粗大なブロック内部で生成 したと考察した。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究は東北大学金属材料研究所金属組織制御研究部門の古原教授と宮本准教授の協力のもとで行われた。この場を借りて謝意を示す。

<u>引用文献(Reference)</u>

- 1) A. Stormvinter, G. Miyamoto, T. Furuhara, P. Hedström, A. Borgenstam: Acta Mater., 60 (2012), 7265–7274.
- 2) 宮本吾郎, 金下武士, 知場三周, 古原忠: 日本金属学会誌, 79 (2015), 339-347.
- 3) S. Morito, H. Tanaka, R. Konishi, T. Furuhara and T. Maki: Acta Mater., 51 (2003) 1789–1799.

調和組織材料のシナジー効果

立命館大学理工学部 飴山 惠

Synergy effects of Harmonic Structure materials Kei Ameyama Faculty of Science and Engineering, Ritsumemkan University 1-1-1 Noji-Higashi, Kusatsu, Shiga 525-8577

Keywords: harmonic structure, Hall-Petch relation, synergy extra hardening, Ni

Harmonic Structure (HS) has a heterogeneous microstructure consisting of bimodal grain size together with a controlled and specific topological distribution of fine and coarse grains. The most unique feature of HS is its continuously connected UFG Shell structure. In the present work, the HS design has been applied to pure metals and alloys via SPD powder metallurgy process. The fraction of the UFG-Shell area is an important parameter controlling the balance of the mechanical properties of the HS materials. At a macro-scale, the harmonic structure materials exhibited significantly better combination of strength and ductility, as compared to their homogeneous microstructure counterparts. This behavior is essentially related to the ability of the HS to promote a large strain hardening and uniform distribution of strain during plastic deformation, leading to improved mechanical properties by avoiding or delaying localized plastic instability. Moreover, HS materials showed a new extra hardening Hall-Petch relationship behavior in the grain size range larger than several tens microns. Such unique and outstanding mechanical properties of HS materials are attributed to the synergy effects of nano and macro scale structures.

<u>1. 緒言</u>

社会基盤の骨格とも言える構造用金属材料には,高い強度と靱性(ねばさ)が同時に要求される.しかし, これまで金属材料の高強度と高靱性は両立しない性質であり,両者は二律背反であることが常識であった. これに対して,ヘテロ構造材料の1つである「調和組織材料」は高強度と高靱性を両立する^{(1)~(5)}.「調和組 織」は,数+ nm~数µm の結晶粒径の微細粒領域(Shell)と,+数µm~数+µm の結晶粒径の粗大粒領域 (Core)の混合体で,分散した Core を Shell が包み込んだ形態を持つ.そして,Shell/Core(中心に Core, 外殻に Shell)を一つの単位としてそれらが材料中に互いに繋がって 3 次元の網目構造を構築している.変 形時,Shell 網目部に応力集中が生じ,ナノスケールで転位の運動が活発化し,一方,マクロスケールでは 材料中に展開した網目構造が応力を分散する,といったナノ,ミクロ,マクロの挙動が連動していると考え られている.

このようなナノとマクロが重畳した相乗効果,すなわち,シナジー効果が調和組織材料の革新的力学特性 の発生原理ではないかと推測されるが,詳細は明らかでない.本研究課題ではこのシナジー効果の解明を降 伏強度の粒径依存性の観点から検討した.

<u>2. 実験方法</u>

供試材として、プラズマ回転電極法(PREP: Plasma Rotation Electrode Process)により作製した平均粒子径 149.5µm の純 Ni 粉末を用いた.調和組織材料は粉末表面に超強加工を施し微細粒組織を形成させた後、適当な温度で焼結することで作製できる.本研究では MM と放電プラズマ焼結(SPS)により作製した. MM 処理は、500mlの SKD11 製の容器と SUJ2 製のボールを用い、遊星型ボールミルにより行った.粉末 50g に対し 質量比 1:1.8 でボールを充填し、Ar 雰囲気中、回転速度 150rpm、MM 時間 180ks、360ks、540ks の条件で行った.また、粉末の凝集を防止するため MM にはヘプタン(CH₃(CH₂)₅CH₃)を粉末重量に対し 1.3 mass%加えた.なお、MM 処理中の容器、ボールからの Fe 等の不純物の混入を防ぐため、粒子径約 2.5 μ m のカーボニルニッケル粉末であらかじめ容器とボールにミリングを 72ks 行うことで Ni コーティングを施した.SPS 焼結条件は、1073K-1.8ks、加圧力:100MPa、雰囲気:<15Pa である.調和組織材料と比較するための均一組織材料は、平均粒子径 8.8µm の市販の純 Ni アトマイズ粉末(エプソンアトミックス(株)製:Ni>99.9mass%)の焼結により作製した.

粉末および焼結体の組織観察には、SEM、EBSD、ECCIを用いた.観察に際しては、必要に応じて、蒸留水: エタノール:塩酸:硫酸銅(II)混合溶液(5ml: 5ml: 1g)でエッチングした.EBSD 解析は、検出ス テップサイズを 0.5µm で行った.機械的性質は、微小硬さ測定(荷重 98.1mN),引張試験(室温、初期ひず み速度: 5.6×10⁻⁴s⁻¹)により評価した.結晶粒径測定はEBSDによる面積平均法により測定した.調和組織 材料の場合は、Shell 粒径、Core 粒径を別々に面積平均法により測定し、その後、Shell/Core 割合から複合 則により計算して全体の平均粒径とした.

3. 実験結果および考察

Fig.1 に調和組織の概念を示す. 調和組織は, このような周期的なネットワーク構造を有している. Fig.2 は, 純 Ni 調和組織の EBSD-GB 像であり, Shell 粒径:1.1µm, Core 粒径:16.3µm、Shell 割合:33.5%、 複合則から求めた全体平均粒径:11.2µm であった.



Fig.1 調和組織材料の概念図



Fig.2 純 Ni 調和組織材料の EBSD-GB 像.

Fig.3に,調和組織材料のShell/Core 粒径とShell 割合の関係を示す.(a)からわかるように,Shell 割合の増加とともに Core 粒径は減少するが,Shell 粒径はほとんど変化しない.これは,Shell 割合を増加させるために MM 時間を増大させると,Core となる粉末内部で転位がより多量に蓄積して,焼結時に再結晶微細 化が生じたためと考えられる.一方,粉末表面では MM による超強加工ですでにナノ結晶が生成しており,MM 時間の増大は粉末表面部のナノ結晶割合が増加するだけであり,その後の焼結では粒成長が起こるだけである.ナノ結晶粒の寸法はほぼ同等であるため,Shell 粒径はほとんど変化しない.さらに,(b)から,全体の 平均粒径が Shell 割合の増加とともに減少することがわかる.これは微細な Shell 割合の増加と Core 粒径の減少の結果である.



Fig. 3 純 Ni 調和組織材料の, (a) Shell/Core 粒径, (b) 全体平均粒径と Shell 割合の関係.

このような調和組織を有する純Ni材料と均一組織材料の引張試験結果を,Fig.4に示す.均一組織材料で は平均粒径が 0.2µm のものでは降伏点降下が明瞭である.これらの引張試験結果から,0.2%耐力と平均結晶 粒径との関係を求めた結果を,Fig.5に示す.横軸に平均結晶粒径の逆数の平方根,縦軸に 0.2%耐力を示し ている.●印は均一組織材料、赤い丸印は調和組織材料の結果である.



Fig.4 純 Ni の, (a)均一組織材料と(b)調和組織材料の引張試験結果.



Fig.5 純 Ni 調和組織材料,均一組織材料(●)の Hall-Petch 関係.

Fig.5からわかるように、均一組織材料では 1µm よりも小さな粒径領域で、いわゆる Extra Hardening 現象が確認される.この図の特徴的なことは、調和組織材料では均一組織材料の Hall-Petch 線よりも大きな傾きを示し、高強度側への著しいズレが認められることである.Fig.3 に示したように、調和組織材料では、Shell 割合が増加するほど平均結晶粒径が小さくなることから、粒径の微細化は Shell 割合の増加と相関しているが、単純な複合則に基づく耐力の上昇では説明できないような強度上昇である「Synergy Extra Hardening」現象が生じていると考えることができる.

この耐力の異常な増加, Synergy Extra Hardening 現象の詳細を検討するため,引張試験時の降伏前後で の ECCI 観察を行った. Fig.6 は, Fig.2 に示した純 Ni 調和組織材料の1つの Shell 粒に着目し,I:無負荷 時,II:120MPa 負荷時,III:280MPa 負荷時,の同一視野での ECCI 像である.各図の右上に点線で囲った領 域の拡大像を示している.この材料では0.2%耐力が293MPa であり,I,II,III はいずれも見かけの降伏前で ある.図からわかるように,負荷が増加して行くにつれて,II,III の像に示すように転位密度が増加してい くことがわかる.耐力の半分程度の応力のII でもすでに転位の増殖が確認された.一方,Fig.7 に示すよう に,同一試料の Core 粒に着目すると,Shell のような転位の増殖は確認されない.すなわち,引張変形で0.2% 耐力の半分以下の応力値の段階で,Shell ではすでに転位の増殖が開始しており,一方,粗大粒の Core では 見かけの降伏直前まで大きな転位増殖が起こっていないことが強く示唆された.言い換えれば,調和組織特 有のネットワーク構造由来の相乗効果(シナジー効果)により Shell への応力集中が変形初期から生じた結 果,Shell では見かけの弾性域ですでに転位増殖を引き起こし,調和組織材料では均一組織材料とは異なる Hall-Petch 現象である "Synergy Extra Hardening 現象"を起こしたと推測される.



Fig.6 純 Ni 調和組織材料の応力負荷時の Shell 粒内の転位の同一視野観察結果.



Fig.7 純 Ni 調和組織材料の応力負荷時の Core 粒内の転位の同一視野観察結果.

<u>4. まとめ</u>

純 Ni 調和組織材料の Hall-Petch 関係について検討し、以下のような結論を得た.

- (1) 調和組織材料では均一組織材料の Hall-Petch 関係から大きく高強度側にずれた粒径-耐力関係が確認された.
- (2) Shell 割合の増加とともに Core 粒径は微細化したが, Shell 粒径はあまり変化しなかった. そのため, Shell 割合の増加とともに調和組織の全体平均粒径は微細化した.
- (3) 均一組織材料では微細結晶粒の場合, Extra Hardening 現象が確認された.
- (4) 調和組織材料では、均一組織材料とは異なる Hall-Petch 関係が確認され、0.2%耐力の増大が認められた.これは調和組織特有のシナジー効果による Shell への応力集中と転位の増殖促進の結果と考えられ、Synergy Extra Hardening 現象と呼べる特異現象と考えられる.

<u>引用文献</u>

- 1) Kei Ameyama, et al., Materials Research Letters, Vol.10, No.7 (2022), 440-471.
- 2) Dmytro Orlov, Kei Ameyama, Materials Science and Technology, Vol.36, No.5(2020), 517-526.
- 3) Shoichi Kikuchi, et ak., Materials Science & Engineering A, Vol.773(2020), 138892.
- 4) Bhupendra Sharma, Guy Dirras, Kei Ameyama: Metals, Vol. 10(2020), 1615.
- 5) Yuntian Zhu, et al., Materials Research Letters, Vol.9, No.1(2021), 1-31.

利用機器名

古原忠教授と主に研究討論を実施し、装置の使用は特に行わなかった.
マイクロ力学試験によるマルテンサイトの粒界破壊の解析

研究代表者:熊本大先端科学 峯 洋二 研究分担者:熊本大工 奥 利樹,熊本大先端科学 郭 光植,熊本大 MRC 眞山 剛, 東北大金研 宮本 吾郎,古原 忠

Micro-mechanical characterisation of intergranular fracture in martensite steel Yoji Mine¹, Riki Oku², Kwansik Kwak¹, Tsuyoshi Mayama³, Goro Miyamoto⁴, Tadashi Furuhara⁴

¹Department of Materials Science and Engineering, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555

²Undergraduate Student, Department of Materials Science and Engineering, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555

³ Magnesium Research Centre, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555

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

Keywords: micro-mechanical test, martensitic steel, intergranular fracture, prior austenite grain boundary, lath orientation

Micro-cantilever fracture tests were performed on an as-quenched martensitic low-carbon steel with 0.1 mass% P. Intergranular cracking occurred in the micro-cantilever specimen with a hard orientation to in-habit-plane slip even at room temperature. The intrinsic fracture toughness for intergranular cracking of the hard-oriented specimen was measured to be 6.6 MPa m^{1/2}, which was lower than 11.2 MPa m^{1/2} for transgranular cracking of the soft-oriented specimen. The intrinsic fracture toughness value involves work for plastic deformation at the crack tip. Three-dimensional atom probe tomography (3D-APT) study of the as-quenched steel reveals that phosphorus was not increased at the grain boundary whereas carbon was segregated. The micro-cantilever fracture test technology combined with 3D-APT can quantify the effect of phosphorous on the intergranular cracking using the tempered martensitic steel.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

構造材料として使用される金属は、そのほとんどが多結晶体で用いられている。したがって、このような材料 を構成する微視組織要素間には何らかの境界が存在し、この境界の強度、すなわち界面強度が材料の靱性を支配 している。材料の高強度化を達成する手法の一つに組織の微細化があるが、この原理を利用して強化されている 先進高強度鋼の主要構成組織であるラスマルテンサイトやベイナイトは複雑な階層的構造を有しており、かつ単 位セルは非常に微細で、幾種類もの界面が存在し、それらの界面強度を直接測定することは難しい。一方、この ような界面への不純物元素(たとえばリンなど)の偏析が金属材料のマクロな靱性を低下させることや微量合金 元素(たとえばモリブデンなど)の添加によって脆性が抑制されることが報告
¹⁾されているが、未だ機構の詳細 は明らかにされていない。そのため、安全かつ経済的に機械構造物を使用する上で、界面強度と偏析元素の関係 の理解がきわめて重要となる。ところで、これらの現象を支配する組織構成要素の寸法はサブミクロンから数十 ミクロンのオーダであり、MEMS デバイスにおける微小構造体の寸法範囲と丁度一致している。 そのため MEMS 用材料の評価のために開発されたマイクロ材料試験技術は、金属材料の強度特性発現機構の解明にも、威力を発 揮する有効な方法となる。著者らは、マイクロ引張試験技術と金属組織学的評価手法を融合させ、様々な金属材 料の変形及び強化機構の解明 2-5)に取り組んできた。また、この技術を用いて、マルテンサイト組織鋼において低 温環境で界面破壊現象の観測に成功のしている。そこで、本研究では、東北大学において3次元アトムプローブ 分析(3D-APT)などの金属組織学的手法を用いて予め成分偏析箇所を特定した上で、熊本大学で開発したマイク ロ破壊試験技術を用いて、同一界面での破壊を実現し、界面強度を測定するとともに、破壊形態と組織特徴との 関係を調査することで、界面破壊と偏析元素との関連について検討する。まず本年度は、焼入れままの状態で室 温において粒界割れの破壊靱性評価技術を確立することを目的とした。

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

本研究では、粒界破壊を助長させるため、リンを富化させた低炭素鋼 Fe-0.092C-0.022Si-2.95Mn-0.10P-0.0008S-

0.019Al (mass%)を用いた。1423 K で 3.6 ks 保持後、 水焼入れを施した状態で使用した。薄膜化した試料に ついて電子線後方散乱回折 (EBSD) 測定を行い、結晶 方位を決定した。放電加工および集束イオンビーム (FIB)加工により、Fig. 1 に示すように片持ちはり試 験片を作製した。切欠きは粒界と平行になるように FIB を用いて導入した。疲労予き裂は応力比 0.1、繰返し速 度 1 Hz で 423 K で導入した。さらに、FIB 加工により 切欠き前方に側面溝加工を施した。マイクロ破壊試験 は、はりの固定端から長手方向に 850 µm の位置に荷重 を印加し、1 µm s⁻¹の変位速度で室温にて行った。

3. 結果および考察(Results and discussion)

Fig. 2 は 2 つの試験片の切欠きとマルテンサイトラ スの結晶方位関係を示す。粒界に隣接する各パケット において3つのサブブロック対に色分けして表示して いる。パケットでは、各バリアントの (111)面が重なる 方位が晶へき面法線方位(極点図中の△)となる。ラス マルテンサイト組織では、晶へき面に平行なすべり系 (面内すべり)の方が、晶へき面を横切るすべり系(面 外すべり)よりも臨界せん断応力が小さいことが知ら れている²⁾。そのため、本研究では、面内すべりの活動 しやすいラス配置の試験片をソフト方位試験片、活動 しにくいラス配置の試験片をハード方位試験片とす る。Fig.3は室温のマイクロ片持ちはり試験により得ら れた荷重-き裂開口変位関係を示す。ハード方位では 荷重1.08Nでポップインが起こり、急激なき裂進展を 示した。ソフト方位では急激な変化点は認められず、 5%オフセット線との交点(1.44 N)を用いて破壊靱性 値を見積もった。イントリンシック破壊靭性値 K_N は ハード方位で 6.6 MPa m^{1/2}、ソフト方位で 11.2 MPa m^{1/2} と見積もられた。Fig.4 は両試験片の破面を示す。ハー ド方位では疲労予き裂の一部で、粒内き裂進展も観察 されるが、単調負荷破面は粒界き裂進展により形成さ れている。一方、ソフト方位では、疲労予き裂から粒内 き裂進展を生じている。したがって、マイクロスケー ル試験片を用いた粒界破壊の誘起には、面内すべりを 阻害するようにラス方位配置を選定することが重要で ある。一方、焼入れ鋼の 3D-APT の結果、粒界への炭 素の偏析は認められるものの、リンの偏析はほとんど なかった。今後、焼もどし鋼についても、3D-APT なら びにマイクロ片持ちはり試験を実施し、粒界における 破壊靭性に及ぼすリン偏析の影響を調査する。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

試験環境温度が室温であっても、面内すべりを阻害



Fig. 1 Shape and dimensions of micro-cantilever specimen.



Fig. 2 EBSD colour-coded maps and corresponding pole figures at the crack-tip region for (a) hard- and (b) soft-orientated specimens.



Crack opening displacement, COD / μm

Fig. 3 Load – crack opening displacement curves obtained for micro-cantilever specimens.



Fig. 4 Fracture surfaces of hard- and soft-oriented microcantilever specimens.

するようにラス方位配置を選定することで、き裂先端塑性を抑制することができ、マイクロスケール試験片を用いて粒界破壊を誘起させることができた。焼入れ鋼の粒界破壊の破壊靭性値は 6.6 MPa m^{1/2} と見積もられた。ただし、この値には、一定のき裂先端塑性の影響を含んでいる。また、3D-APT を用いて粒界の元素分布を調査した結果、燐の偏析がないことを確認した。今後、焼もどしにより燐を偏析させた鋼について調査を行う。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

日本製鉄株式会社 島田祐介博士より供試材料の提供を受けた。

引用文献(Reference)

- 1) S.K. Banerji, C.J. McMahon, H.C. Feng: Metall. Trans. A 9 (1978) 237–247.
- 2) Y. Mine, K. Hirashita, H. Takashima, M. Matsuda, K. Takashima: Mater. Sci. Eng. A 560 (2013) 535-544.
- 3) Y. Mine, N. Horita, Z. Horita, K. Takashima: Int. J. Hydrogen Energy 42 (2017) 15415–15425.
- 4) Y. Mine, S. Katashima, R. Ding, P. Bowen, K. Takashima: Scr. Mater. 165 (2019) 107–111.
- 5) S. Ueki, K. Koga, Y. Mine, K. Takashima: ISIJ Int. 59 (2019) 927–934.
- 6) Y. Shimada, K. Harada, Y. Mine, M. Yoshimura, K. Takashima: Mater. Trans. 62 (2021) 570–573.

a 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(院生)吉貞 真理, 赤阪 勇哉, 中村 樹, 中江 聡志

Formation of nanoclusters of interstitial and substitutional solute atoms in α-iron Numakura Hiroshi¹, Yoshisada Shinri², Akasaka Yuuya², Nakamura Itsuki², Nakae Satoshi² ¹Department of Materials Science, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531 ²Graduate student, Department of Materials Science, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531

Keywords: iron, steel, alloying elements, solute-solute interaction, precipitation hardening

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-Ti-N and Fe-Ti-C alloys, and theoretical evaluation of i-s interaction energy by ab initio total energy calculations based on the density-functional theory. In the former we find characteristic decrease in electrical resistivity and increase in hardness in isochronal ageing experiments, which suggest clustering of the two species of atoms in the dilute Fe-Ti alloy matrix. Corresponding changes have been found in the spectra of the anelastic relaxation due to stress-induced reorientation of the interstitial solute atoms. In theoretical computations we determined 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 obtained for various i-s pair configurations demonstrate that the second neighbour pairs of C-Ti, C-Nb, N-Ti, and N-Nb atoms are distinctively stable.

<u>1. 緒言</u>

マイクロアロイ鋼における V, Nb, Mo などの鉄鋼の強靭化のために添加される合金元素の効果の多くは 微量の固溶炭素あるいは窒素との相互作用を通じて発現する.しかしその起源となる異種溶質原子間の相互 作用は α 鉄については研究が少なく近年まで信頼できる実験データも乏しかった.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, 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・宮本准教授と協力 して 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,昨年度に報告した Fe-Cr-N 希薄合金におけ る N-Cr 溶質原子クラスタ形成の研究に続いて進めている N-Ti および C-Ti クラスタ形成挙動の実験研究,お よび第一原理計算による C-s, N-s 原子間相互作用の理論的評価について述べる.

2. Fe-Ti-N 合金における N-Ti クラスタ形成

α鉄中の固溶 N 原子と Ti 原子は強く引力的に相互作用し,その相互作用エネルギーは-0.2 eV 程度と見積 もられている³⁾.よって,Fe-Ti-N 希薄合金では N-Ti 原子対を起点としてクラスタリングがおこると考えら れる⁴⁾.溶体化した試料に等時時効を施して電気抵抗と硬さを測定することによりこの現象を調べた.

2.1. 方法

純鉄と Ti 濃度が 0.031, 0.069, 0.090 mol %の Fe-Ti 希薄合金をアルゴンアーク溶解によって作製し,直径 0.7 mm 長さ 60 mm に成形した線材を NH₃ と H₂の混合ガス(全圧 1 atm)を用いて 630 K で窒化した.各試 料に吸収された N 濃度はそれぞれ 138±2, 321±2, 717±32, 729±28 mol ppm であった. 630 K で 30 min 真 空中に保持して溶体化したのち急冷して過飽和固溶状態とした.これを始状態として 40 min の等時時効を 20 K または 40 K ずつ温度を上げて施し,各段階で電気抵抗率とヴィッカース硬さを測定した.一連の時効過程 のいくつかの時点において自由減衰法によって動的弾性率を測定した.約 50 Pa の He 雰囲気中で,試料の長 手方向に 1.6×10^4 A m⁻¹の磁場をかけ,振動数約 1 Hz のねじり振動で初期ひずみ振幅を 1×10^{-5} とし,温度範 囲 183 K から 503 K で 2 K min⁻¹で連続昇温しながら共振振動数と力学損失を測定した.

2.2 結果と考察

図1に等時時効による電気抵抗率とヴィッカース硬さの変化を示す.0Ti(Fe-0.014%N)ではNの固溶限 温度が約425Kであり、それより低い温度域では鉄窒化物(Fe₁₆N₂)が析出する可能性があるが、それを示す 変化は観測されなかった.この温度領域ではN原子の拡散が遅く、析出が観測されるには時効時間(各段階 40 min)が短かったと考えられる.

Ti を含む3 試料では,電気抵抗率は700Kまではほとんど変化しないが,750Kを越えると顕著に低下し, 1173 K では Fe-N 固溶体の値とほぼ同じ値まで低下した. Ti 原子とN 原子がほぼ同数集積してクラスタを形 成すると,いずれの試料でも Ti と N の濃度がほぼ等しいので単独の固溶原子がほとんどなくなる.この電気 抵抗率の挙動はその結果として理解できる.硬さも750 K を越えたあたりから上昇し,Ti 濃度が高い試料ほ

ど高くなった.

図2に示した力学損失では、300 K に固溶 N 原子の応力誘起再配向ジャンプに起因するスヌーク緩和ピークが観測された. Ti を含む試料では、スヌーク緩和ピークに加えて高温(480 K 付近)に幅の広い緩和ピークが現れた. 高温側のピークは固溶 Ti 原子にトラップされた N 原子のジャンプによるものと考えられる. しかし、Ti を含む試料でもスヌーク緩和ピークが小さいながら 0 Ti と同じ温度に現れている. すなわち、固溶 N 原子のすべてが Ti 原子にトラップされているわけではなく、自由に動ける N 原子も存在している. この力学損失スペクトルは、時効温度が 750 K を越えるとようやく高温側のピークが小さくなり始めた. 多数の N 原子と Ti 原子が集合してクラスタを形成すると N 原子の応力誘起再配向ジャンプは起こらなくなるであろうから、電気抵抗率と硬さの変化と合わせて考えると、このあたりの温度から Ti 原子も拡散して N-Ti 溶質原子クラスタの形成が進行したものと推測される.



図 1.40 min の等時時効による Fe-Ti-N 希薄合金の電気抵抗率 $\rho(a)$ とヴィッカース硬さ $H_V(b)$ の変化. (a) 中の水平の破線は窒素を添加する前の各 試料の電気抵抗率の値.



図 2. 時効前(下),773 K まで時効後(中 央),853 K まで時効後(上)の Fe-Ti-N 希 薄合金の力学損失 Q⁻¹.下の図では高温側 を右の縦軸スケールで表示している。

<u>3. Fe-Ti-C 合金における C-Ti クラスタ形成</u>

α 鉄中の固溶炭素とマイクロアロイ元素の相互作用は、安定な合金炭化物を形成する組み合わせでも窒素 の場合とは異なり引力的とは限らない¹⁾.しかし理論計算 ^{5,0}によれば C と Ti の相互作用は弱いが親和的と 推定されており、さらに C の固溶度への Ti の影響を調べる実験でたしかに親和的であることを示す結果が得 られている⁷⁾.これらの知見によれば、Fe-Ti-C 希薄合金においても i-s 溶質原子クラスタが形成される可能 性がある.今回これを前節に述べた Fe-Ti-N 合金に関する実験と同様な等時時効実験によって調べた.

3.1. 方法

純鉄と Ti 濃度が 0.082, 0.168, 0.241 mol %の Fe-Ti 合金をアルゴンアーク溶解で溶製し, 0.3 × 3 × 60 mm の板状試料を作製した.加工による集合組織を消すために γ 単相となる 1253 K で 1 h 焼鈍し,不純物として 含まれる C, N を除去するために 973 K で 24 h 湿水素処理した.メタンと水素の混合ガス中で 860 K で 66 min 気相浸炭して炭素を添加した.各試料の炭素濃度の分析値は 84, 79, 93, 98 mol ppm であった.860 K で 溶体化処理した過飽和固溶体を始状態として,40 min の等時時効を温度を 40 K ずつ段階的に上げながら繰り 返した.各時効処理の後に液体窒素温度での電気抵抗率とヴィッカース硬さを測定し,いくつかの時点で力 学損失を振動数約 1 Hz のねじり振動で共振自由減衰法により測定した.

3.2. 結果と考察

図4に時効による電気抵抗率(a)とヴィッカース硬さ(b)の変化を示す.0Tiでは,500Kから600Kにかけて電気抵抗率が若干低下し硬さが上昇し析出が始まりかけたように見えるが,さらに温度を上げて700Kになると元の値に戻った.セメンタイトが一時的に析出しかけて再溶解したと考えられるが,この試料の炭素濃度(84 ppm)に対するセメンタイトの固溶限温度は800Kであり⁸,定量的な整合性はよくない.

Ti を含む試料では Ti 濃度が高いほど早い段階から電気抵抗率が低下し硬さが上昇した. これらは C-Ti クラスタ形成に起因するものと考えられる. ただしいずれの試料でも C 濃度が Ti 濃度よりもかなり低く C 原子がクラスタリングしても固溶 Ti 原子が数多く残るので,図1の Fe-Ti-N の場合とは異なり電気抵抗率の値は 0 Ti の値の近くまでは低下しない. いっぽう硬さは 800 K から 900 K 付近まで上昇したのち 950 K を越えると急激に低下した. その原因を知るには微細組織を観察しなければならないが, bcc 格子上で溶質原子が集積したナノクラスタによる強度上昇の主要因は長範囲の格子ひずみであるとすると,クラスタが成長して母

相と非整合な界面をもつ合金炭化物となってその効果がほとんど消えたと推測される.

図4に示した力学損失では、通常の固溶炭素によるスヌーク緩和ピーク(320 K)に加えて380-390 Kに ピークが現れる.後者は固溶 Ti 原子にトラップされた C 原子に起因すると考えられる. Ti を含む試料では、 時効温度を上げて電気抵抗率の低下と硬さの上昇が始まってもこれらのピークの大きさはあまり変わらない (図4中央,893 K 時効後).すなわち、自由に動ける C 原子とトラップされている C 原子は 0.241 Ti 以外で はかなり残っている.しかし時効温度を983 K まで上げると 0.168 Ti と 0.082 Ti でも可動 C 原子はほとんど なくなる.上述のように、この温度範囲でナノクラスタが成長して合金炭化物粒子に変わったと考えられる.



0.4 0.3 읻 Aged up tp 983 K 1.5 ື ອີ_{1.0} 0.2,~ 0.1 O . О 0.5 0 2.0 0.5 Aged up to 893 K 0.4 1.5 ۳ 1.0 0.3 ຶ 0.2, 0.1 O Ö 0.5 0 0 0.24 Ti. 0.010 C 2.0 0.5 0.17 Ti, 0.009 C Before ageing 0.4 1.5 ຕຸ ບັ 1.0 •••• 0.08 Ti. 0.008 C ----- 0 Ti. 0.008 C (←) 0.3 🦕 0.2, , O . ົ ບັ 0 0 250 300 350 400 450 T/K

2.0

0.5

図 3.40 min の等時時効による Fe-Ti-C 希薄合金の電気抵抗率 ρ (a) とヴィッカース硬さ H_V (b) の変化. (a) 中の水平の破線は炭素を添加する前の 各試料の電気抵抗率の値.

図 4. 時効前(下), 893 K まで時効後 (中央), 983 K まで時効後(下)の Fe-Ti-C 希薄合金の力学損失 Q⁻¹.0 Ti は左の 縦軸, それ以外は右の縦軸で示す.

4. C-s, N-s 原子間相互作用の理論的評価

2019 年度の共同研究報告において, bcc 鉄中の C, N と Ti, Nb の組み合わせについて i-s 溶質原子間の相互 作用エネルギーを密度汎関数理論 (DFT) にもとづく第一原理計算で評価した結果を報告した.今年度は同 じ方法で C, N と Ni, Mo の相互作用エネルギーを計算した.

4.1. 方法

bcc 単位胞 3×3×3 (原子数 m = 54) および 4×4×4 (m = 128)のスーパーセル中の Fe 原子 1 個を s 原子 に置換し (s は Ti, Nb, Ni, Mo), C 原子または N 原子を s 原子の第 1 から第 5 近接八面体間隙に配置してその 溶解エネルギーを計算した.各サイズにおける溶解エネルギーを $m = \infty$ (無限希薄濃度に対応)に外挿した値 と,純鉄中への溶解エネルギーの同様な外挿値との差が i-s 相互作用エネルギーである.計算には東北大学金 属材料研究所計算材料学センターのスーパーコンピュータを用

い, DFT パッケージ VASP によって全エネルギーを計算した.構造最適化は格子定数を bcc 鉄の最適値 283.4 nm に固定してひずみ ゼロ条件でおこなった.

4.2. 結果と考察

図5にC-sおよびN-s相互作用エネルギーの値をまとめて示す. 第1近接配置ではC-s,N-sともにどの元素に対しても大きな正の 値,すなわち純鉄中よりも溶解エネルギーはかなり高く,相互作用 は反発的である.第2近接配置ではTiとNbの場合はC-s,N-sい ずれにおいても相互作用は親和的だが,NiとMoでは正となった. TiとNbはCとの相互作用エネルギーが第3近接配置でもわずか に負となり,C-Nb対は第2近接よりも第3近接のほうがやや安定 である.C-Ni,C-Mo,N-Niの相互作用は第2近接配置でも有意に 反発的だが第3近接配置ではほぼ相互作用はない.N-Moは第2近 接配置で相互作用エネルギーの値は正だがN-Niとは異なり相互作 用は弱い.このような四つのs原子に対する相対的な傾向はわれ われが実験で得つつある知見と矛盾はしないが,結果の妥当性は 今後詳しく定量的に検討する必要がある.



図 5. 第1から第5近接配置における C-s および N-s 相互作用エネルギー.

<u>5. まとめ</u>

固溶 C,N 原子とマイクロアロイ元素の相互作用は理論と実験の両面から定量的にほぼ明らかになり,親和 的な組み合わせにおける i-s 溶質原子のクラスタリング現象も確かめつつある.本共同利用研究では,クラス タ形成あるいは合金炭化物・窒化物形成を物理測定だけでなく三次元アトムプローブ分析や透過電子顕微鏡 観察などの微細組織解析により確かめる実験を計画していたが,この2年間は COVID-19 の影響により実施 できなかった.2019 年度に Fe-Cr-N 合金のアトムプローブ分析をおこなったが,2022 年度は本報告に延べた Fe-Ti-N および Fe-Ti-C 合金の微細組織を解析して物理測定からの推測を検証したい.

謝辞

金属組織制御学研究部門 宮本吾郎准教授と古原忠教授の協力,および計算材料学センタースタッフの支援 に感謝する.

<u>文献</u>

- 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) 赤阪 勇哉, 沼倉 宏, 日本鉄鋼協会第 180 回秋季講演大会学生ポスターセッション PS-16, 2020 年 9 月 17 日.
- 4) 宮本 吾郎, 沼倉 宏, 榎木 勝徳, 上杉 徳照, 大谷 博司, 古原 忠, まてりあ 59 (2020), 128.
- 5) 吉貞 真理, 沼倉 宏, 日本鉄鋼協会第 180 回秋季講演大会学生ポスターセッション PS-45, 2020 年 9 月 17 日.
- 6) 吉貞 真理, 沼倉 宏, 日本鉄鋼協会第 183 回春季講演大会講演 120, 2022 年 3 月 15 日.
- 7) 中江 聡志, 硲 麻佐秀, 沼倉 宏, 日本鉄鋼協会第 182 回秋季講演大会学生ポスターセッション PS-28.
- 8) M. Hasebe, H. Ohtani, T. Nishizawa, Metall. Trans. A 16A (1985), 913.

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 Suzuki¹, Tatsuya Fujii¹, Tadashi Furuhara², Mitsutaka Sato²

¹Faculty of Systems Science and Technology, Akita Prefectural University, Yurihonjo 015-0055 ²Institute 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 60H. Vicker hardness are over 400 HV in inside and over 1000 HV near the surface. The nitriding depth of the steel are 200 - 300 µm. Good machining surface could be obtained by high speed cutting and MQL for nitrided steels.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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. 浸窒処理試験

バナジウム添加量の異なる4種類の粉末ハイス鋼A,B,C,Dに対して、窒化処理を行い、バナジウム量の違い が断面硬さ、化合物層厚さ、窒化層深さなど及ぼす影響を調べた。ここで、粉末ハイスAが最もバナジウム量が 少なく、B,C,Dの順に、バナジウム量が多い試料である。窒化処理前に、熱処理(焼入れ、焼戻し)を行った。 窒化処理は、ガス窒化処理とし、495℃、60時間とした。窒化処理後、断面試料を作製し、断面硬さ、化合物層厚 さ、窒化層深さを調査した。

2-2. 加工試験

浸窒処理した粉末ハイスCについて、ボールエンドミルによる加工試験を行った。加工条件の詳細は省略する



図1 加工試験の様子

が、加工条件Aでは、水溶性の加工液を用い、工具の回転数を低速回転で行った。加工条件Bでは、オイルミストによる高速回転での加工とした。図1に、加工試験の様子を示す。

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

3-1. 窒化処理

図2(a),(b),(c),(d)に、それぞれ粉末ハイス鋼A,B,C,Dの光学顕微鏡による観察結果を示す。図3(a),(b),(c),(d) に、それぞれ粉末ハイス鋼A,B,C,Dの断面硬さを示す。図2(a),(b),(c),(d)より、いずれの試料においても、表 面に15µm程度の化合物層が見られた。図3(a),(b),(c),(d)より、表面ビッカース硬さは、いずれの試料において も、1000 HV を超える値を示し、バナジウム量が少ない粉末ハイスA,Bにおいて、比較的高い値を示した。内部 硬さは、400~500 HV 程度であり、バナジウム量が多い粉末ハイスDにおいて、比較的高い値を示した。また、 窒化層深さは、200~300µm程度であり、これもバナジウム量が多い粉末ハイスDにおいて、比較的高い値を示 した。表1に、これらの結果をまとめる。



(a) 粉末ハイス鋼 A



(b) 粉末ハイス鋼 B



(c) 粉末ハイス鋼 C



(d) 粉末ハイス鋼 B

図2 窒化処理後の各粉末ハイス鋼の断面写真

| 鋼種 | А | В | С | D |
|---------------------|------|------|------|------|
| 表面硬さ HV | 1057 | 1061 | 1028 | 1039 |
| 内部硬さ HV | 446 | 415 | 441 | 482 |
| 窒化深さ µm(513HV) | 235 | 236 | 250 | 324 |
| 窒化深さ μm(内部硬さ+100HV) | 199 | 235 | 240 | 219 |
| 化合物層(白層)厚さ µm | 18 | 15 | 14 | 15 |

表1 窒化処理結果





3-2. 加工試験

図4に、浸窒処理後の粉末ハイスCに対して加工試験を行った試料の表面観察結果を示す。図4(a),の加工条件 Aは、水溶性加工液を用いた低速回転条件であり、図4(b),の加工条件Bは、オイルミストを用いた高速回転条件 である。加工条件 A に比べて、加工条件 B は、表面粗さが小さく、良好な加工条件であることがわかる。さらに、 加工条件では、化合物層厚さあるいは窒化層深さに対する切り込み条件等も検討し、窒化処理後の加工条件、加 工方法が被加工物の表面性状や工具摩耗に及びす影響を調査した。



(a) 加工条件 A

(b) 加工条件 B

加工後の表面写真 図4

4. まとめ (Conclusion)

本研究では、航空機や自動車など輸送機産業で用いられる耐摩耗性、耐熱性に優れる新しい素材としてバナジ ウム添加量が多い粉末ハイス系の素材を取り上げ、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を目的として、ガス窒化処理条件、加工条件の検討を行い、窒化 処理深さ200~300 µm程度が得られる処理条件を明らかにした。その表面には、約15 µm程度の化合物層が形成 されるが、その化合物層を除去し、良好な表面状態が得られる加工条件、加工方法が見いだされた。 マルチスケール・シミュレーションによる摩擦のエネルギー散逸と

熱電材料物性の研究

研究代表者: 山口大学大学院創成科学研究科 仙田康浩 研究分担者: 山口大学国際総合科学部 赤井 光治

Properties of Friction and Thermoelectric Materials Studied by Multi-Scale Simulation Yasuhiro Senda, and Koji Akai¹

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

Keywords: friction, lubrication, thermoelectric material, clathrate

Abstract

We performed simulation studies for friction mechanism and high-efficiency thermoelectric materials. For research of friction, we proposed a computational model enabling us to study the friction from a wide range of view points from the atomic scale at the interface to the macroscopic scale. The model is applied to friction on NaCl surface in ethanol environment observed using the scanning probe technique called friction force microscope (FFM). The layered structure of ethanol molecules is found on the NaCl ionic surface, which gives so-called 'boundary lubrication' and results in low friction force. For the research of the thermoelectric materials, we investigated atomic characterization of a flat band lying near the bottom in conduction bands on type-I clathrate semiconductor Na-Ga-Ge from the point of view of the electronic structure. The calculated result shows that the flat band is strongly characterized by atomic orbit of host atoms with one of guest atoms. Because the flat-like band appears into the conduction bands on virtual crystal Ga-Ge without Na, Na-filling causes the flat band shift form "into" to "near bottom" by the electro-static field effect of Na ions.

<u>1. はじめに</u>

省エネルギー社会を実現するためには、物体が接触するときに生じる摩擦を低減し、排出される熱エネル ギーを有効に活用する技術が必要である。本研究ではこれらの課題に対する基礎的な研究として、(1)低摩 擦の実現へ向けた原子スケールでの摩擦・潤滑の仕組みの解明、並びに、(2)高いエネルギー変換効率を持 つ熱電材料の探索、の2つのテーマに取り組んだ。

摩擦面での分子レベルの振る舞いは摩擦と潤滑に大きな影響を及ぼすが、原子スケールの振る舞いとマク ロスケールな摩擦と潤滑の関係については不明な点が多い。一方、微小なプローブ技術を用いた摩擦力顕微 鏡(FFM)ではミクロスケールな領域の摩擦現象を観測することができる。本研究では、接触面での原子と FFMのプローブの動きの両方を扱うマルチスケールな摩擦のFFM計算モデルを提案し、接触面での原子の 振る舞いと観測される摩擦力との関連を説明する。

高性能な熱電変換材料では、高いキャリア伝導と熱起電力および低い熱伝導と3つの異なる条件を満たす 必要がある。一般に、これらの条件は互いに相関もしくは競合関係にあり、同時に満足するように材料設計 することが難しい。このため、高い熱電変換効率を持つ材料開発が大きな課題となっている。本研究では、 高性能な熱電変換材料の開発指針として、電子状態のバレイエンジニアリングの開発、特にマルチバレイ化 を検討している。

<u>2. 計算・シミュレーションの方法</u>

摩擦・潤滑の研究では、古典的分子動力学法(MD)を 用いて FFM のプローブと表面が接触するミクロな領域で の原子・分子の動きを追った。プローブと表面との接触 によりプローブにひずみが生じるが、このプローブの動 きを線形なバネに置き換えた。このプローブのバネモデ ルと接触面での MD モデルをカップリングした FFM の計



NaClイオン表面(赤と青)の間にエタノール分子(緑)を挟む

算モデルを作成した(Fig.1)[1]。この計算モデルでは,MDモデルで生じたミクロな摩擦力をバネが受け取り,同時に,バネの変位量をMDモデルに受け渡す。このマルチスケールなFFM計算モデルを,特徴的なスティック・スリップ運動による摩擦力が観測されたエタノール中のNaCl表面の摩擦に適用した[2]。

熱電材料の研究では、カゴ状構造を持つクラスレート半導体に注目している。この材料では、カゴに内包 されたゲスト原子の非調和振動により、ガラス並みに低い熱伝導がもたらされると共に、ホスト原子の結合 ネットワークにより高いキャリア伝導が期待される。本研究で注目するマルチバレイ化は、半導体のバンド ギャップ近傍でバンド構造に多数のバレイを生じさせることを目指す。このため、結晶の構造とバンド端近 傍での電子状態の関係を調べると共に、元素置換がバンド構造に及ぼす影響が課題となる。今年度はバンド 端にフラットなバンド構造を持つ Na-Ga-Ge に置いて、ゲスト原子である Na 原子とフラットバンドとの関連 性について計算した。

3. 結果および考察





Fig.3 バネのスライド量Y₀に対する摩擦力<u>kAY</u>の変化

摩擦の研究では、極性を持ったエタノール分子が NaCl イオン表面の電場によって平面状の 2 次元構造を形成し、表面上に 2~3 層から成る層状構造を形作ることがわかった(Fig.2(II))。横方向のスライドに対してエタノールの層間にすべり面が生じ、バネモデルにスティック・スリップ運動によるノコギリ状の摩擦力が現れた(Fig.3(I))。この場合、エタノール層間の相互作用が弱いため、NaCl 表面が凝着している場合(Fig.2(I), Fig.3(I)) と比べると低い摩擦力となった。これらの固液界面内での滑りによる「境界潤滑」に対し、エタノール分子の数が多い場合は、バルクのエタノール相内で滑りが生じる「流体潤滑」となり、スティック・スリップ運動が消失した(Fig.2(III),Fig.3(III))。

クラスレート半導体 Na-Ga-Ge はタイプ I 構造を持つ。一般に タイプ I 構造では、伝導帯端近傍の電子状態はカゴに内包される ゲスト原子の軌道を強く反映する。そこでバンド端近傍に現れ る Na-Ga-Ge の平坦バンドの形成に Na 原子の存在が必須かどう かを調べた。Na を含む構造と含まない構造でバンド計算を行っ たところ、Na を内包しない場合でも平坦バンドが現れることが わかった。しかし、平坦バンドはバンド端ではなく、バンド端 から 1eV 程度高エネルギー側に移動した。つまり、Na をカゴに 充填することで、平坦バンドのエネルギーが他のバンドに比べ 下がったと言える。このバンドの移動がどの様に起こっている のかを調べるために、Na を充填している場合としていない場合 について電子に対する静電ポテンシャルエネルギーの違いを確 認した。その結果 (Fig. 4)、Na 原子を充填すると、カゴ内のポテ ンシャルエネルギーが 1eV 程度以上下がることがわかった。しか



Fig.4 Iso-energy surfaces of electro-static potential energy on Na1Ga1Ge45, 0.5Ry(G), 0.1Ry(Y).

し、ホスト原子のごく近傍、特にホスト原子間の領域は Na 充填によるポテンシャルエネルギー変化はほとん ど見られなかった。このことから、ホスト原子軌道による反結合軌道がカゴ内部方向に広がっており、Na イ オンの影響を強く受けることで、エネルギーが下がっていることが示唆される。特に、平坦バンドを形成す る軌道はその傾向が顕著であるのかもしれない。

<u>4. まとめ</u>

接触面での原子・分子と FFM のプローブの動きをカップリングしたマルチスケールな摩擦の FFM 計算モ デルをエタノール中 NaCl 表面での摩擦の例に適用した。エタノール分子が固液界面に層状構造を形成するこ とで「境界潤滑」が現れ、一方で、エタノールのバルク相の滑りよる「流体潤滑」が生じた。接触面での原 子・分子の振る舞いと摩擦・潤滑の関係を FFM 計算モデルにより明らかにすることができた。

タイプ I 構造クラスレート半導体 Na-Ga-Ge において, バンド端近傍に現れる平坦バンドの起源について電 子状態を計算することで検討を行った。その結果,カゴの内部方向に広がり局在的な特徴を持つ電子状態を 持つホスト原子軌道が Na イオンの充填により,電子軌道近傍のポテンシャルエネルギーが下がることで,バ ンドの移動が生じていることが示唆される結果を得た。これにより,クラスレート半導体において,原子置 換による静電ポテンシャルの調整により,バンドを制御できる可能性が明らかになった。

<u>謝辞</u>

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

<u>引用文献</u>

- 1) Y. Senda, Journal of the Physical Society of Japan Vol.91, 014602 (2022)
- 2) Agmon et al. Scientific Reports Vol. 8, 4681 (2018)

逆解析を活用した構造用鋼材微視組織のロバスト最適設計

研究代表者:鳥取大学 松野 崇 研究分担者:東北大金研 北條 智彦 鳥取大学 藤田 大樹 越知 孝介

Robust microstructural design of heterogeneous structural metal material using inverse micro-scale analysis

Takashi Matsuno, Tomohiko Hojo¹, Taiki Fujita², Kosuke Ochi² Engineering Faculty, Tottori University, Tottori 680-8552 ¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577 ²Graduate School of Sustainability Science, Tottori University, Tottori 680-8550

Keywords: TRIP steel, ductile fracture, micro void, 3-D analysis

The research aims are to develop microstructural work-hardening, transformation, and damage models for transformationinduced plasticity (TRIP) steels over a three-year period from 2021 to 2023. In 2021, finite element (FE) modeling from the 3D electron back-scattering diffraction (EBSD) maps was conducted for two types of TRIP steels: TRIP-aided steel with bainitic ferrite matrix (TBF) and TRIP-aided steel with martensite matrix (TM). The phase maps on sequentially sliced surfaces were obtained by the EBSD, and were combined with the 3D voxel models. The voxel models were then transformed into tetrahedral FE meshes. The microstructural FE simulations for TBF and TM steels have yielded some interesting results, but further investigation is still needed.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

近年では1200MPa 級を超える強度,かつ30%以上の伸びを示す第3世代高張力鋼の開発に世界各国がしのぎを 削っている.第3世代高張力鋼の候補としては,母相となるフェライトやベイナイト,マルテンサイト(α相) 中に第2相となるオーステナイト(γ相)を含む TRIP 型の複合組織鋼が有望である.γ相は変形途中において 硬質なマルテンサイトに変態する TRIP 効果を示す.TRIP 効果による加工硬化は高い塑性ひずみ量まで継続し, ある一カ所に変形が集中することが抑制されるために TRIP 型鋼複合組織鋼は優れた伸び量を示す.

一方で、TRIP 型の鋼材はその引張り変形においてくびれ発生後にすぐに破断してしまう.これは破断する際の 塑性ひずみ量(以下,破断ひずみ)が小さいことに起因し,自動車の衝突性能や加工性を確保する上での課題で ある.他の複合組織鋼に比べて TRIP 型複合組織鋼の破断ひずみ低下は顕著であるが,その理由はよく分かって いない.「γ相が変態することで膨張し,その周囲が圧縮されるためにむしろ TRIP 型の鋼材は微視的な損傷が生 じづらい.結果として高い破断ひずみになる」との説が唱えられるが実際は逆の傾向となっている.

そこで、本研究においては3次元組織像を基にした逆解析を用いて上記のメカニズムを解明するとともに、その結果を基にした TRIP 型鋼の破断ひずみ最適組織設計を実現する.3次元 EBSD により塑性変形後の微視的な 損傷部の3次元像を取得し、これを微視的なモデルに基づいて初期状態へ復元する解析を行う.通常の数値シミ ュレーションでは初期の組織像を変形させるが、本研究では変形後の3次元像を入力することで不均一な金属組 織に起因する不均一な応力、ひずみを導出することを目指す.これにより、損傷メカニズムにおける残留オース テナイトの役割を明らかにし、破断限界に対する最適な組織形態の提案へ繋げる.

本計画は3ヵ年にて実施される. 2021 年度においては TM 鋼 (TRIP-aided steel with Martensite matrix) と TBF 鋼(TRIP-aided with Bainitic Ferrite)の3次元 EBSD 像を取得し、この3次元像より有限要素シミュレーション 用のメッシュを作成した.

2. 実験方法 (Experimental procedure)

2.1 供試材(Material)

同成分を有する TBF 鋼と TM 鋼を供試材として用いた. その成分を Table 1 に示す. TBF 鋼においては鋼片を 915℃まで加熱して 1200 秒保持した後,400℃のオーステンパ 200 秒後に油焼き入れを行なった. TM 鋼は同じく 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.

金属組織(EBSD 像)は Fig. 1 のごとくとなり, TBF 鋼はポリゴナルな残留オーステナイト, TM 鋼は微細なフィルム状の残留オーステナイトが観察された. 白色X線回折(SPring-8, BL28B2)によって測定された残留オーステナイトの体積率は TBF 鋼において 7.8 %, TM 鋼において 5.0 %であった. TM 鋼においては Fig. 1b-2 の phase map と乖離があるが, 残留オーステナイト相が微細であることに加えて偏在していることから1 枚の EBSD 像でその 分布を捉えきれなかったものと思われる.





Fig. 1 EBSD analysis of the materials.

小型平滑丸棒引張試験片を使って測定された変形抵抗は Fig.2 に示す通りである.ここで、変形抵抗は以下の式(1)から(5)までの2段階 Swift 則として同定したものである.そのパラメータを Table 2 に示す.なお、参考のために Table 2 に破断ひずみも示しておく.

$$Y(\overline{\varepsilon}_p) = (1-a)Y_s(\overline{\varepsilon}_p) + a\{Y_l(\overline{\varepsilon}_p) + b\}$$
(1)

$$Y_s(\overline{\varepsilon}_p) = K_1(\overline{\varepsilon}_p + c_1)^{n_1}$$
⁽²⁾

$$Y_l(\overline{\varepsilon}_p) = K_2(\overline{\varepsilon}_p + c_2)^{n_2}$$
(3)

$$a = \frac{\tanh\left(R\left(\overline{\varepsilon}_p - \overline{\varepsilon}_{switch}\right)\right) + 1}{2} \tag{4}$$

$$b = Y_l(\overline{\varepsilon}_{switch}) - Y_s(\overline{\varepsilon}_{switch})$$
(5)

ここで式(4)においてR = 10とした.



Fig. 2 Flow stress vs. equivalent plastic strain evaluated by shape-measurement tensile tests.

Table 2 Parameters of two-step Swift hardening laws for TBF and TM steels

| | <i>K</i> ₁ | n_1 | <i>C</i> ₁ | <i>K</i> ₂ | n_2 | <i>C</i> ₂ | $\overline{\varepsilon}_{switch}$ | Fracture strain |
|-----|-----------------------|-------|-----------------------|-----------------------|-------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------|
| TBF | 1514.2 | 0.16 | 1.00×10^{-2} | 1428.8 | 0.13 | 5.40×10^{-3} | 0.18 | 1.04 |
| TM | 1732.3 | 0.07 | 7.58×10^{-4} | 1637.4 | 0.05 | 1.32×10^{-4} | 0.20 | 0.97 |

2.2 3 次元 EBSD 測定条件(3-D EBSD analysis)

これまでに実施したものと同様の手法で計測した. 10 μ m×5 μ m 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,このマイクロピラーを 0.05 μm 間隔で FIB スライスした.スライスの都度 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.詳細は筆 者らの 2020 年度の実施報告(課題番号 20K0008)を参照されたい.

3. 結果および考察 (Results and discussion)

3 次元 EBSD 像(Phase maps)を商用コード Simple ware にてボクセル像として 3 次元構築し, さらに Fig. 3 のご とくテトラ要素にてモデル化した. TBF 鋼(Fig. 3a-1, a-2)は残留オーステナイトの体積率も高く, その形状も入 り組んでいることから現段階では(Fig. 3a-2)200万要素程度のモデル化となってしまっている. 有限要素シミュレ ーションを実施するにはさらに 100万要素程度まで簡素化する必要がある. メッシングのアルゴリズムを調整し てモデル化をやり直さなければならない.

TM 鋼は Fig. 3b-1, b-2 のごとく残留オーステナイト率が TBF 鋼よりも低くその形状も TBF 鋼よりは単純なた め(Fig. 3b-2 参照), 100 万要素程度でモデル化することができた. 残留オーステナイト率が放射光測定のものより も高く, ノイズが含まれていることが懸念されるため放射光測定の残留オーステナイト率にほぼ一致するように ノイズを除いた上でモデルをリファインする.

2022 年度においてはモデル化されたものに対してシミュレーションを行い,その結果が1) 平均的な相当応力 と相当塑性ひずみが Fig.2 に一致し,さらに2)変形に伴う各相の静水応力の推移が放射光測定のものに一致,3) 残留オーステナイトの変態率が放射光測定に一致するように各相の変形抵抗と変態モデルのパラメータを同定す る.加えてその場観察試験により微視的な損傷像を取得し,さらに変形の分布を DIC 等の画像を使った手法を用 いて同定する.これに一致するものとして TBF, TM 鋼の微視的な損傷モデルを検討する予定である.

4. まとめ (Conclusion)

2021 年度の本研究テーマにおいては,有限要素シミュレーションによるマイクロスケール変形解析を念頭に置いた有限要素シミュレーション用の TBF 鋼と TM 鋼の 3 次元金属組織モデルを作成した.3 次元 EBSD 分析を実施して母相(α相)とオーステナイト相(γ相)の phase map を取得し,これをボクセル像として 3 次元構築した後にテトラ要素にてモデル化した.要素数の削減やノイズの処理等,モデルのリファインが必要ではあるが測

定からシミュレーションモデルを作成する一連の作業をおおよそ終えることができた.

2022 年度は本モデルを使った力学シミュレーションを実施することで微視的な変形,変態,損傷特性を明らかにする.

謝辞 (Acknowledgement)

マイクロピラー作成の前処理におけるレーザー加工においては株式会社小松精機工作所の小松氏,大澤氏に多 大な協力をいただいた.ここに謝意を表する.



(a-1) TBF steel (all meshes)



(a-2) TBF steel (meshes picked for austenite phase)



(b-1) TM steel (all meshes)



(b-2) TM steel(the meshes picked for austenite phase)

Fig. 3 Representative volume elements of TBF and TM steels.

熱間圧延と恒温処理により作製した低合金 TRIP 鋼板の機械的特性

に及ぼす微細組織と残留オーステナイトの影響

研究代表者 : 茨城大 小林 純也

研究分担者:茨城大 木村 太一, 工藤 瞬, 小島 元太, 東北大金研 北條 智彦

The effects of matrix and retained austenite on mechanical properties of hot-rolled and isothermal-processed TRIP-aided steel sheet Junya Kobayashi, Taichi Kimura¹, Shun Kudo¹, Genta Kojima¹, Tomohiko Hojo² Department of Mechanical Engineering Systems, Ibaraki University, Hitachi 316-8511 ¹Graduate Student, Department of Mechanical Engineering Systems, Ibaraki University, Hitachi 316-8511 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: TRIP-aided steel, Thermomechanical heat treatment, hot rolling, microstructure, tensile property

For weight reduction and safety improvement of vehicles, various advanced high strength steel sheets (AHSS) have been developed. In the various AHSSs, TRIP-aided steel with transformation-induced plasticity of the retained austenite has high strength and ductility. Conventional TRIP-aided steels are subjected to austempering after austenitizing for increasing the carbon concentration of retained austenite and the occurrence of bainite transformation. Generally, the elongation and formability of TRIP-aided steel are improved by finely dispersed retained austenite within BCC phase matrix. The finely dispersed retained austenite and grain refinement of TRIP-aided steel can be achieved by hot/warm rolling with heat treatment. Therefore, the improvement of mechanical properties of TRIP-aided steel is expected to obtain by the hot/warm rolling and then isothermal transformation process. In this study, as the aim of the improvement of mechanical properties of TRIP-aided steel is expected to adding. Although the tensile strength of the hot rolled TRIP-aided steel is same as that of the conventional TRIP-aided steel, the elongation of the hot rolled TRIP-aided steel is higher than that of the conventional TRIP-aided steel, because the volume fraction of retained austenite is increased by isothermal holding after hot rolling.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

2050年のカーボンニュートラル実現に向け、輸送機器の構造部材や各種部品に用いられる先進高強度鋼 (Advanced High Strength Steel; AHSS) に関する研究が盛んに行われている。鉄鋼材料の高強度化にはマルテンサ イト化強化や予加工を施すことによる転位強化等が多く利用されている。それら AHSS の中でも、残留オーステ ナイト (γ)の変態誘起塑性により高強度・高延性を有する低合金 TRIP 鋼は次世代自動車用高強度鋼板として注 目されている。これまでに杉本らは、鋼の母相組織をベイニティックフェライトとした TRIP 型ベイニティック フェライト鋼(TBF 鋼)や、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)を開発し、種々の 研究報告を行ってきた^{1,2)}。これまでこれらの低合金 TRIP 鋼は熱/冷間圧延まま材をγ域加熱後にオーステンパー 処理(恒温保持)を施し作製されてきたが、近年になりその残留 γ量を加工熱処理や冷却速度制御によって増加さ せ、また残留 γを微細分散化させることが報告された³⁾。これは、低合金 TRIP 鋼製造過程において、恒温保持前 に鋼に塑性加工を施すことが、低合金 TRIP 鋼の機械的特性向上に有効であることを示している。

本研究では、低合金 TRIP 鋼板の機械的特性向上を目的として、残留 γ 増加や微細分散化のための加工熱処理 方法に熱/温間圧延を選択し、加工熱処理を施した低合金 TRIP 鋼の引張特性と微細組織を調査した。本報告では、 恒温保持直前に熱間圧延を施した熱間圧延 TBF 鋼板の種々の結果を報告する^{4,5)}。

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

本研究では、Fe-0.4C-1.5Si-1.5Mn-0.2Mo-0.05Nb (mass%)の化学組成(Table 1)を有する供試材(マルテンサイト

変態温度 Ms: 346℃、熱間圧延まま材、板厚 2.5 mm)を用いた。この供試材に Fig.1 に示す加工熱処理を施した。 まず供試材から短冊状に加工した圧延用試料を塩浴内でγ域 950℃で 1200 s 間加熱した後、塩浴炉から取り出し た直後に圧延機(ロール温度 400℃)で圧下率 50%の圧延を施した。次に、圧延後の試料を直ちに 400℃ の塩浴 炉に入れ、1000 s 間の恒温保持を施した。この加工熱処理工程を条件 A とした。また、比較材として熱間圧延を 行わずに同温度で恒温保持のみを施した従来の TBF 鋼も作製し、これを条件 B とした。これらの試料について、 環境温度 25℃、ひずみ速度 8.3×10⁴ s⁻¹で引張試験を行った。また、X 線回折装置による残留 γ 定量分析と EBSD 解析による微細組織評価、観察も行った。



Fig. 1 Heat treatment diagrams with hot rolling (condition A), without hot rolling (condition B).

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

Fig.2 に熱間圧延を施した条件 A の試験片と恒温保持処理のみの条件 B の公称応力-公称ひずみ線図を示す。また、Fig.3 に引張試験より得られた条件 A および B の引張強さと全伸びのバランスを示す。Fig.2 より、条件 A の降伏応力は 830MPa、条件 B では 980MPa となり、熱間圧延を施すことによって降伏応力は 150 MPa 程度低下した。一方で、引張強さは条件 A と条件 B ともに 1150 MPa 程度となった。その結果、条件 A では降伏比が条件 B より低くなり、プレス成形に有意な特性となった。一様伸びは条件 A が 28%、条件 B は 12%となり、熱間圧 延によって一様伸びが著しく増加した。Fig.3 より、条件 A の強度・延性バランスは条件 B よりも 15 GPa%以上高くなり、熱間圧延低合金 TRIP 鋼板は高い強度・延性バランスを有した。



Fig. 2 Conventional stress-strain curves of the TRIP-aided steels with hot rolling (condition A), without hot rolling (condition B).



Fig. 4 に条件 A と条件 B の EBSD 解析結果を示す。Fig. 4(a)および Fig. 4(c)の Image Quality (IQ) マップより、 条件 A のベイニティックフェライトは条件 B よりもブロック/ラスサイズが小さくなり、恒温保持処理前に熱間 圧延を施すことで母相組織は微細になった。また、Fig. 4(b)および Fig. 4(d)の Phase マップから条件 A の試料では 残留 γ のサイズが微細になり、その残留 γ はベイニティックフェライト母相組織間に均一分散して存在している ことが分かった。条件 B では比較的サイズの大きい塊状の残留 γ の存在が目立ったが、条件 A では塊状残留 γ は 少なかった。X 線回折装置により残留 γ 体積率を測定した結果、条件 A の残留 γ 体積率は 24.7 vol.%、条件 B は 16.6 vol.%となり、恒温保持処理前に熱間圧延を施すことで残留 γ 量が増加した。条件Aと条件Bともに残留 γ の 炭素濃度は 1.2 mass%程度であり、残留 γ は高い安定性を有していると考えられる。

微細な母相組織と微細な残留 γ となったのは、恒温保持処理前に熱間圧延を施すことで熱間圧延前の旧 γ 内に 変形帯等の粒界(亜粒界)として働く境界が生じ、ベイニティックフェライト核生成サイトの増加や相変態の促進、 未変態 γ への炭素濃化が効果的に起こったためと考えられる。条件Aでは残留 γ の体積率が増加したにもかかわ らず、残留 γ の炭素濃度が高かったため、熱処理後も準安定な状態で残存できたと考えられる。このような組織 を有する条件Aの試料は、準安定残留 γ の増加によって引張変形中に TRIP が効果的に発生し、高い延性を示し たと考えられる。



Fig. 4 The results of EBSD analysis of the TRIP-aided steels (a, b) with hot rolling (condition A), (c, d) without hot rolling (condition B). (a, c): Image quality maps. (b, d): Phase maps.

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

低合金 TRIP 鋼板の恒温保持処理前に熱間圧延を施すことによって、微細なベイニティックフェライト母相組 織と微細かつ均一に分散された残留 γ を有する TRIP 型ベイニティックフェライト鋼板が得られた。この熱間圧 延 TBF 鋼板は、1150MPa 程度の引張強さと 30%程度の全伸びを有する高強度・高延性な加工熱処理鋼板である ことが分かった。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究は、東北大学金属材料研究所 国際共同利用・共同研究拠点 (GIMRT) の助成金により遂行されました。 ここに深く感謝申し上げます。また、本研究の実験を行うにあたりご指導いただきました東北大学金属材料研究 所 小山元道准教授と秋山研究室の皆様に厚く御礼申し上げます。

<u>引用文献(Reference)</u>

- 1) 杉本公一,小林純也,北條智彦,鉄と鋼,103(2017),1-11.
- 2) J. Kobayashi, S. Song, K. Sugimoto, ISIJ Int., 52(2012), 1124-1129.
- 3) K. Sugimoto, J. Kobayashi, Y. Nakajima, Mater. Sci. Forum, 783-786 (2013), 1015-1020.
- 4) 木村太一, 工藤瞬, 小林純也, 倉本繁, 伊藤吾朗, 北條智彦, CAMP-ISIJ, 35(2022), 288.
- 5) 工藤瞬, 木村太一, 小林純也, 倉本繁, 伊藤吾朗, 北條智彦, CAMP-ISIJ, 35(2022), 204.

低合金 TRIP 鋼板の疲労特性およびプレス成形性

研究代表者:長野高専 長坂 明彦 研究分担者:東北大金研 北條 智彦

Akihiko Nagasaka Department of Mechanical Engineering, National Institute of Technology (KOSEN), Nagano College, 716, Tokuma, Nagano 381-8550 Tomohiko HOJO¹ ¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: V-bending, TRIP steel sheet, springback free, warm forming, polygonal ferrite matrix

Effect of carbon content on warm V-bending in high strength TRIP-aided dual-phase (TDP) steel sheets with polygonal ferrite matrix was investigated for automobile applications. Warm V-bending test was performed on a hydraulic testing machine using a rectangular specimen (50 mm in length, 5 mm in width, 1.2 mm in thickness) in a processing speed of 1 mm/min at a warm forming temperature of T=100 °C. The main results are as follows.

(1) The (0.1-0.4)C-1.5Si-1.5Mn (mass%) TDP steel sheets were able to perform warm V-bending by the moderate strain-induced martensitic transformation of retained austenite owing to the TRIP effect. On the other hand, ferrite-martensite dual-phase steel sheet with a tensile strength of 900 MPa grade was not able to perform 90-degree warm V-bending because of crack initiation in the tension area.

(2) The 0.4C-1.5Si-1.5Mn (mass%) TDP steel sheet of 1 170 MPa grade was able to enable the 90-degree warm V-bending considering an amount of springback ($\Delta \theta = \theta_1 - \theta_2$), in which the θ_1 and the θ_2 are bending angles on loading and after unloading, respectively, of more than 2-degrees by controlling the forming temperature of *T*=100 °C.

(3) The 0.2C-1.5Si-1.5Mn (mass%) TDP steel of 780 MPa grade was enabled the 90-degree warm bending without springback at the warm forming of T = 100 °C.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

近年,自動車の衝突安全性と車体軽量化による燃費向上を目的として,ピラーやバンパービームには 1470 MPa 級の ホットスタンプ部材が広く用いられている¹⁾。また、V 曲げ加工に関する研究は、スプリングバックフリー、およびサーボプ レスなどでの研究報告²⁴⁾はあるが、衝突安全性、およびプレス成形性等を考慮した場合、TRIP⁵⁾鋼板の適用が期待でき る⁶⁷⁾、TRIP 鋼板の V 曲げ加工に関する研究は十分に行われていない³⁾。

そこで、本研究では残留オーステナイト γ_R の TRIP 効果を利用できるポリゴナルフェライトを母相に有する高 強度 TRIP 型複合組織鋼(TDP 鋼)板の温間 V 曲げ加工に及ぼす化学組成の影響を明らかにすることを目的と して、(0.1-0.4) C-1.5Si-1.5Mn、mass%の化学組成を有する TDP 鋼板の温間 V 曲げ加工に及ぼす C 量の影響を調 査した。

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

Table 1 に供試鋼の化学組成を示す。熱処理として、780 $C \times 1200 \text{ s}$ の二相域焼鈍後、400 $C \times 1000 \text{ s}$ のオース テンパ処理を施した熱処理後のこれらの鋼を TDP1~TDP4 鋼と呼ぶ。また、比較として、0.15C-0.25Si-1.70Mn、 mass%を有する残留オーステナイト γ_R を含まないフェライト・マルテンサイト複合組織鋼(MDP0 鋼、760 $C \times$ 1200 s の二相域焼入れ)を用いた。

V曲げ試験にはワイヤ放電加工した 50 mm×5 mm の短冊状試験片(圧延方向は長手方向に直角)を用い,油 圧サーボ式試験機により,88 °Vパンチ(先端半径 2 mm,成形速度 1 mm/min),および 88 °V ダイス(ダイ

1

| Steel | С | Si | Mn | Р | S | Al | |
|-------|------|------|------|-------|--------|-------|--|
| TDP1 | 0.10 | 1.49 | 1.50 | 0.015 | 0.0012 | 0.038 | |
| TDP2 | 0.20 | 1.51 | 1.51 | 0.015 | 0.0011 | 0.040 | |
| TDP3 | 0.29 | 1.49 | 1.50 | 0.014 | 0.0012 | 0.043 | |
| TDP4 | 0.40 | 1.49 | 1.50 | 0.015 | 0.0012 | 0.045 | |
| MDP0 | 0.15 | 0.25 | 1.70 | 0.010 | 0.0080 | 0.030 | |

Table 1. Chemical composition of steel sheets used (mass%).

| Steel | $f_{\gamma 0}$ | $C_{\gamma 0}$ | $f_{\gamma 0} \times C_{\gamma 0}$ | YS | TS | UEl | TEl | YR | TS×TEl | п |
|-------|----------------|----------------|------------------------------------|-------|-------|------|------|------|--------|------|
| | | (mass%) | (mass%) | (MPa) | (MPa) | (%) | (%) | | (GPa%) | |
| TDP1 | 0.049 | 1.31 | 0.06 | 429 | 651 | 27.8 | 37.2 | 0.66 | 24.2 | 0.25 |
| TDP2 | 0.079 | 1.38 | 0.11 | 527 | 831 | 31.4 | 35.8 | 0.63 | 29.7 | 0.22 |
| TDP3 | 0.132 | 1.41 | 0.19 | 562 | 895 | 28.6 | 32.2 | 0.63 | 28.8 | 0.22 |
| TDP4 | 0.170 | 1.45 | 0.25 | 728 | 1103 | 29.2 | 32.8 | 0.66 | 36.2 | 0.21 |
| MDP0 | - | - | - | 434 | 923 | 9.3 | 11.3 | 0.47 | 10.4 | 0.14 |

Table 2. Retained austenite characteristics and mechanical properties.

 f_{70} : volume fraction of retained austenite, C_{70} : carbon concentration in retained austenite, $f_{70} \times C_{70}$: total carbon content in retained austenite, *YS*: yield stress or 0.2% offset proof stress, *TS*: tensile strength, *UEl*: uniform elongation, *TEl*: total elongation, *YR*: yield ratio (=*YS/TS*), *TS*×*TEl*: strength-ductility balance and *n*: work hardening exponent (ε =5 - 15%).



Fig. 1. Scanning electron micrographs of (a) TDP2 and (b) MDP0 steels, in which " α_f ", " α_b ", " γ_R " and " α_m " represent ferrite matrix, bainite island, retained austenite particle and martensite, respectively.

ス溝の幅 12 mm,ダイス肩半径 0.8 mm)で成形した²³⁾。なお、基本鋼の TDP2 鋼において、負荷時の曲げ角 $\theta_1 = 92^\circ$,除荷後の曲げ角 $\theta_2 = 90^\circ$ になるようにスプリングバック量 $\Delta \theta$ (= $\theta_1 - \theta_2$)の2°を考慮してパンチ下死 点の変位 $S_{max} = 11.03$ mm および保持時間 2 s を設定した⁹。

3. 結果および考察(Results and discussion)

3・1 組織と機械的特性

Fig. 1 に(a)TDP2 鋼,および(b)MDP0 鋼のミクロ組織を示す。また、Table 2 に供試鋼の残留オース テナイト γ_R 特性、および機械的特性を示す。3%硝酸エタノール溶液で腐食後の TDP2 鋼のミクロ組織 は、母相のポリゴナルフェライト α_f に残留オーステナイト γ_R とベイナイト α_b からなる第二相がネット ワーク状に存在する (Fig. 1(a))。一方、MDP0 鋼は母相のポリゴナルフェライト α_f に第二相がマルテ ンサイト α_m である (Fig. 1(b))。 Table 2 より, Si, および Mn 添加量をそれぞれ 1.5 mass%にほぼ一定とし, C 添加量を 0.1~0.4 mass% の範囲 で変化させた TDP1~TDP4 鋼において, C 添加量の増加に伴い, 残留オーステナイト γ_R の初期体積率 f_{10} ⁶, 残留 オーステナイト γ_R 中の初期炭素濃度 $C_{\gamma 0}$ ⁶, および有効炭素濃度 $f_{\gamma 0} \times C_{\gamma 0}$ ⁸はそれぞれ増加する。TDP 鋼の引張強さ *TS* は 651~1103 MPa の範囲にあり, 高 C 鋼ほど高くなる。全伸び *TEI* は 32.2~37.2 %の範囲にあり, MDP 鋼と 比べその値は大きい。また, 強度・延性バランス *TS*×*TEI* は 24.2~36.2 GPa%の範囲にあり, MDP 鋼に比較して 25 GPa%以上とプレス成形性に優れていることがわかる。なお, MDP0 鋼の降伏比 *YR* は 0.5 以下の低降伏比を示 す。

3・2 温間曲げ特性に及ぼす曲げ部の硬さ分布の影響

Fig. 2 に除荷後の曲げ角 θ_c と引張強さ *TS* の関係を示す(TDP1~TDP4 鋼, S_{max} =11.03 mm, (a)*T*=25 °C, (b) *T* = 100 °C)。TDP 鋼の除荷後の曲げ角 θ_c と引張強さ *TS* の関係は, *T*=25 °Cの TDP3 鋼, および TDP4 鋼の除荷後 の曲げ角 θ_c は 90°以下, すなわち, スプリングバック量 $\Delta \theta$ が 2°以上と大きく, それぞれ同様の傾向となる(Fig. 2(a))。なお, MDP0 鋼は V 曲げ部の凸側でクラックが発生し, 曲げ加工は困難であった。スプリングバック量 $\Delta \theta$

(2°以上)の大きい 1170 MPa 級の TDP4 鋼は, *T*=100 ℃の温間成形で 90°V 曲げ加工が可能になる。また, 780 MPa 級の TDP2 鋼は,温間成形でスプリングバックフリーが可能になる (Fig. 2(b))。

Fig. 3 に V 曲げ試験片, Fig. 4 に V 曲げ加工におけるパンチ先端部板厚半径方向断面の距離 y のビッカース硬 さ HV分布をそれぞれ示す (S_{max} =11.03 mm)。Fig.4 より, TDP4 鋼の曲げ部断面の変形状態は, 内側, および外 側は塑性変形域で¹⁰), TRIP 効果により 900 MPa 級の MDP0 鋼のような引張り側でのクラックの発生を抑制し, スプリングバックを考慮した 90°V 曲げ加工を可能にすることができた。なお, TDP4 鋼(母材硬さ HV_0 =343) の温間成形により 90°V 曲げが可能になったことは, 引張側の硬さの低下からひずみ誘起マルテンサイト変態

(SIMT) が緩和されたと考えられる。一方, TDP2 鋼(母材硬さ HV₀=296)の温間成形によりスプリングバック フリーが可能になったことは、断面全体の硬さの低下によりひずみ誘起マルテンサイト変態(SIMT)が緩和され たと考えられる。



Fig. 2. Relation between tensile strength (*TS*) and bending angle after unloading (θ_2), in which " $\Delta\theta$ " and " θ_1 " represent amount of springback and bending angle on loading, respectively. ((a) T=25 °C, (b) T=100 °C, TDP1, TDP2, TDP3 and TDP4 steels, $S_{max}=11.03$ mm).



Fig. 3. Specimen of cross-section after bending (TDP4 steel, $S_{max} = 11.03$ mm, T = 100 °C).

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

高強度 TRIP 型複合組織鋼(TDP 鋼)板の温間 V 曲げ加工に及ぼす C 量の影響を調査した。主な結果は以下の通りである。

(1)(0.1-0.4)C-1.5Si-1.5Mn, mass%の TDP 鋼は, 100℃で温間成形することにより,残留オーステナイトのひずみ誘 起マルテンサイト変態の TRIP 効果により 90℃ 曲げ加工を可能にした。これは,ひずみ誘起マルテンサイト変 態が適度に抑制され,曲げ部断面ダイスコンタクト側の硬さが低下したことが一因と考えられた。

(2)2°以上のスプリングパック量 Δθ (=θ₁-θ₂, 負荷時の曲げ角 θ₁, 除荷後の曲げ角 θ₂)の大きい 1170MPa 級の
 0.4C-1.5Si-1.5Mn, mass%の TDP4 鋼は, 100℃で温間成形することで, 90°V 曲げ加工を可能にした。

(3)780 MPa 級の 0.2C-1.5Si-1.5Mn, mass%の TDP2 鋼は, 100℃の温間成形で, 88°V曲げのスプリングパック・ フリーを可能にした。

謝辞(Acknowledgement)

最後に、本研究の一部は東北大学金属材料研究所における 2021 年度研究部共同利用研究(課題番号:202012-RDKGE-0068)、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。

<u>引用文献(Reference)</u>

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

- 2) H. Ogawa and T. Hanaya: Journal of the JSTP, 50 (2009), 399 (in Japanese).
- 3) J. Yanagimoto and K. Oyamada: ISIJ Int., 46 (2006), 1324.
- 4) M. Yang: FORM TECH REVIEW, The Amada Foundation, 27 (2017), 15 (in Japanese).
- 5) V. F. Zackay, E. R. Parker, D. Fahr and R. Busch: Trans. ASM, 60, (1967), 252.
- 6) A. Nagasaka, K. Sugimoto, M. Kobayashi, Y. Kobayashi and S. Hashimoto: Tetsu-to-Hagane, 87 (2001) 607 (in Japanese).
- 7) A. Nagasaka, Y. Kubota, K. Sugimoto, A. Mio, T. Hojo, K. Makii, M. Kawajiri and M. Kitayama: ISIJ Int., 50 (2010), 1441.
- 8) K. Sugimoto, M. Kobayashi, A. Nagasaka and S. Hashimoto: ISIJ Int., 35 (1995), 1407.
- 9) A. Nagasaka, T. Hojo, M. Fujita, T. Ohashi, M. Miyasaka, Y. Shibayama and E. Akiyama: ISIJ Int., 61 (2021), 608.
- 10) S. Osada and Z. Yanagimoto: Kiso Karawakaru Sosei Kakou (Kaiteiban) (Plastic Working from the Basics (revised version)), Corona Sya, Tokyo, (2010), 77 (in Japanese).



Fig. 4. Variation in Vickers hardness (*HV*) with cross-sectional distance (*y*) after bending ((a)TDP2, (b)TDP4 steels, $S_{\text{max}} = 11.03$ mm).

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 Yabuuchi¹, Masahiko Hatakeyama², Ryuta Kasada³

Graduate school of Science and Engineering, Kagoshima University, Kagoshima 890-0065

¹Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Uji 611-0011

²Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama, Toyama, 930-8555

³Institute 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 single crystal 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, 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. This result agrees with the previous study using poly crystal tungsten.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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

2. 実験方法 (Experimental procedure)

(株)アライドマテリアル社によって純度 99.95%のタングステンを用いて作製された単結晶材料からワイヤー 放電加工によって直径 3mm、厚さ 0.5mm ディスク状の試料を切り出した。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。研磨後の試料厚さは 0.4mm 以上であった。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 Fe³⁺イオンを 6.59×10¹⁹/m²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 0.1MPa と 5.8MPa の水素ガスに 543 K で 100h 試料を 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、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。

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

図1にナノインデンテーション試験で得られた試料表面からの深さに対する押し込み硬さの変化を示す。イオン照射材はどの押し込み深さにおいても、未照射材に比べて硬くなり、水素チャージを行うことで更に硬さは上昇した。笠田らは下記の式によって、各押し込み深さにおけるバルク相当硬さを提案している[5]。下記の式を用いて得たバルク相当硬さを図2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400nm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。これらの傾向は多結晶タングステンを用いて行 った結果と一致した[6]。未照射の材料で比較すると、多結晶タングステンの方がやや硬く、粒界が影響したと考 えられる。しかし、照射材では明確な違いが得られなかったため、粒界よりも照射欠陥の影響を受けて硬くなっ たと考えられる。更に、照射欠陥が水素を捕獲して、より強く転位の移動を阻害したため、イオン照射後の水素 チャージ材は硬くなった。未照射材とイオン照射材の荷重変位線図から pop-in についても調査した。未照射材で は、13 回の試験で4回程度 pop-in の発生がみられたが、照射材ではみられなかった。照射材は既に欠陥がたくさ ん導入されているため、pop-in の発生が抑制されたと考えられる。表面を電解研磨しておらず、表面近傍に転位 が残っていたため、未照射材でもすべての押し込み試験で pop-in が発生しなかったと考えられる。また、pop-in の発生に及ぼす水素の影響も明確にはみられなかった。これは固溶水素濃度が低いためであると考えられる。



図 1. 単結晶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ナノインデンテーショ ン硬さの深さ依存性の変化



図 2. 単結晶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

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究ではイオン照射した単結晶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。この結果は過去に行 った多結晶タングステンの結果と一致した。また、pop-inの発生についても調べたが、未照射材でやや発生頻度 が増える程度であり、水素の影響はみられなかった。今後は照射温度を変えて、イオン照射材の硬さに及ぼす水 素の影響を調べる予定である。

<u>引用文献(Reference)</u>

- [1] M. Merola et al., Fusion Eng. Des. 89 (2014) 890.
- [2] H. Bolt et al., J. Nucl. Mater. 307-311 (2002) 43.
- [3] S. Kajita et al., Nucl. Fusion 47 (2007) 1358.
- [4] K. Ohsawa et al., Phys. Rev. B 82 (2010) 184117.
- [5] R. Kasada et al., Fusion Eng. Des 89 (2014) 1637.
- [6] K Sato et al., J. Nucl. Mater. 560 (2022) 153483.

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

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

and JOYO Ken-ichi Fukumoto¹, Kenji Shirasaki² ¹RINE/Univ. of Fukui, 914-0055, Japan

² IMR/Tohoku Univ., 980-8577, Japan

The irradiation behavior of vanadium alloys was examined to evaluate the effect of temperature history during reactor operation. Irradiation experiments were performed in a fast reactor, Joyo, with an irradiation-temperature-controlled irradiation rig, MARICO-II. In-core irradiation rigs that control the irradiation temperature and are not influenced by reactor power were used. Irradiation conditions with or without the MARICO-II rig were performed. Significant differences in irradiation hardening and swelling behavior in undersized vanadium binary alloys were visible between temperature-controlled and conventional rigs. The temperature history affects the microstructural evolution, especially the nucleation and growth of voids during startup and shutdown procedures. No difference was observed in the vanadium alloys with oversized solute atom because the vacancy migration was suppressed by tight binding between oversized solute atoms and vacancies during irradiation.

1.Introduction

Materials of core component in a neutron reactor are subject to temperature variation during irradiation under its operation. Especially, minor unexpected temperature excursions occur during the reactor shutdown and start-up periods. Usual irradiation experiments had been conducted in a conventional irradiation vehicle including the transient temperature effect during the reactor start-up and shutdown procedure. The sensitivity of materials behavior to temperature transients during irradiation influenced an accurate estimation of material properties under neutron irradiation. Therefore, it is necessary to evaluate the effect of temperature transition on microstructural evolution under irradiation to compensate the property changes of neutron-irradiated materials in a pile. Here a temperature-controlled irradiation experiment with monitoring temperature in a fast reactor, Joyo was conducted. In the framework of this experiment, vanadium binary alloys were selected as representative target materials in order to evaluate the temperature transient effect during reactor operation for swelling behavior from a point of view for nucleation and growth rate of void formation.

2. Experimental Procedures

Specimens were unalloyed vanadium, and six vanadium binary alloys, namely, V–5Fe, V–1Si, V–5Cr, V–5Mo, V–5Ti and V–5Nb. The impurity levels were 500–600 wppm for O and < 20 wppm for N and C. Disks of 3 mm diameter were annealed at 1100°C for 2 h in a vacuum of < 2 x 10-4 Pa. Specimens were added with high-purity liquid sodium in the capsule and sealed by electron beam welding to protect the inclusions from interstitial impurities in the gaseous environment. MARICO-II irradiation capsules were used for the irradiation rig at Joyo. Three irradiation conditions were tested: 410°C irradiation at 7.5 dpa in a conventional capsule, 477°C irradiation at 7.5 dpa in the TC capsule and 482°C at 20.4 dpa in the conventional capsule. The 410°C irradiation was carried out using a conventional irradiation rig, but the transient temperature region was small because the inlet temperature of the liquid sodium was ~390°C and it is expected that the difference between the startup and operating times was smaller than 20°C. Therefore, it is considered that the 410°C irradiation can be treated as temperature–constant irradiation. After disassembling the capsule, specimens were cleaned by rinsing with ethanol solution in an inert-atmosphere glove box to remove the remnants of liquid sodium. Micro-Vickers hardness tests were performed at the Oarai branch, IMR/Tohoku University.

Microstructural transmission-electron microscopy (TEM) observations were performed with an acceleration voltage of 200 kV at the Laboratory of Alpha-Ray Emitters, IMR/Tohoku University.

3. Results

The swelling behavior of undersized vanadium binary alloys that were irradiated in the TC capsule was higher than that in the conventional capsule in this work. To understand the effect of temperature history on the microstructural evolution and swelling behavior during neutron irradiation, the void formation process must be accounted for using a ratio of sink strength in irradiated materials. By considering the dislocation/void sink strength ratio on the microstructural evolution based on the nucleation and growth rate of void formation, the swelling rate is expressed as

$$\frac{d(\Delta V/V)}{dt} = K_0 \left(\frac{z_i - z_v}{z_v}\right) \frac{Q}{1 + Q^2}$$
(1)

where

$$\mathbf{Q} = \frac{z_{i,v}^N \rho_N}{4\pi R z_{i,v} \rho_v} \quad (2)$$

is the ratio of dislocation sink strength to void sink strength. Ko is the production rate, z_i , v_i is a bias factor of point defect, z_i , v_i is a bias factor for interstitial and vacancy dislocation, ρN is the dislocation density, R is the void radius and ρv_i is the void density. Equation (2) provides a rough approximation of z_i , $v = z_i$, v_i :

$$\mathbf{Q} = \frac{\boldsymbol{\rho}_N}{4\pi R \boldsymbol{\rho}_v} \quad (3)$$

Figure 1 shows the relationship between the swelling and Q parameter of neutron-irradiated undersized vanadium binary alloys. The values of Q for the undersized alloys that were irradiated at 410°C varied from 0.1 to 100 and were distributed at high Q values. Q for the undersized alloys that were irradiated at 477°C ranged from 0.01 to 1 and were distributed at Q~1. Therefore, the dislocation sink was dominant for point defect fluxes at a 410°C irradiation. The sink strength between the dislocation and void was comparable in terms of absorption for point defects at 477°C. Q for the undersized alloys that were irradiated at 482°C in the conventional capsule ranged from 0.1 to 10 and were distributed at a relatively high Q value. In general, the swelling rate of irradiated materials was a maximum at $Q\sim 1$. It has been reported that the peak void swelling rate was distributed near Q~1 in neutron-irradiated stainless steels. This phenomenon has been explained by the sink balance of dislocations/voids to absorb interstitial and vacancy point defects during irradiation. This tendency was observed in V-xFe (x = 0 to 5) alloys that were irradiated in the Joyo, and this work shows good agreement with previous work. At a low temperature where dislocation formation is dominant, void nucleation is active but void growth is suppressed because dislocation sinks absorb interstitial and vacancy points that are produced by neutron irradiation. This regime resulted in Q > 1 and void swelling was suppressed with a lack of void growth by the imbalance in point defect fluxes. At a high temperature, where the interstitial and vacancy clusters were produced at a certain rate, the ratio of vacancy flow to interstitial flow to sink became steady and reached Q~1 for sink balance, in which the sink bias is most effective in promoting void growth.

Thus, the temperature history effect for microstructural evolution in vanadium binary alloys during neutron irradiation in the fast reactor was caused mostly by cyclic irradiation between the nucleation stage and growth stage of void formation at the irradiation temperature. For void swelling evaluation in vanadium alloys that were irradiated in the fast reactors, such as the Joyo and the Fast Flux Test Facility (FFTF), and using a conventional capsule without

irradiation temperature monitoring, the amount of void swelling has been underestimated in previous work. The use of temperature-controlled capsules in the Joyo reactor will enable us to obtain knowledge about the correct irradiation damage behavior not only for vanadium alloys but also for other metals and alloys.

Fig.1 : Void swelling as a function of Q for vanadium binary alloys irradiated in the Joyo.



Development of dissimilar metals joints for divertor application in fusion reactors

Jingjie Shen^{1,2}, Takuya Nagasaka^{1,2}, Hiroyuki Noto^{1,2}, Kazuki Saito², Masayuki Tokitani^{1,2}, Takeo Muroga^{1,2},

Hao Yu³, Ryuta Kasada³

¹National Institute for Fusion Science, Toki 509-5292

²The Graduate University for Advanced Studies, SOKENDAI, Toki 509-5292

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

Keywords: K-doped W, oxide dispersion strengthened (ODS) steel, diffusion bonding, microstructure

Tungsten (W) is considered as the armor material for the first wall and divertor in fusion reactor. A helium-cooled divertor has been proposed for future fusion power plants to resist a high heat flux. In this concept, helium at 10 MPa and inlet/outlet temperatures of 600/700 °C is used as a coolant, which allows for a relatively high outlet temperature and thus enhance the thermal efficiency. The oxide dispersion strengthened (ODS) steel have the beneficial to sustain this severe condition. It is of critical importance to develop the joining between W and ODS steel to obtain robust weldments. In this study, solid diffusion bonding via hot pressing was employed to fabricate the joint, and the microstructure of the joint between K-doped W and ODS steel was characterized.

1.Introduction

Tungsten (W) is considered as the armor material for the first wall and divertor in fusion reactor due to high melting point, low sputtering yield, good thermal conductivity, and low tritium retention. A helium-cooled divertor concept for DEMO has been developed to resist a heat flux of at least 10 MW/m² [1]. In this design, W and W alloys are chose for divertor structures. The reduced activation ferritic/martensitic steels (RAFMS), such as F82H, EUROFER, are not adapted to such elevated temperature because of the unstable phases. In contrast, oxide dispersion strengthened (ODS) steel is selected to sustain the helium coolant (10 MPa, inlet/outlet temperatures of 600/700 °C). Hence, it is essential to develop the joining between W and ODS steel, which has difficulties due to the big mismatch of coefficient of thermal expansion. To produce reliable joints, several methods have been studied [2-5]. However, the interlayer was not clearly characterized. In the present study, it aims to clarify the microstructure of the dissimilar-metal joint between W and ODS steel.

2.Experimental procedure

W containing 40 wppm K (K-doped W) was provide by A.L.M.T. Corp. Two types of ODS steel, 9Cr ODS steel (Fe-9Cr-2W-0.25Ti-0.14C-0.35Y₂O₃) and 12Cr ODS steel (Fe-12Cr-2W-0.3Ti-0.25Y₂O₃), were used, and the detail information of manufacturing process can be found in Ref. [6]. The sizes of the plate-shape W and ODS steel were 25 (length) x 12 (width) x 0.2 (thickness) mm and 25 (length) x 12 (width) x 0.3 (thickness) mm. The W/ODS joints were fabricated by hot pressing at 1250 °C under 20 MPa for 1 h in a vacuum of about 10^{-3} Pa. Microstructure was characterized by field emission scanning electron microscope equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and transmission electron microscope (TEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy. Focused ion beam (FIB) device was utilized to prepare the TEM specimens of the interface regions. Nanoindentation hardness was performed with a load of 30 mN for a dwell time of 5 s.

3.Results and discussion

Fig.1 shows the SEM images and EDS mapping of the cross-section of W/9Cr ODS steel joint after hot pressing. It can be obviously seen that interlayer was formed between K-doped W and 9Cr ODS steel, and coarse precipitates were observed in the matrix of 9Cr ODS steel. The interlayer was enriched with Fe, W and Cr elements, the atomic ratio of (Cr, Fe):W was ~1.24. According to the analysis on the electron diffraction patterns that were taken by TEM, the interlayer was characterized as $(Fe,Cr)_7W_6$ phase. By contrast, Fe₂W type phase was reported in W/RAFM-steel joint that was bonded by hot isostatic pressing at 980 °C [7]. This difference was attributed to the diffusion bonding temperature. Based on the Fe-W binary phase diagram [8], Fe₇W₆ phase was formed above 1190 °C, and Fe₂W phase was formed below 1060 °C.

W penetration distance in Fe-base matrix can be estimated by $x = \sqrt{2Dt}$, $D = D_0 \exp(-\frac{Q}{RT})$ [9], where, x is penetration

distance, *t* is holding time, *D* is diffusivity, *Q* is activation energy, *R* is gas constant, and *T* is the absolute temperature. The penetration distance was approximately 70.9 μ m, which is in agreement with the SEM observation in Fig. 1. Coarse precipitates in the 9Cr ODS steel were characterized as Fe₂W type, whose size gradually decreased away from the interlayer. It is presumably attributed to W penetration in the matrix.



Fig. 1 SEM image and EDS mapping of cross section of W/9Cr ODS steel joint after hot pressing

Fig. 2 plots the nanoindentation hardness distribution as a function of distance away from the interface. The hardness of the interlayer is the highest, which is approximately 2.6 times and 4.8 times as high as K-doped W and 9Cr ODS steel. No cracks are observed in the interlayer.



Fig. 2 Nanoindentation hardness distribution as a function of distance from the interface.

4.Conclusion

The microstructure of diffusion bonding between K-doped W and ODS steels via hot pressing was characterized. The interlayer enriched in Fe, Cr and W were observed after hot pressing, which was characterized as $(Fe,Cr)_7W_6$ phase that agrees with the Fe-W binary phase diagram at 1250 °C. Coarse precipitates in the ODS steel were characterized as Fe₂W type, and the size gradually decreased away from the interface, which is presumably attributed to W penetration in the matrix.

Acknowledgement

This work was partially supported by the Fusion Engineering Research Project of National Institute for Fusion Science (Budget code: UFFF024 and UFFF032-5), and JSPS KAKENHI Grant Number 20K14445.

Reference

- P. Norajitra, R. Giniyatulin, W. Krauss, V. Kuznetsov, I. Mazul, I. Ovchinnikov, J. Reiser, M. Rieth, V. Widak, Fusion Sci. Technol. 56(2) (2009) 1013-1017.
- 2) W.W. Basuki, J. Aktaa, J. Nucl. Mater. 417(1) (2011) 524-527.
- 3) N. Oono, S. Noh, N. Iwata, T. Nagasaka, R. Kasada, A. Kimura, J. Nucl. Mater. 417(1) (2011) 253-256.
- 4) J. Aktaa, W.W. Basuki, T. Weber, P. Norajitra, W. Krauss, J. Konys, Fusion Eng. Des. 89(7) (2014) 913-920.
- 5) J.-C. Wang, W. Wang, R. Wei, X. Wang, Z. Sun, C. Xie, Q. Li, G.-N. Luo, J. Nucl. Mater. 485 (2017) 8-14.
- 6) T. Muroga, T. Nagasaka, Y. Li, H. Abe, S. Ukai, A. Kimura, T. Okuda, Fusion Eng. Des. 89(7-8) (2014) 1717-1722.
- 7) P. Huang, Y. Wang, H. Peng, J. Chen, P. Wang, Fusion Eng. Des. 158 (2020) 111796.
- S.V.N. Naidu, A.M. Sriramamurthy, and P. Rama Rao, Fe-W (Iron-Tungsten), Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed., Ed. T.B. Massalski, Vol. 2, 1990, 1791-1793.
- 9) P.J. Alberry, C.W. Haworth, Metal Sci. 8(1) (1974) 407-412.
- 10) J.J. Shen, T. Nagasaka, H. Noto, M. Tokitani, T. Muroga, R. Kasada, ICFRM20, Oct. 24-29, 2021.

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 Yabuuchi¹, Ryuta Kasada²

¹Institute of Advance Energy, Kyoto University, Gokasyo, Uji 611-0011 University of Technology, Shiroishi 989-9001 ²Institute 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 Fe³⁺ was carried out at several temperatures. T the irradiation hardening of MoNbTaVW depends on the irradiation temperature. The hardness is increasing with the increase of irradiation temperature up to 500°C, and then decreasing. The highest irradiation hardening was observed at the irradiation temperature of 500 °C. At the irradiation temperature of 1000 °C, the irradiation hardening is less than those at lower temperatures. Comparing the irradiation hardening between MoNbTaVW alloy and recrystallized pure W, the irradiation hardening of MoNbTaVW alloy is higher than that of pure W at the irradiation temperature of 300, 500, and 700 °C. However, at the irradiation temperature of 1000°C, irradiation hardening of MoNbTaVW alloy was lower than that of pure W at the irradiation temperature of 300, 500, and 700 °C. However, at the irradiation temperature of 1000°C, irradiation hardening of MoNbTaVW alloy was lower than that of pure W at high irradiation temperature. EPMA observation revealed that 2 phases exist in MoNbTaVW. The difference between the 2 phases in nanoindentation hardening was caused by the irradiation hardening was not observed. TEM observation revealed that irradiation hardening was caused by the irradiation induced dislocation loops.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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

ハイエントロピー合金は、従来合金には見られない特異で優れた力学特性を示すものが多く存在することが明 らかとなり、世界中で注目され多くの研究が展開されている。原子力材料分野においても、耐照射性への期待か ら、ハイエントロピー合金についての様々な研究が行われている。本研究では、ハイエントロピー合金の核融合 炉材料としての適用を視野にいれつつ、しかしながら、まだまだ発展途上であるハイエントロピー合金の基礎学 理の解明に寄与する研究を展開する。構造材料の機械特性について議論する上では、転位の挙動について理解を 深めることは極めて重要であり、特に照射欠陥と転位とのインタラクションを解明することは、原子力材料の耐 照射性を議論する上で必要不可欠である。そこで、本研究ではハイエントロピー合金における転位と照射欠陥の 相互作用を明らかにすることを最終目的とし、今年度は前年度に引き続き 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とともに、EPMAやTEM等を用いた微細組 織観察を実施する。

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ø3mm×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Fe³⁺イオンを、300℃、500℃、700℃お よび1000℃にて、9.36×10¹⁵ ions/m²/s のビームフラックス で2.53×10¹⁹ ions/m²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、TEM を用いた組織観察を行った。

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

WNbMoTaV 合金のナノインデンター試験の結果を図2に示す。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2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pureW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pureW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3,4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5に500℃と1000℃で照射した試験片の照射後のTEM写真を示 す。500℃照射では微細なブラックドットが観察されたが、これらは転位ループと思われる。また、1000℃照射で は500℃に比べて転位ループが粗大化し密度も低下していることがわかる。これらの結果から、WNbMoTaV合金 の照射硬化は転位ループによって引き起こされていることがわかった。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究ではハイエントロピー合金における転位と照射欠陥の相互作用を明らかにすることを最終目的とし、今 年度は W をベースとしたハイエントロピー合金を作製した後、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。TEM 観察の結果、観察された照射硬化は転位ループのものであることがわかった。



☑ 5 TEM micrographs of MoNbTaVW after ion irradiation (a) at 500°C and (b) 1000°C.

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.

タングステンの熱・機械特性に及ぼす合金元素の影響

研究代表者:東北大工 野上 修平 研究分担者:東北大工 長谷川晃

Effect of Alloying Elements on Thermal and Mechanical Properties of Tungsten Shuhei Nogami and Akira Hasegawa Department of Quantum Science & Energy Engineering, Graduate School of Engineering, Tohoku University

Keywords: tungsten, alloying, thermal property, mechanical property

Tungsten-tantalum (W-Ta) alloys containing 1–5%Ta were developed for fusion reactor applications. For the mechanical properties and resistance against recrystallization in the non-irradiated state, Ta-alloying improved the performance of W. Ta-alloying induced a refining of grains, however, Ta concentrations ranging from 1 to 5% made no significant difference. Grain refining and solute Ta improved the recrystallization temperature and strength. In addition, W-1%Ta exhibited a superior ductility, including ductile-to-brittle transition temperature (DBTT). For the thermal properties important for high-temperature components of fusion reactors, the reduction ratio of thermal diffusivity by Ta-alloying was lower than that of Re-alloying when the concentration of the alloying element was the same. Thorough these experiments, the application of Ta-alloying to W materials could be promising from the perspective of the fundamental thermo-mechanical properties in the non-irradiated state.

<u>1. 緒言</u>

核融合炉のダイバータなどのプラズマ対向材料として注目されているタングステン(W)は、低温脆性による 高い延性脆性遷移温度(DBTT)、再結晶脆化、中性子照射脆化などが主な課題であり、原型炉以降の核融合炉に おいては、それらを克服するためW合金の適用が検討されている。プラズマ対向材料は、プラズマや中性子照射 による非常に高い熱負荷を受けるため、熱負荷面の高温領域から、冷却配管側の比較的低い温度の領域まで、大 きな温度勾配の下での使用が想定される。よって、機器の高い除熱性能を実現するための高い熱伝導率と、幅広 い温度域に対応した機械特性が同時に求められる。しかし、一般的に純金属に比べ合金の熱伝導率は低いことが 知られており、トレードオフとなる熱特性や機械特性などの種々の特性を考慮し、合金元素とその添加量を最適 化することが必要である。

我々の研究グループでは、これまでの研究において、Wのレニウム(Re)による合金化について研究してきて おり、比較的低い温度での固溶軟化、比較的高い温度での固溶強化、結晶粒の微細化、再結晶温度の上昇、中性 子照射による硬化や脆化の抑制など、有望な特性を発現するW合金の開発に成功した。しかしながら、W-Re合 金は、ある一定量を超えて中性子照射されると、著しい硬化を示すことが明らかになった。また、ダイバータへ の適用で最も重要な特性の一つである熱伝導率の純Wに対する低下率が比較的高いという課題もあった。よっ て、Reによる合金化においては添加量の最適化が必要であり、さらには、Reに変わる合金元素の探索も必要で あった。

本研究は、熱特性と機械特性、耐中性子照射特性などを考慮した W の合金化の有効性を明らかにすることを目 的に、適切な合金元素とその添加量の探索をするものである。

W-Re 合金がある一定量を超えて中性子照射されると著しい硬化や脆化を示す原因としては、Re が固溶限以下 の濃度であっても照射誘起の偏析や析出により硬く脆い金属間化合物を形成することにあると考えられている。 よって、Re に替わる合金元素としては、W 中で全率固溶するタンタル(Ta)、モリブデン(Mo)、バナジウム(V)、 ニオブ(Nb)が候補として考えられる。その中で、本研究ではTa に着目する。Mo と Nb は、中性子照射後の放 射能が非常に高く、核融合炉など放射線環境で使用する際には問題になる可能性がある。また、V は、既往研究 において W-V 合金が純 W に比べ低温脆性などの機械特性が劣ることが報告されている。W-V 合金についても、 製造方法や熱処理などの調整により機械特性を向上させられる可能性はあるが、本研究の範囲内では、W-Ta 合金 の評価に注力することとした。
<u>2. 成果の概要</u>

粉末焼結と熱間圧延により、Taを1%、3%および 5%添加したW-Ta合金の板材、これらと同様の条件 で純Wの板材を製作した。いずれの材料も、熱間圧 延後に応力除去熱処理を施した。これらの材料の化 学分析を実施した結果、再結晶挙動など種々の特性 に影響与える可能性のある侵入型不純物元素の炭素

(C)、酸素(O)、窒素(N) について、CとNについては十分低濃度に抑えられたが、Oの濃度が純Wに比べて高かった。一般に、TaとOの化学的親和性は高いと言われており、焼結などの製造中に酸素を吸蔵した可能性が考えられるが、既往研究などを鑑みるに諸特性に及ぼす影響は低いと考えられた。

以下、個別の評価結果について論ずる。W-Re 合金 については、先行研究で評価したものであり、参考文 献1を参照されたい。



粒径測定を実施した結果、Ta 添加による結晶粒は微細化された。Ta 添加量の増加とともに結晶粒径が小さくな る傾向が見られたが、1%から 5%の間においてその差は大きくなかった。一般に、結晶粒の微細化に伴い強度の 上昇が見込まれるため、良好な結果と考えられた。同じ量の合金元素を添加した W-Ta 合金と W-Re 合金の結晶 粒径に、大きな違いは見られなかった。ビッカース硬さ測定を実施した結果、純 W、W-1%Ta、W-3%Ta、W-5%Ta および W-3%Re の硬さは、それぞれ 477、513518、538 および 468 であった。Ta 添加量の増加とともに固溶強化 の影響を示唆する硬さの増加が見られたが、1%から 5%の間においてその差は大きくなかった。比較的大きな固 溶強化による硬さの増加が見られた W-Ta 合金に対して、W-3%Re についてはわずかな硬さの低下が見られ、こ れは固溶軟化によるものと考えられた。

組織の回復と再結晶の挙動を評価するため、2300℃までの温度において1時間の等時熱処理を施し、ビッカース硬さを測定した(右上図参照)。純Wは1250℃で硬さが急峻に低下したのに対し、W-1%Taは1600℃、W-3%Taは1650℃、W-3%Reは1500℃で硬さが低下した。これらの結果は、TaやReの添加により、再結晶耐性や再結晶温度が上昇したことを示すものと考えられる。なお、W-Ta合金は再結晶後においても他の材料よりも硬さが小さく、それぞれ固溶強化と固溶軟化の影響が示唆された。

強度と延性の評価のため、引張試験を室温から1300℃において実施した。試験片の平行部は、長さ5mm、幅 1.2 mm、厚さ 0.5 mm であり、引張方向は素材の圧延方向とした。まず、本引張試験のための試験片製作では、特 に W-5%Ta 合金において、製作中の割れが頻発した。これは、Ta 添加量の増加に伴う焼結性の劣化、その高い硬 さに起因した加工性の悪さに起因するものと考えられる。よって、W-5%Ta については、素材製造性や加工性の 観点からの検討が必要であることが示唆された。W-Ta 合金については、Ta 添加により強度が増加した。また、 Ta 添加量の増加とともに強度が増加する傾向が見られたが、1%から 5%の間においてその差は大きくなかった。 この増加率は同濃度の Re を添加した合金よりも高かった。Re 添加材における強度の増加はわずかであった。引 張試験による全伸びについては、試験温度が室温の場合、純 W を含むいずれの材料も伸びを示さなかった。ま た、試験温度が 200℃から 1100℃の場合、W-Ta 合金、W-3%Re のいずれも、純 W と同程度の全伸びを示した。 一方、試験温度が 100℃の場合、W-3%Ta と W-5%Ta は純 W と同様に伸びを示さなかったのに対し、W-1%Ta と W-3%Re は有意な値の全伸びを示した。つまり、引張試験による全伸びを延性脆性遷移の指標とした場合、純W、 W-3%TaとW-5%Taの延性脆性遷移温度 (Ductile-to-brittle Transition Temperature; DBTT) は 150℃であるのに対し、 W-1%Ta と W-3%Re の DBTT は 50℃であり、これらの材料の DBTT の低下が示された。本共同研究の枠外で実 施したシャルピー衝撃試験による DBTT は、純 W が 550℃、W-1%Ta が 250℃、W-3%Ta が 550℃、W-3%Re が 450℃であった。合金化による DBTT の低下の有無とその傾向については、両試験による評価結果が整合してい た。最後に、試験温度 1300℃の場合、純 W の全伸びは著しく増加したのに対し、それ以外の材料でそういった

変化は見られなかった。これは、純Wに比べそれ以外の材料の再結晶耐性が向上した影響であると考えられる。 核融合炉ダイバータでは、熱伝導性能(除熱性能)が重要であるため、キセノンフラッシュ法により熱拡散率 を室温から 500℃において測定した。W-Ta 合金は純Wに比べ低い熱拡散率を示し、Ta 添加量の増加とともに低 下率が増加するという合金特有の熱特性の劣化が見られた。ただし、同濃度の Re を添加した合金に比べると、そ の低下量は小さかった。ただし、試験温度の上昇とともに純Wとの差は縮まり、ダイバータ実機における影響は 小さいものと想定された。

<u>3. まとめ</u>

2021 年度は、純W、W-1%Ta、W-3%Ta、W-5%Ta およびW-3%Reの強度、延性および硬さの試験温度や熱処理 による変化、熱拡散率の試験温度による変化を評価することにより、これらの材料の基本的な機械特性や熱特性、 回復・再結晶挙動などの高温における組織安定性を明らかにした。本研究より、非照射状態での基本的な熱機械 特性の観点から、Taによる合金化は有望であると考えられた。今後は、耐照射性などを評価することにより、W-Ta 合金の核融合炉環境における有効性を示す予定である。

<u>謝辞</u>

本研究で実施したキセノンフラッシュ法による熱拡散率測定は、東北大学金属材料研究所の笠田竜太教授、余浩助教の協力を得た。深く感謝の意を表する。

<u>引用文献</u>

 S. Nogami, A. Hasegawa, M. Fukuda, M. Rieth, J. Reiser, G. Pintsuk, "Mechanical properties of tungsten: Recent research on modified tungsten materials in Japan," J. Nucl. Mater. 543 (2021) 152506.

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、白崎謙次、近藤 創介、余 浩、笠田 竜太

Study on mechanism of material property degradation by high-energy particles irradiation Takeshi Miyazawa¹, Akira Hasegawa¹, Shuhei Nogami¹, Kenji Shirasaki², Sosuke Kondou², Yu Hao², Kasada Ryuta² ¹Department of Quantum Science and Energy Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

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

Powder metallurgy (PM)-processed tungsten (W) materials subjected to rolling are being developed for the monoblock divertors of fusion reactors. PM-W exhibits high dislocation density, fine grains, and a layered grain structure, which is introduced by the rolling process. It is expected that its microstructure control will be improved by the brittleness of PM-W at low temperatures. However, it is well known that, in rolled metals, the grain structure depends on the rolling ratio, direction, and temperature. This can cause anisotropy in the mechanical properties. The purpose of this study was to elucidate the effects of microstructural anisotropy and helium (He) implantation on the tensile properties of PM-W plates. The PM-W plates subjected to rolling and stress relief were examined. Miniature tensile specimens were prepared along the following three directions: the tensile directions were parallel to the rolling direction (L.D.), perpendicular to the rolling direction (T.D.), and parallel to the thickness direction (S.D.). The He implantation experiments were performed using a 50 MeV He²⁺ ion beam of a cyclotron accelerator. The implanted He concentration was approximately 20 appm. Tensile tests were conducted at 100-1100 °C and the ruptured surfaces were observed by scanning electron microscopy. From the results of the as-received condition, microstructural anisotropy was observed in the case of total elongation at temperatures lower than 500 °C. Cracks formed owing to intergranular fracture were observed at the edges of the gauge section along S.D., and anisotropy was observed in the tensile fracture behavior. It is assumed that the cracks tend to propagate along the layers of the grain boundaries. Although the ductility remained almost unchanged along the T.D. after He implantation, a decrease in ductility and brittle fracture were observed along the S.D.. Thus, the effect of He on crack propagation was significant along the S.D..

<u>1. 緒言(Introduction、)</u>

核融合炉ダイバータ候補材である W においては、工業的規模での生産性と材料均質性等の観点から粉末焼結 と熱間圧延加工による製造方法が有望であると考えられている。金属材料においては、圧延加工における圧延率 と圧延方向によって結晶粒の形態は変化し、機械特性に異方性が生じることが知られている。W 圧延材において も圧延による層状組織に沿ってき裂が進展することで層間割れが生じる場合がある。一方で、中性子照射による 核変換で生成し、粒界破壊等を助長すると言われている He による破壊挙動への影響は明らかになっていない。 本研究では、W 圧延材の引張特性に及ぼす組織異方性とそれに対する He の影響を明らかにすることを目的とす る。

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

供試材は粉末焼結と熱間圧延加工で製造された 14 mm 厚の純 W 板材である。ゲージ部の寸法が長さ 5 mm×幅 1.2 mm×厚さ 0.5 mm もしくは 0.2 mm である SS-J 型微小引張試験片を用いた。引張方向が圧延(X)方向、板幅(Y) 方向、板厚(Z)方向となるように試験片を採取し、100~1100 ℃にて引張試験を実施した。He 注入にはサイクロト ロン加速器にて生成した 50 MeV の He イオンを用い、エネルギーディグレーダによって 0.2 mm 厚の試験片に約 20 appm の He を均一に注入した。He 注入時の温度は 100 ℃以下に制御した。

3. 結果および考察(Results and discussion)

図1に受入れまま(He 注入無し)材の最大引張強さと全伸びの試験温度依存性を示す。Z 方向とY 方向ではそ れぞれ 300 ℃と 100 ℃において弾性域にて破断し全伸びがゼロであったのに対して、X 方向では 100 ℃におい ても降伏し伸びを示した。Z 方向では引張方向と層状組織の長手方向が直交しており、高傾角粒界の存在確率が 高く、その粒界に沿ってき裂が進展しやすい傾向がある。よって、延性の異方性は層状組織に起因したものであ り、低温での破壊挙動に影響を与えたと考えられる。

図2に700℃にて試験したHe注入まま材(試験片厚さ0.2mm)の応力ひずみ曲線を示す。He注入材では最大 引張強さが僅かに上昇したが全伸びにはほとんど変化が現れなかった。板幅方向(T.D.)では、受け入れまま材とHe 注入まま材はともに延性破壊し、He注入によって全伸びはほとんど変化しなかった。しかしながら、He注入に よって端部におけるくびれ変形が減少し、き裂の発生後にそれが進展し、粒界破面の領域が拡大した。板厚方向 (S.D.)では、受け入れまま材は延性破壊し、中心部のディンプルと端部の扇状の粒界破面が観察された。He注入 まま材では伸びが失われ、脆性破壊を示した。Z方向のみにおいては700℃において伸びが低下したことから、低 温での粒界破壊を助長する効果が認められた。



図1 受入れまま材(試験片厚さ0.5mm)における最大引張強さと全伸びの試験温度依存性



図2 700°Cにて試験した He 注入まま材(試験片厚さ 0.2 mm)の応力ひずみ曲線

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

W 圧延材の引張特性に及ぼす組織異方性と、それに対する He による破壊挙動の影響を評価することで、以下の知見を得た。

①圧延方向、②板幅方向、③板厚方向の順番で、低温において良好な延性を示し、引張特性に異方性が生じた。 板厚方向では、端部において粒界剥離によってき裂が進展し、特徴的な扇状粒界破面が形成された。

板幅方向では全伸びにはほとんど変化が無かったのに対して、板厚方向では伸びが失われ脆性破壊を示した。 粒内の He-空孔集合体が転位のすべり運動の障害物となり、き裂の鈍化が緩和されることで、き裂が進展しやす くなったと考えられる。板厚方向では、き裂進展に及ぼす He による影響が敏感に現れた。

超高純度無機シンチレーター結晶の開発

研究代表者:徳島大理工 伏見 賢一 研究分担者:東北大金研¹ 花田貴 東北大金研/NICHe² 黒澤 俊介、山路晃広 徳島大創成理工³ 岸田有美子、坂上陽俊、浦野雄介 大阪大学核物理研究センター⁴ 梅原さおり

Development of high-purity crystal for scintillator

Ken-Ichi Fushimi, Takashi Hanada¹, Shunsuke Kurosawa2, Akihiro Yamaji2, Yumiko Kishida3, Akitoshi Sakaue3, Yusuke Urano³, Saori Umehara4

Department of Physics, Tokushima University, Tokushima 770-8506

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

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

³ Graduate school of Sciences and Technology for Innovation, Tokushima University, Tokushima 770-8506

⁴ Research Center for Nuclear Physics, Osaka University, Ibaraki 560-0047

Keywords: material purification, scintillation crystal

We investigated the route of radioactive impurity contamination at each stage of crystal growth to develop an ultra-high purity inorganic scintillator for detecting double beta decay. It is necessary to establish a method that can stably produce highpurity crystals by reducing radioactive impurities contained in CaF_2 crystals by an order of magnitude or more. Focusing on the contamination in the process of crystallization of CaF_2 , we focused on selecting the materials to be used. As a result, it was confirmed that as long as the high-purity graphite crucible currently used is used, no contamination caused by the crucible is observed.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

本研究では、二重ベータ崩壊を検出するための超高純度無機シンチレーターを開発することを目的として、 結晶作成の各段階における放射性不純物混入の経路を検討することとした。

二重ベータ崩壊とは、原子核が1回のベータ崩壊は禁止されているものの、2回のベータ崩壊を一度に行な うことでより安定した原子核に遷移することが可能な場合に起こる現象である。二重ベータ崩壊によって、原子 核から同時に2組の電子と反電子ニュートリノが放出されるモード(2νββ)は、素粒子物理学の標準模型の枠組み 内で起こる現象である。二重ベータ崩壊は弱い相互作用による過程を二回起こすため、その半減期は宇宙の年齢 よりも遙かに長い10¹⁹年のオーダーとなっている¹⁾。

ニュートリノに質量がある場合、もしくはニュートリノの相互作用に右巻きの過程がある場合には、ニュート リノは粒子と反粒子の区別ができない状態になり、二重ベータ崩壊の過程において互いのニュートリノが対消滅 することが予想されている^{2,3}。ニュートリノが対消滅することにより、ニュートリノの出ない二重ベータ崩壊 (0vββ)が起こる。この過程では、崩壊後に物質粒子である電子が2個新たに発生するが、反粒子が発生しないた め、物質を2個創生するという現象が起こることになる。この現象は、宇宙初期に輻射から物質がわずかに多く 創生されたことによって物質優勢の宇宙が創られたことの説明につながるため、0vββ現象の発見は原子核物理学 だけではなく、宇宙物理学と素粒子物理学の幅広い領域に大きなインパクトをもたらすことが期待されている。

0vββ現象の予想される半減期は、2vββの 10⁶ 倍以上と、更に長い半減期となるため、それらを検出する放射線 検出器のバックグラウンドを低減させることが最重要な課題となる。研究代表者の伏見らは、⁴⁸Ca の二重ベータ 崩壊を探索する実験(CANDLES)⁴⁰に参加しており、これまでの実験で 0vββの半減期について 2.7×10²² 年という 下限値を得ることに成功している⁴⁰。

今後、目標とする感度を達成するために、CaF2結晶に含まれる放射性不純物を1桁以上低減させ、安定して高 純度の結晶を製造できる方法を確立する必要がある。以降では、本研究の目的を達成するために結晶成長の過程 に注目し、各手順で使用する材料の放射性不純物濃度と製造した溶融品の不純物との関係を確認した。

2. 結晶成長過程の材料について (Materials in crystal production)

これまでに、水溶性の Nal 粉末をイオン交換樹脂および再結晶法によって純化することに成功した例 ⁹はある が、CaF,粉末は水に溶けないため、CaF,粉末に含まれる放射性不純物を除去することは困難である。そこで、今 年度は CaF2 を結晶化させる過程における不純物の混じり込みに注目し、使用する材料を選別することに集中し た。これは、Nal(TI)結晶を純化させる過程で、坩堝の材質を純化させることによって飛躍的に純度が向上した経 験に基づいているの。

結晶成長において、不純物混入に最も大きな影響を与える坩堝の材質 について、高純度化処理を施したグラファイトと通常のグラファイトの サンプルをそれぞれ取り寄せ、徳島大学に設置している Ge 放射線検出 器でウラン系列、トリウム系列およびカリウム 40 の濃度を測定した。 CaF2の純度を確認するために、複数の坩堝を使用して溶融品を作成し た。図1に取り出した溶融品の様子を示す。十分に高い透明度を有する 溶融品を製造することに成功した。このような溶融品を、育成条件を変 えて複数作成し、坩堝から溶融品への不純物の移動が見られるかどうか を確認した。



図1 溶融品の様子。

放射性不純物の濃度測定は、CaF2が放射線との相互作用によって紫外光の蛍光を発することを応用した。溶融 品にオプティカルグリスを用いて光電子増倍管に接着し、CaF2に含まれるウラン系列およびトリウム系列の濃度 を測定した。

3. 結果および考察(Results and discussion)

坩堝に含まれている放射性不純物の測定は、図 2 に示すような 高感度 Ge 放射線検出器を用いた。Ge 検出器本体の周囲を 20 cm の 鉛遮蔽体で囲むことで周囲から飛来するガンマ線のバックグラウ ンドを遮蔽した。遮蔽体の上部にはプラスチックシンチレーターを 設置して宇宙線に由来するバックグラウンドを除去した。

測定したすべての坩堝素材について、測定感度以下となる 100 mBq/kg となり、通常のグラファイトでも高濃度の汚染源にはなら ないことが確認された。但し、CaF2純度の目標値を達成させるため には、Ge による測定の感度を高めて測定する必要があるため、徳 島大学にて Ge 検出器の感度向上を進めている。

放射性不純物の測定は、岐阜県飛騨市に設置されている東京大学 宇宙線研究所の神岡宇宙素粒子研究施設で行なった。実験室は地下

1000 m の鉱山内にあり、宇宙線に起因するバックグラウンドを低減することができる。銅と鉛による遮蔽体で岩 盤からのガンマ線を遮蔽し、CaF2溶融品に起因するアルファ線の強度を測定した。

坩堝の汚染に起因する CaF2の汚染がある場合は、長期間にわたる溶融で CaF2の汚染が増えることが予想され ていた。図2の測定結果から、ウラン系列の濃度に変化は見られず、坩堝からの汚染は無視できることが明らか になった。トリウム系列の測定結果でも、坩堝で溶融させている時間と不純物濃度との相関は見られなかった。

4. まとめ (Conclusion)

CaF2結晶の放射性不純物濃度を低減させる方法の1つとして、結晶化させる坩堝の純度に注目して検討を行な った。その結果、現時点で使用している高純度グラファイトの坩堝を使用する限り、坩堝に起因する汚染は見ら れないことが確認された。

将来計画を検討した結果、CaF2 原料自体の純化を進めることになり、原料の精製および CaF2 の合成方法につ



図 2 徳島大学に設置されている高感度 Ge 放射線検出器。

いて検討することになった。引き続き、坩堝の純度および結晶成長条件を調整し、不純物の偏析による高純度化 の可能性を検討する。

引用文献(Reference)

- 1) Table of Isotopes 8th Ed. R.B.Firestone, S.Y.F.Chu, C.M.Balgin, (1999) Wiley-Interscience.
- 2) M.Doi, T.Kotani, H.Nishiura, K.Okuda and E.Takasugi, Phys. Lett. B103 (1981) 219.
- 3) 数理科学, No. 706, 『特集 マヨラナ粒子をめぐって』
- 4) S.Ajimura et al., Phys. Rev. D103 (2021) 092008.
- 5) K.Fushimi et al., Prog. Theor. Exp. Phys. **2021**, 043F01.
- 6) K.Fushimi et al., JPS Conf. Proc. **11** (2016) 020003.

次世代核医学コンセプト WGI のための新規シンチレータの研究

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 Yamaya¹, Akira Yoshikawa², Kei Kamada², Masao Yoshino²,

Sodai Takyu¹, Han Gyu Kang¹, Fumihiko Nishikido¹, Hideaki Tashima¹

¹National Institutes for Quantum Science and Technology (QST), Chiba 263-8555

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

Keywords: scintillator, nuclear medicine, whole gamma imaging, depth-of-interaction detector

Whole gamma imaging (WGI) is our new concept to utilize all detectable gamma-rays for imaging by combining PET and Compton imaging. A scatterer ring is inserted into a PET ring. Compton imaging had a lower spatial resolution than PET in our current prototype. This study designed the next WGI prototype and predicted its performance with Monte Carlo simulation. In addition, we developed depth-of-interaction detectors with high-resolution GAGG and gadolinium fine aluminum garnet (GFAG) crystals. The simulation result supported improved spatial resolution in Compton imaging, and the developed DOI detectors had suitable performance for the next WGI prototype.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

微量の放射能で標識した検査薬の脳や臓器への取り込み具合を画像化する核医学診断は、現在の医療において 不可欠である。これまでに、single photon emission computed tomography (SPECT)法と、positron emission tomography (PET)法の2つが実用化されている。いずれもシンチレータ検出器が使われており、核医学装置の進歩はシンチレ ータの技術革新によって支えられてきたと言える。我々は、SPECT、PETに続く第三の方法として、コンプトイ メージングに着眼し、核医学への応用を目指している。コンプトンイメージングは、散乱検出器と吸収検出器の 2層構造を持ったコンプトンカメラと呼ばれる装置によって測定を行う。散乱検出器でコンプトン散乱を起こし、 その後に吸収検出器で検出されたガンマ線の同時計数イベントを収集し、画像再構成法を適用することで画像化 する。我々は、PET とコンプトンイメージングを融合した whole gamma imaging (WGI)を提案し、開発を進めてい る[1]。WGI は、PET の検出器リングに、リング状にした散乱検出器を挿入し、PET 検出器を吸収検出器としても 活用することで、様々なガンマ線をイメージングに活用する。これまでに WGIの第3号試作機(WGI3号機)の 開発を行い、基本性能を評価した結果、従来のコンプトンカメラと比較して高いイメージング性能を有してはい るものの、WGI のコンプトンイメージングによる画像は、PET による画像より空間分解能が大きく劣っていた。 コンプトンイメージングでは、散乱検出器で得られるエネルギー情報を用いてガンマ線が散乱した角度を求め、 もとの放射能の位置を円錐表面上に特定する。そのため、解像度を高めるためには、検出器のエネルギー分解能 を高める必要がある。これまでの共同研究では、Ce:GAGG シンチレータをベースとした候補シンチレータ(high resolution (HR)-GAGG)によって高いエネルギー分解能を達成できる可能性が示された。本年度は、HR-GAGGの 使用を想定した WGI の第4号試作機(WGI4号機)の設計を行い、計算機シミュレーションを実施した。また、 HR-GAGG 及び吸収検出器用の候補シンチレータである gadolinium fine aluminum garnet (GFAG)を用いた depth-ofinteraction (DOI)検出器の試作を行った。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

WGI 3 号機とWGI 4 号機をそれぞれ Geant4 ツールキットによりモデル化し、測定感度と角度分解能を評価す るためのモンテカルロシミュレーションを行った。WGI 4 号機は、WGI 3 号機よりも吸収検出器リング(PET 検 出器リング)の径を小さくし、散乱検出器リングに近づけることで高感度化を図った(図 1)。WGI 4 号機の散乱 検出器で用いる HR-GAGG の見込み性能として、511 keV のガンマ線に対して 4.6%のエネルギー分解能を仮定し た。点状の⁸⁹Zr線源を中心に配置し、909 keVのガンマ線に対するコンプトンイメージング感度(以降感度とする)及び角度分解能を求めた。感度は、エネルギー付与が散乱検出器で 50-300 keV、吸収検出器で 530-940 keV、合計が 830-990 keV の範囲の同時計数イベント数を総崩壊数に対する割合とした。角度分解能は、測定結果から求めた散乱角度と、線源位置を既知として計算した真の散乱角度との差(angular resolution measure (ARM))のヒストグラムの半値幅とした。角度分解能については、散乱検出器の総厚みを 15 mm とし、DOI を 1 層、2 層、3 層とした場合を比較した。感度、角度分解能それぞれ中心からのオフセットを 0-4 cm の 1 cm 刻みで与えて求めた。また、3-10 mm のロッドのクラスタを持つ分解能評価用ファントムのイメージングシミュレーションを行った。その際、画像再構成には逐次近似型の画像再構成手法である 3D コンプトンリストモード ordered subset expectation maximization (OSEM)法[2]を用い、3 次元画像の画素サイズは 1×1×1 mm³、反復回数は 20 回とした。



図1. 既存のWGI3号機とシミュレーション設計したWGI4号機の検出器配置の比較

DOI 検出器の試作として、HR-GAGG を用いたスタガー方式の2層 DOI 検出器[3]、及びGFAG を用いた crosshair light sharing (CLS)方式の3層 DOI 検出器[4]-[6]の開発を行った。前者は高エネルギー分解能が要求される散乱検出器用に、後者は高い時間分解能が要求される吸収検出器用に開発した。

図 2 に開発した 2 層 DOI 検出器を示す。結晶サイズは 1.45×1.45×4.5 mm³ で、1 層目は 13×13、2 層目は 14×14 の配列(アレイ)とした。結晶アレイは素子サイズ 3×3 mm²、8×8 の multi-pixel photon counter (MPPC)アレイに、RTV ゴムを用いて光学的に接着した。5 種類のガンマ線源(¹³³Ba (81 及び 356 keV のピークを使用)、¹⁵²Eu (122 keV)、¹⁷⁶Lu (202 及び 307 keV)、²²Na (511 keV)、¹³⁷Cs (662 keV))を用いてそれぞれ一様照射を行い、エネルギー分解能を評価した。

CLS 方式の3層 DOI 検出器については、16個の検出器を用いて1リングのPET 試作を行い、511 keV に対するエネルギー分解能と時間分解能の評価を行った。



図 2. HR-GAGG を用いたスタガー方式 2 層 DOI 検出器

3. 結果および考察(Results and discussion)

図3にモンテカルロシミュレーションの結果を示す。WGI3号機と比べ、WGI4号機ではおよそ3倍の感度が 得られた。また、DOIが1層の場合にはWGI3号機より角度分解能が劣っていたが、2層以上にすることで3号 機を上回る結果となった。DOIが3層の場合、中心での角度分解能は4.0°であった。中心からのオフセットが大 きくなるほど(検出器に近づくほど)検出器の視差誤差の影響で劣化し、視野端の4cmの場所では5.7°まで劣 化した。なお、コンプトンイメージングの空間分解能は検出器に近づくほど良くなるため、角度分解能の劣化は 打ち消される。図4にイメージングシミュレーションの結果を示す。WGI3号機では分解できなかった3mmの ロッドがWGI4号機では分解できた。

図 5 に 2 層 DOI 検出器のエネルギー分解能評価結果を示す。WGI 3 号機の散乱検出器(GSO)では 511 keV に対して 10.4% (図 1) であったが、HR-GAGG を用いて開発した 2 層 DOI 検出器では 7.7%と大きく改善された。また、結晶サイズも 2.9×2.9×7.5 mm³ から 1.45×1.45×4.5 mm³ へと細かくしたことから、シミュレーションで示したような空間分解能改善が期待できる。

GFAG を用いて開発した CLS 方式の 3 層 DOI 検出器のエネルギー分解能は 511 keV に対して 14.6%、同時計数 の時間分解能は 531 ps であった[5]。



図3. モンテカルロシミュレーションによる WGI3 号機と WGI4 号機の感度(左)と角度分解能(右)の比較



WGI 3号機

WGI 4号機

図4. 分解能評価用ファントムのイメージングシミュレーション結果



図 5. HR-GAGG を用いたスタガー方式の2層 DOI 検出器のエネルギー分解能(誤差棒は標準偏差を示す)

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

次世代の核医学装置 WGI の次期試作(WGI 4 号機)のための設計とモンテカルロシミュレーションによる性 能予測を行い、搭載する検出器の開発を行った。WGI 3 号機に対して感度が約 3 倍となり、空間分解能は 3 mm の構造が明確に分解できるようになると予測された。散乱検出器用に開発した HR-GAGG のスタガー式 2 層 DOI 検出器は、1.45×1.45×5 mm³の位置分解能と 511 keV に対して 7.7%のエネルギー分解能を持っており、現在の WGI 試作機の散乱検出器よりも位置分解能が 2 倍、エネルギー分解能が 26%改善され、性能向上が見込めること が示された。しかしながら、目標とする 5%以下のエネルギー分解のはまだ達成されていないため、今後は候補シ ンチレータの組成の更なる最適化を行っていく予定である。また、CLS 方式の 3 層 DOI 検出器は、PET 検出器と して十分なエネルギー分解能と時間分解能があることが示されたが、密度が低く、高エネルギーガンマ線の検出 効率改善が必要であり、また、WGI 応用のためには 300 ps 以下の時間分解能が要求されることから、今後はより 高密度かつ高時間分解能の素子の探索を行う。

<u>引用文献(Reference)</u>

- E. Yoshida *et al.*, "Whole gamma imaging: a new concept of PET combined with Compton imaging," *Physics in Medicine and Biology*, vol. 65, no. 12, p. 125013, Jun. 2020, doi: 10.1088/1361-6560/ab8e89.
- H. Tashima *et al.*, "3D Compton image reconstruction method for whole gamma imaging," *Physics in Medicine and Biology*, vol. 65, no. 22, p. 225038, Nov. 2020, doi: 10.1088/1361-6560/abb92e.
- S. Takyu *et al.*, "Development of a Two-layer Staggered GAGG Scatter Detector for Whole Gamma Imaging," *IEEE Transactions on Radiation and Plasma Medical Sciences*, 2021, doi: 10.1109/TRPMS.2021.3131811.
- [4] E. Yoshida, F. Obata, K. Kamada, A. Yoshikawa, and T. Yamaya, "Gapless implementation of crosshair light-sharing PET detector," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 1021, p. 165922, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.NIMA.2021.165922.
- [5] E. Yoshida, G. Akamatsu, H. Tashima, K. Kamada, A. Yoshikawa, and T. Yamaya, "First imaging demonstration of a crosshair light-sharing PET detector," *Physics in Medicine & Biology*, vol. 66, no. 6, p. 065013, Mar. 2021, doi: 10.1088/1361-6560/ABE839.
- [6] "Development of crosshair light sharing PET detector with TOF and DOI capabilities using fast LGSO scintillator," 2021, doi: 10.1088/1361-6560/ac2f8b.

ガドリニウムの二重ベータ崩壊研究に向けたシンチレータ結晶の評価

研究代表者:筑波大数理 飯田 崇史 研究分担者:東北大金研 吉野 将生 神戸大理 水越 彗太

Performance evaluation of scintillator crystals for the study of double beta decay of gadolinium Takashi Iida¹, Masao Yoshino², Keita Mizukoshi³

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; Nuclear applications; Pulse shape discrimination

Observation of neutrino-less double beta decay is a key to solving the mystery of matter-antimatter asymmetry in our universe. We are evaluating the performance of Ce:Gd₃(Al,Ga)₅O₁₂ scintillators (GAGG) for ¹⁶⁰Gd double beta decay search experiment. We investigated the performance of three different compositions of GAGG crystals (5 mm square). Consequently, HR-GAGG crystal has low particle discrimination (PSD) capability, although they have good resolution. GAGG and GFAG showed good energy resolution and PSD performance. Large GFAG crystal was grown at the Yoshikawa Laboratory of IMR, and the radioactive impurity was investigated at 1000 m underground in Kamioka, Gifu. It was found that the crystal contains 40 mBq/kg of Th-series impurities.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

ニュートリノを放出しない二重ベータ崩壊(0vββ)の観測は、素粒子ニュートリノの本質に迫り、物質の起 源解明に関わるため、現代物理学において極めて重要な研究であると位置づけられる。もし発見されれば現在の 宇宙が反物質でなく、物質で形成されている事実を理論的に説明することが出来る。また、0vββ崩壊率はニュ ートリノ有効質量二乗に比例するため、0vββの半減期を測定すれば、素粒子標準理論の粒子で唯一未決定のニ ュートリノ質量も測定可能である。ニュートリノを放出する二重ベータ崩壊(2vββ)が究極の BG となるが、 それを防ぐためにはエネルギー分解能を高める必要がある。また、極稀な0vββを測定するためには、大量の標 的核を必要とする。半導体を用いた実験なども存在するが、シンチレータを用いたシンプルな実験は大型化の際 に有利である。二重ベータ崩壊は48Ca,96Zr, 160Gd 等、十数種類の特定の原子核のみで観測可能である。

現状、世界最高感度探索は、¹³⁶Xe を液体シンチレータに溶かして行われた、東北大学の KamLAND-Zen 実験 によるものである。本研究では、二重ベータ崩壊核である¹⁶⁰Gd を含み、かつ大発光量の Ce:Gd₃(Al,Ga)₅O₁₂(以 下、GAGG)シンチレータを用いて、0νββ探索実験に向けた性能評価を行う。

¹⁶⁰Gd の二重ベータ崩壊探索では、2001 年にウクライナで GSO シンチレータを用いて行われた実験がこれま での最高感度である[1]。二重ベータ崩壊実験では大量の標的核を用いることが重要であるが、この実験で用いら れた GSO に含まれる ¹⁶⁰Gd の量は 100g と少ないことで感度が制限されている。さらに内部の放射性不純物によ るアルファ線がバックグラウンドとして多く存在し、それによって感度が制限されている。この二点を解決して、 最高感度での ¹⁶⁰Gd 二重ベータ崩壊探索を目指す。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

(1) 各種 GAGG 結晶のシンチレータ性能比較

本研究では金研吉川研の持つ Cz 炉を活用し、下記3種類の GAGG 結晶について 5mm 角のものを作製した。 実際の結晶写真を図1に示す。

- ・GAGG : 通常の組成
- ・HR—GAGG : Ga/AI 比を変えて、エネルギー分解能を高めたもの
- GFAG : Mg を共添加し、時定数を短くしたもの



図1:作製した三種類のGAGG結晶(5mm角)。上方からブラックライトを照射している。

この三種の結晶に対して、浜松ホトニクスの R669 というマルチアルカリ光電面を持つ PMT と組み合わせて 性能評価を行った。¹³⁷Cs の 662 keV γ 線を用いたエネルギー分解能測定および ¹³⁷Cs / ²⁴¹Am の γ 線 / α 線を用 いた波形粒子識別能を調査した。

(2) 大型 GFAG 結晶を用いた放射性不純物量の評価

6.5 cm φ×14.5 cmL の大きな GFAG 結晶 (図 2 左) の育成を行い、その性能を評価した。そのため側面に反 射材を巻く、アクリルのライトガイドを用いる、などして集光効率を高めた検出器を作製した。内部の放射性不 純物によるバックグラウンドを測定するため、この検出器を岐阜県神岡にある地下 1000m の実験室において宇 宙線の影響の少ない低バックグラウンド環境下で測定を行った。東北大学カムランド実験エリアにある放射線シ ールド(厚さ:鉛15cm,銅5cm)内に検出器を設置し、約12時間のデータ取得を行った(図 2 右)。



図2:(左)本研究で作製した GFAG 結晶。200 µm 厚のテフロンテープを反射材として二重に巻いた。 (右)神岡の放射線シールド(鉛15cm,銅5cm)での実験の様子。

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

(1) 各種 GAGG 結晶のシンチレータ性能比較

3種の結晶に対し¹³⁷Csの662keV γ 線を照射した際の エネルギースペクトルを図3に示す。光電ピークをガウ ス分布+指数関数でフィットしてエネルギー分解能を 見積もった。その結果、赤線で示すHR-GAGG が σ =2.5% と最も良い分解能を示し、その次にGAGG(σ =3.0%)、 GFAG(σ =3.4%)という順番になった。

¹³⁷Cs と²⁴¹Am 線源を照射した際の事象に対して作成 した平均波形を図4に示す。結晶の種類によって粒子ご との波形が大きく異なっていることが分かる。波形前半 と全体の面積比の情報を用いて粒子識別能を定量的に 評価したところ、結晶毎の波形識別能はGAGG、GFAG、 HR-GAGGの順で優れていた。



図3:¹³⁷Cs照射時のエネルギースペクトル。



図4:青が ¹³⁷Csのy線、赤が²⁴¹Amのa線を照射した事象に対して作成した平均波形。

(2) 大型 GFAG 結晶を用いた放射性不純物量の評価

大型の GFAG 結晶の内部不純物量の測定を行った。結晶と光電子増倍管を組み合わせた検出器を、岐阜県飛 騨市神岡町の地下 1000 m にある東北大学茂住実験室に持っていった。実験室内には、暗黒物質探索実験のため の放射線シールドが設置されており、低バックグラウンド環境が実現可能である。そのシールド内で約 12 時間の データ取得を行い、そのデータを解析した。





まず大型の結晶において、エネルギー分解能はσ=5.7%@662 keV を実現し、これは先行研究の小さいサイズの GSO 結晶を用いた実験と比較して良い分解能であった。また、地上から地下へ検出器を移しシールド内に設置す ることにより、バックグラウンドを低減できることを確認した。図5 左は、つくば(地上)および神岡(地下) で行ったバックグラウンド測定のエネルギースペクトルである。赤の地上実験に比べ、青い地下実験でのスペク トルには環境γ線のピーク(⁴⁰K,²⁰⁸Tl etc.)が消えて、全体的にバックグラウンドレートが下がっていることが分 かる。特に²⁰⁸Tl 由来のγ線(2615 keV)に関しては、地上のレートと比べ、実に1/30 に低減することが出来た。

また、地下で取得したデータに対し、ウラン/トリウム系列の放射性不純物量を詳細に調査した。²³⁸U および ²³²Thの崩壊系列には、どちらも Bi-Po のβ-α連続崩壊が存在し、その半減期はそれぞれ 164 μs, 0.3 μs である。 典型的な Th 系列の連続崩壊事象の例を図 5(右)に示す。この連続崩壊事象の発生頻度を測定することにより、 それぞれの不純物レベルを測定したところ、以下の結果が得られた。

ウラン系列 : 約0.4 mBq/kg、 トリウム系列: 約40 mBq/kg

よって本研究で用いた GFAG 結晶は Th 系列の放射性不純物によって汚染されており、二重ベータ崩壊実験に 用いるためには、これを約二桁低減する必要があることが判明した。今後、高純度な材料を入手し、それを用い た結晶育成を行っていく予定である。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では、Ce:Gd₃(Al,Ga)₅O₁₂結晶(GAGG)を用いた二重ベータ崩壊実験を検討している。3種類の異なる 組成のGAGG結晶(5mm角)に対し性能を調査したところ、HR-GAGG結晶はエネルギー分解能が良いものの 粒子識別能が低く本研究では用いないことになった。一方で、GAGG、GFAG結晶に関しては、エネルギー分解 能、粒子識別能ともに良い性能を示した。金研吉川研究室にて大型のGFAG結晶を育成し、神岡の地下1000mで 内部の不純物量を調べたところ、結晶がTh系列不純物を多く含むことが判明した。今後、Th系列不純物が二桁 ほど低い高純度な結晶を開発していく必要がある。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究は JSPS 科研費基盤研究(B) 18H01222 の助成を受けたものである。また本研究を実施するに当たり、 研究設備を使用させて頂いた東北大学金属材料研究所・先端結晶工学部門・吉川研究室に謝意を示す。

引用文献(Reference)

[1] F. A. Danevich et al., Nucl. Phys. A, Vol. 694, Iss. 1-2, (2001) Pages 375-391

[2] Y. Tamagawa et al., Nucl. Instrum. Meth. A 795 (2015) 192

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

neutron scintillator applications

Melvin John F. Empizo¹, Keito Shinohara¹, Daisuke Umeno¹, Daizo Asano¹, Marilou Cadatal-Raduban^{1,2}, Kohei Yamanoi¹, Toshihiko Shimizu¹, Takahiro Murata³, Nobuhiko Sarukura¹, Akihiro Yamaji⁴, and Akira Yoshikawa⁴

¹Institute of Laser Engineering, Osaka University, Osaka 565-0871

²School of Natural and Computational Sciences, Massey University, Auckland 0632, New Zealand

³Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, 2-40-1 Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto 860-8555 ⁴Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

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

We report the successful design and development of $20Al(PO_3)_3$ -80LiF (APLF) glasses co-doped with praseodymium (Pr³⁺) and cerium (Ce³⁺) ions. The Pr³⁺ and Ce³⁺ co-doped glasses are successfully prepared by melt-quenching method using different Pr³⁺ and Ce³⁺ concentrations. With co-doping, interconfigurational 4f5d \rightarrow 4f (4f5d) transitions of Pr³⁺ and Ce³⁺ ions, as well as energy transfer from Pr³⁺ to Ce³⁺, are observed from the APLF glasses. Our results also show that the optimal co-doping concentration is 1.0 mol% which can lead to the exciting development of novel fluorophosphates for potential neutron scintillator applications.

1.Introduction

We are pursuing the design and development of the novel fluorophosphate glass, 20Al(PO₃)₃-80LiF₃ (APLF) for neutron scintillator applications. Our laser fusion research at the Osaka University Institute of Laser Engineering (ILE) requires scintillator materials with nanosecond decay times for the measurement of low-energy, back-scattered neutrons using time-offlight (TOF) techniques. APLF is a suitable back-scattered neutron receptor because of its high lithium (Li) content of 31.6 mmol cm⁻³ [1] which is comparable to that of a commercial Li aluminosilicate glass scintillator, KG2 (36.0 mmol cm⁻³ [2]). The high Li content is also essential in enhancing the detector sensitivity to low-energy neutrons. Moreover, APLF glasses doped with rare-earth ions such as praseodymium (Pr³⁺) and cerium (Ce³⁺) have excellent scintillation performances that exceed those of the commercial Li glass scintillators. For instance, under optical excitation, Pr³⁺-doped and Ce³⁺-doped APLF glasses have 19.7 and 23.3-ns decay times without any afterglow or persistence, respectively [3,4]. These decay times are faster than the 38.8-ns decay of KG2 and the 38.1-ns decay of GS2. Towards the development of APLF glasses as novel scintillator materials, it is necessary to design these materials through strategies such as co-doping. Co-doping is a promising technique that has been used effectively in tuning the dopant concentrations and enhancing the material properties. In this regard, this work aims to design and develop APLF glasses through co-doping with common rare-earth ion dopants, Pr³⁺ and Ce³⁺. Last year, we have observed the interconfigurational 4f5d transitions of Pr^{3+} and Ce^{3+} ions, as well as energy transfer from Pr^{3+} to Ce³⁺. We will now present further investigations on the properties of the fluorophosphates glasses to provide important insights for their development as potential neutron scintillator materials. Compared to past and present investigations, this work advances scintillator material development by utilizing two rare-earth ion dopants simultaneously for a novel fluorophosphate glass host instead of individual dopants for typical bulk fluoride and oxide single crystal hosts.

2.Experimental procedure

The 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 $20Al(PO_3)_3-80LiF + 1.0 \text{ mol}\% PrF_3 + x$ CeF₃ or $20Al(PO_3)_3-80LiF + x PrF_3 + 1.0 \text{ mol}\% CeF_3$ 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 %), ⁶Li-enriched

LiF (99.6%), praseodymium (III) fluoride (PrF₃, 99.99%), and cerium (III) fluoride (CeF₃, 99.99%) were used as raw materials for the sample preparation. Batches of the mixed powders were melted in a glassy carbon (C) crucible with lid at 970 °C for 30 min in nitrogen (N₂) 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 \times 10 mm \times \sim 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+} codoped APLF glasses. The emission spectra were measured at the solid-state spectroscopy beamline (BL7B) of the Institute for Molecular Science Ultraviolet Synchrotron Orbital Radiation (UVSOR) facility. Each glass was placed inside a vacuum chamber maintained at 10^{-5} Pa and were excited by a wavelength selected using a 3-m normal incidence monochromator with a dynamic range of 50 nm (VUV) to 1000 nm (IR) [6]. The sample emission was then fiber-fed to a spectrometer coupled with a LN₂-cooled CCD camera. All glass samples were analyzed under the same operating conditions and emission collection geometries for better comparison.

3.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+} doping concentrations under 157 and 217-nm synchrotron excitation, respectively. The incident wavelengths primarily excite the electrons from the ³H₄ ground level of the 4f configuration to the excited 4f5d excited state configuration of Pr^{3+} ions. All emission peaks correspond to the interconfigurational 4f5d transitions of Pr^{3+} and Ce^{3+} ions along with the intraconfigurational 4f transitions of Pr^{3+} ions. Under 157 and 217-nm excitation, the Pr^{3+} emission intensities decrease, while the Ce^{3+} emission intensities increase with increasing Ce^{3+} doping concentration. In addition, the Pr^{3+} emission peaks do not shift, while the Ce^{3+} emission peaks shift from 336 to 347 nm.



Fig. 1. Emission spectra of APLF glasses doped with 1.0 mol% Pr³⁺ and different Ce³⁺ concentrations under 157-nm synchrotron excitation.

Figures 3 and 4 show the emission spectra of the APLF glasses doped with 1.0 mol% Ce^{3+} and different Pr^{3+} doping concentrations under 157 and 217-nm synchrotron excitation, respectively. All emission peaks correspond to the interconfigurational 4f5d transitions of Pr^{3+} and Ce^{3+} ions and the intraconfigurational 4f transitions of Pr^{3+} ions. Although the incident wavelengths primarily excite the electrons from the ${}^{3}H_{4}$ ground level of the 4f configuration to the excited 4f5d excited state configuration of Pr^{3+} ions, the emission peaks from the interconfigurational 4f5d transition of Ce^{3+} ions are more intense. Under 157-nm excitation, the Pr^{3+} emission intensities slightly increase, and the Ce^{3+} emission intensities increase with increasing Ce^{3+} doping concentration from 0.2 to 1.0 mol%. In contrast, under 217-nm excitation, the Ce^{3+} emission intensities slightly increase with increasing Ce^{3+} doping concentration from 0.2 to 2.0 mol%. For both excitation wavelengths, the Pr^{3+} and Ce^{3+} emission peaks do not shift with increasing Ce^{3+} doping concentration.



Fig. 2. Emission spectra of APLF glasses doped with 1.0 mol% Pr³⁺ and different Ce³⁺ concentrations under 200-nm synchrotron excitation.



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



Fig. 4. Emission spectra of APLF glasses doped with 1.0 mol% Ce^{3+} and different Pr^{3+} concentrations under 200-nm synchrotron excitation.

Similar to our previous observations under x-ray excitation, the emission spectra of the Pr^{3+} and Ce^{3+} co-doped APLF glasses is 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 Pr^{3+} emissions and in the increased Ce^{3+} emissions, especially with increasing Pr^{3+} or Ce^{3+} doping concentrations. However, we have found that APLF glass doped with 1.0 mol% $Ce^{3+} + 2.0$ mol% Pr^{3+} exhibits lower Ce^{3+} emission intensity that the one doped with 1.0 mol% $Ce^{3+} + 1.0$ mol% Pr^{3+} (Figs. 3 and 4). At this moment, we attribute this observation to a saturation effect which suggests that 1.0 mol% is the optimal co-doping concentration of Pr^{3+} and Ce^{3+} . These findings are important for the further development of APLF glasses as potential neutron scintillator materials.

4.Conclusion

We have successfully designed and developed APLF glasses as potential neutron scintillator materials by co-doping them simultaneously with Pr^{3+} and Ce^{3+} ions. The Pr^{3+} and Ce^{3+} co-doped glasses are prepared by melt-quenching method 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. By identifying an optical co-doping concentration of 1.0 mol%, further investigations on their scintillation properties are anticipated in the future. Our results provide important insights for the development of novel fluorophosphates glasses as potential neutron scintillator materials.

Acknowledgement

This work was supported in part by the Tohoku University Institute for Materials Research (IMR) through the Global Institute for Materials Research Tohoku (GIMRT) Program Grant No. 202012-RDKGE-0019.

References

- 1) T. Murata, S. Fujino, H. Yoshida, et al., IEEE Trans. Nucl. Sci. 570 (2010) 1426-1429.
- D. C. Wilson, W. C. Mead, L. Disdier, et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip. 488 (2002) 400-409.
- 3) Y. Arikawa, K. Yamanoi, T. Nagai, et al., Rev. Sci. Instrum. 81 (2010) 106105.
- 4) K. Watanabe, Y. Arikawa, K. Yamanoi, et al., J. Cryst. Growth 362 (2013) 288-290.
- 5) Y. Minami, J. C. Gabayno, V. C. Agulto, et al., J. Non-Cryst. Solids 521 (2019) 119495.
- National Institute of Natural Sciences Institute for Molecular Science, BL7B 3m normal-incidence monochromator for solid-state spectroscopy, UVSOR Facility Beamline List, 2018. <u>https://www.uvsor.ims.ac.jp/beamlines/7B/bl7b.html</u>

複合アニオン化合物を用いた新規光学材料の開発

研究代表者:產業技術総合研究所 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

Development of new optical materials by mixed-anion compounds Hiraku Ogino, Akira Yoshikawa¹, Yuui Yokota¹ Research Institute for Advanced Electronics and Photonics, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, 305-8568 ¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, 980-8577

Keywords: mixed anion compound, phosphor, structural analysis

Mixed anion compounds are regarded as new field in materials science, owing to their uniqueness of physical and chemical properties. We have systematically explored the compounds in this system considering their specific design rules, and found many compounds such as iron-based superconductor Sr₂ScFePO₃, excitonic luminescent material Sr₂ScCuSO₃, thermoelectric material Sr₃Sc₂Cu₂Te₂O₅, and phosphor with unique emission wavelength Ba₃Y₂O₅Cl₂:Eu. In this study, we investingated the luminescence properties of Tb-doped Ba₃Y₂O₅Cl₂, previously discovered by us, in order to assess the potential of mixed anion compounds as luminescent materials.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

複数のアニオンを含む化合物は古くから存在が知られており、酸窒化物・酸硫化物蛍光体など実用材料に用いられているものも存在するが、特定の窒化物や酸化物を出発点とした研究や単発の化合物に対する研究が中心で、 複数アニオンを含む特異製に着目した研究はそれほど行われていなかった。一方最近になって、複合アニオン化 合物の構造・物性面の特異性が注目を集め、様々な分野で活発に物質・技術開発が行われており、研究プロジェ クトや、無機材料系の学会でもシンポジウムが頻繁に組まれるなど活況を呈している。申請者らは、以前から複 合アニオン化合物の構造的特異性に着目し、物質設計に関する多くの知見を見出し、その結果鉄系超伝導体を初 めとする様々な新規化合物を合成してきた[1]。最近では、ペロブスカイト B サイトに希土類を含む酸塩化物 Ba₃Y₂O₅Cl₂(図1)を見出した。この化合物はペロブスカイト類縁層と塩化物層が積層した構造を有し、精密構造 解析により、この物質中の酸素サイトが非常に大きな原子変位パラメータと低い実効原子価を持つこと、また Eu³⁺ ドープすることで蛍光体になるが、Eu³⁺サイトの配位環境が酸化物と異なることから、高い量子収率を維持しつ の、橙色に発光することを見出した[2]。そこで本研究では、本化合物や、類縁

の複合アニオン化合物の発光材料としてのポテンシャルを評価するため、Tb ドープした Ba₃Y₂O₅Cl₂を作製し、発光特性を評価した。

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

BaCO₃, Y₂O₃等の出発原料を、Ba₃(Y_{1x}Tb_x)₂O₅Cl₂の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900℃程度で本焼成することで 試料を作製した。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部分析(EPMA)により行った。発光特性 の評価は分光蛍光光度計にて行った。



図 1. Ba₃Y₂O₅Cl₂の結晶構造

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

系統的に Tb 置換量を変化させて $Ba_3Y_2O_5Cl_2:Tb$ 試料を合成 した。図 2(a)に示すように、Tb10%までの置換でほぼ単相の試 料を合成することができた。また Tb 置換に伴い、イオン半径 差($Y^{3+}:0.9Å, Tb^{3+}:0.92Å, C.N.6$)を反映し、格子定数及び格子 体積は若干の増加傾向を示した(図 2(b))。組成分析でも、生 成相に対応する組成比を有しており、Tb はほぼ仕込み量通り に置換されていることが確認された。

図 3 に Ba₃Y₂O₅Cl₂:1% Tb³⁺ 及び Y₂O₃:1% Tb³⁺の励起・ 発光スペクトルを示す。いずれの試料でも 300nm 付近に Tb³⁺の 4f⁸-4f⁷5d¹(f-d)遷移による励起ピーク、及び 450-650nm に Tb³⁺の f-f 遷移による発光が観測された。Ba₃Y₂O₅Cl₂:Tb³⁺の 240 nm のブロードな励起ピークは Ba₃Y₂O₅Cl₂のバンドギャッ プエネルギーに対応しており、ホスト格子の励起ピークに帰属 された。また、290 nm のブロードなピークは、Tb³⁺の f-d 遷移 によるものである。Y₂O₃:Tb³⁺の f-d 遷移は、複数の Y³⁺(Tb³⁺)サ イトが存在するのに対応して 278nm と 304nm に 2 つのピーク があるが、Ba₃Y₂O₅Cl₂:Tb³⁺では f-d 遷移の励起ピークは 1 つの みで、これは Ba₃Y₂O₅Cl₂:Eu³⁺の場合と同様である。

Ba₃Y₂O₅Cl₂:Eu³⁺の 発光スペクトルでは、487-498, 539-560, 585-597, 616-635 nm に、Tb³⁺の ${}^{5}D_{4} \rightarrow ({}^{7}F_{6}, {}^{7}F_{5}, {}^{7}F_{4}, {}^{7}F_{3})$ 準位間の 遷移による発光が観測された。いずれも Tb³⁺の発光としては典 型的なもので、全体として緑色の発光を示した。Y₂O₃:Tb³⁺との 比較では、全体としてはそれほど異なるものではないものの、



図 2. Ba₃Y₂O₅Cl₂:Tb³⁺ (0, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10%)の(a)XRDパターン及び(b)格子体積

 ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ 遷移(544 nm)をはじめとして、それぞれのピークの分裂幅や強度比が異なっていた。これは、Ba₃Y₂O₅Cl₂ と Y₂O₃ の結晶場の違いにより 4f 準位のシュタルク分裂の大きさが異なるためと考えられる。一方で、 Ba₃Y₂O₅Cl₂:Eu³⁺で見られたような、Y₂O₃ との大きな発色の違いは、Ba₃Y₂O₅Cl₂:Tb³⁺では観測されなかった。今後 Tb 置換量依存性などの詳細を測定し、蛍光体としてのポテンシャルや複合アニオン化合物としての特徴を評価す る予定である。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

Tb 置換量を系統的に変化させた Ba₃Y₂O₅Cl₂:Tb 試料を作 製した。いずれもほぼ不純物のない単相試料が作製でき、 格子定数は Tb ドープ量と共に変化した。Ba₃Y₂O₅Cl₂:Tb は Tb3+の f-d, f-f 遷移による励起発光ピークが観測された。発 光スペクトルでは、ピークの分裂幅や強度比が Y₂O₃:Tb³⁺と やや異なっていたものの、全体としては類似の緑色発光を 示した。今後 Tb 置換量依存性や Ba₃Y₂O₅Cl₂:Eu との違いな どの詳細を評価する予定である。

<u>引用文献(Reference)</u>

[1] <u>荻野拓</u>,日本セラミックス協会誌「セラミックス」 52(12) (2017) 808-811

[2] Y. Iwasa, H. Ogino et al., J. Mater. Chem. C 2020, 8, 17162 – 17168



図 3. Ba₃Y₂O₅Cl₂:1% Tb³⁺ 及び Y₂O₃:1% Tb³⁺ の 室温での励起発光スペクトル。点線・実線がそれ ぞれ励起スペクトル・発光スペクトルに対応。

Electronic band structure and optical property of the fluoride materials for short wavelength emission

Luong Viet Mui¹, Toshihiko Shimizu², Nobuhiko Sarukura², Marilou Cadatal-Raduban³, Akira Yoshikawa⁴

¹Graduate School of Engineering, Osaka University, Osaka 565 – 0871

² Institute of Laser Engineering, Osaka University, Osaka 565 – 0871

³ Institute of Natural and Mathematical Sciences, Massey University

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

Keywords: cross luminescence, scintillator, high pressure, wavelength tunability, ultraviolet – visible, density functional theory

We propose the balium fluoride (BaF2) crystal as a picosecond ultraviolet – visible scintillator with tunable crossluminescence (CL) emission wavelength through high pressure application. The electronic band structure and bandgap energy are calculated by first principles density functional theory calculations using the Perdew–Burke–Ernzerhof hybrid functional including exact exchange (PBE0) as implemented in the Vienna Ab initio Simulation Package. Uniform volume compression through hydrostatic high-pressure application could increase the energy gap from 9.6 eV to 10.1 eV with 14 GPa. The bandgap also could be decreased to 8.4 eV when pressure higher than 14 GPa applying because of phase transition. The next calculational step will focus on the energy gap between core and valence band to propose BaF2 crystal for a fast-response scintillator application.

1.Introduction

Fluoride compounds are promising candidates for laser materials and scintillators in the short wavelength regions because of their wide band gap energy and fast response time. These materials can be also easily doped with rare-earth elements such as Nd, Ce and Er for using as vacuum ultraviolet and ultraviolet laser media. For example, the Ce3+-doped LiCAF (or LiSAF) are a well-known solid-state laser crystal in the ultraviolet wavelength from 280 – 320 nm. On the other hand, the Nd3+-doped LaF3 was shown as a candidate material for VUV laser medium. Its emission wavelength of 172 nm by the 157 nm emission of a F2 laser where a fast nanosecond photoluminescence decay time was observed. Other fluoride compounds such as BaF2, BaLiF3 or KMg3 are not only shown the short wavelength emission (< 200 nm) but also the fast decay time (<300ps) which is advantaged for scintillator applications.

Band gap modification of these materials can improve their response as scintillators and emissions. 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 fluoride materials will be calculated. The change in their respective band gaps for different conditions will be considered in the calculations.

2.Computational method

The bulk moduli as well as crystal structures of barium fluoride 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 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) hybrid functionals. 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).

3.Results and discussion

Figure 1 shows the different crystal structure of BaF2 including cubic at ambient pressure, orthorhombic at pressure from 3 GPa to 14 GPa or hexagonal at pressure higher than 14 GPa. This phase transition is demonstrated by experiment and

calculation. In this work, the lattice parameters and atomic positions are optimized from the experimental values. Then these optimized parameters are used for electronic band structure calculation.



Figure 1 crystal structure at different pressure a) cubic b) orthorhombic c) hexagonal

Figure 2 shows the change in energy band gap of BaF2 crystal with high pressure application. At the 0 GPa, the BaF2 crystal is in the cubic phase and has 9.6 eV. The band gap is increased up to around 10.1 eV with the pressure of 14 GPa even in the orthorhombic phase. At the pressure higher than 14 GPa, the BaF2 crystal is in hexagonal phase and its bandgap increases from 9.0 eV to 9.2 eV at the few applying GPa, then decreasing from 9.2 eV to 8.4 eV in the range of 70 GPa pressure. The bandgap is not only changed in value but also in the type. The indirect bandgap of BaF2 changes to direct band gap when crystal structure changes from cubic to orthorhombic. It keeps the direct bandgap type at the few applying pressure at the hexagonal phase. This will be more considered for further calculations.



Figure 2: the bandgap energy of BaF2 crystal under high pressure with phase transition as figure 1

4.Conclusion

The first step of calculation about BaF2 crystal as a picosecond ultraviolet – visible scintillator have been done to verify the bandgap energy by first principles density functional theory calculations using the Perdew–Burke–Ernzerhof hybrid functional including exact exchange (PBE0) as implemented in the Vienna Ab initio Simulation Package. The bandgap tunability also investigated with the uniform compression by high pressure up to 70 GPa. The next step will focus on the energy gap different between core and valence and consider the cross – luminescence of this materials for a fast-response scintillator.

Reference

 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.

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 井上晃佑 足立駿 東北大金研 花川貴 山路晃広 黒澤俊介

Solid device examination of zincalminate ultra-violet emitting thin film

Hiroko Kominami¹, Naoki Sonoda¹, Tomohiro Kawashima¹, Takashi Hanakawa², Akihiro Yamaji², Shunsuke Kurosawa² ¹Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University, Hamamatsu, 432-8561

²Institute 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.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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、薄膜内部の相形成の状態について検討を行った。

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

ZnAl₂O₄ 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 -Al₂O₃ 層を 10 nm \sim 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 °C で 2 \sim 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 ZnAl₂O₄ 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。

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

970~1050℃で熱処理した ZnAl₂O₄の XRD を行った結果、(220)、(311)、(333)のピークが顕著に現れ、多結晶の ZnAl₂O₄が形成されていることがわかった。Fig.1 に 970~1050℃で熱処理した ZnAl₂O₄の各相の半値幅とピーク 強度比を示す。強度比に関して、990℃までは各相の強度比は一様に増加したが、1050℃では(333)のみ強度比が増 加し、(220)、(311)の強度比は減少した。このことから、990℃以上のある閾値を超えた温度から(333)の配向で成 長しやすくなると考えられる。

次に c 面サファイア基板上において選択的に成長する ZnAl₂O₄ (333)について、Φスキャン測定により、面内配向性を評価すること で、c 面サファイア基板の配向と ZnAl₂O₄の成長についての調査を 行った。Fig.2 に 970~1050℃で熱処理した ZnAl₂O₄(333)のΦスキャ ンを示す。60°間隔で、c 面サファイア基板と(333)の回折が観測さ れた。c 面サファイア基板と(333)は、ともに Al の原子配列が六回対 称であり、(333)が c 面サファイア基板の Al の六回対称性を引き継 ぐように成長していると考えられる。

990℃、50 時間の熱処理を施した薄膜内部の相形成状態について評価するために、5.66 mol・L⁻¹塩酸水溶液を用いて薄膜表面のエッチング処理を行い、膜内部を露出させ、その特性評価をカソードルミネッセンス、X線回折、分析 FE-SEM などにより行った。Fig.3 に各時間でエッチング処理を施した ZnAl₂O₄ 薄膜のXRD ピーク強度比を示す。成長した薄膜からは(220)、(311)、(400)、(333)の回折が得られたが、その中でも(333)面は基板に近い領域で回折が強くなった。これは、ZnAl₂O₄ が成長を始める際に、基板の Al 配置の対称性が近い(333)から開始していることが考えられる。その後、(400)の回折が現れ、(333)の成長の端で、[100]方位の成長が進むことが考えらる。FE-SEM の結果より、280min.のエッチングは約 450 nm の膜厚に相当するが、Zn の分布はさらに膜内部に拡散している。XRD の結果より、それより内部の部分は ZnAl₂O₄ 層ではなく、サファイア基板に高濃度にZn がドープされた状態であると考えられる。

Fig.4 に各時間でエッチング処理を施した ZnAl₂O₄ 薄膜の CL 強 度とエッチング時間の相関を示す。エッチング処理によって発光層 が溶解し紫外発光強度が減少したと言える。また、エッチング時間 200~300 分のエッチング処理によって薄膜の紫外発光強度が著しく低 下した。これは表面から 450 nm の間に ZnAl₂O₄の形成境界が存在して いることを示唆している。また発光ピーク位置についても変化してお り、これは ZnAl₂O₄ の Zn と Al の比率が変化することによって生じる ことが明らかとなっている。全体的にピークは短波長にあり、形成され た ZnAl₂O₄ 薄膜は、化学量論比よりも Zn が少ないく、さらに膜内部に おいてより短波長側にシフトしていることから、Zn が拡散したサファ イア基板からの発光と考えられる。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

紫外発光 ZnAl₂O₄薄膜の均質な熱拡散を目指し、熱処理条件における ZnAl₂O₄相の形成状態と膜内部の相分布について調査を行った。その結 果、990℃以上のある閾値を超えた温度から ZnAl₂O₄(333)の配向で成長 しやすくなることがわかった。またΦスキャン測定の結果より、(333) は c 面サファイア基板の Al の原子配列の六回対称性を引き継ぐように 成長していると考えられる。

また、エッチング処理を行った ZnAl₂O₄ 薄膜の XRD 測定行うことに よって薄膜が表面から約 450 nm 付近まで ZnAl₂O₄の(333)相が優勢な多 結晶構造を有していることがわかり、膜の形成初期に(333)相から成長

◀ 0.7 Ratio [a.u.] 5 [deg.] 0.6 FWHM Int •0.5 •0.5 •0.4 (220) (311) Int. (333) 0.5 XRD Peak I d' WHMH 0,2 0.2 1000 1050 Annealing temperature [°C]





Fig.2 Φ -scan of ZnAl₂O₄ (333) on c-plane.



Fig.3 Relationship between XRD peak ratio of ZnAl₂O₄ phase and etching time.



していることがわかった。また、CL 測定から 200~300 分のエッチング処理で薄膜の紫外発光強度が著しく低下

し、その間に発光層の大幅な減少があったと考えられる。今後、より膜の均質性を高めるとともに、基板と膜の 界面状態について検討を行っていく。

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。

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 榧木 大修 丹羽 怜太

Characterization and application of eutectic scintillators Hiromitsu Takahashi, Taishu Kayanoki, Ryota Niwa

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 ~ μ m-segmented eutectic scintillator developed by Yoshikawa group and read out the signal with CMOS detectors with the pixel size of ~ μ m. We measured the photo-luminescence spectrum and light yield of the scintillator as ~40,000 photons/MeV. The scintillation light excited by 5.5 MeV alpha-rays of ²⁴¹Am was detected by the CMOS.

<u>1. `はじめに(Introduction,)</u>

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1mm 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 (Experimental procedure)

今年度も、昨年度に続き共晶体シンチレーション光を CMOS センサーで読み出す実験を継続した。共晶体シン チレータは吉川研究室で開発・製作された GdAlO₃:Ce/α-Al₂O₃ 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⁾。(1)X 線発生器を用い、シンチレータの発光スペク トルと発光量を測定した。シンチレータ背面における反射材の有無によって、検出される発光量が増加するかも 測定した。(2)シンチレーション光を CMOS センサーで読み出す実験では、シンチレータの厚みが 230 μm と薄い ため、²⁴¹Am からの 5.5 MeV のα線を利用した。CMOS センサーは 1.1 μm のピクセルサイズのものを利用した。

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

(1) 図1は、共晶体シンチレータ GdAlO₃:Ce/α-Al₂O₃を20kVのX線発生器で励起した際の発光スペクトルで ある。同じセットアップで測定したGSO:Ceと比較し、このシンチレータの発光量は約40,000 photons/MeVと見 積もられる。シンチレータの背面に反射材を設置することで、発光スペクトルの強度が高くなった。これにより、 背面に反射材を設置することが有用であることが分かり、さらにシンチレータ背面近くで生じたシンチレーショ ン光もきちんと検出器まで届いていることを示している。

(2) 図 2 は、CMOS センサーに共晶体シンチレータを設置した状態で取得した CMOS センサー画像である。

²⁴¹Am 線源からのα線照射時は画像が明るくなっており、シンチレーション光が検出されている。線源強度は 3MBq で、CMOS センサーの露光時間は1秒間である。現時点では複数イベントを積分して読み出してる状態で あり、今後は CMOS センサーの露光時間を短くして、1イベント毎の読み出しを試みる。



図 1: 共晶体シンチレータを X 線発生器 で励起した際の発光スペクトル。X 線発 生器の電圧は 20 kV。ピーク位置は、ド ープされている Tb の発光スペクトルに 対応する。この強度 (=面積) から、発光 量は約 40,000 photons/MeV である。



図 2: 共晶体シンチレータを CMOS センサーに設置した状態で取得した CMOS センサー画像。(左) ²⁴¹Am 線源からの 5.5 MeV α線を遮断した状態で、60 keV ガンマ線のみがシンチレータに照射され ている。(右) ガンマ線とα線の両方が照射されている状態。右図の方が明るくなっており、α線に 起因したシンチレーション光が CMOS センサーで検出されている。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

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。今年度は、利用している共晶体シンチレータの発 光特性を測定し、このシンチレータからのα線信号を複数イベント積分している状態で CMOS センサーで読み出 せることを実証した。今後は、CMOS センサーの露光時間を短くして1イベント毎の信号読み出しを試み、μm オ ーダーの位置分解能を持つ検出器の実現を目指す。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本課題の共同研究先である東北大学吉川研究室の皆様には、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、実験装置を利用させていただきました。実験方針の助言もいただき、ここに感謝の意を表します。

<u>引用文献(Reference)</u>

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

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:大阪大学理 川畑 貴裕

研究分担者:大阪大理 古野 達也, 坂梨 公亮、本多 祐也 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, Shunsuke Kurosawa¹, Akihiro Yamaji² Department of Physics, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-0043 ¹ New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai 980-8579 ²Institute 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 charged particles at high-counting rates. The GAGG(Ce) scintillator was bombarded with protons and ⁴He nuclei emitted from a projectile-fragmentation reaction. A CsI(Tl) scintillator was also bombarded with those particles for comparison. The scintillation photons were detected by avalanche photo diodes (APDs). Electric signals from the APDs were processed by using charge-integrating preamplifiers and recorded by flash analogue-to-digital converters with a sampling rate of 500 MHz. It was found that the GAGG(Ce) scintillator exhibits much poor particle-identification ability than the CsI(Tl) scintillator although the GAGG(Ce) scintillator is much more useful at high-counting rates than the CsI(Tl) scintillator.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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荷電粒子を粒子識別しつつ高効率で測定するには、 大面積の透過型検出器と荷電粒子を停止させるに十分な物質量を持つカロリーメータを併用する必要がある。もし、シンチレーション検出器からの信号の波形解析により粒子識別できれば、シンチレーション検出器をカロリ ーメータとして用いることで、透過型検出器が不要となる。過去には、CsI(TI)シンチレータに対する波形解析が 実施され、一定の成果を挙げている。しかし、CsI(TI)シンチレータは蛍光寿命が長い(~1050 ns)ため、高計数率 の測定には適していない。そこで、我々は蛍光寿命が短く(~90 ns)高計数率の測定に適している GAGG(Ce)シン チレータを用いた波形解析による粒子識別技術の開発を着想した。我々の過去の研究により、GAGG(Ce)シン レータは陽子と⁴He(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¹⁾。 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るとともに、CsI(TI)シンチレータとの性能比較を行った。

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

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。930型 AVF サイクロトロンを用いて加速した 85.9 MeV の¹¹B ビームを炭素標的に照射し、核破砕反応から放出された 粒子を図 1 に示す検出器へ入射させた。検出器は、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)(Hamanatsu S8664-1010) にマウントした。また、比較のために同じ形状の CsI(Tl) シンチレ ータ結晶を用意し、GAGG(Ce) シンチレータと同様に反射材で包装 し、APD にマウントした。2 つのシンチレータ結晶の前面には 5 mm 四方の開口をもつコリメータと 65 µm 厚の透過型シリコン(Si)検



出器を設置した。Si 検出器と APD 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。

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

はじめに、Si 検出器と APD からの出力波高の相関から入射粒子の識別を行い、入射粒子の種類ごとに APD の 信号波形の違いを観察した。GAGG(Ce)と CsI(TI)が、陽子ないしは a 粒子によって 6000 ch の出力波高(約 13 MeVec の発光量に相当)を示した事象における信号波形を図 2 に示す。CsI(TI)では、陽子と a 粒子において信号 の立ち上がり部分に顕著な差異が認められた一方で、GAGG(Ce)では差異が小さい。信号波高が最大波高の 20% から 80%にまで変化するのに要する時間を立ち上がり時間と定義し、立ち上がり時間と信号波高の相関を調べた ところ、図 3 に見られるように、CsI(TI)では、すべての発光量領域において、陽子と a 粒子が十分に分離してい る一方で、GAGG(Ce)では分離が悪く、粒子識別に適していないことが明らかになった。



図 2: GAGG(Ce)(左)と CsI(TI)(右)が陽子および α 粒子によって 6000 ch の出力波高(約 13 MeV_{ee}の 発光量)を示した事象における信号波形



図 3: 陽子および α 粒子に対する GAGG(Ce)(左)と CsI(Tl)(右)の信号の立ち上がり時間と信号波高の 相関

GAGG(Ce)は (Gd_{1-y}Ce_y)₃(Al_{5-x}Ga_x)O₁₂という組成を持つが、今回の測定に用いた結晶では、時間分解能を高める ためにシンチレーション光の遅発成分を最小化した結果、組成が y=0.01, x=3 に最適化されている²⁾。このため、 入射粒子の種類が変化しても即発成分と遅発成分の比率が変化せず、発光時間特性の差異が現れにくくなってい ると推定される。これまでの研究により、0<y<0.05, 2.5 < x < 3.5 の範囲で、GAGG(Ce)の発光特性が調べられて いるので、今後は、過去の開発を踏襲し、特性の異なる複数種の GAGG シンチレータを作成し、これらの試料に よる粒子識別能がどのように変化するかを調べる計画である。

<u>引用文献(Reference)</u>

- 1) T. Furuno, A. Koshikawa, T. Kawabata et al.: Journal of Instrumentation **16** (2021) P10012.
- 2) Warut Chewpraditkul, Shunsuke Kurosawa et al.: Optical Materials 81 (2018) 23-29.

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 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, Naoki, Noda, Masanori Nagao, Isao Tanaka

Keywords: crystal growth, optical floating zone, oxide, solid-liquid interface

La and Ce co-doped gadolinium pyrochlore silicate (Ga₂Si₂O₇: GPS) crystals were grown by optical floating zone method in several different conditions. The effects of the filament alignments of the halogen lamps on the solid-liquid interface shapes and on the grown crystals were investigated. The interface shape between a grown crystal and a molten zone was found to be highly concave in the conventional growth condition using halogen lamps as heat sources. The concave melt-crystal interface was systematically changed by the filament alignments of lamps. Although we could not suppress the formation of cracks in a grown crystal and could not realize a transparent crystal, we succeeded to reduce the cracks formed in a grown crystal and enhance the transparency of a grown crystal by controlling the concave crystal-melt interface.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

Optical floating zone :OFZ 法は、帯溶融法の一つで坩堝を用いる必要がない特徴を持っている。溶融部分の適切 な組成にすることで銅酸化物超伝導体などの分解溶融化合物の結晶を育成できたり、Ca₁₂Al₁₄O₃₃ のように融液が 坩堝材と反応し、坩堝材が育成結晶に混入するような物質の結晶を育成できたりする。そのため様々な物質の結 晶が育成されている。しかし、溶融帯と呼ばれる溶融部分は、原料棒と育成結晶の挟まれているだけで不安定で ある。安定した結晶育成には、溶融帯を安定に保持する必要がある。

溶融帯の安定性を左右するものの一つに溶融帯と育成結晶の界面形状がある。溶融帯は、外側から集光する赤 外線により溶融されるため、通常、溶融帯と育成結晶の界面形状は、上に凸の形状をしており、ルチルやシリコ ンでは上に凸であることが報告されている。しかし、Y₃Al₅O₁₂やLi₃VO₄、Ca₁₂Al₁₄O₃₃など可視光を透過しやすい 物質では、溶融帯と育成結晶の界面形状が下に凸の凹型をしており、これによって育成結晶にクラックが生じた り、気泡が取り込まれたりしたと報告されている。保温管を用いることで育成結晶との界面形状を凸型に変化さ せ、クラックを抑制されたと報告されているが、育成結晶の大口径は難しい。

育成結晶との界面が凸型となるルチルやシリコンでは、集中加熱条件を変化させることでも界面形状を変化させることができ、育成結晶を大口径化することができたと報告されている。本研究では、FZ 育成すると育成結晶 との界面形状が凹型となるランタンとセリウムを添加したガドリニウムパイ六アシリケート(La-GPS)結晶の育成 において集中加熱条件を変化させることで凹型の固液界面形状を制御することを試みた。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

2.1 試料作製

出発原料として Gd₂O₃(>99.9%)、SiO₂(>99.99%)、La₂O₃(>99.99%)、CeO₂(>99.99%)を用いた。(La_{0.49}Ce_{0.03}Gd_{1.48})Si₂O₇の組成になるように秤量,湿式混合をした後、1100℃,12時間空気中で焼成を行った。焼成後、粉砕し、冷間等方プレス機を用いて丸棒状に加圧成形した。その後、1400℃10時間空気中で焼成し、原料棒とした。焼成後の原料サイズは直径~10 mm と~21 mm、長さ~70 mm であった。これらの原料棒を赤外線単結晶合成装置に装着して、2.2 で後述するような方法で集中加熱条件を系統的に変化させた条件で結晶育成を行った。La を添加することでガドリニウムパイロクアシリケートは調和溶融化することが報告されているため、本研究では、原料組成とは異なる溶媒を用いなかった。育成中に観察可能な溶融帯の鉛直方向の長さは6±1 mm となるようにランプ出力

を調整した。育成長が 25 mm に達した後、原料棒と育成結晶の回転を止めると同時にランプを消灯することで急 冷し、急冷固化体を作製した。溶融帯の不安定化により、育成長が25mmに達する前に急冷固化せざるを得ない

育成条件もあった。急冷固化体は、溶融帯近傍の育成結晶と a. Conventional layout 原料棒を育成方向と垂直に切断した後、育成方向と平行に切 断し、その断面を研磨することで界面を調べた。急冷過程で 試料が破損した場合は、それぞれを育成方向と平行に切断し た。これらの試料の加工には、ワイヤーソーと研磨機を用い た。界面形状は、これまでの我々の評価法に基づき、界面部 分の結晶の半径 r と界面の高さ h との比で表される凸度(h/r) で評価した。育成結晶についてクラックなどにより不透明に 見える部分を除いた透明な部分の面積の割合をソフトウエ ア「ImageJ」を用いて算出した。

2.2 集光条件

図 la.は従来の赤外製集中加熱条件の模式図である。本研 究では、異なる径の原料棒を用いることで育成結晶径を変化 させた条件で図 1b.に示したように固液界面形状に対する赤 外線光源として用いるハロゲンランプのフィラメントの配 置の効果を調べた。平板上のフィラメントを従来の水平配置

と新たな試みとして垂直配置 の各条件でLa-GPS 結晶の育成 を行って溶融帯を急冷固化し、 固液界面形状と育成結晶に生 じるクラックに対するフィラ メント配置の影響を調べた。主 な育成条件を表1にまとめた。



b. Lamp filament alignment



Fig.1 検討した主な集中加熱効果の模式図.a:従

| Table 1. 月成未叶 | | | | | | |
|-----------------------------------|-------------------|----|----|----|------------|----|
| Lamp alignment | Vertical | | | | Horizontal | |
| Crystal dia. /mm | 12 | 22 | 25 | 29 | 12 | 25 |
| Moving rate (Feed/Crystal) /mm/h | 1.0/0.5 | | | | | |
| Rotation rate (Feed/Crystal) /rpm | 2/60 | | | | | |
| Growth atmosphere | Air flow 2 L/min. | | | | | |

Table I 杏出冬件

3. 結果および考察(Results and discussion)

図2は、径の異なる原料棒を用いて、ランプフィラメントの配置を水平と垂直に変化させた条件でLa-GPS 結 晶を育成している際の溶融帯近傍の写真と急冷固化体の垂直断面写真である。図 la から図 ld の各図の左側に育 成中の溶融帯近傍の写真を各図の右側に急冷固化体の垂直断面写真を示した。図 la と図 lb が水平のランプフィ ラメント配置、図 1c と図 1d が垂直のランプフィラメント配置の結果である。図 1a に示した L は育成中に観察 可能な溶融帯の長さで、すべての

育成実験を通して 6±1mm とな るようにランプ出力を調整した。 急冷固化体の垂直断面では、育成 結晶と溶融帯との固液界面を明 瞭に確認できた。フィラメントを 垂直に配置した場合、急冷中に原 料側が破損しやすかった。破損し なかった急冷固化体については、 原料棒と溶融帯との固液界面も 確認した。育成結晶の固液界面形 状が下に凸の凹型となるランタ ンとセリウムを添加した GPS の 場合 h/r の値は負となる。 $h \ge r$



Fig.2 様々な条件でLa添加Gd2Si2O7結晶育成時の溶融帯近傍の写真と急 冷固化した溶融帯近傍の垂直断面 a. 結晶径 12 mm, フィラメント 水平配 置, b. 結晶径 25 mm, フィラメント 水平配置, c. 結晶径 12 mm, フィラメ の定義については図中に赤の両 ント 垂直配置, b. 結晶径 25 mm, フィラメント 垂直配置

端矢印で示した。急冷固化体で観察された育成結晶と溶融帯、原料棒と溶融帯のそれぞれ界面は赤色と黄色の点 線で示した。白の点線の交点は、理想的な集光点である。図 la と図 lc に示したように結晶径が l2 mm と小さい 場合、ランプのフィラメント配置に関わらず、育成結晶と溶融帯との界面形状は類似していた。一方、図 lb と図 ld に示したように結晶径が 25 mm と大きくした場合、ランプフィラメントの配置によって育成結晶と溶融帯と の界面形状に大きな違いがみられた。フィラメント配置が水平な場合、界面の凹みが小さいのに対し、垂直な場 合、界面の凹みが大きかった。育成中に溶融帯近傍の写真で赤の点線で示した育成結晶と溶融帯との固液界面位 置を見ると、フィラメント水平配置では背景に移るフィラメントが投影されている領域に限定されていた。一方、 フィラメント垂直配置では、フィラメントの投影範囲が鉛直方向に拡がっていることを反映して大きく凹んでい ることがわかった。

フィラメント配置は、図3に示したように示したように 育成結晶にも影響している。図3は育成長が25mmに達し た時点で急冷固化した結晶部分を育成方向と平行に1mm 厚に切り出し、研磨したスライス体の写真である。育成長 がおよそ10mmから20mmの部分である。急冷固化に伴 って生じたクラックの影響はあると思われるが、スライス 体の透明部分の割合は、系統的に変化した。フィラメント の配置が水平であるほど、また、育成結晶径が大きいほど スライス体に見られる透明部分が増加した。

界面形状の変化と育成結晶スライス体の透明部分を定 量的に評価するために育成結晶径を横軸にとり、h/r と透明 部分の割合を縦軸にとって図4に示した。ランプフィラメ

а.

h/r は育成結晶径を 12 mm から 29 mm の範囲で 変化させてても-0.7~-0.9 程度で一定と見なせ るような振る舞いを示し た。図 1c や図 1d に示し たようにフィラメントが 投影されている領域が鉛 直方向に幅広く、その領 域内で育成結晶と溶融帯 との界面形状が相似変化

ントが垂直配置の場合、



Fig. 3 育成方向と平行にスライスした育成結晶. 急冷体の育成結晶初期部. a. 原料径 12 mm, フィ ラメント 水平配置, b. 原料径 25 mm, フィラメン ト 水平配置, c. 原料径 12 mm, フィラメント 垂 直配置, b. 原料径 25 mm, フィラメント 垂直配置 b.



Fig. 4 溶融帯と育成結晶との固液界面凸度(*h/r*))(a)と育成結晶の透明部分の割合(b)の結晶径依存性.

していることを示している。一方、フィラメントが水平配置の場合、結晶径を 12 mm から 25 mm に増加させる と-0.7 程度から-0.5 程度に増加する傾向を示し、著しい凹型界面形状が緩和されて、なだらかな凹型にている。 これは、界面形状が相似変化するのではなく、固液界面が図 1a や図 1b に示したようにフィラメントが投影され ている領域にほぼ限定されていることに起因している。育成結晶スライス体における透明部分の割合も結晶径が 増加し、h/r が増大するのに伴って増加する傾向を示した。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

以上のことから、育成結晶と溶融帯界面の凹型界面が平坦に近づくような集中加熱条件で育成結晶に生じるク ラックが減少することがわかった。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究の実施に際して、東北大学金属材料研究所吉川彰教授、横田有為准教授の支援を賜りました。ここに謝意を表します。

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 吉見 彰洋 吉村 太彦 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 東北大金研 山路 晃広

Development of solid target for neutrino mass spectroscopy Hideaki Hara, Motohiko Yoshimura, Akihiro Yoshimi, Shunsuke Kurosawa^{1,2}, Akihiro Yamaji¹ Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University, Okayama, 700-8530 ¹Institute for Material Research, Tohoku University, Sendai 980-8579 ²New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai 980-8579

Keywords: neutrino mass spectroscopy, lanthanoid doped crystal, coherent amplification, electron spin resonance

We have studied extremely weak processes which emit a neutrino pair and a photon. Our goal is to investigate unknown neutrino properties such as absolute masses and mass type (Dirac or Majorana). For this study, enhancement of the rare process by coherence among the target is crucial. We focused on the lanthanoid doped crystals, in which high coherence can be expected despite being solid target. In this work we have developed a solid crystal target with low decoherence. Here we report the progress of our theoretical study of a new experimental scheme and the experimental results on electron spin resonance of the crystal created in the collaborative work.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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。この微弱な遷移過程 は通常は観測が不可能であるが、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。 密度を考えると、ニュートリノ対放出過程の観測には、固体標的を用い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]。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年度に引き続き、2021年度も東北大に赴いて研 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。 本文書では、2021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電子スピン共鳴実験について 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が、 同時に、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。2020 年度の研究では、ニュートリノ対放出の際にナノガウス程度の磁化が発生し、 ニュートリノの諸性質が発生する磁化の角分布に現れることが明らかになったが、2021 年度はさらに理論的な検 討を進めた。まず、発生する磁化の計算に関して、複数の計算手法で同様の計算結果が得られることを確認した。 また、標的サイズを変化させた場合の磁化の角度分布の変化も調べ、標的サイズを大きくした場合に標的サイズ 無限大の結果に近づくという結果を得ることができた。さらに、ニュートリノ対が互いに正反対の方向に放出さ れることや、ニュートリノ対の構成成分毎の寄与も調べ、この現象に関する理論的な理解を深めた。最終的に、 これまでに得られた結果を論文にまとめ、発表した[2]。

3. Er ドープ結晶の電子スピン共鳴実験(Electron spin resonance experiment of Er-doped crystal)

ニュートリノ質量分光で用いる結晶の候補の1つは、エルビウム(Er)イオンをドープした YLiF4結晶(Er:YLF)で ある。高いコヒーレンスを実現するには、Er 濃度を低く抑えたものが必要であるが、市販されている Er:YLF 結 晶はレーザー媒質として利用される高濃度の製品が一般的であるため、低濃度の結晶を手に入れることが難しい。 そこで、黒澤氏の研究室で低濃度(0.1%,0.01%)の結晶(1x2x5mm)を作成した。前節の理論研究の結果によれば、結 晶の光学的な性質だけでなく、磁気的な性質も重要である。また、光学的基礎実験の前に、別の測定を用いて結 晶の品質評価(ドープ濃度、磁気的なコヒーレンス、その個体差等)をしておくことが望ましい。そこで、作成 した結晶に対して岡山大学で電子スピン共鳴実験を行った。c-軸に平行、直交の g-因子は先行研究で調べられて いる(g₁=8.10、g₁=3.13)[3]。図1は、室温において濃度 0.01%の結晶に対して磁場を掃引した結果である。g~2.1 の幅広い共鳴が観測されたが、先行研究の結果は再現しなかった。この原因は、測定を室温で行ったためだと考 えられるため、今後は標的を冷却して同様の測定を行う予定である。将来的にはさらに複数の結晶のデータを測 定し、結晶の品質評価を行い、光学的実験に着手していくことを考えている。



図1:(左)作成した Er:YLF 結晶(濃度 0.01%) (右)電子スピン共鳴スペクトル

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

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。2021 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に関す る理論研究をさらに進め、現象自体の理解を深めた。また、標的結晶の候補として作成した低濃度の Er ドープ結 晶に対して、磁気的な性質や結晶の品質を調べるために電子スピン共鳴実験を行った。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。

<u>引用文献(Reference)</u>

- 1) H. Hara, M. Yoshimura: Euro. Phys. J. C **79** (2019) 684.
- 2) Hideaki Hara, Akihiro Yoshimi, and Motohiko Yoshimura: Phys. Rev. D 104 (2021) 115006.
- 3) K. I. Gerasimov, M. M. Minnegaliev, B. Z. Malkin, E. I. Baibekov, and S. A. Moiseev: Phys. Rev. B 94 (2016) 054429.

超稀原子核崩壊実験のための高純度 CaF2結晶の開発

研究代表者:大阪大学核物理研究センター 梅原さおり、吉田朋美、 研究分担者:東北大学金属材料研究所 花田貴、東北大学金属材料研究所/NICHe 黒澤俊介、山路晃広、徳島 大学理工学研究科 伏見賢一、

Development for high-purity CaF2 scintillation crystal

Saori Umehara¹, Tomomi Yoshida¹, Shunsuke Kurosawa², Akihiro Yamaji³, Kenichi Fushimi⁴

¹Research Center for Nuclear Physics, University of Osaka, Ibaraki 567-0047

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

³Department of Materials Science and Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8577

⁴Faculty of Science and Technology, Tokushima University, Tokushima , 770-8506

Keywords: calcium fluoride, high purity crystal, rare nuclear decay

Almost all substance of the universe is made of "matter", not "anti-matter". This is a mystery of "the matter dominated universe". The key point to solve the mystery is the lepton number non-conservation that means "anti-particle" and "particle" can convert to each other. Observation of neutrino-less double beta decay $(0\nu\beta\beta)$ provide direct evidence of lepton number non-conserving process. The rate of $0\nu\beta\beta$ is theoretically predicted to be rare and the half-life is longer than 10^{26} years. Thus the key to the experiment is constructing a highly sensitive detector with an ultra-low background condition. In order to construct the detector, we need high purity scintillation crystals. In this study, we aim to establish the way for growing of the high purity scintillation crystals.

1. 超稀原子崩壊実験と高純度結晶

「宇宙はなぜ反物質がなく物質でできているのか」、「物質はどこからきたのか」。この現在の物質優勢の宇宙の 謎を説明するには、粒子(物質)と反粒子(反物質)の転換可能性が一つの鍵となる。この粒子と反粒子が転換可能 であること(マヨラナ性)を証明するほぼ唯一の実験的手法は、"ニュートリノを放出しない二重ベータ崩壊"で ある。しかし、この"ニュートリノを放出しない二重ベータ崩壊"の半減期は、10²⁶年以上と長く、非常にまれな事 象である。そのため、観測に使用する放射線検出器には、きわめて低バックグラウンドであることが要求される。

この放射線検出器のバックグラウンドは、放射線検出器外部を起源とするものと、放射線検出器内部を起源と するものがある。特に、二重ベータ崩壊においてシリアスなバックグラウンドとなるのが、放射線検出器内部に 含まれるトリウム系列・ウラン系列に属する放射性不純物である。これらは、二重ベータ崩壊などの稀崩壊事象 探索実験では、もっともシリアスなバックグラウンドとなることが知られている。

我々はこの二重ベータ崩壊の研究を、CaF2シンチレーション結晶を用いて行っている。これまでに CaF2(Eu)を 用いた測定で、⁴⁸Caの二重ベータ崩壊測定としては世界最高感度を達成し[1]、さらに高感度な二重ベータ崩壊測 定装置開発を進めている[2]。ここでの開発において、前述の通り、CaF2シンチレーション結晶を用いた二重ベー タ崩壊測定の最も大きなバックグラウンドとなるのが、²³²Th を起点とするトリウム系列による放射性不純物であ ることがはっきりした。

本共同利用研究では、この二重ベータ崩壊のシリアスなバックグラウンドとなる放射性不純物、特にトリウム 系列・ウラン系列が結晶製造の際に、どのようにして取り除けるかを調査する。結果として、高純度 CaF₂結晶を 製造する手法を確立することを目的とする。

2. 放射性不純物の混入起源の調査

CaF2シンチレーション結晶の製造過程は、下記のとおりである。

- 1、 炭酸カルシウムとフッ酸から、CaF2粉末の合成
- 2、 るつぼを用いて CaF2 粉末の焼結・溶融
3、 るつぼを用いて CaF2の結晶化

4、研磨剤を用いて結晶表面の研磨

これらの過程で、使用する物品の高純度化が、CaF2シンチレーション結晶の高純度化につながることが期待される。そのために、高純度るつぼおよび通常るつぼを用いて作成した CaF2 溶融品のトリウム系列・ウラン系列含有量の変化量の評価を行った。

まず、事前に、使用する CaF₂粉末の放射性不純物量を測定した。この測定は、低放射能ガンマ線検出器として 開発された Ge 半導体検出器を用いた。本実験では、ウラン系列の放射性不純物量が 3.5mBq/kg、トリウム系列の 放射性不純物量が 7.1mBq/kg の CaF₂粉末を用いた。また、CaF₂溶融品の放射性不純物量の評価は、東京大学宇宙 線研神岡宇宙素粒子研究施設に、大阪大学核物理研究センターによって設置された「α線検出によるシンチレー ション結晶内放射性不純物測定装置」(図 1 参照)を用いた。CaF₂溶融品のα線測定は、これまでにも行った経験 があり、CaF₂結晶でなくとも、シンチレーション発光が観測できることは確認できている。こちらの放射性不純 物に対する測定感度は、結晶サイズが 3kg の場合で 10µBq/kg 以下が見込まれる。

テストに用いるるつぼとしては、通常るつぼ、超高純度るつぼ、高純度るつぼの3種を用いた。また、高純度



図1:(左)神岡に設置された「α線検出によるシンチレーション結晶内放射性不純物測定装置」。本装置 では、結晶内部のα線以外の事象はバックグラウンドとなる。最も大きなバックグラウンド事象である、 結晶外部からのガンマ線事象は、鉛10cm、銅5cmによって、効率よく遮蔽される。



図2:ウラン・トリウム系列の不純物量の測定例。(左) このエネルギースペクトルは、ウラン系列の放射性不純物を測定した例である。黒スペクトルが偶然同時計数、赤スペクトルが遅延同時計数のスペクトルを示しており、赤スペクトルの2400keVのピークがウラン系列214Poのα線事象によるものである。(右)トリウム系列の放射性不純物を測定した例である。黒スペクトルが偶然同時計数、青スペクトルが遅延同時計数測定の先行信号、赤スペクトルが遅延同時計数測定の遅延信号のスペクトルを示しており、赤スペクトルの1700keVのピークがトリウム系列216Poのα線事象によるものである。得られた放射性不純物量は、ウラン系列が2.23±0.18mBq/kg、トリウム系列が1.47±0.16mBq/kgであった。

るつぼのセットアップについては、表面研磨なし、表面研磨ありで蓋A使用、表面研磨ありで蓋Bを使用、の3 種類を準備した。この蓋は、CaF2の温度を高温に保つために使用する蓋であるが、この蓋の違いによる放射性不 純物量の違いを評価するために、2種類を使用している。各種セットアップを用いて、それぞれ 20分間、2週間、 CaF2を溶かし続けたあと固化させた溶融品、全10種を作製した。それぞれの溶融品は一面を研磨、シンチレー ション結晶として使用し、その放射性不純物量を測定した。

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

超高純度るつぼ、高純度るつぼ(研磨あり蓋A、研磨あり蓋B、研磨なし)および通常るつぼを用いて作成した CaF₂溶融品のトリウム系列・ウラン系列含有量の変化量の評価を行った。これら5種のるつぼセットアップのうち、超高純度るつぼについては、高温での使用により表面加工が劣化してしまうことが分かった。残り4種のるつぼセットアップのうち、高純度るつぼ(研磨あり蓋A)以外で作成した溶融品の放射性不純物量は、おおむね1mBq/kg程度で、大きな差がなかった。一方、高純度るつぼ(研磨あり蓋A)で作成した溶融品のウラン・トリウム系列放射性不純物量は、9.97mBq/kg、5.83mBq/kgと多いことが分かった。これらの結果として、溶融品評価においては、1)るつぼの純度の違いによる溶融品純度にはmBq/kgのレベルでの差は確認できなかった、2)蓋からの放射性不純物の混入の可能性がある、3)溶融品の放射性不純物量は、CaF₂粉末よりも低減しており、溶融品作製の際の偏析が、溶融品を高純度化させている可能性がある、ことが分かった。この3)の偏析効果を詳細調査することで、今後のCaF₂結晶高純度化につながる可能性を見出した。

謝辞(Acknowledgement)

本研究にあたっては、東北大学金属材料研究所における共同研究により実施されたものである。また、研究の 一部は東京大学宇宙線研究所共同利用研究プロジェクト、大阪大学核物理研究センター、科研費 19H05804 の援 助もうけた。

<u>引用文献(Reference)</u>

- 1) S. Umehara et al., Physical Review C, 78, 058501, 2008.
- 2) CANDLES Collaboration, Phys. Rev. D 103, 092008, 2021.

イメージング手法による結晶育成条件最適化のための

分光インフォマティクス技術開発

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

Development of Spectroscopic Informatics Technology

for Optimizing Crystal Growth Conditions Using Imaging Techniques

Toshihiko Shimizu, Kohei Yamanoi, Nobuhiko Sarukura, Luong Viet Mui, Melvin John F. Empizo, Akira Yoshikawa

Institute of Laser Engineering, Osaka University, 2-6 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871

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

Keywords: imaging spectroscopy, crystal growth

It is necessary to obtain the distribution as spatial data by imaging spectroscopy methods and to extract features of seemingly uncorrelated qualities by AI techniques such as machine learning in order to improve the efficiency of crystal growth. We developed imaging spectroscopy systems for optimizing crystal growth conditions. As a further developmental element, we proposed a new method for imaging mid-infrared (MIR) light using upconversion luminescence, using rare earth-doped self-assembled fiber array crystals. We will continue imaging studies on both sides of this issue.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

これまで東北大学との共同研究により、結晶開発とそれを用いた光学素子応用を進めてきた。しかし、例えば 新しい光学材料を使用したレンズ作製において、予定通りの光学性能(集光特性や収差など)が得られないケー スもあり、そこに結晶品質が影響していた。品質の向上には結晶育成条件の最適化が望まれるが、結晶育成には 日や週単位で時間がかかることから、温度や時間・速度等の条件を自由に設定しての育成が困難であり、条件と 品質の相関についてはまだ未知の部分がある。ここにマテリアルインフォマティクスを導入できれば、得られた 情報を材料の育成にフィードバックをかけることで求める性能を持った材料開発がスピーディに可能となる。 材料の進化スピードアップが求められている材料としてフッ化物材料がある。フッ化物材料はワイドバンドギャ ップ材料として、青色 LED を超える短波長発光素子や核医学装置・原子力技術に必要な放射線シンチレーターと して期待されており、2000 年代初期にはフッ素と様々な元素の組み合わせによる複合化合物の候補が第一原理計 算より見出された。その一方で結晶育成には技術者の感覚に拠るところが大きく、任意の組み合わせの化合物の みならず、この材料系列ではシンチレーターやレーザー母材としてよく知られた LiCAF 結晶であっても育成が困 難となっている。そのため、フッ化物の応用は頭打ちとなっている。結晶育成において、結晶内の品質分布をイ メージング分光手法により空間的なデータとして取得し、点での分光と比べて大量のデータを取得したうえで、 機械学習などの AI 技術により一見相関がなさそうな品質の特徴抽出を行い、結晶の育成条件と紐づけを行うこ とができれば、結晶育成の高効率化が可能となる。

本研究では、育成条件が異なる試料に関して、イメージング計測を行い、品質評価にインフォマティクス技術 を導入して分類することで、高品質な材料育成の条件発見法を開拓する。そのために、イメージング計測の新た な手法を探求する。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

今年度は、イメージング分光システムの整備を行った。図1のようなシステマチックにイメージング計測が可 能なシステム構築を目指している。分光装置の調整と、テストサンプルデータ取得および機械学習によるデータ 解析を実施した。データ処理は、複数の波長におけるデータを線形的な結合により分析してきたが、ニューラル ネットワークを活用した情報解析を開始し、その有効性を確認できている。



また、イメージングに関連して、あらたなイメージングシステム候補である、東北大の持つ技術の自己組織化ファイバーアレイ(Self-organizing Optical FIber Array (SOFIA) crystal.)を利用した新しい手法開発に着手し、こちらで成果が出ているので以下本内容について示す。



図2:自己組織化ファイバーアレイによる新たなイメージングシステム概念図

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

希土類を添加した自己組織化ファイバーアレイ結晶を使用し、アップコンバージョン発光を利用して中赤外光 (MIR)をイメージングする手法を新たに提案した。アップコンバージョンは、励起レーザーによって予備励起 した後、MIRで励起することによって電子をより高いエネルギー状態に励起し、可視光への波長変換に利用する。 これによりイメージング装置自身が可視光に対応していなくても、より広い波長域でのイメージングが実現でき るようになる。ここで、アップコンバージョン発光の原理実証を行い、また理論をまとめ、成果論文として発表 した¹⁾。

4. まとめ (Conclusion)

イメージング分光システムの整備を行い、さらに発展的要素として、希土類を添加した自己組織化ファイバー アレイ結晶を使用し、アップコンバージョン発光を利用して中赤外光(MIR)をイメージングする手法を新たに 提案した。今後は、この両面に関してイメージング研究を継続する。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究にあたり特に材料面で東北大学金属材料研究所吉川先生に協力いただきました。ここに御礼を申し上げ

ます。

<u>引用文献(Reference)</u>

M. Cadatal-Raduban, M. Yoshino, Y. Yokota, A. Yoshikawa, N. Hayazawa, D. Asano, K. Shinohara, T. Shimizu, N. Sarukura, and K. Yamanoi, "Mid-infrared imaging through up-conversion luminescence in trivalent lanthanide ion-doped self-organizing optical fiber array crystal," Opt. Lett. 46, 941-944 (2021).

格子整合基板を用いた SnO2 エピタキシャル薄膜の高品質化とデバイス応用

研究代表者:東大理 廣瀬 靖 東北大金研 黒澤 俊介、山路 晃広

Epitaxial growth of a high-quality SnO2 thin film on a lattice-matched single crystalline substrate and its device application

Yasushi Hirose¹, Shunsuke Kurosawa², Akihiro Yamaji²

¹Department of Chemistry, The University of Tokyo, Tokyo 113-0033

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

Keywords: SnO₂, epitaxial film, widegap semiconductor (not more than 5 keywords)

 SnO_2 is a wide bandgap oxide semiconductor with high electron mobility. It is widely used for thin-film devices such as transparent electrode, field effect transistor, and gas sensor. A problem in epitaxial growth of SnO_2 thin films is a lack of a lattice-matched substrate, which introduces high density of dislocation or grain boundaries reducing their electron mobility. In this study, we attempted to grow a large-size single crystal of a trirutile-type oxide, of which lattice constants are well matched with those of SnO_2 .

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

二酸化スズ(SnO₂)は高移動度のワイドギャップ酸化物半導体で、透明電極やガスセンサー、電界効果トラン ジスタなどに広く応用されている。SnO₂は、In₂O₃やZnO、InGaZnO₄などの酸化物半導体材料と比べて、希少金 属や有毒元素を含まず、化学的にも安定という実用上の利点をもつ一方、電子デバイス応用に重要なエピタキシ ャル薄膜では転移や粒界などの欠陥密度が高く、特に低キャリア濃度の試料ではキャリア移動度がバルク単結晶 に比べて著しく低いという問題がある。これは、SnO₂と市販の酸化物単結晶基板の格子ミスマッチが大きく (>3%)、結晶成長時に多数の転移が発生することに起因する。

そこで本研究では、SnO₂との格子ミスマッチが小さな酸化物単結晶を基板に用いることで上記の問題を解決し、 SnO₂エピタキシャル薄膜を高品質化(高移動度化)する。さらに、得られた高移動度 SnO₂薄膜を用いた電界効 果トランジスタや、近赤外光まで透明な次世代太陽電池用透明電極、半導体へテロ接合を利用した高移動度トラ ンジスタなどへの応用を試みる。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

基板に用いる酸化物単結晶として、SnO₂の(001)面との格子ミスマッチが小さく、FZ 法や Cz 法での単結晶育成の報告がある三重ルチル型酸化物の(001)面に着目した。東北大金研の設備を用いて、マイクロ引き下げ法および Cz 法による結晶の育成を試みた。 得られた結晶の構造を X 線回折法により評価した。

3. 結果および考察 (Results and discussion)

はじめに、マイクロ引き下げ法での育成を試みた。Ir ワイヤーをシード に用い、N₂ フロー下で引き下げ速度を 0.05mm/min に設定したところ、 5x5x30 mm 程度の黒色単結晶が得られた(図 1)。この単結晶を 5x5x1mm に切断し、研磨した。X線回折測定の結果、三重ルチル型酸化物の成長が 確認できた。しかし、その配向は狙っていた(001)配向ではなく、(110)配向 と(101)配向が混在した多結晶であった(図 2)。また、温度勾配により生成 したとみられる多数のクラックを含み機械的な強度も不十分なことから、 この結晶をシードに用いることも困難だった。



図 1. マイクロ引き下げ法によ り育成した三重ルチル酸化物 結晶の外観

そこで次に、サファイア結晶をシード層に用いた Cz 法を試みたところ、結晶の育成に成功した(図3)。X線

回折によるこの結晶の構造評価を実施中である。さらに、ごく最近になってマイクロ引き下げ法の条件を最適化 することに成功し、高品質な小型単結晶の育成が可能になった。この小型単結晶をシードに用いた Cz 法にも取 り組んでいる(図 4)。



図 2. (左)5x5x1mm に切断・研磨した三重ルチル酸化物基板。(右)異なる位置で測定した三重ルチル酸化物 基板の X 線回折パターン。測定位置により成長方位が異なる。



図3.(左)サファイアをシードに用いたCz法による三重ルチル酸化物の育成。(右)得られた結晶の外観。



図 4. マイクロ引き下げ法により育成した三重ルチル酸化物(育成条件最適化後)をシードに用いた Cz 法 による結晶の育成。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

高品質 SnO2薄膜のエピタキシャル成長用の基板として、三重ルチル型酸化物の大型単結晶の育成に取り組んだ。

育成条件を最適化することで、マイクロ引き下げ法を用いた高品質小型単結晶を得ることができた。引き続き、単結晶の大型化と薄膜成長用基板への応用に取り組む予定である。

発光メカニズム解明に向けた A2BX6 ハロゲン化物の蛍光寿命の評価

研究代表者:埼玉大学 小玉 翔平

研究分担者:東北大金研 花田 貴、埼玉大学 齋藤 智基、東北大 NICHe 黒澤 俊介、山路 晃広

Evaluation of scintillation and photoluminescence decay components of *A*₂*BX*₆ halides Shohei Kodama, Takashi Hanada¹, Tomoki Saito², Shunsuke Kurosawa³, Akihiro Yamaji³ Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, Saitama 338-8570 ¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577 ²Undergraduate Student, Department of Engineering, Saitama University, Saitama 338-8570

³New Industry Hatchery Center, Tohoku University, Sendai 980-8579

Keywords: scintillator, halide material, single crystal, luminescence

 A_2BX_6 halides are one of the candidate materials for the next-generational scintillators with the high-light outputs. While, the luminescence mechanisms were still unclear. In this study, the photoluminescence decay properties of Cs₂HfCl₆ were evaluated, and Cs₂HfCl₆ was revealed to have at least two luminescence bands of ~380 nm and ~440 nm.

<u>1. 緒言</u>

Cs₂HfCl₆を代表とするハロゲン化物群 A₂BX₆(A: 1 価カチオン、B: 4 価カチオン、X: ハロゲンイオン)は、単結晶化により優れた発光特性を発現することが見出され、B に Hf を含むものはその重さを活かし、高性能なシン チレータとして注目されている[1], [2]。研究代表者はこれまでにヨウ化物の Cs₂Hfl₆や Rb₂Hfl₆の単結晶化に成功 し、これらのヨウ化物が強い赤色発光を呈することを明らかにしてきた[3], [4]。特に Cs₂Hfl₆ は赤色領域で最大の 発光量(発光波長:~700 nm、ガンマ線に対する発光量:~64,000 photons/MeV)を示す極めて有望な材料である。 Cs₂Hfl₆の発光波長と光ファイバーのマッチングを活かし、原子炉など超高線量空間でも動作可能な遠隔ガンマ線 モニタを開発してきた[5]。

*A*₂*BX*₆ ハロゲン化物は、酸化物シンチレータの Ce:Gd₃(Al,Ga)₅O₁₂ などとは異なり、賦活剤を使用しなくても発 光する物質である。シンチレータ材料としては有望であることは分かってきたが、その発光メカニズムは未解明 である。そこで本課題では *A*₂*BX*₆ の発光メカニズムを実験的に解き明かすことを目指し、研究代表者が作製した ハロゲン化物結晶をサンプルとして、金属材料研究所・吉川研究室が所有する光学測定装置や密封線源を利用し、 *A*₂*BX*₆ の基礎的な光学特性を調査した。2021 年度は、研究代表者が作製した Cs₂HfCl₆ 単結晶をサンプルとして用 い、フォトルミネッセンス蛍光寿命の測定を行った。

2. 実験方法

Cs₂HfCl₆は、石英封かん式垂直ブリッジマン法により単結晶を作製した。得られた結晶を Ar 置換大気圧型グロ ーブボックス中で取り出して加工し、測定試験片を得た。蛍光分光光度計(FLS900、EDINBURGH Instruments 社 製)のフラッシュランプ(マイクロフラッシュ: µF920H、ナノフラッシュ: nf900、ともに EDINBURGH Instruments 社製)を使用し、フォトルミネッセンス蛍光寿命を測定した。

3. 結果および考察

ハロゲン化物は一般に大気安定性が乏しく、大気に暴露するとただちに吸湿・潮解・酸化が起こることが多い。 そこで、光学測定の前準備として、測定環境での Cs₂HfCl₆の大気安定性をチェックした。Cs₂HfCl₆をグローブボ ックス中で粉砕し、粉末をガラス容器に入れて大気暴露し、長時間放置した。図1に各種粉末の粉末 X 線回折パ ターンを示す。3時間大気暴露させた粉末は、暴露せずに測定したもの(「密閉治具中」)と同一の回折パターン を示したことから、粉末状であっても Cs₂HfCl₆は最低 3時間の大気暴露に耐えられるほど、大気安定性に優れた ハロゲン化物であることが分かった。13時間大気暴露後は不純物相ピークが出現し、吸湿・潮解が進行したこと が分かった。本課題で使用する蛍光分光光度計の測定時間は30分~1時間程度のため、測定中にCs₂HfCl₆が劣化することは無いと判断し、単結晶試験片を大気暴露のまま測定することとした。



Cs₂HfCl₆のフォトルミネッセンス励起-発光スペクトルは事前に研究代表者が測定しており、室温における発 光波長としては~380 nm(励起波長:280 nm)と~440 nm(励起波長:255 nm)の2バンドがあることがすでに分 かっていた。そこで、励起波長を280 nm と255 nm に固定してフォトルミネッセンス蛍光寿命を測定したところ、 図2のような結果が得られた。図2の蛍光寿命カーブを解析した結果、(a)発光波長 380 nm の蛍光寿命は10.3 μs の単成分、(b)発光波長 440 nm の蛍光寿命は 995 ns (96%)と1831 ns (4%)の二成分であることが分かった。380 nm の発光は 440 nm の発光よりも 10 倍程度高速であり、同一の発光メカニズムとは考えにくく、Cs₂HfCl₆ は少なく とも 2 つの発光メカニズムを有する物質である可能性が見出された。



<u>4. まとめ</u>

高発光量シンチレータである Cs₂HfCl₆は大気暴露 3 時間程度であれば劣化しない大気安定性を有することが分かった。フォトルミネッセンス蛍光寿命を測定したところ、Cs₂HfCl₆は別々のメカニズムからなる 2 種類の発光 を呈することが分かった。今後は他の元素からなる *A*₂*BX*₆の光学特性を測定して比較しあい、Cs₂HfCl₆で見られたような発光波長-蛍光寿命の相関関係・法則性を発見し、発光メカニズムの解明を進めたい。

引用文献(Reference)

- [1] A. Burger et al., Appl. Phys. Lett., 107, 34–37, 2015
- [2] S. Nagorny, *Physics*, **3**, 320–351, 2021
- [3] S. Kodama et al., Radiat. Meas., 124, 54-58, 2019
- [4] S. Kodama et al., IEEE Trans. Nucl. Sci., 67, 1055–1062, 2020
- [5] S. Kodama et al., Appl. Phys. Express, 13, 047002, 2020

ホウ素中性子捕捉療法における熱中性子束検出器用シンチレータの開発

研究代表者:京大複合研 田中 浩基

研究分担者:東北大金研 黒澤 俊介 山路 晃広 花田 貴 京都大工 松林 錦

Development of scintillators for thermal neutron flux detector in boron neutron capture therapy Hiroki Tanaka ,Nishiki Matsubayashi¹, Shunsuke Kurosawa², Akihiro Yamaji², Takashi Hanada² Institute for Integrated Radiation and Nuclear Scicence, Kyoto University, Kumatori 590-0494 ¹Graduate Student, Department of Engineering, Kyoto University, Kyoto 615-8246 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: BNCT, Thermal neutron detector, CLYC, Scintillator

The purpose of this study is to develop a scintillator for a thermal neutron flux monitor that can be applied to the BNCT irradiation field. We tried to replace Cs of CLYC with Na or K as a scintillator with fast response and low γ -ray sensitivity. Although it could not be crystallized, good discrimination performance between neutrons and γ -rays of CLYC prepared as a comparison was obtained. Since CLYC have a characteristic of fast response, it can be applied to BNCT if the sensitivity of γ -rays can be reduced. By optimizing the size of CLYC, we obtained a guide that can realize a scintillator for BNCT.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

ホウ素中性子捕捉療法(Boron Neutron Capture Therapy: BNCT)は、熱中性子と¹⁰Bの核反応を用いた放射線治療 である。この反応により放出される荷電粒子の飛程は細胞の大きさ程度であり、ホウ素化合物を腫瘍細胞に集積 させることで、正常細胞へのダメージを抑えつつ腫瘍細胞を選択的に破壊できる。京都大学複合原子力科学研究 所では研究用原子炉を用いた 500 例以上の BNCT の臨床研究を行ってきた。さらに、サイクロトロン加速器を用 いた中性子源(Cyclotron-based epithermal neutron source: C-BENS)の開発に成功し¹⁾、世界初の加速器を用いた頭 頸部癌の治験を実施し²⁾、医療機器としての承認を得られるまでに至った。また 2020 年 6 月に医療機関において 保険診療が開始され、今後加速器 BNCT による症例数が増加すると期待されている。

治療を実施する前に治療ビームの品質保証をする必要があるが、これまで、研究用原子炉で行われてきた放射 化法を用いて熱中性子束を測定してきた。この手法はリアルタイムで情報を得ることができない。医療機関にお いては、迅速かつ正確に品質保証を行うことが望まれており、リアルタイム熱中性子検出器の開発が急務となっ ている。

先行研究で微小な Eu: LiCaAlF₆(LiCAF)シンチレータと石英ファイバーを組み合わせた中性子東モニターの開 発に成功している³。LiCAF シンチレータは、⁶Li(n,α)T 反応を使用した検出器で、入射中性子東と検出器で得ら れる計数率をあらかじめ対応させておかなければならない。これまで、C-BENS における照射試験により、検出 器の校正を行っていたが、加速器 BNCT の普及にあたり、1 次標準である中性子照射場で校正が必要となる。た だし標準中性子場は BNCT 照射場と比較して、中性子強度が非常に低いため、治療場の中性子感度に設定した LiCAF シンチレータでは、精度管理に必要な計数を得るまでに 10 日ほどかかる。そのため、LiCAF シンチレー タよりも高速応答可能でかつ高い検出効率のシンチレータが必要となる。そこで本研究では、加速器 BNCT 照射 場に適した、熱中性子検出器に不可欠な新規シンチレータの開発を目的とする。

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

BNCT における熱中性子検出器として、熱中性子に感度を持ち、蛍光減衰時間が比較的短いとされる Cs₂LiYCl(Ce)(CLYC)に着目した。CLYC は Cs を含むことから、密度が大きく y 線の感度が高い傾向にある。そこ で本研究では、Cs を 1:1 あるいは 1:3 の割合で K あるいは Na に固溶置換しようと考えた。

まず初めに新たなシンチレータ結晶を育成する前に、CLYC を中性子照射場において照射試験を実施し、 基準となる特性を調べて、その後にどこまで密度を低減させる必要があるか確認することとした。潮解性の 高い CLYC を結晶育成し、外気との接触を避けるためパッケージを行った。パッケージする前に、裸の CLYC を 252 Cf および 60 Co において照射試験を実施した。全パルスをオシロスコープにより取得し、波形弁別に より中性子(252 Cf)と γ線(60 Co)の弁別評価を行った。パッケージした CLYC は京都大学複合原子力科 学研究所の京都大学研究用原子炉 KUR-E3 導管にて熱中性子照射試験を実施した。

新しいシンチレータについては K:Cs=1:1、Na:Cs=1:1 の割合で結晶育成し、育成した結晶を XRD により結晶構 造解析を行った

3. 結果および考察(Results and discussion)

図1に中性子とγ線の波形弁別した結果を示す。CLYC は蛍光の即発成分と遅発成分の割合が、中性子と γ線で異なることから、パルス全体を積算したカウント(Total, T)と、ある一定時間(Delay time)過ぎ た地点からパルスの最終地点までを積算したカウント(D)により、1-D/T を計算し、Totalを横軸にプロ ットすることで、中性子とγ線成分を弁別することができる。1-D/T が大きい成分がγ線、小さい成分が中 性子を示す。パッケージした CLYC 結晶を図2に示す。



図1 CLYC 結晶の 252Cf 線源に対する波形弁別プロット



図2 パッケージした CLYC 結晶

KUR-E3 導管の熱中性子照射における波形弁別プロットを図 3 に示す。使用したオシロスコープが異なるため、図 2 と分布に違いがみられるが、中性子と y 線を弁別できていることがわかる。



図3 パッケージした CLYC 結晶の E3 導管における波形弁別プロット

図4に K:Cs=1:1 の割合で育成した結晶を示す。XRD の結果よりKやNaで置換された結晶を確認することができなかった。またKの割合を少ないK:Cs=1:3 でも育成を行ったが、結晶化することができなかった。



図4 K:Cs=1:1の割合で育成した結晶

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

BNCTの照射場に適応可能な新しいシンチレータについて CLYC をベースとし、より γ 線感度を低減するため、 Cs を K や Na への固溶置換を試みた。結晶育成することはできなかったが、比較対象として育成した CLYC は中 性子と γ 線のよい弁別性能が得られた。今後は、CLYC の密度や大きさを検討し、 γ 線の感度を下げつつ、熱 中性子感度が高く、蛍光減衰時間の短い新規シンチレータ結晶を用いた熱中性子検出器の開発を目指す。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

シンチレータ結晶製作・評価において先端結晶工学研究部門・吉川 彰教授の研究室スタッフに指導いただき、 感謝いたします。

<u>引用文献(Reference)</u>

- Tanaka H., Sakurai Y., Suzuki M., Masunaga S., Mitsumoto T., Fujita K., Kashino G., Kinashi Y., Liu Y., Takada M., Ono K., Maruhashi A.Experimental verification of beam characteristics for cyclotron-based epithermal neutron source (C-BENS) Applied Radiation and Isotopes, 69 (12), pp. 1642 - 1645(2011)
- 2) Hirose K., Konno A., Hiratsuka J., Yoshimoto S., Kato T., Ono K., Otsuki N., Hatazawa J., Tanaka H., Takayama K.,

Wada H., Suzuki M., Sato M., Yamaguchi H., Seto I., Ueki Y., Iketani S., Imai S., Nakamura T., Ono T., Endo H., Azami Y., Kikuchi Y., Murakami M., Takai Y.Boron neutron capture therapy using cyclotron-based epithermal neutron source and borofalan (10B) for recurrent or locally advanced head and neck cancer (JHN002): An open-label phase II trial, Radiotherapy and Oncology, 155, pp. 182 – 187(2021)

Tanaka H., Sakurai Y., Takata T., Watanabe T., Kawabata S., Suzuki M., Masunaga S.-I., Taki K., Akabori K., Watanabe K., Ono K. Note: Development of real-time epithermal neutron detector for boron neutron capture therapy, (2017) Review of Scientific Instruments, 88 (5), art. no. 056101

暗黒物質アクシオン等探索のための、低誘電損失結晶の開発・研究

研究代表者:東北大学 ニュートリノ科学研究センター 岸本 康宏 研究分担者:東北大学 金属材料研究所 花田 貴 東北大学 未来科学技術共同研究センターおよび金属材料研究所 黒澤 俊介, 山路 晃広

R&D study of low dielectric crystal for search for dark-matter axion Yasuhiro Kishimoto¹, Takashi Hanada², Shunsuke Kurosawa^{2, 3}, Akihiro Yamaji^{2, 3} ¹Research Center for Neutrino Science, Tohoku University, Sendai 980-8578 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577 ³New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai 980-8579

Keywords: axion, dark matter, microwave, pure crystal, low tangential loss

Abstract should be written in English (about 100-200 words. Line spacing is single except for the head part. Use Roman font e.g. "Times" or "Times New Roman". The font size is 10 point, except for the title which is 14 point bold. You need not to write the title and authors in Japanese, if your proposal was written in English. You can put figures and tables in your report. Submit your manuscript via the GIMRT user system as a PDF document. If you cannot find your proposal in the system, please send it by e-mail. The standard length of the report is 4 pages for the project and for workshop(including program). For other types, it is 2 pages.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

我々の宇宙には、暗黒物質と呼ばれる正体不明の重力源が存在し、その量はこの宇宙の実に27%を占め、我々 が知る通常の物質の約5倍に相当する.このことは、我々は宇宙を僅かしか知らないことを意味し、この正体を 解明することは、現代の物理学、天文学の最重要課題の1つである.

この暗黒物質は、正体不明とは言え、幾つかの有力な候補が存在する.本研究では、その有力な候補の1つア クシオンの探索を目指し、その探索のためのマイクロ波共振空洞の開発・研究を行う.アクシオンは強い磁場中 で光子に転換するため、探索実験ではこの過程を利用する.この転換光子のエネルギーはアクシオンの質量に対 応し、マイクロ波の領(数~100 GHz)と考えられている.このマイクロ波を極めて微弱であるため、高いQ値 を持った共振空洞で増幅して検出する方法が最も効率が良い.必要とされるQ値は、アクシオンのエネルギー分 布がおよそ10⁶と推定されるため、これに対応して、Q~10⁶が要求される.

しかし, 強磁場中で高いQ 値を持つ, 数~100 GHz 領域のマイクロ波共振空洞を実現することは容易ではない. しかも, 我々はアクシオンの質量を知らないため, マイクロ波共振空洞の共振周波数を掃引して実験を行う必要 がある. この掃引機構を空洞内に導入すると, その効果でQ 値の低下が予想される. そこで, 我々が注目したの が, 極低誘電損失のセラミックス結晶である. サファイヤなどの結晶では, マイクロ波の誘電損失($\tan \delta$) が極 めて小さい. 特に, 冷却することによって, T=4K では, $\tan \delta \sim 10^{-7}$ に達するとの先行研究がある. $Q \sim 1/\tan \delta$ の関係があることを思い出すと, 要求されているQ 値, $Q = 10^6$ に比べ, この誘電損失が充分小さいことが分か る. また, セラミックスの誘電損失が極めて小さいという特性は, 使用する材料にも依存するが, 原理的には磁 場に依存しない. 従って, 低誘電損失のセラミックス結晶を用いて, アクシオン探索で要求されるマイクロ波共 振空洞を開発することが可能と考えられる.

2. 実験方法(Experimental procedure)

研究では、2 つのテーマで研究を行うが、その1 つ目がフォトニック結晶構造を用いた共振空洞を開発・研究 である.フォトニック結晶とは、高誘電率の物体を周期的に配置した構造体のことである.この結晶に電磁場を 照射した場合、結晶の周期に対応した電磁場の侵入が極めて強く抑制されるなど、非常に興味ある性質を示す. 本研究では、この特性を利用して高いQ値のマイクロ波共振空洞を作成する.手法としては、1)有限要素法に より、ある結晶周期のもとで、TE、TMの電磁場を照射した場合のマイクロ波透過率、反射率といった基本的デー タを取得する.2)このデータに基づいて、共振空洞の設計を行う.3)その共振空洞のQ値を測定する.本研 究では、この空洞の開発した.

また、本研究では、超低誘電損失の物質の誘電損失(tan δ)を測定するための装置を構築する.これは、フ オトニック結晶構造を作成する結晶のスクリーニングを行うためである.また、共振空洞を金属材料研究所で作 成する結晶の純度は極めて高く、それを評価することが現在の系では困難であることも理由となっている.本研 究で開発する装置の基本原理は、土屋らの解説記事(文献1)などにある通り、円筒空洞の中心軸上に外部から 試料を導入し、周波数変化によって比誘電率の実部 ϵ' を、Q値の逆数の変化量(Δ Q)によって比誘電率の虚部 ϵ'' を測定し、誘電損失tan $\delta = \epsilon''/\epsilon'$ を算出する. ϵ'' の測定では Δ Qを計算するので、試料のない共振空洞のQ値が 非常に高いことが要求される.本研究ではこの装置も作成した.

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

まず、フォトニック結晶空洞の研究結果について述べる. 有限要素法による計算機の結果を元に、X 方向、Y 方向に3層のアルミナを格子状に等間隔に配置した、矩形空洞を作成した. (Z 軸方向は銅板である.) この矩形 空洞の共振の様子を調べたところ、Q 値は著しく低いものとなった. この予想外の結果について調査したところ、 空洞の高さ、即ち Z 軸方向が大きくなると、フォトニック結晶による電磁場の遮蔽の効果が著しく低下すること が判明した. 即ち、有効に動作する空洞は、非常に薄い形状の空洞となることが分かった. アクシオン探索に使 用する空洞は、体積が大きい程有利であるため、この点は問題となる. 1 つの方法として、Z 軸方向には薄いフォトニック結晶を Z 軸方向に積み上げることによって対処できる可能性がある. 今後、この点を検討したい.

上記の結果を受け、先行研究などの文献の調査と再度のシミュレーションにより、空洞の再設計・再検討を行った.その結果、フォトニック結晶とは原理は異なるが、高誘電率の材料を空洞の適切な位置に配置することで、Q値を向上できることが分かった.ポイントは、空洞内で電場が小さくなる場所(即ち、モードの節となる部分)の近傍に高誘電の材料を配置することであった(図1).この配置によって、共振空洞の壁付近の電場強度を低く抑えることができ、従って、金属抵抗による損失効果を抑制できると解釈される.

この空洞を、市販のアルミナ棒(直径 3 mm)を用いて実際に作成し、Q 値を常温から低温(4K)まで測定した.この結果、Q 値は室温において、 $Q_0 = 1.4 \times 10^4$ 4Kの下で、 $Q_0 = 1.1 \times 10^5$ の結果を得た(共振周波数は

7.164 GHz). 金属材料研で生成される結晶サファイヤは、この市販の アルミナ棒に比して、不純物がより少なく、従って低誘電損失が期待 されるため、次年度はこれに挑戦する.

次に、超低誘電損失材の誘電損失測定のための装置開発であるが、 これは前項にも記した通り、Q 値の高い空洞を作成する事が本質的で ある.本研究では、このQ 値向上のため、電子管用無酸素銅 (C1011) を用い、加工後にアニーリング加工した空洞を作成した.先行研究に よると、アニーリングは 500°C、3 時間が標準である (例えば文献 2). 本研究では、金属材料研のアニーリング装置を利用し、この 500°C、3 時間のアニーリングを繰り返すことで Q 値が向上するかを見た.結 果としては、くり返しには効果は見られないことが分かった.得られ た Q 値は、 $Q_0 = 5.2 \times 10^4$ であった.また、この空洞を用いて、誘電 損失を測定したところ、その感度は tan $\delta \sim 1 \times 10^{-5}$ となった.感度





を決める要因を説明すると,1つにはQ値があまり高くない点にある.非常に荒っぽい書き方であるが,誘電損

(下)

失の測定は $\tan \delta \sim \frac{1}{Q}$ $- \frac{1}{Q}$ が最も大きな要因であり,極微小な誘電損失を測定する場合,

試料を入れない場合のQ値が高いことが本質的に重要である.2つ目の要因として,試料を導入することで空洞の共振周波数が変化するが,その周波数変化によって銅の表面抵抗も変動する.この表面抵抗の補正の正当性,妥当性が感度を決定している.

さて、この空洞のQ値であるが、先行研究の1つ(文献3)で達成されているQ値Q₀~10⁵に比べると約半 分である.この先行研究によると、より高い温度でのアニーリングが好ましい.また、冶金学的知見によると、 900℃のアニールリングによって銅の結晶化が進むことが分かっている(文献4).従って、より高温でのアニー リングがQ値に好影響を与える可能性がある.また、非常に高価ではあるが、超高純度銅の銅素材(6N、7N レ ベル)も入手可能で、これを用いることでもQ値向上も期待できる.当然のことだが、この銅のみを用いた空洞 のQ値を向上させることは、上記のフォトニック結晶空洞のQ値向上に直結する.従って、今後も高いQ値を 持った銅製空洞の開発・研究を継続し、非常に小さい誘電損失の測定が可能となるようにしたい.

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

宇宙の謎,暗黒物質の候補であるアクシオン探索のために,低誘電損失結晶を用いた,高いQ値のマイクロ波空胴の開発・研究を行っている.このために,本研究はフォトニック結晶構造を用いた空胴の研究と極めて低い低誘電損失も測定可能な装置の開発を行っている.2021年度の研究によって,フォトニック結晶構造の場合,空洞の高さが制限されること,フォトニック結晶とは異なるが,共振空洞の共振モードの節に当たる部分に高誘電率材料を配置することで,フォトニック結晶と同様に高いQ値の空洞が実現出来ることが分かった.得られたQ値は,T=4K, f = 7.164 GHz で $Q_0 = 1.1 \times 10^5$ であった.また,超低誘電損失測定では, $Q_0 = 5.2 \times 10^4$ の銅製空洞によって, tan $\delta \sim 1 \times 10^{-5}$ の測定が可能となった.

引用文献(Reference)

- 土屋 明久,橋本 修,計測と制御,第53巻,第3号,2014年 小林 嘉夫,IEEJ Trans. EIS, Vol. 124, No.2 (2004) 渡部 忍,内田 貴,楠 正暢,向田 昌志,大島 重利,低温工学 38巻,1号 (2003) など
- 2) 新富 孝和, 都丸 隆行, 矢島 健児, 低温工学 46 巻 7 号 (2011)
- 3) 飯野 晃弘, 山口 誠哉, 遠藤 克己, Proceedings of 12th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, (2015) p.1080
- 4) 日本伸銅協会 編集,伸銅品データブック 88 ページ 図 5.4-4

Exploring the Negative Thermal Expansion Behaviour of Inorganic Halide

Materials

Tong Zhu¹, Kantaro Murayama¹, Hiroshi Kageyama¹, Shunsuke Kurosawa², Akihiro Yamaji² ¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto 615-8510 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: halides, negative thermal expansion, magnetism

Negative thermal expansion (NTE) materials show a contraction in volume on heating, a property rarely seen in functional materials. Similarly, uniaxial NTE materials exhibit shrinkage of a single axis on heating, while the bulk volume remains positively expanded. Designing materials with either NTE or uniaxial NTE behaviours is highly challenging, with very limited number of compounds reported. Here, by a combination of joint research between Kyoto University and IMR, Tohoku University, we were able to report a uniaxial NTE material. We attribute this unusual behaviour to the onset of long-range magnetic order, a rare observation even in the family of NTE materials.

1.Introduction

Negative thermal expansion (NTE) and uniaxial negative thermal expansion materials have attracted a great deal of research interests due to their potential applications(I). For example, by combining NTE materials with positive thermal expansion (PTE) materials, one can reach high-precision thermal control, which is necessary in some modern electronics. However, most functional materials show PTE behaviour, and the synthesis of new materials with NTE or uniaxial NTE behaviour remains a significant challenge. Most NTE and uniaxial NTE materials reported so far are oxides, such as $ZrW_2O_8(I)$ and $Ca_2GeO_4(2)$. We show that this property is not limited in oxides, and prepared a halide material with similar uniaxial NTE behaviour.

2.Experimental procedure

Polycrystalline $A_xMn_yCl_z$ was prepared by reacting corresponding halides compounds (**Kyoto Team**). Single crystal of $A_xMn_yCl_z$ was prepared by the Bridgman method (**Tohoku Team**). Variable neutron powder diffraction (NPD) experiments were performed using the SPICA instrument in J-Parc facility. Magnetization data were collected using a quantum design MPMS magnetometry.

3.Results and discussion

Zero field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) magnetization data of $A_xMn_yCl_z$ reveals a **magnetic transition** at around $T_N = 65$ K, due to the presence of Mn^{2+} cations. NPD data collected below 65 K shows a series of magnetic reflections, suggesting a **long-range magnetic order** below this temperature. Structural analysis of this materials suggests an orthorhombic crystal symmetry. A close inspection of NPD data reveals a **negative thermal expansion behaviour of** *a* **lattice** below 65 K, while *b/c* lattices and cell volume show normal positive thermal expansion behaviour.

We attribute this uniaxial NTE behaviour to the long-range magnetic order, as the **temperature range of NTE and long-range order match exactly**. Above T_N , *a* lattice shows normal positive thermal expansion. In addition, no structural phase transition is observed around 65 K, suggesting NTE is **not driven by a structural phase transition**, but by the long-range magnetic order.

The detailed mechanism behind NTE is still under investigation. A more thorough explanation will be published a peerrevised journal in the near future.

4.Conclusion

We discovered **a halide material with uniaxial NTE behaviour** at low temperatures. Magnetization and NPD data suggest this unusual property arises from a long-range magnetic order. We expect our results to facilitate further discoveries of **magnetically drive NTE materials**.

Acknowledgement

I am very grateful for the help form Dr. Takashi Saito from J-Parc for helping the collection of NPD data.

Reference

- 1. M. T. A., E. J. S. O., V. T., S. A. W., Science (1979). 272, 90–92 (1996).
- 2. W.-T. Chen et al., Chemical Communications. 55, 2984–2987 (2019).

第3部/Part 3

物質創製研究部

Materials Development Division

九州産ダイアモンドと共存するスピネル型水酸化物鉱物の構造解析

研究代表者:熊本大学自然科学研究科 吉朝 朗 研究分担者:山口大学 中塚 晃彦 東北大学 徳田 誠、杉山 和正

Structural analyses of spinel-type hydroxide minerals coexisting with diamonds from Kyushu.

Akira Yoshiasa¹, Akihiko Nakatsuka², Makoto Tokuda³, Kazumasa Sugiyama³

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

² Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University, Ube 755-8611

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

Keywords: spinel-type structure, Saikai hydrous spinel, hydrogen in the Earth, Hydroxide mineral, 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. Structural information is also important for understanding the natural phenomena that occur in the deep mantle of the Earth. Serpentinite mélange containing diamonds is a non-igneous natural sample representing mantle rich in water rising from extreme depth. Understanding distribution and transport of hydrogen (or "water" as its oxidized form) inside the Earth provides key information about its present and past geodynamics. Experimentally synthesized minerals have demonstrated the potential capacities to incorporate water in their crystalline structure, thus constraining the upper limit of the amount of water in the Earth mantle without accounting for the possible presence of excess fluid. We reports the first discovery of a euhedral shape hydroxide spinel, extremely rich in structurally-bound hydrogen from Saikai City, Nagasaki, Japan. The formula of a hydroxide spinel with high hydrogen content is, $(Fe^{2+}, Fe^{3+} Ni, Mn Mg, Si_{\Box})(Cr, Ti, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al_{\Box})$ (OH)₁₉₆. O₂₀₆, where \Box indicates cation vacancies. The formula is verified by the various methods such as site occupancy refinements, interatomic distances, IR spectra and SIMS measurements. Experiments confirm the substitution of $M^{3+} \rightleftharpoons [\Box$ and $3H^{1}$] and vacancies of nearly one-quarter of cation sites. The occupation of tetravalent Si in the T site is critical in promoting a formation of hydrogen-free vacancy near the M site and stabilizing the spinel structure with complex compositions. Because of such extensive hydrogen replacement in its structure, the discovery of Saikai hydroxide spinel attests an existence of a water-rich zone, potentially saturated with aqueous fluid, in mantle descending with subduction plate.

1. <u>緒言(Introduction,)</u>

スピネル構造をとる化合物には磁気的・電気的に重要な材料があり、今日でも多くの基礎研究がなされている。TM₂O₄の化学式をもつスピネル型化合物に大量に水素が含有された化合物は知られていなかった。物質学的に良く知られた材料として、欠陥を伴うスピネル型構造化合物には、γ-アルミナ(Al_{3.8}O4)やマグへマイトFe_{3.8}O4 がある。これらの物質中の欠陥の配置として、構造解析から証明されている分けではないが、4配位T席よりも6配位M席に優先していると広く信じられている。材料科学的に重要な物質群であるが、欠陥スピネル結晶のミクロンサイズを超える単結晶の報告はなく、精密構造が決定されたことはない。スピネル構造への水素の含有は欠陥を伴って起こる。単結晶回折法による高精度の構造解析から陽イオンの席選択や各席での欠陥量、さらには水素の位置を決定することは重要であり、スピネル構造材料の結晶化学的本質の解明に繋がる。

多くの地球のマントルを構成する本来無水である造岩鉱物が数百から数千 ppm の水素を水酸基として含有するのに 対し、自然界ではこれまで特にスピネル型鉱物は水をほとんど全く含まない結晶として知られてきた。我々は今回、九 州の長崎県から、スピネル型水酸化物結晶や高圧下で形成された数々の未知含水素鉱物群を、マイクロダイヤモンドを 含み、クロマイトスピネルが主要な岩石であるクロミタイト中に発見した。これらの新産含水素鉱物は単結晶である。 ダイアモンドを伴うこれらの鉱物群は、水に富む地球のマントルについての極めて重要な制限条件を提供してくれる天 然試料である。

今回、金属材料研究所に設置されている各種回折実験により精度の高いデータを収集し、精密解析を行うこと で、空間群と精密構造決定、水素位置、陽イオンの席選択性、欠陥分布、化学結合性の詳細を明らかにした。ま た、共存する関連鉱物構造の精密構造も決定した。水素結合や化学結合性の系統的な変化にも注目して研究も行い、それらの構造やプロトン伝導等の物性発現機構の議論を試みる。結晶構造中の水素位置や欠陥分布には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についても新たな知見が得られると期待できる。 スピネル型構造材料の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物性発現の原理を知る上でたいへん興味深いことである。

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

今回発見したスピネル型水酸化物結晶は数十ミクロンを超える自形の単結晶である。薄片観察、電子顕微鏡観察等に より記載を行った。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各成分の変動を観測し、興味深いト レンドを発見している。IRやラマン分光法、SIMS測定を行った。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、単結晶X線回折実験を実施した。 消滅測から、空間群Fd3mが 確認できた。精密化ではスムーズに残差因子R1 = 0.0180に収束した。 各陽イオン席での席占有率を精密化し各席での 空隙・陽イオン分布、化学分析値との一致が確認された。Fe K₆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にて測定し、鉄の酸化状態とFe²⁺/Fe³⁺比を観測した。比較のために多くの参照鉱物の測定もおこなった。今 回の研究では、プロトン伝導性発現の原理を知る上で興味深い結果が得ることができた。

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

化学分析や、IR・ラマン分光法、SIMS 測定から、酸化物換算で 10wt%以上の H2O を含むスピネル型構造化合物の存 在が初めて確認された。IR スペクトルには明瞭な O-H 伸縮結合の広い吸収帯を示し、従来の物質と比較して、水酸化 物としての数々の特性が確認できた。多種多様な陽イオンを固溶しており、配置エントロピー増加による安定化が起こ っている。化学分析から M³⁺ or T³⁺ マ[□および 3H⁺]の置換と、ほぼ 4 分の 1 の陽イオンサイトの空孔を想定している。 酸化物イオンの半分が OH 基である。この結晶はスピネル構造での水素位置の確定や欠陥分布の解析が高い精度で行え る貴重な試料である。材料科学的に極めて重要な単結晶で、有意義な実験データが得られた。化学分析からこの含水素 スピネルの化学式を確定した: ([T²⁺,T³⁺,T⁴⁺]₀₈₁, □_{0.19})([M³⁺,M²⁺,M⁴⁺]_{1.44}, □_{0.56})(OH)_{1.96}O_{2.04}、ここで T: Fe, Ni,Si など、 M: Cr,Fe,Al などが占有している。

極めて高い水素含有量をもつこのスピネル構造鉱物の発見は、地球のマントル深部に、低温・高圧(低い温度勾配) や高い水の分圧状態が存在することを示している。沈み込むプレートの低温域(マイクロダイヤモンドと共存・包有し ていることなどから、450°C、2.8GPa以上、90km以深にて形成されたことが提案できる)に、熱水流体の存在と間欠 的な流体の混入が想定でき、マントル深部での水の存在状態に関する新たな知見が得られた。現在、国際鉱物学連合の 新鉱物命名委員会での新鉱物としての登録と一級の国際誌への公表に向けて努力している。地球深部のマントル内にお ける水循環プロセスの新たな提案に向けて、共存する未確定含水鉱物やマントル起源元素である Ni や Co を大量に含む 未知結晶の単結晶法による構造決定・鉱物学的研究も進めている。

貴研究所既設の装置による精密構造決定を通じて、スピネル型水酸化物結晶の詳細構造が解明されたことで、高圧含 水素化合物に見られる興味深い構造・結合性や、これら物質群の結晶化学的特徴の理解が大きく進展した。原子レベル の構造と電子構造、席対称性、構造安定化機構が明らかとなり、新しい材料の設計・評価につながる重要な結果が得ら れた。複雑な構造の精密化やゆらぎの情報を含んだ温度因子の精密決定から、大きな歪を伴う構造緩和や超構造発現に よるエネルギーの最適化などの詳細が明らかにされつつある。高い対称性のスピネル構造での陽イオンの規則配列や水 素と欠陥の不規則配列によるエントロピー項による効果、水素結合による構造安定性の役割、特有の構造歪や電荷バラ ンスプロセスなど、結晶学的に興味深い現象の観測が行えた。発現機構を解明することにより、優れた物性をもった新 規化合物の創成や優れた物性発現・操作へと多様な応用へと展開できる可能性を秘めた、科学的な新発見へと繋がる成 果が得られた。



 \boxtimes 1. A hydrogen atom arrangement (statistically distributed) in the Saikai hydroxide spinel structure. The H1 and H2 sites are associated with the octahedral and tetrahedral vacancies, respectively. The oxide atom (red sphere) in the spinel structure is bonded to one T-site cation and three M-site cations. Gray box indicates cation vacancy. The presence of two vacancies in one oxide ion is locally unstable (right side of the figure). Up to one cation vacancy and one hydrogen (H1 site or H2 site) is locally allowed in the coordination environment for oxide atom. More cation vacancies can be regarded as a major factor that destabilizes the spinel structure.

| TABLE 1. | Crystallographic | data and | structure | parameters | for the | Saiaki | hydroxide | spinel | and | ordinary | chromite | from | Yukinoura, |
|-----------|------------------|----------|-----------|------------|---------|--------|-----------|--------|-----|----------|----------|------|------------|
| Nagasaki, | Japan | | | | | | | | | | | | |

| Formula by composition for No.6.2 | [Eq. Mp. Ni $7p$ Si Mg. \square] | [E. M. M.] |
|--|---|---|
| and No 3-1 | $\begin{bmatrix} \Gamma \bullet_{0.72}, IVIII_{0.04} IVI_{0.02} \Sigma II_{0.01} SI_{0.05} IVI_{0.03}, \Box_{0.13} \end{bmatrix}$ | $[Fe_{0.80} Vin_{0.04} Vig_{0.16}]$ |
| | $[Cr_{1.14}, I_{10.03}, Fe_{0.51}, \sqcup_{0.31}][OH]_{1.18}, O_{2.82}$ | $[Cr_{1.71}Fe_{0.08}AI_{0.23}]O_4$ |
| Formula by site occupancy model | $[(Fe_{+Mn+Ni+Zn})_{0.85(2)}(S1_{+Mg})_{0.05(2)} \sqcup_{0.10}]$ | $[(Fe_{+Mn})_{0.85(2)}(Mg)_{0.15(2)}]$ |
| | $[(Cr_{+Ti})_{1.20(2)}(Fe)_{0.49} \sqcup_{0.31(2)}][OH]_{1.2}, O_{2.8}$ | $[(Cr)_{1.56(2)})(AI)_{0.42(2)}(Fe)_{0.02}][O]_4$ |
| $a(\mathbf{A})$ | 8.4022(8) | 8.389(15) |
| $V(A^3)$ | 593.17(18) | 590(3) |
| | δ 4.597 | δ 4 726 |
| a calc | 4.387 | 4.720 |
| Space group | <i>Fd</i> 3 <i>m</i> (No.227) | Fd3m |
| Crystal size (mm) | 0.020 $	imes$ 0.020 $	imes$ 0.010 | 0.067	imes 0.080	imes 0.076 |
| Radiation used (Å) | Μο Κα 0.71069 | Μο Κα 0.71069 |
| Diffractometer | R-AXIS RAPID | R-AXIS RAPID |
| Monochromater | graphite | graphite |
| Method | oscillation | oscillation |
| 2θ range (°) | 2–61 | 8–55 |
| Index ranges | $\text{-10} \leq h \leq \text{12}, \text{-11} \leq k \leq 9,$ | -10 \leq h \leq 10, -10 \leq k \leq 6, |
| | $-9 \leq 1 \leq 12$ | -10 \leq 1 \leq 10 |
| No. of measured reflections | 1026 | 715 |
| No. of independent reflections with $ F > 4\sigma(F)$ | 54 | 43 |
| $\min \{1_0 \} \ge +O(\{1_0\})$ | 0.0505 / 0.0202 | 0.0445 / 0.0122 |
| Kint/Rsigma | 0.0505 / 0.0293 | 0.0445 / 0.0133 |
| Goodness of fit = S | 1.219 | 1.078 |
| RI | 0.0180 | 0.0189 |
| wR2 | 0.0508 | 0.0483 |
| Diff. peak and hole | 0.608 and -0.317 e/Å ³ | 0.266 and -0.256 e/Å ³ |
| u-parameter | 0.2607(2) | 0.2630(3) |
| U_{eq} T-site (Å ²) | 0.0134(4) | 0.0161(7) |
| U_{eq} M-site (Å ²) | 0.0118(3) | 0.0132(5) |
| U_{eq} O-site (Å ²) | 0.0199(7) | 0.0176(13) |
| T-O distances (Å) | 1.975(3) | 2.005(6) |
| M-O distances (Å) | 2.0148(18) | 1.994(4) |

3. <u>まとめ(Conclusion)</u>

化学分析と各種分光法実験、X線単結晶構造精密解析により、初めて存在が確認された含水スピネルの結晶構造の詳細を明らかにできた。点欠陥の化学的特徴の詳細ついて多くの知見が得られた。点欠陥とそれに伴う水素の置換固溶と 水素結合の形成機構の詳細がかなり明らかになった。未知相が共存しており、その構造解明やマントル深部での水素 (水)の存在や濃縮過程の提案にむけて継続して研究を続けている。

スピネル型化合物の研究は古くからなされ、特異な陽イオン分布など知られているが、水素を伴う置換関係や水素位 置などの詳細は不明なことが多く、十分な精度の諸データが欠如していた。単結晶精密構造解析により、水素位置や電 子軌道分布、混成軌道が精密構造解析で得られる今日、我々の構造・物性研究により、プロトン伝導等の物性発現機構 や地球深部での水循環プロセス理解においての成果が得られた。

これまでに本研究グループは、プロトン導電体結晶や強誘電体結晶、半導体結晶の温度・圧力変化に伴う構造変化等 を多くの物質で調べてきた[1-4]。特異な熱振動の異方性と共有稜・共有面における Pauling 則による電荷バランスの緩 和や特異な歪とランダム性等の描像を捕らえてきた[1-4]。スピネル型構造やペロブスカイト型に関連した混合伝導体や 誘電体、parasymplesite 等の天然にみられるプロトン導電体などでは、水素位置を含めた構造の詳細変化と物性の発現機 構を報告してきた[3]。回折法により、重要な構造情報、ひずみやゆらぎの詳細、原子の振動情報、有効ポテンシャルが 得られ、有用な機能性を発揮する原因解明、惑星地球科学的な意義の解明、元素置換機構解明へのアプローチを行って 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。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、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関連の機能性材料等での研究成果を挙げることができた[14]。これら、精密構造情報や分光法による電子状態等の情報獲得には、結晶性の良い単結晶試料の選別や不規則構造、ランダム構造の決定など、結晶学的知識と評価方法が不可欠である。金研所有の最先端装置を用いた先端科学者との共同研究を今後も継続し、超高圧や超重力、衝撃圧縮、パルスパワー利用などユニークな手法による合成・育成法を併用して、未知物質発見や優れた特性発現の本質解明に努めたい。

<u>文献(Reference)</u>

- Ginga Kitahara, Akira Yoshiasa, Makoto Tokuda, Massimo Nespolo, Hidetomo Hongu, Koichi Momma, Ritsuro Miyawaki and Kazumasa Sugiyama, Crystal structure, XANES and Charge Distribution investigation of krennerite and sylvanite: analysis of Au-Te and Te-Te bonds in Au_{1-x}Ag_xTe₂ group minerals. Acta Crystallographica (2022) B78 https://doi.org/10.1107/S2052520622000804.
- A.Yoshiasa1, M. Tokuda, G Kitahara, K. Unoki, H. Isobe, A. Nakatsuka and K. Sugiyama, Crystal synthesis and Debye temperature determination of PdSb₂: usefulness of single crystal precise structure analysis. Journal of Crystal Growth, 574 (2021) 126327. <u>https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2021.126327</u>
- Hidetomo HONGU, Akira YOSHIASA, Ginga KITAHARA, Yumiko MIYANO, Karin HAN, Koichi MOMMA, Ritsuro MIYAWAKI, Makoto TOKUDA and Kazumasa SUGIYAMA, Crystal structure refinement and crystal chemistry of parasymplesite and vivianite. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, (2021) 116, 183-192. https://doi.org/10.2465/jmps.200904
- Kohei Unoki, Akira Yoshiasa, Ginga Kitahara, Tadao Nishiyama, Makoto Tokuda, Kazumasa Sugiyama and Akihiko Nakatsuka, Crystal structure refinements of stoichiometric Ni₃Se₂ and NiSe. Acta Crystallographica (2021) C77, 169-175. https://doi.org/10.1107/S2053229621002187

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 Tokuda¹, Toru Kawamata¹, Kazumasa Sugiyama¹ Department of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395 ¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: ternary rare-earth borides, arc-melt, molten metal Cu flux growth, single crystal X-ray diffraction analysis, 4D-STEM observation

Borides have a variety of crystal structures with some dimensional networks. Single X-ray diffraction analysis for $CeCo_3B_2$ -type $RERh_3B_2$ (RE = Pr, Nd, Sm) compounds reveals that the anisotropic displacement parameters of the Rh atom result in an elongated displacement ellipsoid in the direction of the stacking of the Rh kagomé-type layer (along the *c*-axis). The virtual dark-field STEM images based on the 4D-STEM observation indicate the distribution of nanodomains with different type ordering for anti-perovskite-type ScRh_3B_0.75 compound.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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)(図 1) には、超伝導を示す LaRh₃B₂¹⁾ やボロン量 x= 0.5 付近で異常軟化が起きるアンチペロブ スカイト型 ScRh₃B_x²⁾ など興味深い物性を示 す化合物群が報告されている. CeCo₃B₂ 型 *RE*Rh₃B₂(*RE*=Pr, Nd, Sm) は、*RE*-Rh-B 系長 周期積層構造を構成するの最も代表的な構 造ブロックであるにも関わらず、X線回折構



Fig. 1 Ternary phase diagram in RE-Rh-B system.

造解析が行われていなかった.また,ScRh₃B_x化合物では,含有するボロン量 x によって,<111>* 方位に特徴的な超格子反射やストリーク状の散乱強度が現れることを見出されている³⁾.これら希土類ホウ化物の構造的な特徴を単結晶 X 線回折構造解析と電子顕微鏡法で明らかにした.

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

*RE*Rh₃B₂ (*RE* = Pr, Nd, Sm) 単結晶試料は,アーク溶解で合成したボタン状試料から光学顕微鏡下でピックアップした.得られた結晶を適切なサイズにカットし,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.

ScRh₃B_{0.75} 多結晶バルク試料は,秤量した原料をアーク溶解後,均一化のため,真空中で1300℃ x 20 時間アニ ールした.バルク試料を CP(Cross-section polisher) 法を用いて断面出し,SEM-EBSD 法を用いて結晶方位を決定, 最終的に FIB 法を用いて TEM 観察 [011] 入射薄膜試料を作製した.

3. 結果および考察(Results and discussion)

*RE*Rh₃B₂:単位格子体積は,粉末 X 線回折の結 果同様,ランタノイド収縮を反映して,PrからSm に向かって減少している.c軸方向へ異方的な原子 変位パラメータを持つRh原子が,*RE*Rh₃B₂化合物 の特徴であることを明らかにした⁴⁾.Rhカゴメ型層 の積層方向に細長い変位楕円体(図2青色楕円体) となり,*RE*Rh₃B₂型構造のRhカゴメ型層が類縁構 造形成の起源に成り得ることを示唆している.

ScRh₃B_{0.75}: 4D-STEM および HAADF-STEM 観察 に基づいて ScRh₃B_{0.75} 化合物の構造解析を行った.図 3 に 4D-STEM 法を用いて取得した 4 次元データセッ トから再構成した電子回折パターンを示す(図 3(a)). <111>*方向に 1/2, 1/3, 1/4 型の超格子反射が現れてい



Fig. 2 Displacement ellipsoids of each atom in PrRh₃B₂ compounds.

る. 図 3(b, c)に得られた 4 次元データセットから 1/3, 1/4 型超格子反射の強度を用いて可視化した暗視野 STEM 像を示す. それぞれの超格子構造を持つドメインが, それぞれ数 100 nm 程度の特徴的な構造をとる事が明らか となった.

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

CeCo₃B₂ 型 *RE*Rh₃B₂ 化合物およびアンチペロブスカイト型 ScRh₃B_{0.75} 化合物の構造的な特徴を,単結晶 X 線 回折構造解析と 4D-STEM 電子顕微鏡法で明らかにした.それぞれの特徴は,周辺に存在する類縁化合物の特徴 を理解する上で重要である.



Fig. 3 Integrated electron diffraction pattern of ScRh₃B_{0.75} alloy from 4D-data set taken with the incident electron beam parallel to [011] direction. Arrows in (a) indicate the 1/2, 1/3, 1/4-types superlattice spots along the [11-1]* direction. STEM DF images in (b) and (c) are reconstructed by using the intensity of 1/3 and 1/4-types superlattice spots in 4D-diffraction data set, respectively.

<u>引用文献(Reference)</u>

- 1) H. C. Ku, G. P. Meissner, F. Ackner, D. C. Johnston: Solid State Commun. 35 (1980) 91.
- 2) T. Shishido et al., J. Alloys Compd. 309 (2000) 107.
- 3) K. Yubuta, A. Nomura, K. Nakajima, T. Shishido, J. Alloys Compd. 471 (2009) 341.
- 4) M. Tokuda, K. Yubuta, T. Shishido, K. Sugiyama, Acta Cryst. E78 (2022) 76.

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解明

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/京都大学総合博物館 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^{1,2}, Kazumasa Sugiyama³ The University Museum, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033 ¹National Institute of Polar Research, Midori-cho, Tachikawa, Tokyo 190-8518 ²Kyoto University Museum, Kyoto 606-8317 ³Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Ryugu, CI chondrite, shock metamorphism, olivine

Abstract: We performed mineralogical and crystallographic study of Orgueil CI chondrite because CI chondrite will be an excellent analog of asteroid Ryugu samples as returned by the JAXA Hayabusa 2 mission. Studying these primitive materials leads better understanding of differentiated materials such as iron meteorites and can broaden our knowledge about evolutional history of planetesimals in the early solar system. In Orgueil we found an obvious brecciation texture with <1 mm fragments. The most abundant mineral is phyllosilicates (serpentine and saponite), suggesting severe aqueous alteration in the CI chondrite parent body. Other aqueous alteration phases include carbonates (dolomite and magnesite), magnetite, sulfides (pyrrhotite and pentlandite), and fluorapatite. It should be noted that we found small anhydrous silicates and oxides (<10 μ m) in Fe-rich clasts although their abundances are extremely low (<<1 vol%). Olivine is the most abundant anhydrous silicate and considered to be a possible survivor of aqueous alteration. Thus, olivine is a key mineral to assess the relationship of CI chondrites to asteroid Ryugu samples.

<u>1. はじめに (Introduction)</u>

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、分化を経験したことにより天体内部に層構造を有していたはずであるが(原始惑星)、元々は原始太陽 系星雲から凝縮した固体粒子が集積しただけの未分化の天体が存在しており(微惑星)、これらの天体からの試料 を調べることで、太陽系形成初期に起こった諸現象を時系列で並べて議論することが可能となる。特に金属鉄は、 母天体での二次的プロセスにより硫化が起こり硫化鉄を形成したり、酸化により magnetite になることもあり、こ れら一連のプロセスを理解することは初期太陽系での物質進化過程を理解する上で非常に重要である。

このような太陽系初期に存在した始原的な微惑星として、近年、JAXAのはやぶさ2探査機が訪問した小惑星 リュウグウがクローズアップされており、実際に探査機によりサンプルリターンが行われ、その試料は2021年か ら分析が行われている。現在、初期分析チームによりリュウグウの形成史が明らかになりつつあるが、筆者らも 初期分析メンバーでリュウグウ試料の分析に当たっており[e.g., 1,2]、リュウグウ試料と最もよく似る隕石グルー プは CI コンドライトであることが判明している[3]。2021年度はコロナ禍により、2020年度に引き続いてほとん ど金研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リュウグウ試料の重要比較対象として、CI コン ドライトの代表的隕石である Orgueil 隕石の鉱物結晶学的研究を主に行ったので、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、リュウグウ試料とほぼ同サイズであることを考慮して、Orgueil 隕石から 1~2 mm の小破片を分離 し、樹脂埋め研磨試料を作成した(図1)。研磨の際には液体はなるべく用いないようにし、必要な際は水の代わ

りに無水エタノールを使用した。薄片試料は光学顕微鏡で観察した後に、FE 銃の電子プローブマイクロアナライザー(FE-EPMA)(日本電子製 JXA JXA 8530F、東京大学に設置)で鉱物組成の分析を行った。分析条件は、元素マッピングでは加速 電圧 15 kV,電流値 60 nA とした。定量分析では、無水ケイ酸 塩が、12 kV,30 nA で、ピーク位置でのカウント時間を 20 秒 とした。硫化物については、15 kV,20 nA で、ピーク位置での カウント時間を 10 秒とした。含水鉱物と炭酸塩鉱物は電子線 に弱いために、含水鉱物は 15 kV,12 nA でビーム径を 1 µm に 広げ 10 秒カウントとし、炭酸塩鉱物は、15 kV,6 nA で、2 µm 四方のビームスキャンで分析し、カウント時間は 10 秒とした。



図1.本研究に用いた Orgueil 隕石 (CI コンドラ イト)の研磨試料 (反射顕微鏡写真)。

3. 結果 (Results)

Orgueil は、約 150 年前にフランスに落下した隕石であるが [e.g., 4]、すでに長時間が経過しているために、地 球での風化の影響を受けており、表面にやや白色がかった部分が存在する場所が散見された。ただし、本研究に 用いた研磨試料には、風化の影響は大きくは見られなかった。EPMA による元素マッピングの結果、約 80%を層 状ケイ酸塩が占めており、その他に少量の炭酸塩鉱物、鉄硫化物、magnetite、Ca 硫酸塩、Ca リン酸塩、無水のケ イ酸塩鉱物(カンラン石、輝石)が含まれていることが明らかになり、先行研究と良い一致を示した [e.g., 4,5]。



図2. EPMA によって取得した Orgueil 研磨試料の後方散乱電子像(左図)。Mg 元素分布図(中図)。RGB=Mg, Fe,Ca で合成した図(右図)。様々なサイズに角レキ化した破片から成ることが分かる。RGB 合成図では、構成鉱物のほとんどが、 層状ケイ酸塩(赤色)で、少量の magnetite もしくは鉄硫化物(緑色)、Ca 硫酸塩(青色)を含むことが分かる。

全体的に数十~数百 mm のスケールの破片から成る角レキ化した組織を示しているが、衝撃の程度は弱い(図2)。 最主要構成鉱物である層状ケイ酸塩は、TEM スケールでの serpentine と saponite の互層として存在することが 報告されている [5]。実際に本研究では FE-EPMA での分析になるため、1 μm 強の領域からの化学組成であるた めに、serpentine と saponite が交じり合った組成として得られた。Mg-Fe 組成にばらつきが見られ、粗粒の層状ケ イ酸塩の方がより Mg に富む傾向が見られた(図3)。

炭酸塩鉱物として最も多く存在するのは Dolomite であった。分析した試料中では最大で 100 μ m ほどの半自形 の結晶で存在するものも見られ、その組成は複雑に結晶内で塁帯構造を示していた(図4)。さらに、Fe を含む magnesite ("breunnerite") も存在していた。また、ごく少量の球形の Ca 炭酸塩 (~10 μ m) も見られた。Magnesite は最大 6.4 wt%の MnO を含んでいた。

鉄硫化物はほとんどが pyrrhotite であり、稀に少量の pentlandite を伴っていた(図5)。研磨片上では、四角形の自形 を成す結晶が多く見られた。その他の硫化物の存在は確認する ことができなかった。

Magnetite も鉄硫化物と同程度に含まれていたが(数%の存 在度)、様々な形態で存在していた(図6)。最も普遍的な形状 は、フランボイダル状で、その他に球状(放射状結晶の集合体) やプラケット状のものも見られた。EPMA による組成分析で は、Fe 以外の元素は検出されず、純粋な magnetite 組成であっ た。

リン酸塩は、Ca が主成分で、Cl, F を分析元素に加えても EPMA 分析のトータルが 96~99 wt%であったため、含水アパタ イトと推測された。



図 3. Orgueil 中の層状ケイ酸塩の組成分布を Si + Al, Mg, Fe 三角図にプロットしたもの。 Saponite と Serpentine 固溶体の間に分布する。



図4. Orgueil 中の炭酸塩鉱物(左図:後方散乱電子像)と組成分布(右図: Ca, Mg, Fe+Mn 三角図)。主に dolomite と magnesite であることが分かる。スケールバーは 10 µm。





存在量は非常に少ないが (<<1 vol.%)、無水のケイ酸塩鉱物である カンラン石と輝石の存在も確認できた (図 7)。これらの鉱物は、比較 的 Fe に富んだ層状ケイ酸塩から成る角レキ内に主に見られ、そのサ イズは大部分が 5 μ m 以下であった。化学組成は純粋な forsterite に近 い Fo₉₉付近に集中し、少量の Ca (~0.2 wt% CaO), Mn (0~1.1 wt% MnO), Cr (0.1~0.8 wt% Cr₂O₃) を含んでいた。ごく稀に FeO よりも



K 2,50 12.0KV CORPT 10.0 M 10.1 THE 60117

図 6. Orgueil 中の magnetite の後方散乱電 子像。多様な組織を示すことが分かる。 スケールバーは 10 μm。

MnO の量の多い、いわゆる LIME (Low Iron Mn Enriched) カンラン石も見られた。

これらのカンラン石はほとんどすべての粒子で、エッジ部分に鉄の濃集が見られたが、幅が 0.5 µm 以下であり、正確な組成を求めることは FE-EPMA でも不可能であった。形状は丸みを帯びたものが多いが、角のあるような結晶も見られた。また、ごく稀であるが、主に1 µm 以下の微小なカンラン石が 10 µm ほどの集合体となって存在するようなものも存在した。輝石はカンラン石に比べて非常に量が少なく、存在量はカンラン石の 100 分

の1程度であった。輝 石は低 Ca 組成で純粋 な enstatite に近い En₉₉ 程度であった。

分析試料中には少 量であるが、Ca 硫酸 塩(おそらく gypsum) が脈状に存在する部 分が見られた(図2)。 これらの結晶は割れ 目に特に発達してお り、地球での風化物の 可能性がある。



図7. Orgueil 中のFe に富 む層状ケイ酸塩から成る 角レキとその周辺部分の 後方散乱電子像(左図)と 同じ場所のMg分布図(右 図)。極小のカンラン石と 輝石(Mgマップで赤~黄 色)が存在していること が分かる。一方でこの角 レキの周囲のFe に乏しい (Mgに富む)角レキ中に はカンラン石は存在していない。

4. 議論と結論 (Discussion and Conclusion)

本研究により分析された Orgueil はほぼ先行研究と同じ鉱物学的特徴を有していることが分かり、その化学組 成も先行研究とほぼ良い一致が見られた [e.g., 4-10]。しかし、これまでにはほとんど報告されていない極小のカ ンラン石の存在が明らかになったのは本研究での分析が初めてである。これらの極小のカンラン石の Fe-Mg 組 成、および Mn, Cr, Ca 存在量は先行研究で報告されている組成とおおむね一致するが、先行研究ではほとんどが 50 µm 以上のサイズのカンラン石のデータであり、完全に一致していない。これらのことは、今回見出された極 小のカンラン石の起源がこれまでに報告されているタイプのカンラン石とは異なることを示している。例えば、 先行研究では、CI コンドライト中のカンラン石の起源としてコンドルールの破片である可能性が指摘されている [e.g., 6,8]。今回見つかったカンラン石についても同様の起源が考えられるが、鉱物組成の差が存在することから、 コンドルール起源としても、太陽系星雲ガス中の異なる位置での形成過程を経た可能性が考えられる。いずれに せよ、これらのカンラン石は、母天体で水質変成が比較的弱いと考えられる角レキ中にのみ見出されたことから、 水質変成を免れた鉱物粒子と考えられる。すなわち、太陽系星雲ガスから凝縮して形成された鉱物微粒子そのま まである可能性があり、現在分析中である小惑星リュウグウ粒子でもその存在に注意を払い研究を進める必要が あることを示している。また、Ca 硫酸塩は地球落下後に形成された可能性が高いと考えられるが、その存在につ いてもリュウグウ試料中で注目していく必要がある。

<u>引用文献(Reference)</u>

- [1] Mikouchi T. et al. (2022) Lunar Planet. Sci., LIII, LPI Contribution No. 2678, id.1935.
- [2] Nakamura T. et al. (2022) Lunar Planet. Sci., LIII, LPI Contribution No. 2678, id.1753.
- [3] Yada T. et al. (2021) Nature Astron., 6, 214-220.
- [4] Gounelle M. and Zolensky M. E. (2014) Meteorit. Planet. Sci., 49, 1769-1794.
- [5] Tomeoka K. and Buseck P. R. (1988) Geochim. Cosmochim. Acta, 52, 1627-1640.
- [6] Frank D. R. et al. (2014) Geochim. Cosmochim. Acta, 142, 240-259.
- [7] Reid A. M. et a. (1970) Geochim. Cosmochim. Acta, 34, 1253-1255.
- [8] Leshin A. L. et al. (1997) Geochim. Cosmochim. Acta, 61, 835-845.
- [9] Kerridge J. F. and McDougall J. D. (1976) Earth Planet. Sci. Lett., 29, 341-348.
- [10] Steele I. M. (1990) Meteoritics, 25, 301-307.

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 古橋 陵 熊本大院先端 吉朝 朗 東北大金研 川又 透 徳田 誠 杉山 和正

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

Akihiko Nakatsuka¹, Keiko Fujiwara¹, Ryo Furuhashi¹, Akira Yoshiasa²,

Toru Kawamata³, Makoto Tokuda³, Kazumasa Sugiyama³

¹Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, Ube 755-8611

²Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555, Japan

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

Keywords: microporous crystal, Sr²⁺-exchanged Na-GTS, hydrothermal synthesis, X-ray diffraction

 Sr^{2+} -exchanged form $[Na_{4(1-x)}Sr_{2x}Ti_4O_4(SiO_4)_3 \cdot nH_2O]$ of powder samples of the hydrothermally synthesized Na-GTS $[Na_4Ti_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 6H_2O]$ was prepared by shaking the Na-GTS (0.5 g) samples in the SrCl₂ aqueous solutions (25 mL, $C_{Sr} = 0.01-1.0 \text{ M}$) at 25 and 80 °C for 24 h. The prepared samples were analyzed using atomic absorption spectrometry for evaluation of the Sr²⁺-exchange amounts and using powder X-ray diffraction for phase identification and structural characterization. The variations of Sr-exchange ratio (*x*) as a function of SrCl₂ concentration (C_{Sr}) were investigated at both treatment-temperatures. The results show that the increase in treatment-temperature remarkably promote the Sr exchange. The increase in *x* decreases both the unit-cell volume and the water content, because the exchange of Na⁺ for Sr²⁺ decreases the number of exchangeable cations and consequently can reduce the number of water molecules coordinating to them. The comparison of the observed powder X–ray diffraction patterns with the simulated ones assuming several cation-distribution models suggests that the exchangeable cations (Sr²⁺ and Na⁺) occupy both 4*e* and 6*g* sites in the assumed pseudocubic structure.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

福島第一原発事故で生じた汚染水に含まれる放射性核種のうちで特に問題となるのは、原発事故による放出量 が多く半減期が長い¹³⁷Cs(28.8年)と⁹⁰Sr(30.1年)である。これらを回収・除去するためのイオン交換剤とし て、現在では、チャバサイト、モルデナイト、クリノプチロライトなどのゼオライト化合物やゼオライト類似構 造をもつ多孔性珪チタン酸塩を中心としたマイクロポーラス結晶が実際に福島第一原発で使用されている。しか し、増え続ける汚染水に対応するためには、さらに高効率に Cs と Sr を回収・除去できるイオン交換剤の探索・ 開発が切望されている。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いることから、細孔内の水分子と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。一昨年度(2019年度) の貴研究所の共同利用申請課題研究において、大きな細孔容積を有する GTS 型珪チタン酸塩が高効率な 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であることを示した。その成果を受け、昨 年度(2020年度)の共同利用申請課題研究において、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 晶構造との関係を調べるため研究を遂行してきた。しかし、本申請者所属の山口大学にて試料合成とイオン交換 実験をほぼ順調に遂行してきたが、コロナ禍による出張制限のため貴研究所での共同利用研究を十分に遂行でき ず、結晶構造特性の解明には至っていない。そこで本申請では、昨年度の研究課題に引き続き、交換性陽イオン として細孔内に Na が占有した Na-GTS 型珪チタン酸塩 (Na₄Ti₄O₄(SiO₄)₃·6H₂O)の Sr 交換特性と細孔内での Sr と 水分子の結晶学的配置の解明を目的とした。

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

高分散 SiO₂ と四塩化チタン TiCl₄ を出発物質とし、Na₂O/TiO₂ = 5.6、TiO₂/SiO₂ = 0.32 のモル比となるように NaOH 水溶液を加え、水熱法で Na-GTS (Na₄Ti₄O₄(SiO₄)₃·6H₂O) を合成した。得た Na-GTS 0.5g に SrCl₂ 濃度 (C_{Sr})

を 0.01~1.0 M に調整した 25 mL の SrCl₂水溶液を加え、25 °Cと 80 °Cの各温度で振とう処理を行い、Sr 交換 Na-GTS (Na_{4(1-x)}Sr_{2x}Ti₄O₄(SiO₄)₃·nH₂O) を作製した。振とう処理後の上澄み溶液の原子吸光分析から Sr 交換率 x (= $N_{Na}/4N_{Na-GTS}$)を決定した。ここで、 N_{Na} は振とう処理後の上澄み溶液に溶出した Na の物質量、 N_{Na-GTS} は Na-GTS の物質量である。得た試料の同定と構造評価には粉末 XRD、含水量の決定には TG-DTA を用いた。

3. 結果および考察(Results and discussion)

25 ℃と 80 ℃の各振とう処理温度での Sr 交換率(x)の SrCl₂水 溶液濃度(C_{Sr})依存性を図1に示す。 $C_{Sr} \approx 0.05$ M までは C_{Sr} の増 加に伴ってxが急激に増加するが、 $C_{Sr} > 0.05$ M ではxがほぼ一定 となり、xの最大値は振とう処理温度 25 ℃のとき約 0.59、80 ℃の とき約 0.80 であった。振とう処理温度の増加は、Sr 交換を飛躍的 に促進させることがわかった。

粉末 XRD パターンのピーク位置から求めた単位格子体積は、 イオン半径の大きな Sr²⁺が小さな Na⁺を置換するにもかかわらず、 C_{Sr}が高くなるにつれて減少することがわかった。一方、TG-DTA の結果より、xの増大に伴って含水量は減少することがわかった。 これらの結果から、単位格子体積が一見イオン半径効果に反した 変化を示すのは、1 価の Na⁺を 2 価の Sr²⁺で交換することにより、 陽イオン数が減少し、それに伴ってそれらに配位する水分子数が



依存性

減少したためであると考えられる。このように、単位格子体積は、陽イオン置換効果よりもむしろ水分子数の効果に大きく影響されることを示している。回折ピークの相対強度比も *C*sr が高くなるにつれて系統的に変化を示していることからも、*C*sr の増加に伴い Sr 交換が促進していることが窺える。

天然 Sr-GTS (立方晶系;空間群 $P\bar{4}3m$)の単結晶 X 線構造解析の既報の結果¹⁾によると、Sr²⁺は細孔内にある 4e 席 (原子座標:0.63,0.63,0.63) と 6g 席 (原子座標:0.96,0.5,0.5)の両方を占有すると報告されている。 本研究において最大の Sr 交換率を示し、擬立方晶系として近似可能な Sr 交換 Na-GTS (x=0.84:80 °C,0.5 M で 振とう処理した試料)の細孔内の交換性陽イオン (Sr²⁺と Na⁺)の分布を検討するために、粉末 X 線回折パターン の実測と種々の陽イオン分布モデル (表 1)を仮定したシミュレーションとの比較を行った (図 2)。シミュレー ションは、「Sr 交換 Na-GTS (x=0.84)は立方晶系 (空間群 $P\bar{4}3m$)と報告されている Sr-GTS (x=1.0)と同構造 をもち、前者の交換性陽イオン (Sr²⁺と Na⁺)の可能な占有席は後者の場合と同じ」という仮定に基づかれた。実 測の粉末 X 線回折パターンのピーク強度はモデル G,H あるいは I の場合とよく一致している。このことは、細 孔内の交換性陽イオン (Sr²⁺と Na⁺)は仮定した擬立方構造における 4e 席と 6g 席に対応する陽イオン席の両方を 占有していることを強く示唆している。



図2. 粉末X線回折パターンの実測と各陽イオンモデルにおけるシミュレーションの比較

| Madal | Sr ²⁺ occ | cupancy | Na ⁺ occupancy | | | |
|-------|----------------------|---------|---------------------------|-------|--|--|
| Model | 4 <i>e</i> | 6g | 4 <i>e</i> | 6g | | |
| А | 0.420 | 0 | 0 | 0.107 | | |
| В | 0.420 | 0 | 0.064 | 0.064 | | |
| С | 0.420 | 0 | 0.160 | 0 | | |
| D | 0 | 0.280 | 0 | 0.107 | | |
| Е | 0 | 0.280 | 0.064 | 0.064 | | |
| F | 0 | 0.280 | 0.160 | 0 | | |
| G | 0.168 | 0.168 | 0 | 0.107 | | |
| Н | 0.168 | 0.168 | 0.064 | 0.064 | | |
| Ι | 0.168 | 0.168 | 0.160 | 0 | | |

表 1. Sr 交換 Na-GTS (x=0.84) の粉末 X 線回折パターンのシミュレーションで仮定した交換性陽イオン (Sr²⁺と Na⁺) の分布モデル

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

- (1) SrCl₂濃度(*C*_{Sr})を0.01~1.0 M に調整した SrCl₂水溶液中で、25 ℃と80 ℃の各温度で振とう処理を行い、Sr 交換 Na-GTS(Na_{4(1-x})Sr_{2x}Ti₄O₄(SiO₄)₃·*n*H₂O)を作製した。その結果、Sr 交換率(*x*)の最大値は振とう処理温 度 25 ℃のとき約 0.59、80 ℃のとき約 0.80 であった。振とう処理温度が高いと Sr 交換が飛躍的に促進する ことがわかった。
- (2) イオン半径の大きな Sr²⁺が小さな Na⁺を置換するにつれて、単位格子体積と含水量はともに減少することが わかった。単位格子体積が一見イオン半径効果に反した変化を示すのは、1 価の Na⁺を 2 価の Sr²⁺で交換す ることにより、陽イオン数が減少し、それに伴ってそれらに配位する水分子数が減少したためであると考え られる。
- (3) Sr 交換 Na-GTS (x = 0.84) における粉末 X 線回折パターンの実測と種々の陽イオン分布モデルを仮定したシ ミュレーションとの比較から、細孔内の交換性陽イオン (Sr²⁺と Na⁺) は、擬立方構造(空間群 $P\bar{4}3m$)を仮 定した場合の 4e 席と 6g 席に対応する陽イオン席の両方を占有していると考えられる。

引用文献(Reference)

 Spiridonova, D.V., Krivovichev, S.V., Yakovenchuk, V.N., Pakhomovsky, Y.A.: Geology of Ore Deposits 53 (2011) 670– 677.

高圧法による高エントロピー硫化物の合成と結晶構造および機能開拓

研究代表者:芝浦工大 山本 文子

研究分担者 : 東北大金研 杉山 和正、芝浦工大 粂谷 慎也、アンナ ザキヤツル、佐藤 健、古井 凌太

Synthesis and crystal structure of high-entropy sulfides prepared with the high-pressure method, and the development of its functions

Ayako Yamamoto, Kazumasa Sugiyama1, Shinya Kumegai, Anna Zakiyatul, Takeru Sato, Ryota Furui Graduate School of Science and Engineering, Shibaura Institute of Technology, Tokyo 135-8548 1Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: high-pressure synthesis, high-entropy sulfide, crystal structure, single X-ray diffraction

We synthesized and characterized the high-entropy metal disulfides, $(Fe_{1/4}Co_{1/4}Ni_{1/4}Cu_{1/4})S_2$ and related compounds, with pyrite-type structure by the high-pressure method. The samples were sintered at 4 GPa and 950 °C and quenched with keeping the pressure. The crystal structure of $(Fe_{1/4}Co_{1/4}Ni_{1/4}Cu_{1/4})S_2$ was determined by the single X-ray diffraction analysis (space group with Pa-3 (#205), *a*=5.5777(3) Å, *R*=1.02%). A unit cell parameter, *a*, and bond distances of *M*-S (2.34 Å) and S–S (2.10 Å) were consistent with those expected from averaged ionic radii, *i.e.* they were located between CoS₂ and NiS₂. We also found that $(Fe_{1/4}Co_{1/4}Ni_{1/4}Cu_{1/4})S_2$ shows metallic and ferrimagnetic properties. Further studies for other highentropy sulfides and selenides are in progress.

<u>1. 緒言</u>

高エントロピー合金に端を発した機能材料開発は、化合物に広がり、すでに多くの高エントロピー金属酸化物 が報告されている[1-3]。これらは単に高エントロピー効果により新物質を安定化するだけではなく、リチウム添 加による常温付近での導電性の向上[2]や多元素格子による熱電特性の向上[3]など、機能開拓の面でも注目されて いる。

酸素と同じ16族のカルコゲナイド(硫黄やセレン)を陰イオンとして高エントロピー化合物を合成する試みも なされているが、硫黄の融点が低く、化学量論比を保って反応させるためには閉鎖空間で合成する必要があるた め、酸化物に比べ容易に扱えず、基本的な結晶構造においても高エントロピー硫化物の報告はわずかである[4]。

本研究は、高温からの急冷が容易な「高温高圧合成法」を用い、閉空間で蒸気圧の高い硫黄の組成を保ちなが ら、新たな高エントロピー硫化物の合成と評価を行った。また、その物質の結晶構造を単結晶 X 線構造解析で明 らかにすることで、構造と物性や機能との関係を調べ、さらなる物質開発への指針とする。並行して研究を進め ているいくつかの硫化物物質群のうち、今回は、パイライト型構造を有する金属二硫化物、*M*S₂,(M=Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Zn, Cd, Ru) について報告する[5–7]。

<u>2. 実験方法</u>

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。原料には、金属硫化物、金属粉末、硫黄の高純度試薬(99-99.99%)を用いた。今回用いた金属は、Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Cd である。これらのうち、3-5 種の金属を選択し、等量になる割合でに秤量後、混合し、円柱状に成型した。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, 30min)したのち、圧力を保持した状態で焼成温度から室温へ急冷した。得られた試料は、粉末 X線回折装置(Rigaku SmartLab、走査型電子顕微鏡(JEOL SEM600)、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パイライト型結晶構造モデル
単結晶 X 線回折強度測定は、東北大学金属材料研究所ランダム構造物質学研究部門で行った。20μm 角程度の単結晶をガラスキャピラリー先端に接着し、室温、大気中で3次元的に回折強度測定した。測定装置は XtaLAB Synergy(Rigaku)、入射 X 線は MoKα線、構造解析ソフトは SHELXL-2014 を用いた。

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

いずれも等モル金属の組み合わせによる 固溶体、(Fe, Co, Ni)S₂, (Fe, Co, Ni, Cu)S₂, (Fe, Co, Ni, Cu, *X*)S₂ (*X*=Mn, Zn, Ru, Cd) を合成 し、その粉末 XRD パターンを評価したとこ ろ、単一相が得られたのは、(Fe, Co, Ni, Cu)S₂ および (Fe, Co, Ni, Cu, Ru)S₂のみだった。*X* が Ru 以外はイオン半径が他の4元素に比 べ、相当大きかったことが、今回単一相が得 られなかったことの主因と考えられる。

(Fe, Co, Ni, Cu)S₂の単結晶育成について温 度時間条件の最適化を行ったところ, 5-20μm 角程度の単結晶試料が得られた。この 表 1 (a)(Fe,Co,Ni,Cu)S₂(合成試料)および(b)FeS₂(天然鉱物)単結 晶の原子パラメータ [7]

(a) (Fe,Co,Ni,Cu)S₂ SG:Pa-3 (#205), a=5.5777(3) Å, R=1.02%

| atom | position | occupancy | x | у | Z | U_{iso} (Å ²) |
|-------------------------------------|------------|-----------|------------|---|-----|-----------------------------|
| M^* | 4b | 1* | 0 | 0 | 1/2 | 0.00659(6) |
| S | 8 <i>c</i> | 1 | 0.39137(4) | x | x | 0.00697(7) |
| * M fixed as Fe1/4C01/4Ni1/4C01/4 | | | | | | |

(b) FeS₂ SG:Pa-3 (#205), a=5.42094(9) Å, R=1.22%

| atom | position | occupancy | x | У | Ζ | U_{iso} (Å ²) |
|------|------------|-----------|------------|---|-----|-----------------------------|
| Fe | 4b | 1 | 0 | 0 | 1/2 | 0.00355(6) |
| S | 8 <i>c</i> | 1 | 0.38482(4) | x | x | 0.00435(8) |

結晶を用いて X 線構造解析を行い、結晶構造パラメータを精密化した。その結果を表1に、天然のパイラ イト FeS₂(参照物質)の解析結果とともに示した。(Fe, Co, Ni, Cu)S₂の金属サイトは等量の元素比を仮定して 計算したが、解析に問題は生じなかった。(Fe, Co, Ni, Cu)S₂の原子位置振動パラメータ Uは FeS₂のそれより 大きい。しかし、CuS₂の Uは[8]、むしろ今回の試料の Uより大きいことを鑑みれば、今回の結果は、金属 サイトにあまり乱れが生じていないことを示唆する。構造解析から計算した結合距離は M-S では 2.34 Å、S-S では 2.10 Å であった。これらは、CoS₂ と NiS₂のちょうど間の数値でイオン半径の平均値から導かれる値とほ ぼ一致した。

同じ試料の物性を調べたところ、伝導は金属的で、磁性は 130K 以下で何らかの秩序構造が生じることが わかった。この磁化は予測される飽和磁化に比べ数%しかないので、弱強磁性となっていると推測される。 伝導は複数のバンドの重なりを反映して、ギャップが生じないことと解釈されるが[7]、磁性は個々の元素 の役割が現時点では判然としない。引き続き XPS など分光的な手法を用いて明らかにしたい。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

高温高圧合成法により(Fe, Co, Ni, Cu)S₂および (Fe, Co, Ni, Cu, Ru)S₂の単一相が得られた。粉末 XRD 解析、SEM 観察などを実施し、電気的磁気的特性も調べた。単結晶が得られた(Fe, Co, Ni, Cu)S₂については構造解析を行い、結合距離などを求めた。今後は、パイライト型構造でSをSeで置換した化合物やより単純な構造である NiAs 型を持つ化合物などの高エントロピーカルコゲナイドの研究を進めたい。

謝辞(Acknowledgement)

本研究の一部は、科学研究費助成金(番号:20K05450,18H05462,18H03692)の支援を受けております。 試料の評価および特性測定には、芝浦工業大学(テクノプラザ)の装置ならびに機器を使用しました。

<u>引用文献(Reference)</u>

 C.M. Rost, E. Sachet, T. Borman, A. Moballegh, E.C. Dickey, D. Hou, J.L. Jones, S. Curtarolo, J.P. Maria: Nature com., 6,8485(2015).

- [2] N. Dragoe, D. Bérardan: Science, 366,573 (2019).
- [3] Z. Zhao, H. Xiang, F.Z. Dai, Z. Peng, Y. Zhou: J. Mat. Sci. Tech., 35, 2647(2019)
- [4] T. Ying, T. Yu, Y.S. Shiah, C. Li, J. Li, Y. Qi, H. Hosono: J. Am. Chem. Soc. 143, 18(2021).
- [5] A. Yamamoto, K. Sugiyama et al., Procee. of the 10th Asia high-pressure research (keynote talk). 2022.11.23, Online.
- [6] 山本文子、高圧力の科学と技術 2022 年第1号、印刷中
- [7] A. Zakiyatul, A. Yamamoto et al., submitted to J. Phys. Soc. Jpn.
- [8] Ammiay, et al., American Mineralogist 64, 1265(1979).

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:大阪医科薬科大 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 東北大金研 杉山 和正

> Structural studies on amorphous nanoparticles of poorly soluble drugs Kazunori Kadota¹, Hiroshi Arima², Kazumasa Sugiyama³ ¹Faculty of Pharmacy, Osaka Medical and Pharmaceutical University,

> > Osaka 569-1094

²Neutron Science and Technology Center, Comprehensive Research Organization for Science and Society, Tokai, Ibaraki 319-1106, Japan

³Institute of Materials Science and Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: powder X-ray diffraction, dissolution profile, nanoparticle, amorphous

Quercetin (Que) has been attracting attention as a flavonoid with various biological activities such as antioxidant and antiinflammatory effects, but its solubility needs to be improved. In this study, we attempted to improve the solubility of Que by preparing co-amorphous formation of Que with an amino acid (e.g., β -alanine (Ala) and L-arginine (Arg)) via a mechanochemical process. After grinding, the samples were characterized by powder X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, electron spin resonance, and ultraviolet-visible spectroscopy. Discrete element method simulations were used to evaluate amorphization progress following energy predicted from ball impact. The amorphization of Que-Ala samples was progressed with milling, while Que-Arg was converted to be co-amorphized by milling. The amount of radicals and solubility of Que-Arg were much higher than those of Que-Ala, resulting that the antioxidant capacity of Que-Arg was enhanced by coamorphization. The amount of radicals expressly increased with increasing the rotational speed of grinding, and the solubility of Que similarly increased, suggesting that the amount of radicals may have a positive solubility effect of Que. This coamorphous strategy via a mechanochemical process could contribute to the enhancement of solubility and antioxidant capacity for other polyphenols.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

クェルセチン(Que)は、健康食品やサプリメントに利用されるポリフェノールの一種で、玉ねぎやりんごに 含まれるフラボノイド類(FL)である. 抗酸化作用, 抗炎症作用など多くの効果を有することが知られてお り、また、強い抗酸化活性を示すため、活性酸素による酸化ストレスが関与する、がん、動脈硬化、糖尿病など の生活習慣病の予防に重要な役割を果たすものとして期待されている1).しかし,他のポリフェノールと同様 に、Queの水への溶解度は0.4 μg/mlと非常に低いことから、QueをはじめとするFLを含む新規機能性健康食品の 開発には、FLの溶解性改善が求められる2). 一般的に、物質を粉砕すると比表面積が大きくなり、溶解速度は 向上する. さらに、粒子を非晶質化させることでその物質の溶解度を向上させることが期待できる3). 結晶性固 体と比較し、非晶質性固体は構造配列が無秩序であることから、より高い内部エネルギーを持つ熱力学的に非平 衡な状態である.そのため、結晶格子を破壊するエネルギーが低下し、溶解性を改善することができる.しか し、熱力学的観点では単一成分の非晶質性固体は物理的に不安定な物質が多く、時間の経過とともに容易に再結 晶化する傾向がある.ここで、粒子の再結晶化を抑制する方法として、共非晶質化技術がある4).粒子の共非晶 質化は、2種類以上の非晶質物質間の固体分子相互作用力を高め、非晶質固体を安定化させることができる. ま た,非晶質としての溶解速度の向上に加え、添加粒子による溶解度の向上も期待できる.これまでにも様々な研 究により、添加粒子として、サッカリン、アミノ酸、クエン酸、糖などの小分子を使用すると、共非晶質固体を 安定化させることが報告されている5). 共非晶質を作製する方法の一つにメカノケミカル法が挙げられる. メカ ノケミカル法とは,遊星ボールミル等の装置を用いて粒子に機械的なエネルギーを加え,粒子の物性を変化させ る方法である、本手法は常温、常圧で操作が可能であり、試料を溶媒に溶解させる必要がないため、相図の影響 を受けにくく適用範囲が広いという利点を有する.一方,メカノケミカル法による共非晶質化の形成機構は,選 択する粒子の特性や操作条件に大きく影響を受けるため非常に複雑である.これまでの研究において,メカノケ ミカル法による粒子合成や物理的特性の変化および溶解性向上について議論が行われている6).本研究では,メ カノケミカル法を用いて難水溶性ポリフェノールのQueとサプリメントにも多く用いられているアミノ酸との共 非晶質を作製し,Queの溶解度向上効果を検討した.

2. 実験方法(Experimental procedure)

Que に対し, アミノ酸(アラニン(Ala)およびアルギン酸(Arg))をそれぞれ質量比 1:1 で混合させ, 遊星ボールミル を用いてアルゴン雰囲気下で粉砕した. 粉砕時には, 内径 40 mm, 高さ 40 mm, 容積 45 ml のジルコニア製容器 に, ボール充填率が 0.056 となるように粉砕媒体であるジルコニア製ボール 8 個を充填した. 遊星ボールミルに より経時的に粉砕を行った. なお, 粉砕 10 min 毎に 10 min の冷却時間を設け, 粉砕の積算時間を粉砕時間とし た.

試料の粉砕による結晶構造への影響を調べるため,粉砕前後の 試料に対して 粉末 X 線回折を行った. 測定条件は,菅電流菅電流 200 mA,菅電圧,菅電圧 40 kV,走査範囲,走査範囲 20=3-45 deg.,操作速度 4.0 deg./min, Cu-Ka線(($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$),ステップ幅 0.02 deg. で測定した.標準試料としてシリコンを用い,解析試料と標準試料を乳鉢により解砕し,測定試料を作製した.

調製した試料は, 37 ± 0.5°C, 900 mlの 蒸留水を用いて, 100 rpm で撹拌し, 紫外可視分光光度計を用い波 長 370 nm の吸光度を測定した.

3. 結果および考察(Results and discussion)

Fig. 1 に Que および各アミノ酸を単一で粉砕した際の PXRD 結果を示す. Que については粉砕 3 時間後はハロ ーパターンを示しているが, 12 時間粉砕すると新たなピークが出現し,これは Que 水和物から無水物へと変換し たためであった. 一方, Ala については粉砕するにつれて,強度は低下し,微結晶化されるものの,非晶質化しな かった. さらに, Arg についても同様に一部結晶ピークが認めれらた. そこで, Fig. 2 に Que と Ala および Arg の 混合粉砕した際の PXRD 結果を示す.





Fig. 1 PXRD patterns of (a) Que, (b) Ala, and (c) Arg by ground samples.

Fig. 12 PXRD patterns of (a) Que-Ala and (b) Que-Arg by ground samples.

Que-Ala 混合粉砕においては、一部結晶ピークが認められているのに対し、Que-Arg の混合粉砕については、ハローパターンを示しており、非晶質化されていることが確認できる.

溶出試験により測定した粉砕前後における Que の吸光度を Fig. 3 に示す. Fig. 3 の結果から, Que-Ala の混合粉 砕の溶解度は Que 単独で粉砕した溶解度とほとんど変化はない. 一方, Que-Arg の混合粉砕の場合,単独の Que 粉砕に比べて大幅に溶解度が上昇していることが確認できる. 先ほどの PRXD の結果からも Que-Arg について混合粉砕することで,共非晶質化が進み溶解度が上昇したことが考えられる.



Fig. 1 Dissolution profiles of (a) Que-Ala and (b) Que-Arg by ground samples.

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

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。

<u>引用文献(Reference)</u>

1) I. Khalifa, W. Zhu, K.Kai. Li, C.mei. Li: J. Funct. Foods 40 (2018) 28-43.

- 2) M. Fujimori, K. Kadota, K. Shimono, Y. Shirakawa, H. Sato, Y. Tozuka: J. Food Eng. 149 (2015) 248-254.
- 3) Y. Cheng, H. He, C. Yang, G. Zeng, X. Li, H. Chen, G. Yu: Biotechnol. Adv., 34 (2016) 1091–1102.
- 4) S.J. Dengale, H. Grohganz, T. Rades, K. Lobmann: Adv Drug Deliv Rev., 100 (2016) 116-125.
- 5) H Ueda, W. Wu, K. Löbmann, H. Grohganz, A. Mullertz, T. Rades: Mol. Pharm., 15 (2018) 2036-2044.
- 6) K. T. Jenesen et al.: Pharmaceutics, **6** (3) (2014) 416-435.

ポリオール法による FeNi 合金および FeCo 合金微粒子の合成

研究代表者:一関高專 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

Synthesis of FeNi alloy and FeCo alloy fine particles by the polyol process Eriko Ohshima, Misaki Takahashi, Naru Utsumi, Kazumasa Sugiyama¹ National Institute of Technology, Ichinoseki College, Ichinoseki 021-8511 Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: polyol process, fine particles, FeNi alloy

Abstract

In this study, we investigated to synthesize FeNi alloys using the polyol method. The type of polyol, the type of metal salts, and the reaction temperature were varied to find the conditions for the simultaneous reduction of Fe and Ni. As a result, particles with bcc structure were obtained below 140°C, and particles with fcc structure were obtained above 160°C, particles with mixed bcc and fcc structure were obtained at 150°C. EDX analysis showed that Fe was reduced below 140°C and Ni was reduced above 160°C. At 150°C, both Fe and Ni were reduced simultaneously.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

Fe と Ni が L1₀型に秩序配列した FeNi 合金はレアアースを使わない高性能磁石の材料とし て期待されている。この構造を持つ FeNi 合金は隕鉄に微量に含まれることが知られているが、 通常の熱処理では、このような秩序配列構造ができるまでには何億年単位の非常に長い時間を 要する。

最近の報告では、アモルファス FeNi 合金を熱処理してナノ結晶化させることで L1₀型の秩序 配列構造を実現した例と、ランダム構造 FeNi 合金から Fe と Ni が L1₀型と同じ秩序配列をし た FeNi 窒化物を合成し、これを脱窒素して L1₀型 FeNi 合金を得た例がある。

このように Fe と Ni の秩序配列は生成プロセス依存性があることがわかる。特にアモルファ スからの急速結晶化や金属塩溶液からの還元生成など非平衡的なプロセスで、平衡状態では非 常な長時間を必要とする構造が実現することが興味深い。

液相合成法のポリオール法^{1) 2)}でも FeNi 合金の合成が試みられているが、得られた微粒子の メスバウアー効果スペクトルから L1o 型秩序配列構造の形成の可能性を示唆するにとどまって いる。これは現時点でポリオール法による Fe や Ni の還元技術が確立しておらず,ポリオール 法で得られた水酸化物を回収後に加熱還元する方法がとられているためである。

本研究では、これまでの共同利用研究で取り組んできた溶液プロセスの知識や技術が生かし てポリオール法を改良し、FeNiおよび FeCo 合金微粒子の合成を目指す。またその生成プロセ スにおいて、性質のよく似た Fe, Ni, Co の各元素がどのように区別されて配列していくのか を調べることを目的とした。2021 年度はポリオール法により FeNi 合金微粒子の合成を試みた。

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

Ar ガスで 30 min パージしたエチレングリコールまたはテトラエチレングリコール 100 mL に金属塩を合計 0.06 mol/L になるように加えて反応を行った。金属塩は FeCl₂・4H₂O, NiCl₂・ 6H₂O, Ni(CH₃COO)₂・4H₂O を用いた。還元を促進するために NaOH および H₂NNH₂・H₂O を添加した。反応温度は 130~170 °C,反応時間は 2h とし,反応終了後は遠心分離と磁石によ り生成物を回収した。回収した生成物はエタノール中で保存した。得られた試料は粉末 X 線回 折により相の同定と結晶構造の確認を行い,SEM-EDX で結晶粒の観察と組成分析を行った。

3. 結果および考察(Results and discussion)

FeCl₂・4H₂O と NiCl₂・6H₂O およびエチレングリコールを用いて 130 ℃で合成を行った ところ、磁性のある黒色の微粒子と磁性のない黄緑色の結晶が生成した。黒色粒子は XRD パタ

ーンより Fe の bcc 構造と考えられた。 EDX での分析結果では黒色粒子の主成分 は Fe であった。また黄緑色の結晶の主成 分は Ni であったことから Ni のイオン結 晶と考えられ、Ni が還元されていないこ とがわかった。

NiCl₂・6H₂O を Ni(CH₃COO)₂・4H₂O に変えて合成を行ったところ、磁性のあ る黒色微粒子のみが生成した。Fig.1 に黒 色微粒子の XRD パターンを示す。黒色微 粒子は NiCl₂・6H₂O と Ni(CH₃COO)₂・ 4H₂O のいずれを用いた場合も Fe の bcc 構造と同じであることがわかった。FeNi 合金においては Ni 含有量 30 at.%程度 までは bcc 構造であり、Ni 含有量が増え ると fcc 構造となる。今回得られた生成 物はいずれも bcc 構造であり、Ni の含有 量が目的とする 50 at.%よりも少ないこ とが推察された。

EDX で分析した黒色微粒子の組成を Table 1 に示す。用いた原料は FeCl₂・ 4H₂O と Ni(CH₃COO)₂・4H₂O である。 原料の組成比を変化させると、Fe: Ni = 50:50 のときに生成物中の Fe に対する



Fig.1 Ni 原料が異なる生成物の XRD パターン

| Table 1 生成物中の元素割合(at.% | 6) |
|------------------------|----|
|------------------------|----|

| Fe:Ni 原料比 | Fe | Ni | 0 | С | Na | Fe:Ni 生成物比 |
|--------------|----|----|----|---|----|---------------|
| 90:10 | 85 | 9 | 5 | 1 | 0 | 91:9 |
| 70:30 | 62 | 15 | 21 | 2 | 0 | 80:20 |
| 50:50 | 54 | 30 | 8 | 2 | 3 | 65:35 |
| 30:70 | 41 | 1 | 53 | 1 | 4 | 98:2 |
| 10:90 | 71 | 8 | 18 | 2 | 1 | 89:9 |

Niの割合が最大の35 at.%となった。

ポリオールにテトラエチレングリコールを用いたときも磁性のある黒色微粒子が生成したが、 エチレングリコールのときと比べて結晶性が低下した。

次に反応温度を 130 ℃~170 ℃の範囲で変化させた。生成物はいずれも磁性のある黒色微粒 子であった。反応温度を変えたときの黒色微粒子の XRD パターンを Fig.2 に示す。130, 140 ℃

では Fe の bcc 構造であり、150~ 170 ℃では fcc 構造であることがわか った。また 150 ℃で合成したときの XRD パターンには bcc 構造も混在して いることがわかる。

Table 2 に EDX で分析した黒色微粒 子の組成を示す。130, 140 ℃では Fe が主成分であり、160, 170 ℃では Ni が主成分である。このことから 140 ℃ 以下では Fe が還元されて bcc 構造の Fe が生成し、160 ℃以上では Ni が還 元されて fcc 構造の Ni が生成したと考 えられる。また fcc 構造に bcc 構造が混 在していた 150 ℃で生成した黒色微粒 子では Fe:Ni = 15:85 であり、Fe と Ni が同時に還元され、相分離したと考え られる。

4. まとめ (Conclusion)

本研究では、ポリオール法による FeNi 合金微粒子の合成を試みた。原料の Ni 塩、ポリオールの種類、反応温度等を検 討した結果、目的とする fcc 構造を持つ FeNi 合金を得ることはできなかったが、 Fe と Ni がそれぞれ還元される条件がわ かった。今後は Fe と Ni が固溶する条件 を明らかにしていく。



Fig.2 反応温度が異なる生成物の XRD パターン

| 反応温度 | Fe | Ni | 0 | Na | Cl |
|--------|----|----|----|----|----|
| 130 °C | 82 | 10 | 6 | 2 | 0 |
| 140 °C | 81 | 11 | 7 | 1 | 0 |
| 150 °C | 13 | 75 | 7 | 4 | 0 |
| 160 °C | 9 | 81 | 5 | 4 | 0 |
| 170 °C | 1 | 37 | 28 | 34 | 0 |

Table 2 反応温度を変化させたときの元素割合(at.%)

引用文献(Reference)

F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, and M. Figlarz, Sol. State Ionics, 32, 198 (1989).
 F.Fiévet, J.-Y.Piquemal et al. Chemical Society Reviews, 2018, 47, 5187-5233.

メリライト型結晶の精密結晶構造解析による圧電発生メカニズムの解明

埼玉大院理工 武田 博明 上原 拓海 東北大金研 杉山和正

Explanation of origin of piezoelectricity in melilite-type crystals by crystal structure analysis Hiroaki Takeda, Takumi Uehara, Kazumasa Sugiyama¹

1Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, 255 Shimo-Okubo, Sakura-ku, Saitama 338–8570 ¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: piezoelectricity, single crystal, crystal structure, lattice distortion

Strontium-substituted calcium magnesium silicate $Ca_2MgSi_2O_7$ (Sr-CMS) single crystals have been grown by the Czochralski method, which made them grown. The CMS crystal with nominal chemical composition $Ca_{1.7}Sr_{0.3}MgSi_2O_7$, shows no phase transition when temperature rises from room to melting temperature. Its piezoelectric d'_{31} constant is 2.11 pC/N and its compressive strength is 830 MPa on crystal substrate. The Sr-CMS single crystal is a superior candidate material for pressure sensors at high operating temperatures. X-ray crystal structure analysis revealed that piezoelectric constant in the Sr-CMS crystal decreased with Sr incorporation.

<u>1. 緒言</u>

現在,高温で使用できる超音波センサ,マイクロバランス,燃焼圧センサなど注目され,それらに適合 する圧電結晶が求められている。標題にあるメリライト型結晶は正方晶系(点群42m)に属し,室温から融 点まで焦電性をもたない圧電結晶であり,我々は上記の素子への応用を期待して研究を行っている。これま でメリライト型結晶の中でゲーレナイト(Ca₂Al₂SiO₇,以降,CAS)に注目し,同結晶が700℃という高温に おいても安定した圧電応答を示すことを明らかにした[1,2]。ただし,CAS 結晶は(001)面で明瞭な劈開を示 すため,圧力センサ用途を考えるとその低い圧縮強度が短所となる。先行研究において圧縮強度を向上させ るため,CAS の Ca サイトに対して Sr の置換を行っているものの,圧縮強度は 1.3 倍程度の向上に留まる [3,4]。最近,高い圧縮強度と高い圧電定数を併せもつメリライト型結晶を見いだすため,メリライト型結晶 における結晶構造と圧電性の関係を見出しつつある[5]。その知見を元に新しい候補材料となるオケルマナイ ト(Ca₂MgSi₂O₇,以降,CMS)に注目している。ただし,CMS 結晶は 85 ℃付近で相転移が起こすため、や はりセンサ材料として不適である。そこで,CMS をベースとした新規材料を探索することとした。

<u>2. 実験方法</u>

まず、CMS の Ca サイトに対して Sr の置換を行っった。原料に純度 4N のアルカリ土類金属(Ca, Sr)の 炭酸塩、酸化マグネシウム、酸化ケイ素の粉末をもちいて、化学組成 Ca_{2-x}Sr_xMgSi₂O₇(CSMS100x)となるよ う秤量、混合し、仮焼を行った。その後、仮焼粉末を一軸加圧成形し、再度 1300 ℃、4 時間焼成した。結晶 はまずレーザー溶融法このレーザー溶融法で単結晶が得られた組成のものについて、引き続き、チョクラル スキー法(Cz)によるバルク単結晶育成を行った。育成結晶から電気物性評価用の基板を作製し、共振反共 振法により、電気機械結合係数、比誘電率、弾性定数、圧電定数を算出した。また、直方体の試料を作製し、 圧縮強さ試験を行った。さらに、単結晶 X 線回折による結晶構造精密化も行った。

3. 結果および考察

レーザー溶融法で作製した結晶は無色透明であり,粉末 XRD 回 折で調べた結果,不純物相を含まないメリライト型結晶の単相で あった。示差走査熱量測定により,x=0.3 である CSMS30 にて明瞭 なピークは観測されなくなることがわかった。これは,CSMS30 結 晶が,温度変化に対して圧電定数が変化しないことを意味し,セ ンサ応用に有利となる。これらの結果に基づき,Cz 法により CSMS30 単結晶を育成した。育成当初は,結晶内部にはバルク欠 陥である空隙や"す"を伴っていたものの,育成条件を検討するこ とでこれらの除去に目途が立った(Fig.1)。



Fig.1 Photographs of side view of CSMS30 single crystal grown by the Cz method

電気物性に関して、CSMS30 結晶の室温における圧電定数 d_{31} は 2.11 pC/N であり、CMS 結晶の値 2.2pC/N よりわずかに低いものの、水晶の d_{11} と同等で圧力センサ材料として十分である。また、CMS および Sr 置換 CMS 結晶の圧電定数 d_{31} の温度依存性を調査したところ、CMS 結晶では d_{31} 値が相転移付近で減少し、相転 移温度以上では増加した。一方、CSMS30 結晶の d_{31} 値は温度と共にわずかに増加するに留まることがわか った。X 線結晶構造解析より CMS と CSMS30 の結晶構造を比較すると、8 配位である Ca サイトの配位多面 体の歪み Δ (多面体歪み) [6]が Sr 置換により小さくなっていることがわかった。Sr 置換による多面体歪みの 減少と圧電定数の低下は Sr 置換した CAS 結晶においても報告されている[4]。今後、より詳細な検討が必要 である。

Fig.2 に CSMS030 結晶の圧縮破壊強さ試験結果のワイ ブル分布を示す。ワイブルプロットを線形近似し,そのx 切片から CSMS030 結晶の圧縮強度は 830MPa であること が示された。この値はこれまで報告してきた Sr 置換 CAS 結晶の 170 MPa の 5 倍であり,ガソリンエンジン内部圧 力の 10 倍である 300 MPa を大幅に超えるものである。な お,破断面が劈開面に平行となることから,劈開による破 壊が生じたことが分かった。このように CSMS30 結晶の 圧縮強度は十分に高く実用的であり,圧電定数も圧力セン サ用として期待できる。



Fig.2 Weibull plots of the compressive strength of CSMS30 single crystals.

4. まとめと今後の展望

本研究により Sr 置換 CSMS 結晶が有望な高温圧電デバイス材料候補となることがわかった。ただし、実際 にデバイス材料として汎用化されるためには、大型結晶を育成する技術の確立が必須である。これにはコン グルエント組成を探索することが必須である。本報告者らはコングルエント組成を探索するとともに、大型 化が可能と判断できる直径 2 インチ以上のバルク結晶の育成条件を追求している。また、CAS 結晶と CMS 結 晶との圧縮強度の違いも結晶構造の観点から議論する予定である。

<u>引用文献</u>

[1] H. Takeda *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **102** (2013) 242907, [2] M. Hagiwara *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2013) 09KD03, [3] H. Takeda *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **125** (2017) 23, [4] T. Oshima *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **126** (2018) 300, [5] H. Takeda *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **128** (2020) 130, [6] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A32 (1976) 751

単結晶 X 線回折法による maghemite (y-Fe₂O₃)の結晶構造解析

研究代表者:筑波大学生命環境 興野純 研究分担者:東北大金研 徳田 誠 杉山和正

Crystal structure analysis of maghemite (γ-Fe₂O₃) by single crystal X-ray diffraction method Atsushi Kyono^{1,} Makoto Tokuda^{2,} Kazumasa Sugiyama² ¹Faculty of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: maghemite, magnetite, oxidation, phase transition, single-crystal XRD method

We obtained a single crystal of magnetite and investigated the crystal structure by single-crystal X-ray diffraction measurements. The lattice constant of magnetite measured in the study was 8.40279 (3) Å. The diffraction pattern completely followed the systematic absence of the F lattice. These results suggested that the measured magnetite was almost unoxidized and that Fe^{2+} was hardly oxidized to Fe^{3+} even though the magnetite had been exposed to the atmosphere for a long period of time. Although this is not directly related to the purpose of this study, it is a very interesting result that contradicts the applicant's expectations and should be continued in the future. We will continue to work on the single-crystal XRD study of maghemite.

1. 緒言(Introduction)

Maghemite (γ-Fe₂O₃)は,粉末 X 線回折法や中性子回折法,理論計算に基づいて,3 種類の結晶構造が提案さ れている.1つは,空孔が八面体サイトに完全に無秩序配列する構造(空間群 Fd3m)であり,すべての八面 体サイトの6分の1が空孔となる.2つ目が,空孔が部分的に秩序配列する構造(空間群 P4₁32 or P4₃32)で あり,八面体サイトが2種類に分かれ,一方の3分の2が空孔となり,もう一方は完全に鉄に占有されてい る.3つ目が,空孔が完全に秩序配列する構造(空間群 P4₁2₁2 or P4₃2₁2)であり,八面体サイトが7つに分か れ,そのうちの一つが完全に空孔になり,残りはすべて鉄に占有されている¹⁻⁴⁾.しかし,これらの結晶構造 は,これまでに十分な検証が行われているとは言い難い.そこで本研究では,magnetiteの単結晶を入手し, 単結晶 X 線回折測定によって消滅則 から空間群を正確に決定し,八面体サイトの席占有率を求め,提案さ れている maghemite の結晶構造を検証することを目的として実施した.

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

Maghemite の単結晶は、2 つの方法によって準備した.一つは、ブラジル Minas Gerais の magnetite (Fe₃O₄) 単結晶の最表面から試料を削り出し、酸化している部分から maghemite と思われる単結晶を選び出した.も う一つは、合成した magnetite 単結晶を高温電気炉内に置き大気下で2時間保持し、取り出した試料を割って その中から maghemite と思われる単結晶を選び出した.単結晶 X 線回折測定には、東北大学金研杉山研究室 所有の XtaLAB Synergy-S を使用した.

3. 結果および考察(Results and discussion)

これまでの研究から magnetite の酸化が進行し Fe³⁺の割合が増加すると,格子定数が減少することが知られ

ている. Kinebuchi and Kyono (2021)によれば、magnetite の格子定数は、酸化の進行に伴って 8.40 Å から 8.34 Å まで減少していた⁵⁾. 今回の実験では、ブラジル Minas Gerais の magnetite 単結晶の最表面から削り出した 単結晶 magnetite を使用した. 単結晶 X 線回折測定の結果および結晶構造解析結果を表 1 に示す. 実験の結 果、測定した magnetite の格子定数は 8.40279 (3)Å であった. したがって、今回測定した magnetite は、ほと んど酸化が進んでいない magnetite であったことが示唆された. さらに、回折パターンを観察し、F 格子の消 減側を破る回折が出現していないかを調べたが、回折パターンは完全に F 格子の消滅側に従っていた. つま り、今回測定した magnetite は長い年月にわたって大気に晒されていたにもかかわらず、その表面の magnetite は理想的な化学組成を保持し、Fe²⁺はほとんど Fe³⁺に酸化していないことが示唆された. これは、本研究の目 的とは直接関連していないが、申請者の期待を裏切る非常に興味深い結果であるため、今後も継続して研究 を進めていく必要がある. 今後は、継続課題として、引き続き maghemite の単結晶を見つけ出すことを目標 に取り組む. また、Minas Gerais の magnetite 単結晶の最表面から深さ方向への XPS 測定を行って、 Fe³⁺(/Fe²⁺+Fe³⁺)の割合の変化を調べる.

引用文献(Reference)

- Grau-Crespo, R., Al-Baitai, A.Y., Saadoune, I. and De Leeuw, N.H.: Journal of Physics: Condensed Matter 22 (2010) 255401.
- 2) Pecharromán, C., González-Carreño, T. and Iglesias, J.E.: Physics and Chemistry of Minerals 22 (1995) 21-29.
- 3) Shmakov, A.N., Kryukova, G.N., Tsybulya, S.V., Chuvilin, A.L. and Solovyeva, L.P.: Journal of Applied Crystallography **28** (1995)141–145.
- 4) Somogyvari, Z., Svab, E., Meszaros, G., Krezhov, K., et al.: Applied Physics A 74 (2002) S1077–S1079.
- 5) Kinebuch, I. Kyono, A.: Journal of Mineralogical and Petrological Sciences 116 (2021) 211-219

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 Ichitsubo¹ Institute of Industrial Nanomaterials, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555 ¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: metallic glass, inelastic x-ray scattering, elastic heterogeneity, phonon excitation, rejuvenation effect

To investigate the relationship between elastic heterogeneity and rejuvenation effect caused by a temperature cycling between liquid N₂- and room temperatures, inelastic x-ray scattering (IXS) experiments were carried out on Gd₆₅Co₃₅ metallic glass having large β -relaxation peak. A large longitudinal acoustic (LA) excitation peaks observed in the IXS spectra revealed a distinct change that the peak width shows a large increase by about 20% beyond $Q \sim 6 \text{ nm}^{-1}$ with the temperature cycling, although the average value of the excitation energy remains unchanged, indicating a large increase in an elastic inhomogeneity in the nm scale.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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 Pd42.5Ni7.5Cu30P20 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 Gd₆₅Co₃₅ 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]、Ketov らによれば、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 考えられている[4]。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)

GdesCo3s 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 1.5 meV 程度の高エネルギー分解能 IXS 回折計[5]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、半径 30 mm 程度の 0.2 mm 厚のサファイア 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)

IXS スペクトルの Q 変化の測定データは昨年度の報告書[6]に示した。これまでに測定を行った、他の金属ガラ スの結果と比較して、3-15 meV 付近に分散関係を持って現れる縦波音響(LA)フォノン励起の強度が非常に強 い。データ解析は、フォノン励起の解析に一般的に用いられる緩和調和振動子(DHO)モデルを採用した。また、 単一の Q だけの解析では、パラメータ同士の干渉効果によって得られる値が大きくばらつき、その誤差が大きい。 そのため、パラメータの Q 変化が滑らかになるように簡単なスパース・モデリングを適用した。 図1に得られたLAフォノン励起の(a)励起エネルギーおよび(b)線幅のQ変化である。青の○印が温度サイクルの前、赤の●印が後の解析結果をエラーバーとともに示す。(a)に示すように、励起エネルギーには若返り効果の影響はほとんど見られず、平均的な圧縮係数には変化が見られない。しかしながら(b)に示すように、Q=6 nm⁻¹を越えると、20%程度と大きく線幅は広がる。したがって、2π/6~1 nm までの距離範囲で、温度サイクルによる若返りにより、弾性の不均質性が大きく増加する。



図1: IXS スペクトルに現れる LA ピークの(a)励起エネルギーおよび(b)線幅の Q 変化。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究により、温度サイクルによる熱処理を Gd6sCo35 金属ガラスに行うことによる若返り効果は、nm レベルのミクロな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[3]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、Gd6sNi35 お よび Gd6sCu35 金属ガラスの、温度サイクル前後の IXS スペクトルの解析を行いたい。

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)。実験には、ビームラインの内 山裕士博士、筒井智嗣博士(東北大学金属材料研究所委嘱教授兼任)、A. Q. R. Baron 博士に助力いただいた。ス パース・モデリングによる計算は、JST CREST のサポート(No. JP-MJCR1861)を得て行った。

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、加藤秀実:東北大学金属材料研究所成果報告書 202012-CRKEQ-0014.
- 4) S. V. Ketov et al., Nature **524**, 200 (2015).
- 5) A. Q. R. Baron et al., J. Phys. Chem. Solids 61, 461 (2000).
- 6) 細川伸也、市坪哲:東北大学金属材料研究所成果報告書 20K0046.

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 Nose¹, Tetsu Ichitsubo², Tomoya Kawaguchi², Hongyi Li², Ryoji Katsube¹, Taro Kuwano¹, Kohei Ishigai¹, Isshin Sumiyoshi¹ ¹Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8501

²Institute 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 have the following findings: (i) In_2O_3 with a strong (111) orientation is formed at the interface between liquid In and MoO_x, where liquid In is in a perfect wetting state, (ii) Liquid Ga and liquid Sn would also show perfect wetting behaviors on MoO_x underlying layers, (iii) Liquid Bi dewets from MoO_x underlying layers even though liquid Bi reacts with MoO_x to form Bi₂O₃ with a preferred orientation. The above examples and results will be useful for construction of the guiding principles to obtain liquid metal films with a complete wetting state. Also, liquid In, Sn, and Ga on MoO_x films, where the complete wetting behaviors are observed in this study, would be applied as precursors for the growth of semiconductors for optoelectronic devices such as InP, SnS, and GaAs.

<u>1. 緒言(Introduction、)</u>

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 ZnSnP₂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⁾。本共同研究は、この現象の機構解明を足掛かりとした、様々 な液体金属の完全濡れ薄膜を実現する学理の構築を目的としている。昨年度までの共同研究により、MoO_xと液体 In が反応することで界面に In₂O₃ が形成するが、これが(111)配向した結晶性である場合に完全濡れが起こるこ とを明らかにした。本年度は、他の低融点金属(Bi,Ga,Sn,Zn)へと研究対象を拡張し、"MoO_xとの界面反応に伴 う高配向性の自己酸化膜形成"という共通のメカニズムによって完全濡れが発現するか否かを調査した。

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

まず, MoO₃粉末を蒸発源とした真空蒸着法により MoO_xをソーダライムガラス (SLG) 上に製膜した。これま での共同研究によって,蒸着直後の MoO_x膜の酸素量 x は 3 よりも小さく,この上に In を製膜した場合は界面反 応が起こらない領域が生じ,完全濡れ状態とならないことが分かっている。このような酸素欠損を補償するため, 低融点金属の製膜の直前に室温で1時間の UV/O₃照射を行った。低融点金属膜の製膜方法は各金属単体を蒸発減 とする真空蒸着法とした。また,対照実験のために SLG 上に直接低融点金属を製膜した試料も準備した。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℃まで加熱し,30min保持した後に空冷することで,金 属膜を一度溶融・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, SEM-EDS や軟 X 線分光装置 (SXES)を装備した FE-SEM を用いた金属膜の分布評価を行った。加えて,XRD 20θ 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。

3. 結果および考察(Results and discussion)

図1に熱処理後の各試料のSEM二次電子像(SEI)とEDS マッピングを示す。なお、熱処理前の各薄膜は基板 上全体に各低融点金属が製膜されていた。SLG上に製膜したBi,Ga,Snはいずれも熱処理後に直径数µm程度 の液滴が集合した組織へと変化しており、溶融した際に脱濡れが起こったと考えられる。MoO_x上に製膜したBi の表面形態は、液滴の数密度とサイズは異なるがSLG上の場合と類似している。また、液滴の無い領域でもBi の特性X線が検出されているが、XRD測定の結果も考えると、これはMoO_xとBiとの反応によって生成した Bi₂O₃を捉えていると考えられる。従ってBiについては、液体Inの完全濡れの条件であった"MoO_xとの界面反応に伴う自己酸化膜形成"が満たされても完全濡れ状態が発現しないことが明らかになった。一方、MoO_x上の Ga,Snの表面形態はSLG上とは異なり、数µmスケールの液滴の形成が無くMoO_x上全体にGa,Snが存在して



図 1. SLG および MoO_x/SLG 基板上に製膜した (a) Bi, (b) Ga, (c) Sn, (d) Zn 薄膜の真空中 500 ℃, 30 min 熱処理後の SEM-SEI と EDS マッピング。

いる。SEM 像ではコントラストが見られないほど平坦であった In の場合と異なり, Ga, Sn ともにサブµm スケ ールの凹凸が見られるが,これは凝固に伴って形成したものと推定している。従って Ga, Sn は In と同様に MoO_x 上で完全濡れ状態となると考えられるが,今後溶融状態におけるその場表面観察による検証の必要がある。Ga, Sn ともに SEM 像に穴のような円形でコントラストの暗い領域が存在するが,この領域は下地の MoO_x と SLG と の界面から薄膜が剥離した領域である。剥離の原因は MoO_x と SLG の熱膨張係数の違いにあると考えられ,液体 In に関するこれまでの研究の結果から, MoO_x と SLG との間に Mo 等の金属膜を挿入すると剥離せずに薄膜を保 持できることが分かっている。つまり,本研究の端緒であった In のみでなく, Sn や Ga についても完全濡れ状態 にある液体金属薄膜を実現できる可能性が見出されたといえる。界面反応による自己酸化膜形成は今のところ, Sn の場合に正方晶 SnO₂が形成し, In の場合と同様に自己酸化膜は強く配向(面配向は(101))していることを明 らかにしている。従って,自己酸化膜の配向と面内の原子配列が濡れ性に寄与している可能性が高く,メカニズ ム解明に向けて有用な系を見いだせたと考えている。

一方, Zn は SLG 上の場合は Zn の特性 X 線がほとんど検出されず, MoO_x上の場合は Zn の特性 X 線は観測されたものの, XRD 測定結果によると試料中の Zn は全て ZnO であることが分かった。これは真空下で熱処理したために蒸気圧の高い Zn は蒸発してアンプル内へ散逸してしまったことが原因と考えられ, 液体 Zn の濡れ性調査には熱処理, 観察系を再考する必要がある。MoO_x上において形成した ZnO は強く (0001) 配向していたため, 前述の結果を考えると液体 Zn を保持できれば完全濡れ状態となる可能性はあると考えている。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究によって、In/MoO_x界面において見出した液体 In の完全濡れ現象には、界面反応によって強く配向した 結晶性の自己酸化膜 In₂O₃の生成が関与していることが明らかとなり、同様の現象は Sn, Ga においても起こるこ とを示した。一方で、同様に界面反応して配向性の自己酸化膜が形成するにも関わらず脱濡れを起こす例 (Bi) も 得られたため、液体金属の完全濡れ現象のメカニズムを明らかにするための例が揃ってきたと言える。さらに、 本研究で見出した In, Sn, Ga はそれぞれ InP, SnS, GaAs 等の光・電子デバイス用化合物半導体の構成元素であ るため、完全濡れ液体金属薄膜を活用したこれらの製膜プロセス構築も今後の発展として期待できる。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究は東北大学金属材料研究所研究部共同利用、JST-CREST (JPMJCR17J2)、および科研費 (19K23573)の支援を受けた。関係各位に感謝する。

<u>引用文献(Reference)</u>

- 1) S. Nakatsuka, Y. Nose, T. Uda: Thin Solid Films 589 (2015) 66.
- 2) R. Katsube, Y. Yang, S. Nakatsuka, Y. Nose: ACS Applied Electronic Materials 1 (2019) 877.

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 Oishi¹, Tomoya Kawaguchi², Norihiko L. Okamoto², and Tetsu Ichitsubo² ¹Graduate School of Technology, Industrial and Social Science, Tokushima University, Tokushima 770-8506 ²Institute 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 layered oxide Li(Li_{0.17}Ni_{0.25}Mn_{0.58})O₂ 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 charge and discharge is discussed. At the charged state, electrons are extracted both from the O 2p and metal 3d orbitals making electron holes in O 2p orbitals as well as causing the valence changes of Mn and Ni ions. In addition, the electronic structure of Mn 3d orbital drastically varied during the charge and discharge process which imply the contribution during the O anion redox reaction specifically recognized in the Li-rich layered oxides.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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、リチウム過剰系層状酸化物材料(Li₂MnO₃-LiMeO₂, Me=Ni, Co, Mn)が注目されている。¹⁻³⁾ この材料系は 250 mAh g⁻¹以上の充放電容量を示し、従来の LiCoO₂ 正極 の 160 mAh g⁻¹を超える高容量を示す。LiCoO₂ 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。リチウム過剰系材料の軟 X 線吸収分光法(Soft X-ray absorption spectroscopy, SXAS)による O K 端 SXAS スペクトルの差分解析から、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金属電子軌道とは混成していない O アニオンによる酸化反応 $(2O^2 \rightarrow (O_2)^{2-11})$ によって電荷補償していると我々は考えている。⁴⁾ またLi(Lio₂Nio₂Mno₆)O₂材料においてLi₂MnO₃ ドメインと LiNiO₂ ドメインの共存による歪効果によって O 2p 軌道の電子ホールが安定化することも報告してい る。⁵⁾ しかしながら、O アニオンが可逆的に酸化還元反応する電子構造メカニズムの詳細は未だ不明である。本 共同利用では、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軟 X 線発光分光法(Soft X-ray emission spectroscopy, SXES)を用いて、リチウム過剰系正極材料 Li_{1.17}Ni_{0.25}Mno.58O₂ の充放電後電極試料の電子状態 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(Li_{0.17}Ni_{0.25}Mn_{0.58})O₂を用いて合剤電極を作製し,電解液に 1 mol/L LiPF₆ 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。試料はトランスファーベッセルを用いて大気非暴露の状 態にて,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.) にて,分光 器は回折格子 JS2000 を用いて SXES の測定を行った。

3. 結果および考察(Results and discussion)

作製したセルの充放電結果を図1に示す。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を示した。1サイクルと10サイクルの放電容量が250mAh g⁻¹を超えており、高容量正極特性を示している。充電前(pristine)、半充電(half-charge)、初期充電(1C)の電極試料の Mn とNi La 及びOKa 発光スペクトルを図2に示す。不可逆過程である初期充電過程においてMn La 発光スペクトルはスペクトル形状を変えながら低エネルギー側に大きくシフトしており,初期充電に伴うMn 3d 軌道の電子構造変化を示唆している。充電前はMn⁴⁺であり初期充電過程ではMn は酸化しないことから,試料粒子表面に生成しているスピネル相由来のMn^{3.5+}の酸化反応,もしくは遷移金属層からLi層へのMn の移動に伴いMn 電子構造が変化したことが考えられる。Ni La 発光スペクトルは半充電では低エネルギー側にシフトし,初期充電後は高エネルギー側シフトした。Ni が半充電までの電位勾配部では酸化反応し、その後の電位平坦部では還元するNi K端XAS 結果⁶と整合しており,Li 脱離時のNi の価数変化を反映した結果である。OKa 発光スペクトルは初期充電で半値幅が広くなっており,これはO-O 距離が近づいたことでO2p バンドが広がったことを示している。OKa 発光スペクトルを価電子帯の中でも充放電に伴う変化に対して鈍感であると考えられる,「深い」エネルギー準位である充電前試料の523.9 eV のエネルギー強度で規格化すると(図2(d)),充電に伴いスペクトル強度が低下しており,初期充電過程でLi 脱離時の酸化反応にO2p 軌道が寄与することが示された。

可逆過程過程である初期充電(1C),初期放電(1D),10 サイクル充電(10C),10 サイクル放電(10D)の電極試料の Mn と Ni La 及び O Ka 発光スペクトルを図 3 に示す。Mn と Ni La 発光スペクトルは放電で低エネルギー側にシ フトし、充電で高エネルギー側にシフトしており、初期放電以降の可逆過程では Mn と Ni が酸化還元して Li 脱 離挿入の電荷補償している。また O Ka 発光スペクトルも充電でスペクトル強度が低下し、放電で強度が増大し ていることから、可逆過程でも Li 脱離時の酸化還元反応に O 2p 軌道が寄与することが示された。

Mn と Ni La 発光スペクトルは金属の 3d 軌道,そして OKa 発光スペクトルは O 2p 軌道の状態変化を反映して おり,金属 3d 軌道と酸素 2p 軌道の混成によって形成された価電子帯を直接観察している。Mn La 発光スペクト ルが Ni よりも大きな変化を示したことから,Li イオンの脱離挿入に伴う Mn 3d 軌道の電子状態変化が大きいこ とを示唆しており,これは昨年度実施した Co 含有 Li 過剰系材料 Li(_{0.2}Ni_{0.13}Mn_{0.54}Co_{0.13})O₂ と同様の傾向であった。 リチウムイオン過剰系材料では,遷移金属の移動に伴う局所的な酸素配位環境の急激な変化が O アニオンの酸化 還元反応に影響を及ぼすことが報告されており⁷,またリチウムイオン過剰系材料の Mn が O アニオンの可逆的 な酸化還元反応に重要な役割を果たすことから⁸,本共同利用で行った SXES 測定結果も O アニオンの可逆過程 な酸化還元時の価電子帯電子状態を観察していると考えられる。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更に考察することで新規高容量正極材料の設計指針を得る。



Figure 1. Charge and discharge profiles of Li_{1.17}Ni_{0.25}Mn_{0.58}O₂ electrode.



Figure 2. (a) Mn $L\alpha$, (b) Ni $L\alpha$, and (c), (d) O $K\alpha$ emission spectra of Li_{1.17}Ni_{0.25}Mn_{0.58}O₂ at the irreversible 1st charge process.



Figure 3. (a) Mn $L\alpha$, (b) Ni $L\alpha$, and (c), (d) O $K\alpha$ emission spectra of Li_{1.17}Ni_{0.25}Mn_{0.58}O₂ at the reversible 1st and 10th charge and discharge processes.

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

SXES を用いたリチウム過剰系正極材料 Li(Li_{0.17}Ni_{0.25}Mn_{0.58})O₂の電子状態観察により, Mn と Ni の 3d 軌道と O 2p 軌道が Li イオンの脱離挿入に伴い変化しており, 金属カチオン及び酸素アニオンの酸化還元反応が電荷補償 に寄与することが示された。また, Mn の La スペクトルが不可逆充放電過程と可逆充放電過程で異なる変化を示 しており, Mn 3d 軌道に由来する価電子帯の電子構造変化がリチウムイオン過剰系材料の多量の Li イオン脱離・挿入時に重要な役割を果たすことが考えられる。

<u>引用文献(Reference)</u>

1) Z. Lu and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 149 (2002) A815.

2) M. M. Thackeray, S.-H. Kang, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, R. Benedek and S. A. Hackney, J. Mater. Chem., 17 (2007) 3112.

3) J. B. Goodenough and Y. Kim, Chem. Mater., 22 (2009) 587.

4) 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.

5) T. Kawaguchi, M. Sakaida, M. Oishi, T. Ichitsubo, K. Fukuda, S. Toyoda and E. Matsubara, J. Phys. Chem. C 122 (2018) 19298.

6) M. Oishi, T. Fujimoto, Y. Takanashi, Y. Orikasa, A. Kawamura, T. Ina, H. Yamashige, D. Takamatsu, K. Sato, H. Murayama, H. Tanida, H. Arai, H. Ishii, C. Yogi, I. Watanabe, T. Ohta, A. Mineshige, Y. Uchimoto, and Z. Ogumi, J. Power Sources, **222** (2013) 45.

7) W. E. Gent, K. Lim, Y. Liang, Q. Li, T. Barnes, S.-J. Ahn, K. H. Stone, M. McIntire, J. Hong, J. H. Song, Y. Li, A. Mehta, S. Ermon, T. Tyliszczak, D. Kilcoyne, D. Vine, J.-H. Park, S.-K. Doo, M. F. Toney, W. Yang, D. Prendergast, and W. C. Chueh, Nat. Commun., **8** (2017) 2091.

8) M. Oishi, K. Shimoda, S. Okada, R. Imura, K. Yamanaka, H. Yamashige, H. Mizuguchi, I. Watanabe, Y. Uchimoto, and T. Ohta, Mater. Today Commu., **25** (2020) 101673.

自己包摂型分子性格子による多重安定性錯体の設計

研究代表者:中央大理工 張 浩徹 研究分担者:中央大理工 中田 明伸

Design of Multi-stable Metal Complexes by Self-included Molecular Lattice Ho-Chol Chang,¹ Yuka Osakabe,¹ Akinobu Nakada¹ 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, $[Co^{II}(DTBSQ)(DTBCat)(N-N)]$ (*ls*-Co(III)) with a *ls*-Co(III) and mixed-valence ligands, SQ and Cat, and high spin (*hs*) $[Co^{II}(DTBSQ)_2(N-N)]$ (*hs*-[Co(II)]) with a *hs*-Co(II) with homovalent SQs since the first finding of a VT Co complex by Pierpont and co-workers in 1980. On the other hand, we succeeded in synthesizing and characterizing a third valence tautomeric isomer, low spin (*ls*)- $[Co^{II}(3,6-DTBSQ)_2(4-CNpy)_2]$ (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, $[Co(3,5-DTBQ)_2(4-CNpy)_2]$ (3,5-DTBSQ = 3,5-di-*tert*butylsemiquinonato or catecholato) represents the crucial impact of molecular symmetry and the roles of cooperative intermolecular interactions towards the advanced design of intelligent molecular assemblies. 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.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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 O₄N₂がスリッピングした特徴的な構造を形成し、不安定な *ls*-[Co(II)]が CH…π 格子内に形成される事を明らかにした。また CH…π 格子内で形成した *ls*-[Co(II]]は 熱誘起 SCO 及び圧力印加により熱力学的に安定な *ls*-[Co(III]への圧力誘起 VT 変換を示すこと、さ

らに *ls*-[Co(III)]が従来から知られている熱的 VT 変換する ことを明らかにした。

一方、*ls*-[Co(II)]種の圧力印加による *ls*-[Co(III)]種への相 転移機構等については未知である。そこで本研究では、py 上の置換基のサイズ及び電子構造を系統的に変調した錯 体群を合成し、その構造と磁気及び分光化学的性質を明ら かにすることで、通常では形成されない VT 異性体を含む 多重安定性錯体の合理的変換システムを実現することを 目的とした。具体的には、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-Rpy)2] (R=H(36H), Me(36Me), Cl(36CI), Br(36Br)及び C=



CH(36C=CH))の合成とその構造の解明に加え、置換基に Scheme 1 [Co(3,6DTBQ)₂(4-CNpy)₂] (36CN)の VT 平衡

2. 実験方法 (Experimental procedure)

Co₂(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。

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

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O4N2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*b*型Co中心と帰属さ れる結合長を示す。

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O4N2がスリッピングし た構造を形成する。

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 $2MT_{380 \text{ K}} = 0.559, 1.48, 0.901及び2.79 cm³ K$ 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。興味深いことに四錯体は室温におけ る160MPa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(Figure 4)。圧力印加により得られた各錯



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



Fig. 2.93 K における R = a) 36H 及び b) 36CN の CH… π格子







Fig.4 36H(-), 36Br(tol)(-)及び**36C≡CH(-)** のUV-visNIR吸収スペクトル

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。また紫色の*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*k*-[Co(II)]のCH…π格子中での形成には二つの重要な要因が 浮かび上がる。一つ目の要因として、格子中の歪んだCo-Nにより4-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*k*-[Co(II)]の不安定性が軽減されたと考えられる。また圧力印加による格 子膨張により*k*-[Co(II)]の構造歪みが緩和され*k*-[Co(III)]が形成する。続いて、*k*-[Co(II)]の形成には結 晶の作成温度と同温度における溶液内化学種が二つ目の要因と寄与している。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*k*-[Co(II]]であるため、同化学種を含む結晶相が形 成され、温度低下に伴うSCOにより*k*-[Co(II]]結晶を形成する。一方、*k*-[Co(III]]が主成分である200 K において作成した結晶は*k*-[Co(III]]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。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

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。特に置換基のサイズ変調により自己包接型分子性格子の形 成が制御できることを新たに見いだすことができた。これにより空間秩序と電子構造の強い結合が示 唆されることから、今後の化学的パラメーター設計及び物理的外場制御により可逆的な三状態返還を 目指す。

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).

5) Imaizumi, A.; Nakada, A.; Matsumoto, T.; Chang, H.-C., CrystEngCommun., 2020, 22, 5862-5870.

6) Nakada, A.; Koike, T.; Matsumoto, T.; Chang, H.-C., Chem. Commun., 2020, 56, 15414-15417 (Back cover).

7) Chida, M.; Takahashi, S.; Konishi, R.; Matsumoto, T.; Nakada, A.; Wakizaka, M.; Kosaka, W.; Miyasaka, H.; Chang, H.-C., *Chem. Eur. J.*, **2021**, *27*, 16354-16366.

8) Abe, K.; Nakada, A.; Matsumoto, T.; Uchijyo, D.; Mori, H.; Chang H.-C., J. Org. Chem., 2021, 86, 959-969.

多重外場応答性金属錯体の開発

研究代表者:熊本大学大学院先導機構 関根 良博

Development of stimuli-responsive metal complex Yoshihiro Sekine¹

¹Priority Organization for Innovation and Excellence, Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto 860-8555, Japan

Keywords: coordination metal complexes, spin crossover materials, intermolecular interaction, stimuli-responsive materials, guest solvent molecules

The development of molecular compounds that can freely modulate their electronic and spin states by external stimuli such as heat, light, and absorption/desorption of guest molecules (organic solvent molecules and gas molecules) is one of the most important issues in the field of material science. Such external responsive molecules are expected to be applied as molecular switches and memory materials. Metal complexes are consisting of metal ions and organic molecules with high molecular designability that exhibit a variety of electronic states, and can be developed into a variety of external field-responsive molecules. The spin crossover complexes in this study are composed of metal ions with d^4 ~ d^7 electronic configurations, and can adopt high spin (HS) and low spin (LS) states depending on the strength of the ligand field. In this study, we demonstrated new molecular complexes that exhibit a unique spin crossover complex with dependence of guest molecules.

<u>1. 緒言(Introduction、)</u>

熱や光、ゲスト分子(有機溶媒分子やガス分子)の吸脱着などの外部刺激に応じて、電子状態やスピン状態を 自在に変換可能な分子性化合物の開発は、分子物性科学の分野において重要な課題の一つである^[1]。また、複数 の外場応答性部位を分子に組み込むことで、複数の電子状態を示す機能性分子を設計することができる。このよ うな外場応答性分子は分子スイッチやメモリー材料としての応用が期待されており、高い注目を集めている^[2]。

金属錯体は、多彩な電子状態を示す金属イオンと高い分子設計性を有する有機配位子との複合分子であり、様々 な外場応答性分子へと展開することができる。本研究で対象とするスピンクロスオーバー錯体は、d⁴~d⁷の電子 配置をもつ金属イオンからなり、配位子場の強さにより高スピン(HS: high spin)状態と低スピン(LS: low spin) 状態をとることができる。本研究では、指向的な分子間相互作用の制御および空孔の制御を目指して三座配位子 からなる新規コバルト金属錯体の合成と基礎物性の解明を行った。

2. 実験方法(Experimental procedure)

目的の新規コバルト金属錯体の合成は、大気下で配位子 4′-(4‴-methoxyphenyl)-2,2′:6′,2″-terpyridine (MeOphterpy) と過塩素酸コバルト(II) 六水和物をメタノールに溶かし、蒸発濃縮を行うことで、数日後赤橙色板状の単結晶を 得た([Co(MeO-phterpy)2](ClO4)2•(solvent)n:錯体 1)。単結晶 X線構造解析により 123 K および 330 K での錯体 1 の 結晶構造を明らかにした。また、室温から 400 K までの熱重量測定(TG)を行うことで結晶溶媒として存在して いるゲスト分子の同定も行った。SQUIDを用いて 5 K から 320 K にかけての温度変化に伴う磁化率変化の測定を 行い、ゲスト分子を含む錯体 1 の熱刺激に対する磁化率変化の評価を行った。さらに、SQUID 中で錯体 1 を 400 K で 30 分間、減圧下で放置することで脱ゲスト分子体 1′を合成し、続いて 5 K から 400 K にかけての温度変化に 伴う磁化率変化の測定を行うことで、ゲスト分子の吸脱着伴う磁化率変化の評価を行った。

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

120 K での単結晶構造解析の結果、錯体1は単斜晶系 P2₁/c で、Co(II)イオンに2 つの MeOphterpy の3 つの窒素原子が配位しており六配位八面体構造をとっていることが明らかになった。Co(II)イオン周りの平均配位結合

長は2.01 Å、配位結合歪みは94.0°であり、類似化合物との比較^[3]から典型的な Co(II)-LS 状態であることが示唆 された(図 a)。また、配位子同士によって形成された空孔には、結晶溶媒としてメタノール分子と水分子が包摂 されていることがわかった。集積構造から配位子のフェニル部位とメチル部位の水素原子がπ-Hスタッキングを 形成しており、一次元鎖状の分子間相互作用を保有していることが明らかになった。330 K での単結晶 X 線構造 解析の結果、Co(II)イオン周りの平均配位結合長は、2.13 Å に伸長し、配位結合歪みは123°となった。この様な 構造変化は、Co(II)スピンクロスオーバー錯体においてしばしば報告されているものであり、このことから新規ス ピンクロスオーバー錯体の合成に成功したことを示唆している。また、結晶溶媒分子が存在しておらず、配位子 同士間に空孔が確認された。さらに、配位子末端のメチル基が flip-flop しており、この構造変化に伴ってπ-Hスタ ッキングのよる一次元鎖状分子間相互作用が消失していることも明らかになった(図 b)。

TG 測定の結果により、300 K から 400 K にかけ 3.56%の質量減少が観測され、メタノール約1分子分の質量減少(3.24%)と一致していたことにより、メタノール1分子を脱着できることが確認された。

磁気測定の結果、100 K 以下では $\chi_m T$ 値は 0.52 cm³ K mol⁻¹ であり典型的な Co(II)の LS であった。温度上昇に 伴い磁化率は上昇し、320 K で $\chi_m T$ 値は 2.33 cm³ K mol⁻¹ に達し、Co(II)の HS への磁気変換が観測された。また、 脱ゲスト分子体 1'の磁気測定の結果、5 K から 400 K の観測温度範囲内で $\chi_m T$ 値が約 2.51 cm³ K mol⁻¹ で Co(II)の HS あり、錯体 1 とは異なる磁気挙動を示すことが分かった。

これらは、錯体1がゲスト溶媒の脱離に対して構造変化を伴いながら磁気応答性を示すことを示唆しており、 様々な溶媒の吸脱着に伴う磁気センサーやスイッチング化合物への展開が期待される。



図.錯体1の(a)結晶構造と(b)集積構造

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では、目的とする外場応答性金属錯体である[Co(MeO-phterpy)₂](ClO₄)₂の合成に成功した。単結晶 X 線 構造解析及び予備的な磁気測定の結果、今後は結晶溶媒の依存性を示す本金属錯体の安定性について明らかにし、 溶媒の吸脱着に伴う構造変化および磁気機能スイッチングについて明らかにしていく。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究の受入担当である錯体物性化学研究部門、宮坂 等 教授に、ここに謝意を申し上げます。

引用文献 (Reference)

- [1] P. Silva, S. M. F. Vilela, J. P. C. Tomé and F. A. Almeida Paz: Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 6774-6803.
- [2] M. Nakaya, W. Kosaka, H. Miyasaka, Y. Komatsumaru, S. Kawaguchi, K. Sugimoto, Y. Zhang, M. Nakamura, L. F. Lindoy and S. Hayami: Angew. Chem. Int. Ed. 59 (2020) 2-10.
- [3] H. Zenno, F. Kobayashi, M. Nakamura, Y. Sekine, L. F. Lindoy, S. Hayami, Dalton. Trans., 50, (2021) 7843-7853.

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 anti-ferromagnetism and paramagnetism by absorbed I₃. In order to clarify the mechanism, an interaction between the MOF and I₃ was examined by using the density functional theory (DFT) calculations. The results clarified that a charge transfer between the MOF and I₃ contributes to the magnetic change.

<u>1.緒言</u>

東北大学金属材料研究所の宮坂らは、2018 年にパドルホイール型 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(以下 MOF)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体から反強磁体への連続的な変化が観測された[1]。つまり本化合 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」 となりうる可能性を有する。上記背景より、本物質系の電子状態や磁気挙動のメカニズムを、量子的視点か ら解明することを目的とし、令和2年度より宮坂教授と共同利用研究を開始(20K0001)し、令和3年度は 2年目となる。本共同研究では、申請者が密度汎関数理論(DFT)計算を用いた理論解析を遂行し、理論研 究(申請者)と実験研究(宮坂グループ)とが相補的にメカニズムの解明を進めており、すでに、吸蔵され た二酸化炭素が MOF 骨格と電子的な相互作用を有し、骨格内の電子移動を促すため磁性が変化しているこ とを明らかとし、Nature Chemistry 誌に掲載された[2]。その後、ヨウ素(L)蒸気を吸蔵させたところ、やは り反強磁性体から常磁性体へと転移することが実験により示され、MOF 骨格内の電子状態変化が重要であ ることを理論計算より明らかとした[3]。以下に本年度の成果について詳述する。

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 I3 含有化合物(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に Is が吸蔵されたもの) を 対象とした(図1(a))。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 X 線構造から、2つの Ru 二核錯体と TCNQ 誘導体ならびに I₃(I₂が吸蔵され結晶中では I₃)からな る局所構造に着目し、I3の有無により図1(b)-(e)の4つのモデ ルクラスターを構築した。このモデルに対し、Gauss 基底を用 いたスピン非制限型 DFT (UDFT) 法を適用した。本錯体は実 験的に、I₃を含まない状態では [Ru₂(II,III)]⁺-(TCNQ)⁻-[Ru2(II,II)]⁰(反強磁性状態)をとり、I3を吸蔵すると[Ru2(II,III)]+-(TCNQ)⁰-[Ru₂(II,II)]⁰ (常磁性状態)を取ることが示唆されてい る。そこで、上記モデル構造において各状態の電子状態を求め 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 L3 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 (a) I₃ が吸蔵された構造の模式図、 (b)-(d) 構築したモデルクラスター

3. 結果及び考察

まず、I_bを含まないモデルクラスター(図1(b))の[Ru₂(II,III)]⁺-(TCNQ)⁺-[Ru₂(II,II)]⁰状態において、フロンティア軌道近傍の分子軌道の分布とその軌道エネルギーを調べた(図2)。その結果、 α 、 β ともに、HOMOのエネルギー準位は、中性I_b分子のLUMOよりも不安定であり、I_bが吸蔵された場合に、容易に格子からI_bへと電子移動が起こることが示された。さらに、{Ru₂}と TCNQ⁻との間の反強磁性的ならびに強磁性的スピン配列の間のエネルギー差を求めたところ、-5.69 kcal mol⁻¹ と反強磁性的配列が大きく安定となった。一方で、I_bを含んだモデルクラスター(図1(e))の[Ru₂(II,III)]⁺-(TCNQ)⁰ -[Ru₂(II,II])⁰状態の{Ru₂}間の反強磁性的ならびに強磁性的スピン配列の間のエネルギー差を求めたところ、1.1 kcal mol⁻¹ と強磁性的スピン配列の方がわずかに安定となった。以上の結果より、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は、もともとは反強磁性的スピン配列を有するが、ヨウ素の吸蔵とともに I_bへと電荷移動を起こし、その結果、非常に弱い強磁性相互作用(=常磁性状態)へと転移することが示された。これらの成果は論文にまとめた[3]。



図2 I₃を含まないモデルクラスター(図1(b))の[Ru₂(II,III)]⁺-(TCNQ)⁺-[Ru₂(II,II)]⁰状態における、 フロンティア軌道近傍の分子軌道の分布とその軌道エネルギー

<u>4. まとめ</u>

以上のように、本研究では TCNQ により架橋された Ru 2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 Is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:202012-RDKGE-0018)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

- 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) J. Zhang, W. Kosaka, Y. Kitagawa, H. Miyasaka, Angew. Chem. Int. Ed., in press.

Co(II)スピンクロスオーバー現象に基づく金属錯体型センサー分子の開発

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 metal complex sensor based on Co(II) spin crossover behavior Shinya Hayami, Hitoshi Miyasaka¹, Wataru Kosaka¹ Department of Chemistry, Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto 860-8555, Japan ¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: cobalt(II), spin crossover, sensor

Spin Crossover (SCO) is a phenomenon that occurs in some metal complexes wherein the spin state of the complex changes due to an external stimulus, temperature, pressure, photo-irradiation and so on. The change in spin state usually involves interchange of low spin (LS) and high spin (HS) configuration. In this research project, we have focused on the SCO Co(II) compounds induced by flip-flop motion. Ferroelectric spin crossover (SCO) behavior is demonstrated to occur in the cobalt(II) complex, [Co(FPh-terpy)₂](BPh₄)₂·3ac (1·3 ac; FPh-terpy=4'-((3-fluorophenyl)ethynyl)-2,2':6',2"-terpyridine) and is dependent on the degree of 180° flip–flop motion of the ligand's polar fluorophenyl ring. Single crystal X-ray structures at several temperatures confirmed the flip–flop motion of fluorobenzene ring and also gave evidence for the SCO behavior with the latter behavior also confirmed by magnetic susceptibility measurements. The molecular motion of the flip–flop motion of the fluorobenzene ring was also revealed using solid-state ¹⁹F NMR spectroscopy. Thus the SCO behavior is accompanied by the flip–flop motion of the low spin cobalt(II) state; with the magnitude of rotation able to be controlled by an electric field. This first example of spin-state conversion being dependent on the molecular motion of a ligand-appended fluorobenzene ring in a SCO cobalt(II) compound provides new insight for the design of a new category of molecule-based magnetoelectric materials.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

近年、スイッチングやメモリなどの観点から、分子の極性を利用した分子性強誘電体の開発が精力的に行われ ている。強誘電体には、変位型や order-disorder 型など開発されているが、極性置換基の flip-flop モーションによ る強誘電体も分子性の強みである。金属錯体において、様々な分子性強誘電体の開発がなされているが、flip-flop モーションによる強誘電体の開発は、ほとんど行われていない。これらの強誘電体は、新たなスイッチングやメ モリとして期待されている。さらにスイッチング機能を有する SCO 化合物に強誘電体を組み込むことにより、例 えば LS 状態で強誘電性、HS 状態で常誘電性など、SCO をスイッチングとした強誘電-常誘電をコントロールす ることができる。ここで SCO 機能を有するコバルト(II)錯体に着目し、強誘電性を付加することに着目した。通 常の強誘電体は、極性分子をターゲットとする必要があるが、flip-flop モーションによる強誘電性の発現は、フル オロベンゼンなどの置換基を付加するだけで開発することができる。多機能性や協奏的機能性が必要とされてい る中で、SCO 誘起強誘電性の発現は、重要なテーマである。本研究では SCO 強誘電体に着目し、より SCO コバ ルト(II)錯体に着目し研究を行った。

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

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(FPh-terpy)₂](BPh₄)₂(1)に着目した¹⁾ (Fig. 1)。嵩高 い BPh4 アニオンを用いることで、フルオロベンゼン



Fig 1 Structures of the ligand and the Co(II) complex.

環の分子運動のために十分な空間が格子内に生じ、その結果、電気的に反転可能な分極が生成することが期待される。Co(II)錯体[Co(Ph-terpy)₂](BPh₄)₂(2)、[Zn(FPh-terpy)₂](BPh₄)₂(3)、[Zn(Ph-terpy)₂](BPh₄)₂(4)についても、1と比較し、構造および性質を検討するために合成した。これらの化合物 1-4 において、単結晶構造解析、磁化率測定、誘電測定、SHG、固体 NMR の測定、さらには構造最適化によるエネルギー計算を行い、SCO 誘起強誘電性の発現について詳細に実験を行った。

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

化合物 1-4 の単結晶 X 線構造を 123K で決定し た。Fig. 2 に示すように、2 つの FPh-terpy 配位子が コバルト(II)中心に配位して N6 ドナーセットを有し ている。Co-N 結合長は、1 が LS 状態にあることと 一致している。一方のフルオロベンゼン部分は、隣 接する配位子との CH-相互作用によりテルピリジン 平面に対して歪んでおり、H25…C43 距離は 2.825Å であるが、第 2 (結合) FPh-テルピ配位子はそのよ



Fig 2 Crystal structure of **1** showing the F1/F2 disorder. Counter anions, H atoms and solvent molecules are omitted for clarity.

うな分子間相互作用を持たないため、平面構造である。嵩高いテトラフェニルボレートアニオンはフルオロベン ゼン環を取り囲み、フルオロベンゼン環の分子運動を可能にするのに十分なオープンスペースを作り出している。 フッ素置換基は F1 と F2 の 2 つのサイトにわたって無秩序に配置されている。F1 と F2 の占有率は 123K で 1.2:1 であり、F1 サイトと隣接するアセトン分子との分子間相互作用により、偏った占有率になっている。F1 サイトと F2 サイトの占有率を調べるために、温度可変 SXRD(VT-SXRD)測定を行った。123K 以上で温度を上げると、 F1 サイトでは occ が増加し、F2 サイトでは隣接する ac 分子の乱れを伴って減少し、結果的に 293K で 1.6:1 (F1: F2) に達した。これらの結果は、温度を上げるとフルオロベンゼン環の flip-flop モーションが増加することを明 確に示している。293K での平均 Co-N 結合長(2.034 Å)も、熱誘起 SCO 動作の存在を示している。123K で決定 した 2,3,4 の結晶構造は、1 と同様の構造であった。3 では、1 で観察されたのと同様に、F1:F2 が 1.2:1 のフッ素 のディスオーダーが観察された。

相転移と電場効果を調べるために、1 と 2 の誘電率 の温度依存性を測定した。1 の誘電率は、温度上昇に 伴い、200K から 240K の間はほぼ一定であるが、そ の後、フッ素の flip-flop モーションが起こり、徐々に 増加する(Fig. 3a)。フッ素を持たない 2 では、双極 子モーメントがないため、200K から 350K の間で誘 電率の上昇は見られなかった(Fig. 3a)。分子回転に 由来する強誘電体の挙動を、P-E 測定により観測し た。化合物 1 は明確な強誘電体ヒステリシスループ を示し、残留分極は 0.24 C と、強誘電体化合物の典 型的な値である(Fig. 3b)。温度依存の P--E 曲線で



Fig 3 (a) Temperature- and frequency-dependent dielectric constants (ϵ_r) of 1 and 2. (b) P-E hysteresis curves for 1 and 2 at 298 K.

は、200K 以下では強誘電体のヒステリシスループは見られなかった。これは、低温では偏ったポピュレーション (1.2:1≤F1:F2) が小さいか、分子運動が凍結しているからである。2 では強誘電性をもたらす強誘電ヒステリ シスループは観測されなかった(Fig.3b)。これらの結果は、強誘電性に必要な反転分極が1のフルオロベンゼン 環の flip-flop モーションを介して生成されることを示している。

4. まとめ (Conclusion)

本研究では、FPh-terpy 配位子のフルオロフェニル環の分子 運動の程度に依存した SCO 挙動を示すコバルト(II) 錯体(1) を合成し、検討した。温度可変 SXRD 分析および固体 ¹⁹F-NMR スペクトルにより、フルオロベンゼン環の flip-flop モーション



の存在(およびその効果)が確認された。このフリップフロップ運動は、電気的に可逆な双極子モーメントをもたらし、強誘電体のヒステリシスループと自発分極の発生につながると考えられる。このように、極性をもつ芳香環の運動に伴う SCO の挙動を示した最初の例は、今後の ME 材料の設計や合成に新たなヒントを与えるものである。

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) R. Akiyoshi, Y. Komatsumaru, M. Donoshita, S. Dekura, Y. Yoshida, H. Kitagawa, Y. Kitagawa, L. F. Lindoy, S. Hayami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 60(23), 12717-12722 (2021).

磁気双安定多孔性金属錯体の一酸化窒素応答性

研究代表者:九大院理 大場 正昭 研究分担者:九大院理 芳野 遼 東北大金研 宮坂 等 高坂 亘

Nitric oxide responsivity of magnetically-bistable porous coordination polymers Masaaki Ohba¹, Haruka Yoshino¹, Wataru Kosaka², Hitoshi Miyasaka² Department of Chemistry, Kyushu University, Fukuoka 819-0395 ¹Graduate Student, Department of Chemistry, Kyushu University, Fukuoka 819-0395 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: coordination polymer, metal-organic frameworks, spin transition, nitric oxide

Abstract

In this work, nitric oxide (NO) responsivity of a magnetically-bistable porous coordination polymer $\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\}$ (1; pz = pyrazine) was systematically investigated. The structural and magnetic responses of 1 were carefully examined using *in situ* powder X-ray diffraction (PXRD) measurement under NO gas.

Compound 1 adsorbed 0.6 NO molecules per unit with hysteresis at room temperature. The hysteresis in the adsorption isotherm suggested strong host-guest interaction in the pore. *In situ* magnetic measurement under NO gas revealed that magnetic susceptibility of 1 in the low-spin (LS) state gradually increased with adsorbing NO 293 K, on the other hand, that slightly decreased in the case of the high-spin (HS) state. The NO clathrate ($1 \supseteq NO$) exhibited two-step spin transition behavior, which was completely different from that of guest-free 1. *In situ* measurement of temperature-dependences of PXRD and IR spectra under NO gas demonstrated remarkable changes corresponding to the magnetic behavior. In cooling to 121 K, the maximum adsorption amount of NO increased to 2.5 molecules per unit, and new peaks appeared in IR spectra, which attributed to stretching modes of NO dimer. These results suggested the spin–state change of Fe^{II} centers correlated with specific interaction between framework of 1 and NO molecules and dimerization of NO molecules in the pore.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

多孔性金属錯体 (Porous Coordination Polymers: PCPs) は、金属イオンと架橋配位子から構成された化合物群で あり、柔軟な骨格構造や設計・修飾可能な規則的細孔など、従来の多孔性化合物にはない特徴を有する。近年、 この細孔を利用した気体貯蔵、気体分離、不均一触媒、ドラックデリバリーなどの応用研究が精力的に展開され ている。PCPs は、その構成成分を適切に選択することで、骨格構造に物理特性を合理的に組み込むことが可能で あるが、従来の研究は殆どが細孔機能に焦点を当てたものであった。我々は、規則的な三次元細孔構造を有し、 かつ室温付近でヒステリシスを伴うスピン転移 (ST) を示す磁気双安定性 Hofmann 型 PCP {Fe^{II}(pz)[Pt^{II} (CN)₄]} (1; pz = pyrazine, Fig. 1) を用いて、多孔性機能と連動した磁気特性変換の研究を展開している¹⁻⁶。化合物 1 のス ピン状態は吸着分子に依存して変化する。即ち、化学的刺激により磁気情報を変換できる。また、細孔内のゲス ト分子の挙動も骨格の磁気特性に著しく影響を及ぼすと考えられる。現在、化合物 1 のスピン状態への影響は、 水、アルコール、ベンゼン、CS2 などの骨格と強く相互作用する分子でのみ確認されており、O2、N2、CO2 など の気体分子では骨格との相互作用が弱く、ほとんどスピン状態には影響がない(Table 1)。本研究では、気体分子 吸着による骨格の磁気特性と構造への影響を検討するため、骨格との強い相互作用が期待される一酸化窒素 (NO) に着目した。NO は生体内でシグナル分子としての作用の他に、常磁性かつ双極子モーメントを有するなど 物理的性質も興味深い。PCPs の規則的な制限空間に取り込まれた気体分子は、細孔壁面などとの相互作用によ り、バルクでは見られない特異な挙動を示すことが期待されるため、ゲスト分子の細孔内での状態変化による骨 格物性の変化が期待される。我々は、NO 雰囲気下における in situ X 線回折測定、磁気測定、ESR、IR 測定に取 り組み、NO 吸着に伴うホスト骨格との相互作用および細孔内に束縛された NO 分子の状態と骨格構造のスピン 状態の相関を詳細に検討した。



 Table 1 Effect on guest molecule for spin state of 1 at room temperature (n is adsorption number)

| Guest | п | E | Effect |
|------------------|-----|----|------------|
| H ₂ O | 2~5 | HS | |
| MeOH | 2 | HS | |
| EtOH | 1.5 | HS | Stabilized |
| MeCN | 1.5 | HS | Stabilized |
| Benzene | 1 | HS | |
| Toluene | 1 | HS | |
| CS_2 | 1 | LS | Stabilized |
| AcCN | 1 | LS | Stabilized |
| CO ₂ | 1 | No | |
| N_2 | 0 | No | |
| O ₂ | 0 | No | |

Fig.11 の結晶構造

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

In situ 磁化率測定: SQUID のサンプルロッドを吸着測定装置 BEL-max と接続して、293K において 100 kPa の 一酸化窒素 (NO) ガスを導入した。ガス導入後、120-320K の温度範囲で磁化率の温度変化を測定した。

In situ 粉末 X 線回折測定: ガラス製のキャピラリーにサンプルを封入し、吸着測定装置 BEL-max と連結し、 293 K において 100 kPa の一酸化窒素 (NO) ガスを導入した。ガス導入後、120–320 K の温度範囲での粉末 X 線回折 (PXRD) パターンを測定した。

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

化合物 1 は 121 K で NO の吸着等温線を測定すると、低圧領域で急激な吸着が確認され、100 kPa では 1 ユ ニットあたり 2.5 分子吸着した (Fig. 2 (a))。一方、室温では O₂、N₂、CO₂、 CO などは殆ど吸着されないが、NO のみが 1 ユニットあたり約 0.6 分子吸着された。吸着曲線にはヒステリシスが見られ骨格と NO 間の強い相互 作用が示唆された (Fig. 2 (b))。化合物 1 の磁気双安定領域内である 293 K において低スピン状態 (LS) ならび に高スピン状態 (HS) から吸着測定を行うと、スピン状態の違いにより低圧領域で異なる吸着挙動が観測された。 また、1 の類縁体である {Co^{II}(pz)[Pt^{II}(CN)4]} (2)、{Ni^{II}(pz)[Pt^{II}(CN)4]} (3) では NO を吸着しなかった。化合物 1– 3 の固体サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行うと、1 のみで Fe^{II}/Fe^{III} に帰属される酸化還元波が観測 された。また、NO 雰囲気下電子スピン共鳴測定 (ESR) では Fe^{III} の存在を示唆するスペクトルが観測された。 この Fe^{III} 由来のシグナルは、NO を脱離すると消失した。この結果、室温で吸着された NO は、骨格の Fe^{II} を 酸化して NO- となり、可逆的な電子移動を起こすことが示唆された。スピン状態の違いにより吸着曲線が異な るのは LS 状態と HS 状態間での細孔サイズの違い、ならびに酸化還元電位の違いに起因すると考えられる。



Fig. 21 の 121 K (a)、室温における NO 吸着等温線

298 K において赤紫色の LS 状態の 1 に NO を吸着させると、HS 状態を示唆する黄色への色調変化が観測さ れた。そこで、298 K において LS 状態の 1 に NO を導入しながら *in situ* 磁化率測定を行うと、緩やかな磁化 率の増加が確認された (Fig. 3(a))。*In situ* 粉末 X 線回折測定 (XRPD) を測定すると LS 状態の回折パターンから HS 状態の回折パターンへのピークシフトが確認された。一方、HS 状態に NO を導入すると磁化率が減少し、 LS 状態に吸着させた場合の磁化率とほぼ一致する値を示した。磁化率の減少は、NO 吸着に伴う Fe^{II} の酸化に よるものと考えられる。Fe^{III} ならびに残留 Fe^{II} のスピン状態については、今後 NO 雰囲気下 *in situ* K-edge EXAFS 測定により明らかにする。また、NO 吸着後の粉末 X 線回折測定を行うと、その回折パターンは LS 状 態に吸着させた場合と一致していたため、吸着開始時のスピン状態に関わらず同一の構造およびスピン状態に変 化することが確認された。一般的に PCPs は NO の高い反応性により吸着後に構造が壊れる懸念があるが、NO 包接体 (1つNO) は減圧により NO を除去した後に、ゲストフリー体と一致する構造と磁性を示しており、1 は NO に対して可逆的な応答を示すことが確認された。

室温で 100 kPa の NO を導入して 1つNO の磁化率の温度依存性を測定すると、1 の挙動とは大きく異なり、 200K と 150K 付近で二段階のスピン転移が観測された (Fig. 3(b))。1つNO の XRPD の温度依存測定では、磁 気挙動に対応した二段階のピークシフトが確認された (Fig. 4)。これは骨格構造の変化に対応して磁化率が変化 していることを示している。さらに、NO 雰囲気下の IR スペクトルの温度変化では、磁気挙動に対応したシア ノ基と pz 環の伸縮振動の変化が観測された (Fig. 5)。また、300K において、1850 cm⁻¹ 付近に Pt^{II} と NO の相 互作用を示唆するバンドが観測された。温度の低下とともに 1870 cm⁻¹ と 1800 cm⁻¹ 付近に *cis*-(NO)₂ の対称伸 縮振動と非対称伸縮振動の強いバンドが現れたため、温度の低下とともに NO の吸着量が増大し、細孔内で NO 二量体を形成していることが明らかとなった。さらに、150K 付近で *cis*-(NO)₂ のバンドに変化が見られたため、 磁気挙動の二段階目のスピン転移に *cis*-(NO)₂ の細孔内挙動が関与していることが示唆された。





Fig. 3(a)1 の NO 吸着に連動したスピン状態変化、(b)1 および 1⊃NO の磁気挙動



Fig.51⊃NO における IR スペクトルの温度依存性

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では、磁気双安定な Hofmann 型 PCPs {Fe^{II}(pz)[Pt^{II}(CN)4]}(1) を用いて NO によるスピン状態の変換な らびに NO の細孔内挙動と磁性の相関を調べ、酸化還元を伴う可逆的な NO 吸脱着とスピン状態の変換を見出 した。また、高輝度放射光を用いた NO 雰囲気下の XRPD および IR の *in situ* 測定から、NO の細孔内挙動の 構造と磁性への影響を検討した。本研究では、XRPD と IR に加えて、骨格構造のスピン状態の変化を通して、 ガス吸着現象ならびに吸着分子の細孔内挙動を議論できた点が意義深い。今後は、*in situ K*-edge EXAFS などの測 定・解析を行い、Fe^{IIIII}のスピン状態を確定してデータを取りまとめ、論文を投稿する。

<u>引用文献(Reference)</u>

- M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 4767 (2009).
- J. A. Rodríguez-Velamazán, M. A. González, J. A. Real, M. Castro, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, R. Ohtani, M. Ohba, K. Yoneda, Y, Hijikata, N. Yanai, M. Mizuno, H. Ando, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 5083 (2012).
- 3) M. M. Deshmukh, M. Ohba, S. Kitagawa, S. Sakaki, J. Am. Chem. Soc., 135, 4840 (2013).
- 4) R. Ohtani, K. Yoneda, S. Furukawa, N. Horike, S. Kitagawa, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, M. Ohba, J. Am. Chem. Soc., 133, 8600 (2011).
- D. Aravena, Z. A. Castillo, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, K. Yoneda, R. Ohtani, A. Mishima, S. Kitagawa, M. Ohba, J. A. Real, E. Ruiz, *Chem. Eur. J.*, 20, 12864 (2014).
- Z. A. Castillo, F. J. M. Lara, M. C. Muñoz, D. Aravena, A. B. Gaspar, J. F. S. Royo, E. Ruiz, M. Ohba, R. Matsuda, S. Kitagawa, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, 52, 12777 (2013).

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 呉 丁浩 青木 良介 及川 一汰

Spot welding of Al and Cu plates using Zr-based metallic glass ribbons Wu Ding Hao, Ryosuke Aoki, Itta Oikawa, Tokujiro Yamamoto¹

Graduate Student, Graduate School of Regional Development and Creativity, Utsunomiya University, Utsunomiya 321-8585 ¹Department of Mechanical and Intelligent Engineering, Utsunomiya University, Utsunomiya 321-8585

Keywords: dissimilar welding, metallic glasses, supercooled liquid, rapidly quenching

Three SUS304 plates were fastened by viscous flow forming of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ metallic glass rivets in air. The metallic glass rivets were heated up to a supercooled liquid region by a resistance welding equipment and pressed by a set of molds attached to the two electrodes. The mechanical properties of the metallic glass rivets after fastening were examined by tensile shearing tests using a Instron-type equipment. The rivets whose surface of the pin part shines clearly exhibit ultra-high shear stress higher than 800 MPa, because the rivets predominantly consist of a metallic glass phase. Several cracks were introduced in the rivets partially crystallized until they fracture into pieces.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

近年,自動車や船舶などの輸送機器分野では、省エネルギー化や二酸化炭素排出量の削減のため、材料を適材 適所に配置するマルチマテリアル化による車体の軽量化が注目されている.このようなマルチマテリアル化に伴 い異種金属接合は必要不可欠な技術である.しかし異種金属接合には、接合部に残留応力が発生する、あるいは、 接合部に脆い金属間化合物が生成されるなどの理由から困難であると言われている.これまでに、鉄鋼とチタン 合金の抵抗溶接に ZrssAl₁₀NisCu₃₀ 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、発熱した接合部が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.

金属ガラス薄帯をインサート材に用いると通電加熱で発熱した接合部が急冷されるメカニズムは、母材の種類 を問わないため、広く異種金属接合に適用可能であると考えられる.そこで、金属ガラス薄帯をインサート材に 用いた銅合金とアルミニウム合金/ステンレス鋼の異種金属接合に挑戦したところ、金属ガラス薄帯とアルミニウ ム合金/ステンレス鋼は通電加熱で局所的に溶融したが、銅合金は熱伝導率が低いため十分に加熱されずほとんど 溶融した痕跡が見られなかった.その原因は、現在用いている抵抗溶接機の電源の能力不足にあることから、現 時点では解決できないことがわかった.そこで、金属ガラスを用いた別の接合方法として、金属ガラスリベット による機械締結を試みた.

2. 実験方法 (Experimental procedure)

銅鋳型鋳造法により金属ガラスリベットを作製した. Zr, Al, Ni, Cu をアーク溶解炉で合金化して Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ インゴットを作製した.作製したインゴットを粉砕し,その7~8gを透明石英管ノズルにチャージした.チャー ジした合金を Ar ガス雰囲気中で高周波誘導加熱により溶解しさらに約 1250 ℃もしくは約 1300 ℃まで加熱し, 直ちに Ar ガスで合金溶湯を銅鋳型中に射出した.作製した金属ガラスリベットのピン部直径は 2 mmφ,フラン ジ部直径は 5 mmφ であった.

X線回折実験はCuKα線を用いて、ピン部から1mmおきに切り出した7枚の円板を並べてその断面について 測定した.

ピンを通す穴を設けた3枚のSUS304板に金属ガラスリベットを取り付け,抵抗溶接機で通電加熱してリベットを加熱し直ちに鋳型を取り付けた電極の加圧で粘性流動加工してSUS304板を締結した.

インストロン型試験機で締結した SUS304 板材の引張せん断試験を行い,金属ガラスリベットの機械的特性を 評価した.引張速度は 1.67×10⁻² mm·s⁻¹であった.

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

鋳造した金属ガラスリベットのピン部の表面は、金属ガラス特有の光沢を放つものと、何らかの理由でくすん でいるものの二種類があった(図@(a), (b)).前者は 1250 ℃から鋳造した場合に多く、後者は 1300 ℃から鋳造 した場合におおかた.そこで、金属ガラスリベットをピン部の表面光沢で分類して、引張せん断試験結果を整理 した.



図1 金属ガラスリベット表面の実体顕微鏡観察結果. (a) 急冷開始温度 1250 ℃, (b) 急冷開始温度 1300 ℃.

図2は、図1(a)のように表面光沢を放つ金属ガラスリベットと、図1(b)のように表面がくすんだ金属ガラスリベットの、それぞれのピン部から切り出した7枚の円板試料の断面のX線回折図形である.図2(a)は結晶相からの回折ピークがほとんど見られず、ハローを示していることから、表面光沢を放つ試料はほぼ金属ガラス単相であることがわかった.一方、図2(b)はガラス相に由来するハローに加えて、t3結晶相からの回折ピークが観察されたことから、一部が結晶化していることがわかった.



図 2 鋳造直後の金属ガラスリベットのピン部断面の X 線回折図形. (a) 急冷開始温度 1250 ℃, (b) 急冷開始温度 1300 ℃.

図 3(a)は、図 1(a)のように表面光沢を放つほぼ金属ガラス単相のリベットを用いて締結した試料の引張せん断 試験結果である.引張荷重がロードセルの上限に達して試験を中断した試料も一部あった.いずれの試料も 800 MPa 以上の高い最大せん断応力を示した.図 3(b)は、図 1(b)のように一部が結晶化して表面がくすんだ金属ガラ スリベットを用いて締結した試料の引張せん断試験結果である.試験片が破断して粉々になるまでに、クラック が生じてせん断応力/引張荷重が数回低下する試料が多かった.また、最大せん断応力は表面光沢を放つ金属ガラ スリベットより低かった.


図3金属ガラスリベット表面の実体顕微鏡観察結果. (a) 急冷開始温度 1250 ℃, (b) 急冷開始温度 1300 ℃.

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

銅鋳型鋳造法で作製した Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ 金属ガラスリベットを用いて SUS304 板材を締結した. 金属ガラスリ ベットを鋳造する際の急冷開始温度によって、リベットは金属ガラスのほぼ単相となるか、あるいは、一部が結 晶化した. 金属ガラスのほぼ単相からなるリベットは、800~1500 MPa の高い引張せん断強度を示した.

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.また,作製した金属ガラスの組成分析を新素材共同開発研究センターの共同利用課題番号 202012-CRKEQ-0024 の一部として行った.

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 関 剛斎 高梨 弘毅

Study on half-metallic Josephson junctions using highly spin-polarized Heusler alloys Iduru Shigeta¹, Takahide Kubota², Takeshi Seki², Koki Takanashi² ¹Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Kagoshima 890-0065 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Heusler alloy, half metal, superconducting proximity effect, superconducting spintronics devices

We have fabricated current-perpendicular-to-plane superconducting giant magnetoresistive (CPP-SGMR) devices using epitaxial Co₂Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si (CFMS) ferromagnetic electrodes. 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. After confirming the device properties, we observed the zero-bias conductance peak and dip structures and we found that the magnetoresistance (MR) ratio is small. The structures in the conductance curves arise from the Andreev reflection at the interface between the superconducting NbN layer and the half-metallic Heusler alloy CFMS layer. Future issues are clarification of causes of the structures in conductance curves and improvement of CPP-SGMR device properties.

<u>1. 緒言(Introduction、)</u>

近年,ハーフメタルホイスラー合金はスピントロニクス素子の機能性材料として注目を集めており,精力的に 研究が行われている。ホイスラー合金 Co₂Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si (CFMS)は、面直通電型巨大磁気抵抗(CPP-GMR)素子で 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ている。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、様々な方式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、更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喫緊の課題となってい 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、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できた。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 Co₂FeSi 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と最適化によって、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。この数年間はコロ 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°Cの温度で熱処理を施した。超伝導薄膜 NbN は、Ar と N₂の混合ガス中での反応性スパッタ法により MgO 基板上に室温で成膜した。次いで、CFMS 薄膜を室温にて成膜した後、結晶規則度を促進させるために 500°Cの温度で熱処理を施した。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,微細加工技術を駆使して,MgOsub//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。その素子の特性として,図1にコンダクタンスのバイアス電圧依存性を,また,図2に抵抗の磁場依 存性を示す。図1からわかるように、2 K の極低温においてゼロバイアスにピークを持つ構造を有していること が明らかになった。超伝導転移温度 *T*_c以下でコンダクタンスの増加が見られたことから、このゼロバイアスコン ダクタンスピークの起源は、超伝導体 NbN とハーフメタルホイスラー合金 CFMS の界面におけるアンドレーエ



図1 コンダクタンスのバイアス電圧依存性



フ反射に起因するものであるしと考えられる。なお、ゼロバイアスに僅かにディップ構造が、また、6mV付近に も構造が観測されたが、それらの構造の起源の解明は今後の課題である。次いで、図2の素子抵抗の磁場依存性 において、GMR素子の特性は観測されたものの、その磁気抵抗(MR)比は、ハーフメタルホイスラー合金を用 いた既存の CPP-GMR素子の MR 比と比較すると非常に小さい値であることが明らかになった。

今後の予定としては、① 超伝導接合の理論に基づいた解析によって、ゼロバイアスコンダクタンスピークやディップ構造の起源の解明を進めながら、② CPP-SGMR 素子の特性の改善に取り組むことを計画している。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

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、その素子特性の評価を行った。初めての素子特性の評価 であったが、2Kの極低温においてゼロバイアスコンダクタンスピークが観測され、GMR 素子の特性を観測する ことに成功した。今後は、CPP-SGMR 素子の特性の改善に取り組む予定である。

強磁性窒化物グラニュラー構造を用いた高効率熱電変換技術の開発

研究代表者:名古屋大未来研 水口 将輝 研究分担者:東北大金研 伊藤 啓太 高梨 弘毅

Development of high-efficiency theromelectric devices based on ferromagnetic nitride granular films Masaki Mizuguchi, Keita Ito¹, Koki Takanashi¹

Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University, Nagoya 464-8603 ¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: theromelectric devices, granular films, anomalous Nernst effect

The correlation between spin and charge in electronic transports has been energetically studied in a scheme of spintronics research. Recently, the coupling between heat current, spin current and charge current is also attracting much attention, and this newly established filed is called "spin caloritronics". The Nernst effect is a common thermomagnetic effect, which has been known for a long time. When a temperature gradient is applied on a material with spontaneous magnetization, an electric field is induced in the perpendicular direction to both the temperature gradient and the magnetization, which is called the anomalous Nernst effect (ANE). In this study, Si/Co multilayers were fabricated to simultaneously reduce thermal conductivity and increase the ANE. Reduction in thermal conductivity and increase in anomalous Nernst coefficient were observed in the Si/Co multilayers compared to the Co monolayer.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

クリーンで経済的なエネルギーシステムの構築が喫緊の課題とされており、特に、エネルギーの変換効率や輸送現象の観点から高い性能を持ったエネルギー材料創成のブレークスルーが必要不可欠である。熱電変換を例に とると、安くて発電効率の高い技術要素の創出が産業的に喫緊の課題となっている。また、これまでの熱電変換 技術の延長線に無い、全く新しい物理現象などを基軸とし、未利用の廃熱を再利用して省資源化を図ることは、 Society 5.0 の実現にむけた大きな一歩となりうる。そこで本研究では、スピンと熱力学の相関を扱う基礎的な研 究分野では研究が進んでいるが、まだ熱電変換応用への利用がほとんどなされていない、"異常ネルンスト効果" と呼ばれる熱磁気効果を基軸として1,2)、強磁性窒化物と半導体のハイブリッドナノ構造を利用した、低コスト で高い熱電変換効率を有する熱電変換技術を開発する。

異常ネルンスト効果の特長として、熱から多くの電力を取り出すためにはゼーベック効果のように大きな温度 差が必要にならないという長所があげられる。異常ネルンスト効果は、熱流に対して垂直方向に電圧を取り出す 効果であるため、熱流方向にはわずかな距離に十分な温度勾配があれば高効率に大きな電力を取り出すことがで きる。一般的に、窒化物は酸化物と比較して高い電気伝導性、耐食性、機械的強度が得られるため、次世代の窒 化物スピントロニクス研究分野への応用が期待されている。本研究における対象材料として、窒化物薄膜 Fe4N と 狭ギャップ半導体のグラニュラー構造を作製することにより、電子状態を制御し、大きな熱電変換量の達成を実 現する。

本年度は、半導体ベースのグラニュラー構造を作製するための準備として、低い熱伝導率を有するアモルファ ス半導体層と強磁性金属層からなる多層薄膜構造に着目し、熱伝導率の低減と異常ネルンスト効果の増大を同時 に実現することを狙った 3)。

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

電子線蒸着装置を用いて、Si(001)基板上に Co および Si を室温でそれぞれ 20 nm ずつ交互に 2 層ずつ積層し、 これを Si/Co 多層膜 (MLF; multilayer film) とした。参照試料として、20 nm の Co 単層膜 (CF; cobalt film) も作製 した。構造評価には、走査型電子顕微鏡法 (SEM)、ラマン分光を用いた。熱伝導率測定には 2ω法を用いた。

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

Co 単層膜および Si/Co 多層膜の SEM 像を確認した ところ、各層の膜厚が設計値通りに 20 nm で均一に積 層されていることが分かった。また、試料の熱伝導率 を測定したところ、Si/Co 多層膜は、参照用の Co 単層 膜よりも 30 倍程度低い熱伝導率を示した。これは、熱 伝導率の低い Si を挿入した効果であると考えられる。 それぞれの膜の磁気特性を測定した結果、図1(a)に示 すように、どちらの試料の磁化曲線も類似したものと なった。また、飽和磁化の大きさもほとんど一致する 結果となった。

これらの試料について、その異常ネルンスト効果を 室温で調べた。薄膜面内方向に温度勾配を加え、発生



Fig. 1 Properties of the CF (cobalt film) and the MLF (multilayer film): (a) M–H curves, where M is obtained using total thickness of Co layers in samples, (b) anomalous Nernst coefficient (Q_{ANE}) values.

するネルンスト電圧を測定した。異常ネルンスト効果の大きさは、異常ネルンスト係数 (*QANE*) により見積もった。その結果、図1(b)に示すように、多層膜の*QANE*は Co 単層膜のそれと比較して、2.6 倍程度大きい値となった。このように多層膜における異常ネルンスト効果が増大する要因として、磁性/非磁性界面において、近接効果により僅かな磁性拡散層が非磁性層内に生じ、異常ネルンスト効果が増大する効果が提案されているが、バンド構造が変調される効果や界面における散乱の効果も寄与するという報告もあり、議論が続いている。本研究で観測された増大効果の要因も明らかにはなっていないが、金属/半導体の多層構造における異常ネルンスト効果の増大はこれまでに報告が無いため、さらなる現象の解明が待たれる。いずれにしても、本構造を用いることにより 熱伝導率の低減と異常ネルンスト効果の増大を同時に達成することができることが明らかになった。この結果は、 金属・半導体のハイブリッドナノ構造を用いて熱電変換素子の設計を行うことにより、熱電変換効率を高められる可能性を示している。

4. まとめ(Conclusion)

半導体ベースのグラニュラー構造を作製するための準備として、熱伝導率の低減と異常ネルンスト効果の増大 を同時に実現することを目的とする Si/Co 多層膜を作製し、その特性評価を行った。Co 単層膜と比較して、Si/Co 多層膜では熱伝導率の低減とネルンスト係数の増大が確認された。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究は、大阪大学 北浦怜旺奈氏、石部貴史助教、中村芳明教授との共同研究によるものであり、各氏に感謝 申し上げる。本研究の一部は、科学技術振興機構 CREST 研究 (Grant No. JPMJCR1524)、文部科学省 科学研究費 補助金 基盤研究 (A)(Grant No. 17H01052、19H00853)および国際共同研究加速基金(国際共同研究強化(A)) (Grant No. 18KK0377)、村田学術振興財団研究助成、カシオ科学振興財団研究助成の支援を受けて行われた。

<u>引用文献(Reference)</u>

- 1) M. Mizuguchi and S. Nakatsuji, Science and Technology of Advanced Materials, 20, 262 (2019).
- 2) P. Sheng, T. Fujita, and M. Mizuguchi, Applied Physics Letters, 116, 142403 (2020).
- 3) R. Kitaura, T. Ishibe, H. Sharma, M. Mizuguchi, and Y. Nakamura, Applied Physics Express, 14, 075002 (2021).

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 Seki¹, Seiji Mitani, and Koki Takanashi¹ National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba 305-0047 ¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

> > Keywords: Magnetic heterostructures, Spin-orbit effects

Spin-orbit coupling phenomena, such the spin Hall effect, in magnetic heterostructures, have attracted much attention due to their potential applications and rich physics involving electronic band structures, structural orders, magnetization, and interface. The spin current generated from the spin Hall effect, can exert a torque on a ferromagnetic nanolayer to manipulate the magnetization of the ferromagnetic layer, which has become a core technology for spintronic devices. Spin-orbit torques in spintronic/magnetic heterostructures with exotic materials have drawn great interest because of their remarkable spin-charge conversion efficiency. Spin-1 chiral semimetal is a new state of quantum matter hosting unconventional chiral fermions that extend beyond the common Dirac and Weyl fermions. *B*20-type CoSi is a prototypal material that accommodates such an exotic quasiparticle. Here, we fabricated *B*20-CoSi thin films on sapphire *c*-plane substrates by magnetron sputtering and studied the spin Hall effect by combining experiments and first-principles calculations. The spin Hall effect was measured by spin Hall magnetoresistance and harmonic Hall methods. First-principles calculations revealed an intrinsic spin Hall conductivity (SHC), consisting with the experiments. Interestingly, the SHC of *B*20-CoSi is odd and crosses zero at the node with two antisymmetric local extrema of opposite sign situated below and above in energy. This work expands the horizon of topological spintronics and highlights the importance of Fermi-level tuning in order to fully exploit the topology of spin-1 chiral fermions for spin current generation.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

Remarkable spin transport properties in well-designed magnetic materials/heterostructures are indispensable for the development of future energy-efficient spintronic devices. Achieving large spin Hall efficiency (ξ_{DL}) and spin-orbit torques (SOTs) has become a key technology for high-performance spintronic devices, such as magnetoresistive random access memories. Heavy 5*d* transition metals and topological insulators were reported to hold large ξ_{DL} ; however, several complications, such as their phase stability and high resistivity, hinder the integration of those materials to the state-of-the-art electronics. The emergence of topological semimetals provides a promising alternative for efficient SOTs for device applications. In this work, we present on the SOTs in magnetic heterostructures with CoSi, a prototypal spin-1 chiral semimetal hosting exotic chiral fermions. [1]

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

The CoSi thin films were deposited using magnetron sputtering at the substrate temperature of 550°C in a high-vacuum sputter chamber. The crystal structure was characterized using the out-of-plane XRD measurement with Cu K_a radiation ($\lambda = 0.15418$ nm). The surface structure and morphology were evaluated using RHEED and AFM, respectively. The sample with the structure of sapphire(0001) substrate/CoSi (0~11 nm)/CoFeB (1 nm)/MgO (2 nm)/Ta (1 nm) was post annealed at 350°C for 1 h and was then patterned into Hall bar devices (width: 10 µm, length: 25 µm) by conventional UV lithography and Ar ion milling. Magneto-transport properties were characterized in a physical properties measurement system (PPMS) at room temperature and low temperatures. For the SMR measurement, a magnetic field of 20 kOe was applied to saturate the magnetization of the FM layer. For the harmonic Hall measurement, a sinusoidal signal of constant amplitude and frequency

of 172.1 Hz was applied by a Keithley 6221 current source meter. The first- and second-harmonic Hall voltages were simultaneously measured by two lock-in amplifiers (nf LI5660). The first-principles calculations were performed based on the generalized gradient approximation using the full-potential linearized augmented plane-wave (FLAPW) method.

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

The CoSi thin films show a *B*20-type polycrystalline structure, observed by RHEED patterns and XRD spectra. To estimate the spin Hall efficiency of the CoSi thin films, spin Hall magnetoresistance (SMR) and harmonic Hall measurements were performed by using the heterostructure of CoSi/CoFeB/MgO/Ta. The spin Hall efficiency and spin diffusion length are obtained to be 3.4 % and 4.4 nm, respectively, in the SMR measurements. By harmonic Hall measurements, the damping-like spin Hall efficiency is around 4%, which is comparable to that estimated by SMR.

The temperature dependence of transport properties for the CoSi thin films and heterostructures was systematically studied. The temperature coefficient of the resistivity for CoSi is negative and the resistivity ρ_{CoSi} increases by ~10% as *T* is swept from 300 K to 10 K. The carrier concentration *n* and the electron mobility μ of CoSi were extracted from the slope of the ordinary Hall effect and the longitudinal conductivity. The temperature dependences of the two quantities are relatively weak. The *T* dependence of the charge-to-spin conversion for a typical CoSi/CoFeB bilayer stack shows that both ζ_{DL} and ζ_{FL} decrease by almost one order of magnitude with decreasing temperature and nearly vanish at 10 K. The *T* dependences of σ_{DL} and σ_{FL} also exhibit similar trend. Furthermore, the scaling analyses show a strong temperature dependence of σ_{DL} in CoSi, which neither follows usual intrinsic nor extrinsic skew scaling. Thermal-excitation-related extra extrinsic scatterings and coupling, such as the local moments of Co ions, and phonons, as well as the shift of Fermi level with its special electronic structures, may contribute to the charge-spin conversion in CoSi at elevated temperatures.

First-principles calculations yield an intrinsic spin Hall conductivity (SHC) at the Fermi level that is consistent with the experiments and reveal its unique Fermi-energy dependence. Unlike the Dirac and Weyl fermion-mediated Hall conductivities that exhibit a peak-like structure centering around the topological node, SHC of *B*20-CoSi is odd and crosses zero at the node with two antisymmetric local extrema of opposite sign situated below and above in energy. Hybridization between Co *d*-Si *p* orbitals and spin-orbit coupling are essential for the SHC, despite the small (~1%) weight of Si *p*-orbital near the Fermi level.

4. まとめ (Conclusion)

In conclusion, the spin-1 chiral CoSi semimetal thin films and heterostructures were fabricated for quantifying the SOTs. The CoSi films grown on sapphire *c*-plane substrates showed a *B*20 crystal structure in polycrystalline phase with flat surface morphology. The spin-current generation in the CoSi films via SHE was investigated by SMR and harmonic Hall measurements. The spin Hall efficiency of the CoSi films was evaluated to be $\sim 4\%$ at room temperature and reduced with decreasing temperature. First-principles calculations indicate that the hybridization between *d-p* orbitals results in a large enhancement of spin Berry curvature, which mainly contributes to the SHC in the CoSi. The unique antisymmetric-like energy dependence of SHC highlight the critical role of Fermi level tuning for harnessing all the benefits of exotic spin-1 chiral fermions for spin current generation driven by either an electric field or a thermal gradient.

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

The authors thank Mr. Ke Tang, Dr. Yongchang Lau, Dr. Keiji Nawa, and Dr. Yoshio Miura for their experimental and theoretical supports for this collaboration project.

<u>引用文献(Reference)</u>

[1] K. Tang, Y.-C. Lau, K. Nawa, Z. Wen*, Q. Xiang, H. Sukegawa, T. Seki, Y. Miura, K. Takanashi, and S. Mitani, Spin Hall effect in a spin-1 chiral semimetal, Phys. Rev. Research 3, 033101 (2021).

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 西川 大登, 榎本 健太, 槲田 健人

Uniaxial Magnetocrystalline Anisotropy of Tetragonally Distorted FeCo Based Thin Films Takashi Hasegawa, Taito Nishikawa, Kenta Enomoto, Kento Kunigida Department of Materials Science, Akita University, Akita 010-8502

Keywords: FeCo, tetragonal distortion, magnetic anisotropy

Recent first-principles calculations predicted that FeCo with body-centred tetragonal (bct) structure exhibits high magnetic anisotropy (K_u) of 10⁶ J·m⁻³. Recently, the optimum combination of the third elements, such as X and Y in FeCo-XY has been investigated to stabilize the bct structure, and the combination of X = V and Y = N was found to be one of the most efficient combinations for stabilizing the bct structure. However, the effect of adding V has not been clarified yet. In this study, we investigate the effect of V addition on the stability of the bct structure of the FeCo films.

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 ベースの格子の軸比 1.0 < c/a < 1.41)を導入することで高い M_s と K_u が両立することが、理論計算¹⁾と実験^{2,4)}の 両面から報告された。我々はこれまでに、FeCo 薄膜への VN 同時添加が bct 化に対して有効である可能性を報告したが ^{3,4)}、その詳細は不明であった。そこで本研究では、FeCo の bct 化に V 添加が与える影響を調査するために、まず V 未添加の Fe-Y (Y = N)と V 添加の Fe-XY (X = V, Y = N)の結晶構造を比較し、次いで V 未添加の FeCo-Y (Y = N)と V 添加の FeCo-XY (X = V, Y = N)の結晶構造を詳細に比較した。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

試料の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~10⁷ Pa)を用いた。基板にはMgO(100)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 FeCo-XY (X = V, Y = N)を膜厚(*t*) が 20 nm で成膜し た。成膜時の基板加熱温度は、Rh では 300 ℃、FeCo-XY では 200 ℃とした。次いでその上に酸化防止 SiO₂ キャップ層 (*t*=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, CuK α)、磁気特性評 価には振動試料型磁力計(VSM)および超伝導量子干渉素子(SQUID)磁束計を用いた。

3. 結果および考察 (Results and discussion)

まず、Fe への V 添加の効果を調べるために、Fig. 1 に V を添加した(Fe_{0.90}V_{0.10})_{100-x}N_x (0 $\leq x \leq 11.5$ at.%, t = 20 nm)薄膜の軸比 c/a の N 組成 (x) 依存性を塗りつぶしのプロット(•)で、V 未添加の Fe_{100-x}N_x (t = 20 nm)薄膜 の軸比 c/a の x 依存性を中抜きのプロット(•)で示す。格子定数 $a \geq c$ はそれぞれ In-plane XRD \geq Out-of-plane XRD から算出した。Fig. 1 をみると、V 未添加の試料では、x を増加させても軸比 c/a はほぼ 1.0 付近となっ て bcc 構造をとり、x = 6.3 at.%のときに急激に fcc 構造に変態している。一方、V を添加した試料では、x の

1

増加に伴い軸比 c/a は増加して bct 構造をとり、x = 8.0 at.%まで bct 構造($c/a \approx 1.11$)が維持され、その後 fcc 構造に変態している。つまり、V を添加した Fe の方が bct 構造が安定であることがわかる。



Fig. 1 Dependences of the c/a ratio of the MgO (100) substrate/ Rh (t = 20 nm)/ (Fe_{0.90}V_{0.10})_{100-x}N_x ($0 \le x \le 11.5 \text{ at.}\%$, t = 20 nm)/ SiO₂ (t = 5 nm) continuous films (•) and the MgO (100) substrate/ Rh (t = 20 nm)/ Fe_{100-x}N_x (t = 20 nm)/ SiO₂ (t = 5 nm) continuous films (•) and the MgO (100) substrate/ Rh (t = 20 nm)/ Fe_{100-x}N_x (t = 20 nm)/ SiO₂ (t = 5 nm) continuous films (•) and the MgO (100) substrate/ Rh (t = 20 nm)/ Fe_{100-x}N_x (t = 20 nm)/ SiO₂ (t = 5 nm) continuous films (•) and the MgO (100) substrate/ Rh (t = 20 nm)/ Fe_{100-x}N_x (t = 20 nm)/ SiO₂ (t = 5 nm) continuous films (•) and the MgO (100) substrate/ Rh (t = 20 nm)/ Fe_{100-x}N_x (t = 20 nm)/ SiO₂ (t = 5 nm) continuous films (•) and the N content x.

次いで、FeCo への V 添加効果を調べるために、V 未添加の FeCoN と V 添加の FeCoVN の結晶構造を比較 する。Fig. 2 は、(Fe_{0.45}Co_{0.45}V_{0.10})_{100-x}N_x (0 $\leq x \leq 9.6$ at.%, t = 20 nm)薄膜(•)と(Fe_{0.50}Co_{0.50})_{100-x}N_x (0 $\leq x \leq 9.6$ at.%, t = 20 nm)薄膜(•)の、軸比 c/a の x 依存性を示している。どちらの試料でも、結晶構造は x に依存して bcc から fcc まで変化しているが、V 未添加の試料では、x を増加させても軸比 c/a はほぼ 1.0 付近となって bcc 構造を とり、x = 7.8 at.%のときに急激に fcc 構造に変態している。一方、V を添加した試料では、x の増加に伴い軸 比 c/a はほぼ連続的に増加し、bct 構造 ($c/a \approx 1.25$)を経て fcc 構造まで変態している。つまり、V を添加し た FeCo の方が bct 構造が安定であることがわかる。また、Fig.1 に示した V 添加の Fe と、Fig.2 の V 添加の FeCo の軸比 c/a を比較すると、後者の方が理想的な c/a 値 (1.25) に近い値をとっている。すなわち VN 同時 添加による bct 化を狙う場合には、Fe よりも FeCo の方が理想的な軸比 (c/a = 1.25) に近づくことから、Co 添加も重要であることがわかる。



Fig. 2 Dependences of the *c/a* ratio of the MgO (100) substrate/ Rh (t = 20 nm)/ (Fe_{0.45}Co_{0.45}V_{0.10})_{100-x}N_x ($0 \le x \le 9.6$ at.%, t = 20 nm)/ SiO₂ (t = 5 nm) continuous films (•) and the MgO (100) substrate/ Rh (t = 20 nm)/ (Fe_{0.50}Co_{0.50})_{100-x}N_x ($0 \le x \le 9.6$ at.%, t = 20 nm)/ SiO₂ (t = 5 nm) continuous films (•) on the N content *x*.

4. まとめ (Conclusion)

FeCoへのV添加がbet構造の安定性に及ぼす影響を調べるために、Nを含有するFeへのV添加と、FeCo

への V 添加の比較実験を行った。その結果、N を含有する Fe 並びに FeCo への V 添加は、bct 構造を安定化 する効果があることがわかった。また、V と N の同時添加による bct 化を狙う場合には、純 Fe よりも FeCo の方が理想的な軸比 (c/a = 1.25) に近づくことから、Co 添加も有効であることがわかった。

謝辞 (Acknowledgements)

本研究は東北大学金属材料研究所研究部共同利用研究課題(202012-RDKGE-0038)と NEDO の助成を受け て行われた。

<u>引用文献 (References)</u>

1) T. Burkert, L. Nordstrom, O. Eriksson, and O. Heinonen: Physical Review Letters 93, 027203 (2004).

2) T. Hasegawa, S. Kanatani, M. Kazaana, K. Takahashi, K. Kumagai, M. Hirao, and S. Ishio: *Scientific Reports* 7, 13215 (2017).

3) T. Hasegawa, T. Niibori, Y. Takemasa, and M. Oikawa: Scientific Reports, 9, 5248 (2019).

4) 長谷川崇: 電気学会論文誌 A(基礎・材料・共通部門誌) 114, 105-111 (2021).

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:大島商船高專 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, film growth

We prepared Fe/Cu/Pt and Fe/Pt multilayer system grown on a MgO layer to study the spin torque ferromagnetic resonance (ST-FMR) measurements. We successfully fabricated the samples with controlling the morphology of Fe layer while keeping the Pt film.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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てきた。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。強磁性薄膜とPtの接合界面ではPtに磁気モーメントが誘起されることが知られているが、これが本測定・評価に与える影響が不明である。そこで本研究では強磁性層とPt界面に非磁性層を挿入した試料を作製し、両者を比較することを試みる。

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、これまでの検討から Fe が 3.0 nm 程度で連続膜となることが RHEED 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。尚、今年度はこれまでのデータから結果の再現性に課題があ ることがわかったため、Fe と Pt 界面への Cu 挿入効果を比較する試料の作製と特性評価の素子の作製を実施し た。

3. 結果および考察(Results and discussion)

試料の膜構造はこれまでの知見から MgO 基板/MgO(20nm)/Fe/Cu/Pt(8nm)とした。今年度作製した試料のリスト を示す。Fe の膜厚を系統的に変化した試料を作製した。Cu を挿入した試料についてはスピン拡散長と Fe 層を完 全に被覆する条件を考慮して、その膜厚を 2nm とした。本研究では Pt の状態が変化しているとスピンポンピン グへの影響を通じて磁化ダイナミクスに影響を与える可能性がある。薄膜試料作製時の RHEED 測定結果を示す。 Cu 有無による大きな違いは確認されておらず、ともにストリークなパターンとなっている。このことは Pt 層の 結晶・膜組織に大きな差がないことを示唆しており、Cu の有無による特性評価は両者の磁気的な状態の違いに主 に支配されることを意味すると考えられる。

4. まとめ (Conclusion)

Fe 層膜厚の異なる Fe/Pt 積層構造を作製し、Pt 層は両者で大きな違いが生じていないことを確認した。今年度は新型コロナウィルスの影響で実際の評価が実施できなかったため、特性評価を今後進める。

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に際し、磁性材料研究部門(高梨研究室)に感謝 致します。

表. 作製試料の Fe および Cu 膜厚

| Fe Thickness (nm) | Cu Thickness (nm) |
|-------------------|-------------------|
| 1.0 | 0 |
| 1.0 | 2.0 |
| 1.5 | 0 |
| 1.5 | 2.0 |
| 2.0 | 0 |
| 2.0 | 2.0 |



図. Pt 層の RHEED パターンの Cu 膜厚依存性

Nd₂Fe₁₄B系バルク単結晶の表面状態と磁化反転

研究代表者:山形大院理工 加藤 宏朗 研究分担者:山形大院理工 鈴木 悠斗 小池 邦博 東北大金研 関 剛斎 高梨 弘毅

Surface state and magnetization switching in a series of Nd₂Fe₁₄B-type bulk single crystals Hiroaki Kato, Yuto Suzuki, Kunihiro Koike, Takeshi Seki¹, Koki Takanashi¹ Graduate School of Science & Engineering, Yamagata University, Yonezawa 992-8510 ¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: permanent magnet, rare earth, coercivity, exchange coupling

Systematic study has been done on the relation between a surface state and magnetization switching in a series of Nd₂Fe₁₄Btype bulk single crystals. According to a TEM experiment on Tb₂Fe₁₄B single crystals that were exposed in the atmosphere, we found a formation of a layer composed of bcc α -Fe between the surface oxide layer and the inner Tb₂Fe₁₄B core. We performed the MOKE experiments on the air-exposed Nd₂Fe₁₄B bulk single crystals. We observed a local coercivity of 4.5 kOe in the MOKE hysteresis loops for the (100) surface of the crystal. By investigating a position dependence of the local coercivity on a (100) surface of the Nd₂Fe₁₄B crystals, we found a tendency that a region with higher oxygen content has a higher coercivity.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

Nd-Fe-B 系焼結磁石は、EV 等の駆動モータ用磁石としての需要が益々高まっているが、その主相である Nd2Fe₁₄Bのキュリー温度が低いため、高温環境下における保磁力の低下に起因する磁石特性の劣化が大きな課題 となっている.保磁力発現の主因である結晶磁気異方性については最近、Ndの4f電子の軌道磁気モーメントが 隣接するFeとの交換相互作用によってその向きを束縛されることによるという描像[1]が提案されている.我々 は、このようなFe 欠落によって弱体化した露出 Nd について、その表面(界面)に再配置したFe 等によって異 方性低下を抑制する界面修飾法を検討してきた.その結果、Nd2Fe₁₄Bよりも磁気異方性が大きく、表面状態の変 化が保磁力へ顕著に影響すると期待されるTb₂Fe₁₄Bバルク単結晶では、c軸方向に細長い形状をもつとき、保磁 力が5kOe で角形比がほぼ100%のスクエア型ヒステリシス曲線を示すこと[2]がわかった.この原因はTb₂Fe₁₄B コアの表面に、厚さが数100 nmの *a*-Fe シェルが存在するコアシェル構造を持つこと[3]に関係していると示唆 された.一方、最近の研究によって、Nd2Fe₁₄Bと *a*-Fe の界面の交換結合はその面方位に依存性し、Nd2Fe₁₄B(001) /*a*-Fe 界面では正であるが、Nd2Fe₁₄B(100) / *a*-Fe 界面で負になることが報告[4]された.本研究では、外形制御 したコアシェル Tb₂Fe₁₄B系および Nd₂Fe₁₄B系単結晶の磁化過程を詳細に測定し、その結果を隣接する Fe に起因 する局所磁気異方性と面方位に依存する界面交換結合に基づく磁化反転モデルで検討することを目的とした.

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

浮遊帯溶融法で育成した *R*₂Fe₁₄B 単結晶(*R* = Tb, Nd)は、その結晶主軸が各辺に平行な直方体形になるように切断・研磨した.単結晶試料の表面状態は多くの場合、空気中放置による「自然酸化状態」であるが、一部の試料については、超高真空スパッタ装置を用いて、逆スパッタによるドライエッチングを行うことで酸化被膜を除去し、酸化防止層として in-situ で Ta 膜を成膜した.更にこの Ta 膜を除去して空気中に放置した自然酸化状態試料も用意した. *R*=Tb 試料におけるマクロ磁化の測定には最大印加磁場 15 kOe の VSM を用いた.

一方、R=Nd 試料では、東北大学金属材料研究所研究部共同利用の支援を受けて、最大印加磁場 25 kOe の mm ビーム(照射領域約 1 mm, 波長 680 nm),及び最大印加磁場 2 kOe の µ ビーム(照射領域約 2 µ m, 波長 408 nm)の MOKE 装置を用いて、(100)面についての局所磁化ループを測定し、その後表面の α-Fe 層の除去と自然酸化によ る変化を追跡した.ビームの試料への侵入深さは約 50 nm である.また µ ビームの MOKE では測定位置を変え ながら測定を行い、測定点付近の表面に対して SEM-EDS による表面分析を行い、表面状態と磁化ループの相関

3. 結果および考察(Results and discussion)

実験の結果, *R*=Tb 試料では、直方体型結晶の表面の内、(001)面に平行な一面のみについて、研磨によって Ta 被覆層を除去し、5 日間放置したところ、その保磁力に顕著な変化が無いこと、一方、試料表面全面について研 磨を行って Ta 被覆層を除去して 24h 放置した場合には、その保磁力が Ta 被覆を施す前とほぼ同様の値にまで回 復することがわかった. 一方,マクロ保磁力がほぼゼロである *R*=Nd 試料についての MOKE 測定により、表面で の局所ループ測定から最大約 4.5 kOe の局所保磁力を確認した. 更に,Nd₂Fei4B(100)表面についての μ ビームに よる MOKE 測定と SEM-EDS による組成分析により,局所酸素濃度が高い箇所ほど局所保磁力が高くなる傾向が 見られた. これらの結果は,*R*₂Fei4B (100)表面での α-Fe 層形成と局所保磁力発現についての統一的解釈が可能で あることを示唆している.

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

 R_2 Fe₁₄B 単結晶(R = Tb, Nd)について行った本研究の結果を以下にまとめる.

- (1) α-Fe シェルを取り除き, Ta 被覆がなされている直方体型 Tb₂Fe₁₄B 単結晶試料において、二つの(001)面の 内1面について、そのTa 被覆層を除去して磁化曲線を測定したところ,保磁力はTa 被覆された状態とほ ぼ同じであった.
- (2) α-Fe シェルを取り除き, Ta 被覆がなされている Tb₂Fe₁₄B 単結晶試料において、6 面全面の Ta 被覆層を除 去して磁化曲線を測定したところ, 保磁力は α-Fe シェルを取り除く前とほぼ同値にまで回復した.
- (3) Nd₂Fe₁₄B 単結晶試料の(100)表面について局所ループを測定したところ,最大約 4.5 kOe の高保磁力が確認 できた.
- (4) Nd₂Fe₁₄B 単結晶試料の(100)表面について,表面の研磨と自然酸化による保磁力の時間変化の追跡を行ったが,顕著な変化は確認できなかった.
- (5) Nd₂Fe₁₄B 単結晶試料の(100)表面面について,局所保磁力の測定と測定点付近の表面分析を行ったところ,酸素濃度が高い場所ほど局所保磁力が大きい傾向がみられた.こののとから,R₂Fe₁₄B(100)表面でのα-Fe 層形成と局所保磁力発現についての統一的解釈が可能であることを示唆していると考えられる.

<u>引用文献(Reference)</u>

- [1] H. Tsuchiura, T. Yoshioka, P. Novak: IEEE Trans. Magn., 50 (2014) 2105004.
- [2] R. Sakaguchi, R. Saito, D. Ogawa, Y. Mizuno, K. Koike, Y. Ando and H. Kato: Presented in Int. Conf. Magn., (2015) TU. H-P106.
- [3] Y. Li, H. E. Evans, I. R. Harris, and I. P. Jones, Oxidation of Metals, 59 (2003) 167.
- [4] D. Ogawa, K. Koike, S. Mizukami, T. Miyazaki, M. Oogane, Y. Ando, and H. Kato, Appl. Phys. Lett., 107 (2015) 102406.

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

T Fabrication of solid electrolyte epitaxial thin films using complex hydride targets Ryota Shimizu, Ryo Nakayama¹, Yuki Sasahara¹, Yuya Komatsu¹, Yuto Kawaguchi¹ 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 NaBH₄ have attracted the attention of materials scientists as hydrogen storage materials and ionic conductors. Epitaxial thin films facilitate the evaluation of physical properties and interface phenomena. However, the fabrication of complex hydride thin films is still challenging because of the difficulty of maintaining its complex anion structure. In this study, we applied infrared-pulsed-laser deposition for the fabrication of 1) $Cs_2B_{12}H_{12}$ and 2) NaBH₄ thin films. Unfortunately, the complex anion structure of $Cs_2B_{12}H_{12}$ was decomposed during deposition. In contrast, we successfully obtained a (100)-oriented NaBH₄ thin film on a glass substrate. This result pave the way for the fabrication of NaBH₄ and Na(BH₄)_{0.5}(NH₂)_{0.5} epitaxial thin films.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

LiBH₄や NaBH₄といった錯体水素化物は還元剤や水素吸蔵物質としてよく知られている材料であるが、近年、 イオン伝導体として注目を集めている[1,2,3]。錯体水素化物は $M_x(M'_3H_2)$ (M_x : Li⁺, Na⁺, Mg²⁺、 M'_3H_2 : [BH₄]⁻, [B₁₂H₁₂]²⁻, [AlH₄]⁻)といった化学式で表され、構成要素となるカチオンに応じて、Li イオン伝導性や Na イオン伝 導性を示す。また、錯アニオンとして[B₁₂H₁₂]²⁻を含む Li₂B₁₂H₁₂や Na₂B₁₂H₁₂は籠状錯体水素化物と呼ばれており、 高いイオン伝導性を示すことが知られている[4,5]。固体電解質としての応用に向けて、錯体水素化物のイオン伝 導特性の理解は重要である。

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、イオン伝導の異方性などが明らかではない。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た。錯体水素化物のエピタキシャル薄膜の合成例はこれまで存在しなかったが、東北大折茂研と我々のグループは共同で、赤外パルスレーザー堆積法(IR-PLD法)を用いた単相のLiBH4エピタキシャル薄膜の作製に初めて成功した[6]。その成功の鍵は、IRレーザーを利用した 錯体水素化物ターゲットの局所加熱により、錯イオン構造を維持した成膜ができることにある。

この IR-PLD 法により、LiBH₄以外の錯体水素化物の薄膜合成を目指している。その第一歩として、2020 年度 の共同利用研究課題において、我々はLi₂B₁₂H₁₂の成膜を行った。その結果、Li₂B₁₂H₁₂は高い昇華開始温度を示す 一方で、比較的低温で水素脱離を起こすため、成膜難易度が高い物質であることがわかった。そのため、1) 熱安 定性の高い籠状錯体水素化物 Cs₂B₁₂H₁₂(CBH)や、2)LiBH₄と同じ錯イオン構造を有する NaBH₄の薄膜合成を通し た成膜指針探索が重要だと考えた。

そこで本研究では、IR-PLD 法を用いて、1) 籠状錯体水素化物 Cs₂B₁₂H₁₂(CBH)、2) NaBH₄の薄膜合成を試みた。 その結果、Li₂B₁₂H₁₂(分解温度: 300℃ [7])と比較して、熱安定性が高い CBH(分解温度: 950℃ [8])を用いた場合に おいても、成膜時に錯イオン構造の分解が起こることが分かった。一方で、水素分圧 0.1 Pa 下で IR-PLD 法によ り NaBH₄の成膜を行ったところ、[BH₄]構造を維持した成膜が可能であることが分かった。ガラス基板上に 150℃ で成膜を行うことで、NaBH₄(100)配向膜を得ることに成功した。この知見を活用することで、今後、NaBH₄ や Na(BH₄)o₅(NH₂)o₅ のエピタキシャル薄膜合成及び物性評価が期待できる。

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

IR-PLD 法では、ターゲットに含有されている錯イオンをそのまま転写するため、高品質なターゲットを用いる ことが重要である。そこで、金属材料研究所折茂慎一研究室が有する錯体水素化物の取り扱いに関する知識を活 用し、錯体水素化物(CBH, NaBH4)とIR 吸収材であるカーボンの混合粉末から圧粉体ターゲットの作製を行った。 錯体水素化物は大気不安定であるため、ターゲット作製及び搬送は大気非曝露で行った。

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。背圧は 10⁻⁶ Pa、基板温度は室温から 150°Cで、ガラス基板を用いて成膜を行った。NaBH₄ 薄膜の成膜時には水素分圧(P_{H2})0.1 Pa での成膜も行った。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を行った。成膜後の試料は Ar 封止下でラマン分光、X 線回折により構造評価を行った。

3. 結果および考察 (Results and discussion)

まず、IR-PLD 法による CBH の成膜実験の結果について説明する。作 製したターゲットを用いて、3 時間の CBH 成膜を行い、水晶振動子上で の膜厚 130 nm の薄膜を得た。作製した試料の顕微鏡観察を行ったとこ ろ、薄膜が基板上に一様に堆積しておらず、表面に粒子が分散している ことが分かった。この試料のラマン分光測定を行ったところ、薄膜部分 (青線)では基板以外にピークが何も観測されなかった(図1)。この結果か ら、熱安定性の高い CBH を用いても、IR-PLD 法による成膜時に錯イオ ン構造の分解が起こることが分かった。一方、粒子部分(赤線)ではカー ボンと CBH 両方のピークが得られた。このことから、粒子部分は圧粉 体ターゲットの一部が物理的に飛散したものが堆積したものだと考え られる。

次に、IR-PLD 法による NaBH₄の薄膜合成について説明する。作製 したターゲットを用いて、2 時間の成膜を行い、水晶振動子上での膜 厚 1.5 µm の薄膜を得た。成膜中に水素を導入しない背圧 10⁶ Pa の場 合と水素を導入した $P_{H2} = 0.1$ Pa の場合のラマンスペクトルを図 2 に 示す。背圧 10⁶ Pa の場合(青線)では、バルク試料(黒線)において観測 されている $v_1(A) = 2335$ cm⁻¹ 付近のピークがブロードになっている [9]。加えて、1000-2000 cm⁻¹ あたりの領域において、バルクには存在 しないブロードなピークも合わせて観測された。これらの結果から、 背圧 10⁶ Pa における成膜では NaBH₄ の錯イオン構造が分解している ことがわかる。一方、 $P_{H2}=0.1$ Pa の水素雰囲気下で成膜した試料のラ マンスペクトルは、 $v_2(E) = 1279$ cm⁻¹ 及び $2v_4=2198$ cm⁻¹、 $v_1(A)=2335$ cm⁻¹ 付近にそれぞれ NaBH₄ に由来するピークが観測された[9]。この







図 2. NaBH4薄膜のラマンスペクトル

ことから、*P*_{H2}=0.1 Pa での成膜により、NaBH₄の錯イオン構造が維持した成膜が可能であることを見出した。その後、基板温度 150℃、*P*_{H2}=0.1 Pa で成膜を行ったところ、X 線回折において、NaBH₄の 200 及び 400 の回折ピークを観測した。以上より、IR-PLD 法により NaBH₄(100)配向膜を得ることに成功した。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

IR-PLD 法を用いて、1) 籠状錯体水素化物 Cs₂B₁₂H₁₂、2) NaBH₄の薄膜合成を行った。熱安定性の高い籠状錯体 水素化物である Cs₂B₁₂H₁₂ に関しても、成膜時に[B₁₂H₁₂]²の分解が起こることがわかった。よって、IR-PLD 法に より籠状錯体水素化物の錯イオン構造を維持した成膜を行うことは困難だと考えられる。一方、NaBH₄について は、成膜時の水素導入(P_{H2} =0.1 Pa)により、錯イオン構造を維持した成膜が可能であることを見出した。基板温度 150°C、 P_{H2} =0.1 Pa でガラス基板上に成膜を行ったところ、NaBH₄(100)配向膜が得られた。NaBH₄は LiNH₂ との 混合により Na(BH₄)_{0.5}(NH₂)_{0.5}が得られ、高いイオン伝導度(2×10⁻⁶ S/cm (@300 K))を示すことが知られている[3]。 今後、この知見を活用することで、NaBH₄や Na(BH₄)_{0.5}(NH₂)_{0.5}のエピタキシャル薄膜合成及び物性評価が期待で きる。

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。

<u>引用文献(Reference)</u>

- [1]: Matsuo, Orimo et al., Appl. Phys. Lett., 91, 224103 (2007).
- [2]: Kim, Orimo et al., Nat. Commun., 10, 1081 (2019).
- [3]: Matsuo, Orimo, et al., Appl. Phys. Lett., 100, 203904 (2012).
- [4]: Kim et al., Chem. Mater., 30, 386 (2018)
- [5]: Udovic *et al.*, Chem. Commun., **50**, 3750 (2014)
- [6]: Oguchi, Shimizu, Hitosugi, Orimo et al., ACS Appl. Electron. Mater., 1, 1792 (2019).
- [7]: He et al. Energies, 8, 12429 (2015).
- [8]: Tiritiris and Schleid, Z Anorg Allg Chem, 629, 1390 (2003).
- [9]: Liua et al., Int. J. Hydrog. Energy, 35, 22480 (2017).

新規アルミニウム-遷移金属合金水素化物の探索

研究代表者:量研 齋藤 寬之 研究分担者:量研 内海 伶那

Search for novel aluminum-transition metal alloy hydrides Hiroyuki Saitoh 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

Some alloys consisting of aluminum and transition metals with an atomic ratio of 1:1 have CsCl-type structures and form interstitial hydrides under high pressure and high temperature. The purpose of the present study is to clarify whether aluminum alloy with a period 6 transition metal with a CsCl-type structure can form hydride, and if so, to compare its hydrogen composition and thermodynamic stability with other aluminum-transition metal alloy hydrides with CsCl-type structures. When we tried to prepare AlRe alloy with the CsCl-type structure using an arc furnace, we obtained a mixture of Al4Re and AlRe4. Since hydride with a CsCl-type structure may be formed via a solid-state reaction during high-pressure and high-temperature treatment, hydrogenation of the mixture was attempted at 9 GPa, 800 °C. Unfortunately, formation of a novel AlRe alloy hydride with a CsCl-type structure was not observed. To obtain AlRe alloy with the CsCl-type, we annealed the mixture below 1000°C. However, it was not obtained. Literatures reported that stable Al-Re alloy with an atomic ratio of 1:1 does not exist or a crystal structure of AlRe is CuTi-type one. It is necessary first to clarify the thermodynamically stable state of Al-Re alloy with an atomic ratio of 1:1.

<u>1. 緒言</u>

申請者らは東北大金研折茂研究室との共同研究で、従来の探索指針では水素を吸蔵しないと考えられていた、 水素吸蔵しにくい金属同士の組み合わせからなるアルミニウム合金水素化物を複数合成することに成功した。い ずれもアルミニウムと難水素化遷移金属の組み合わせである Al-Fe¹⁾と Al-Cu²⁾の合金が、10 万気圧程度の高圧下 で水素化物を形成することを報告した。Al₁₃Fe₄合金を高温高圧水素化することで得られた Al₃FeH₄は、常温常圧 下に取り出すことができ、熱力学的には1万気圧以下の圧力下でも安定であることを見いだした。さらにごく最 近の研究により、複数のアルミニウム-遷移金属合金から新規水素化物が合成可能であることも明らかとなってき た。このように複数のアルミニウム-遷移金属合金水素化物が実現できることが明らかになる一方で、アルミニウ ムと第6周期遷移金属の組み合わせからは未だ水素化物が得られていない。本研究では既に複数の水素化物が得 られている CsCl 型構造のアルミニウム-遷移金属合金水素化物をアルミニウムと第6周期元素の組み合わせで実 現可能かを調べる目的で、Al-Re 合金の高温高圧水素化反応を探索した。

2. 実験方法

東北大金研折茂研究室においてアーク溶解炉を用いて AlRe 合金を作製した。アルミニウムとレニウムの小片 を目的のモル比になる様に秤量し、アーク炉を用いて 4 回以上溶解した。得られた試料は量研に持ち帰り、粉末 XRD および SEM-EDX により評価を行った。合金試料は乳鉢で粒径 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、高圧水素化実験の出発物質として用いた。試料は室温で 9 GPa まで加圧した後に 800℃ まで加熱し水素流体中に保持した。高温高圧水素化はキュービック型マルチアンビル装置を用いて深井らによっ て開発された手法³により行った。本研究では高圧水素化実験のための内部水素源として市販のアンモニアボラ ンを用いた。大型放射光施設 SPring-8 の量研専用ビームライン BL14B1 に設置されたその場観察システムを用い て、合金の水素化反応に起因する結晶構造変化をリアルタイム観察し、水素化反応条件を探索した。高温高圧水 素化後の試料は室温まで冷却後、常圧まで室温で減圧し、常温常圧下に回収した。回収された試料について粉末 XRD 測定、SEM-EDX 分析を行った。

3. 結果および考察

アーク溶解で作製した Al-Re 合金は過去の文献の報告 ⁴から CsCl 型構造となっていると考え、高温高圧水素 化により CsCl 型構造を保った侵入型水素化物を形成することを期待した。しかし、作製した Al-Re 合金を粉末 XRD と SEM-EDX で評価した結果、Al:Re=4:1(モル比、以下同)と Al:Re=1:4の二相に分離していることが分か った。複相でも試料全体の平均組成が Al:Re=1:1 であれば、高温高圧水素化処理中の合金の固相反応を経て CsCl 型構造の新規水素化物を形成する可能性もあったため、上記試料を 9 GPa, 800℃の水素中で保持した。しかし、 放射光その場観察、および、回収試料の分析結果から CsCl 型構造の AlRe 合金水素化物は得られていないことが 明らかとなった。

次に出発物質の合金が複相であったことが水素化物を得られなかった原因となっているかを調べるために、 1000℃以下での熱処理による CsCl型構造 AlRe 合金の作製を試みた。条件を変えて実験を複数回行ったが、いず れも二相共存状態のままであり、目的とする CsCl型構造の AlRe 合金を得ることができなかった。そこで Al-Re 系の合金に関する過去の報告を再調査したところ、Al:Re=1:1 の組成では安定な金属間化合物は生成しないとす る報告 ⁵や、AlRe 合金は CuTi 型構造をとるという報告 ⁶があることが分かった。今回の我々の実験結果は Al:Re=1:1 の組成では安定な金属間化合物は生成しないという結果を支持するものとなった。

<u>4. まとめ</u>

本研究で高温高圧水素化実験を行った Al:Re=1:1 の平均組成の混合物は 9 GPa, 750℃の条件では水素化物を形成しないことが明らかとなった。Al-Re 系については 1:1 組成の安定な金属間化合物の存在の有無、ならびに、その構造について、報告によって見解が分かれており、まずその点を明らかにする必要があることが分かった。Re と同族の Mn はアルミニウムと組み合わせることで水素化物を形成することが分かっている。同族でも周期が変わると水素化物を形成しなくなるメカニズムを今後検討していく。

謝辞

アーク溶解による合金作製、および、水素化前後の試料の粉末 X 線回折測定にあたり、東北大学金属材料研究 所折茂慎一教授、高木成幸准教授の多大なるご協力に厚くお礼申し上げます。

<u>引用文献</u>

- H. Saitoh, T. Sato, M. Tanikami, K. Ikeda, A. Machida, T. Watanuki, T. Taguchi, S. Yamamoto, T. Yamaki, S. Takagi, T. Otomo, and S. Orimo: Mater. Des. 208 (2021) 109953.
- 2) H. Saitoh, S. Takagi, N. Endo, A. Machida, K. Aoki, S.I. Orimo, and Y. Katayama: APL Mater. 1 (2013) 032113.
- 3) Y. Fukai and N. Okuma: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L1256.
- 4) W. Obrowski: Naturwissenschaften 47 (1960) 14.
- 5) L.A. Cornish, M.J. Witcomb: J. Alloys Compd. 291 (1999) 117.
- 6) J.C. Schuster, L. Perring, K.W. Richter, H. Ipser, Y. Grin, and F. Weitzer: J. Alloys Compd. 320 (2001) 224.

マグネシウムを含む金属間化合物の水素吸蔵・放出反応の機構解明

研究代表者:芝浦工大 佐藤 豊人

研究分担者:芝浦工大 柿澤 俊介 東北大金研 高木 成幸 東北大 WPI-AIMR 折茂 慎一

Investigations of hydrogen absorption and desorption reactions on magnesium containing intermetallic compounds

Toyoto Sato, Shunsuke Kakizawa¹, Shigeyuki Takagi², Shin-ichi Orimo³

Department of Engineering Science and Mechanics, College of Engineering,

Shibaura Institute of Technology, Tokyo 135-8548

¹ Department of Engineering Science and Mechanics, College of Engineering,

Shibaura Institute of Technology, Tokyo 135-8548

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

³Advanced Institute for Materials Research (WPI-AIMR), Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Hydrogen storage materials, Crystal structure, X-ray diffraction, neutron diffraction

Magnesium (Mg) containing intermetallic compounds, $Y_{(1-x)}Mg_xCo_3$ ($0 \le x < 1$), were synthesized from binary intermetallic compounds and their hydrogen absorption and desorption reactions were investigated by pressure–composition–temperature (so-called PCT) measurement. $Y_{(1-x)}Mg_xCo_3$ except for YCo₃ (x = 0) exhibited reversible hydrogen absorption and desorption reactions, in which the reaction pressures depends on amounts of Mg in $Y_{(1-x)}Mg_xCo_3$. To understand the hydrogen absorption and desorption reactions viewed from atomic arrangements, crystal structures of $Y_{0.7}Mg_{0.3}Co_3$ and deuterided $Y_{0.7}Mg_{0.3}Co_3$ were also investigated by X-ray and neutron diffraction. The crystal structures were composed from Laves polyhedra and six-capped hexagonal prisms, in which Y with Mg atoms were surrounded by Co atoms. During the hydrogen absorption reaction, hydrogen atoms mainly located in interstitial sites in the six-capped hexagonal prism and Laves polyhedra. Since size of those polyhedra depended on amounts of Mg in Y atomic sites, the hydrogen absorption and desorption pressures would be controlled by amounts of Mg in $Y_{(1-x)}Mg_xCo_3$.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

水素貯蔵は、再生可能エネルギーから製造された水素の保管用や効率的な輸送手段への展開が期待される。こ れまでに高圧で気体水素が圧縮された高圧水素ガス、低温で気体水素が液化された液体水素、水素を原子として 貯蔵される水素貯蔵材料(水素化物)等が水素貯蔵方法として提案されている。このような水素貯蔵技術が提案 されているが、安全性や効率の観点から室温近傍、かつ低圧で高密度に水素を貯蔵する技術が切望されている。 中でも、水素を原子状態で物質内に含有する水素化物は、水素を分子状態で貯蔵する高圧水素ガス、又は液体水 素では到達不可能な高い体積水素密度(単位体積当たりに占める水素重量)が実現でき、その体積当たりの水素 重量は、高圧水素ガス、又は液体水素の約3倍以上となる[1]。そのため、様々な水素化物が水素貯蔵材料として 報告されている。特にマグネシウム(Mg)や Mg 合金(Mg2Ni 等)は、水素と反応して、MgH2や Mg2NiH4を形 成し、高い質量水素密度(MgH2:7.6 mass%、Mg2NiH4:3.6 mass%)を有している[2]。課題は、水素との高い反 応温度の改善であり、多くの Mg 合金は、高い水素吸蔵・放出温度(約 523 - 673 K)を示すが、REMgNi4(RE: 希土類金属)は、水素が電荷中性の状態で金属格子の隙間に侵入する侵入型水素化物を形成し、室温近傍での水 素吸蔵・放出反応を示す。そこで、申請者は、材料科学高等研究所(折茂慎一 教授)、金属材料研究所(河野龍 興 特任教授、高木成幸 准教授)と共同で、REMgNi4を形成する REの中でも最軽量の Y に着目し、YMgNi4を 基点とした水素貯蔵合金の探索、及び水素吸蔵・放出反応を原子配列の観点から解明する研究を遂行している[3]。 これまでの結果から YMgNi4の水素貯蔵特性に関する組成比依存性を明らかにし、Niの一部、又は全てを Coに 置換することで、実用化されている水素貯蔵合金 LaNi5より高い水素貯蔵量を示す結果を得ている。

そこで、本研究では、YMgNi₄の結晶構造にも含有される Laves polyhedron と Six-capped hexagonal prism で結晶 構造が構成される金属間化合物 Y_{0.7}Mg_{0.3}Co₃ ($0 \le x < 1$)に着目し、その水素吸蔵・放出反応機構を結晶構造の観点 で解明することを目的に実施された。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

Y_(1-x)Mg_xCo₃ (0 < x < 1)は、YCo₂ と MgCo₂の混合粉末を Ar 雰囲気中で 1173 K の熱処理によって合成され、合成 後の試料は X 線回折で評価された。参考としての YCo₃ は、Y と Co を 1:3 で混合し、アーク溶解炉を用いて合成 された。

水素貯蔵特性は、等温下で水素吸蔵・放出反応の圧力と水素吸蔵量を評価する PCT 特性評価装置(鈴木商館製 PCT-3SPWIN)を用いて 323 K で評価された。

室温、Ar 雰囲気中での結晶構造は、高エネルギー加速器研究機構 KEK、フォトンファクトリーPF に設置された BL-8A を用いた放射光 X 線回折により決定された。

水素吸蔵過程での結晶構造は、スイス・ポールシェラー研究所 PSI、中性子散乱実験施設 SINQ に設置された高 分解能中性子回折装置 HRPT を用い、重水素加圧下での中性子回折実験によって観測された。

3. 結果および考察(Results and discussion)

図1にMg含有量が異なる試料の合成直後と323Kでの水素貯蔵特性評価後のX線回折パターンを示す。合成後の試料には、微量のY₂O₃が含まれていたが、主なブラッグピークは、六方晶、又は三方晶で指数付された。 各々の格子定数を表1に示す。格子定数がMg含有量に依存し、結晶構造解析の結果からもMg含有量が異なる 試料が合成されたことが明らかになった。



図 1. 合成された試料の合成後と PCT 測定後の X 線回折パターン Si は、内部標準として試料に混合された。

| | ₹ 1. 日PWH 07H 1 元 55 | |
|--|----------------------|--------------|
| Sample | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) |
| Y _{0.7} Mg _{0.3} Co ₃ | 4.9990(8) | 24.197(17) |
| $Y_{0.6}Mg_{0.4}Co_3$ | 4.9823(9) | 24.032(14) |
| YCo ₃ | 5.0141(12) | 24.341(25) |

| 衣 I. 谷矾科切俗于比妥 | 表 1. | 各試料の格子定数 |
|---------------|------|----------|
|---------------|------|----------|

図2に323Kでの水素貯蔵特性曲線を示す。この結 果から水素吸蔵・放出反応の平衡水素圧は、Mg含有量 に依存することが明らかになった。また、水素貯蔵特 性後のX線回折パターンを図1に示す。Mgを含有す る試料では、水素貯蔵特性評価前後でのX線回折パタ ーンが一致したが、Mgを含有しない試料は(YCo₃)、 水素貯蔵特性評価後にYCo₃とは異なるブラッグピー クが検出された。即ち、試料中のMgが水素吸蔵・放出 反応の平衡水素圧制御と可逆的な水素吸蔵・放出反応 に寄与することを示唆した。

大気圧近傍で水素吸蔵・放出反応を示した試料の結 晶構造を解明するために、室温、Ar 雰囲気中での放射 光 X 線回折を行った。得られた X 線回折パターンは、 リートベルト解析によって三方晶(空間群 R-3m (No. 166)、格子定数 a=4.99894(6) Å、c=24.18914(45) Å、Z=9)の結晶構造で再現された。得られた結晶構造を図 3 に示す。リートベルト解析の結果、最終的な組成比は、 Y_{0.7}Mg_{0.3}Co₃ となった。結晶構造において、Mg は Y 位 置を共有し、Y (Mg)の周りに Co が配位する six-capped hexagonal prism と Laves polyhedron が形成されていた

(図3)。Mgの原子半径は、Yよりも小さく、Mgの含 有量に可逆的な水素吸蔵・放出反応が依存することか ら、MgがY位置の一部を占有することで、格子隙間 サイズが制御され、可逆的な水素吸蔵・放出反応が実 現されたことが示唆された。

更に、水素吸蔵反応過程での結晶構造を解明するた めに、323K、真空中と5MPaの重水素雰囲気下での中 性子回折実験を行った(図4)。重水素雰囲気下では、 ブラッグピーク位置が低角度側にシフトしたことから、 Y0.7Mg0.3Co3の格子内に重水素が吸蔵され、重水素吸蔵 による格子膨張が示唆された。得られた中性子回折パ ターンをリートベルト解析し、実験結果が三方晶(空 間群 R-3m (No. 166)、格子定数 a = 5.27370(64) Å、c = 25.68827(553) Å、Z=9)の結晶構造で再現された。最終 的な組成比は、Y0.7Mg0.3Co3D3.8となった。構造解析の結 果、重水素は、主に一部 Mg に置換された Y と Co で 構成される Six-capped hexagonal prism と Laves polyhedron の内部に位置していた。水素が占有される多 面体のサイズが Y 位置に存在する Mg 含有量に依存す ることから、水素吸蔵・放出反応の平衡水素圧が Mg 含 有量により制御されることが示唆された。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

Mg を含有する金属間化合物 $Y_{(1-x)}Mg_xCo_3$ ($0 \le x < 1$) が 2 元系合金から合成され、等温下での水素吸蔵・放 出反応、及び結晶構造が PCT 測定と X 線・中性子



因 2. 323 K CO小系町廠特性曲線 赤:Y_{0.7}Mg_{0.3}Co₃;青:Y_{0.6}Mg_{0.4}Co₃;黒:YCo₃



図 3. (左) Y_{0.7}Mg_{0.3}Co₃の結晶構造、及び(右) Y/Mg 周りの局所構造(上: six-capped hexagonal prism; 下: ラーベス多面体)



図 4. Y_{0.7}Mg_{0.3}Co₃の中性子回折 (上) 5 MPaの重水素雰囲気、(下) 真空中

回折によって評価された。結晶構造解析の結果、Mg は、Y 位置の一部を共有していた。 $Y_{(1-x)}Mg_tCo_3$ は、Mg を含 有することで、可逆的な水素吸蔵・放出反応を示した。この時の水素吸蔵・放出反応の圧力は、Mg 含有量に依存 した。重水素雰囲気下での中性子回折の結果、主な水素は、一部、Y (Mg) と Co で構成される six-capped hexagonal prism と Laves polyhedron の内部に存在していた。そのため、水素が占有される多面体のサイズが Y 位置に存在す る Mg 含有量に依存し、水素吸蔵・放出反応の平衡水素圧が Mg 含有量により制御されることが示唆された。

謝辞(Acknowledgement)

本研究の一部は、JST SICORP JPMJSC1802の支援の下で実施された。放射光 X 線回折は、PFPAC(課題番号: 2019G572)の承認のもとで BL-8A で行われ、中性子回折実験は、スイス・ポールシェラー研究所 PSI、中性子散 乱実験施設 SINQ の高分解能中性子回折装置 HRPT で行われた(課題番号 20202035)。

引用文献(Reference)

1) A. Züttel, Mater. Today, 6, 24–33, (2003).

2) J. –C. Crivello, B. Dam, R. V. Denys, M. Dornheim, D. M. Grant, J. Huot, T. R. Jensen, P. de Jongh, M. Latroche, C. Milanese, D. Milčius, G. S. Walker, C. J. Webb, C. Zlotea, V. A. Yartys, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 122, 97, (2016).

3) T. Sato, T. Mochizuki, K. Ikeda, T. Honda, T. Otomo, H. Sagayama, H. Yang, L. Lombardo, A. Züttel, S. Takagi, T. Kono, S. Orimo, ACS Omega, 5, 31192–31198, (2020).

第4部/Part 4

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 Aoyagi¹, Kenta Yamanaka¹, Akihiko Chiba¹

Faculty of Engineering and Design, Kagawa University, Takamatsu 761-0396

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

Keywords: electron beam melting, titanium alloys, aging properties, hot deformation behavior

This work focused on the forging properties of a Ti-6Al-4V alloy produced by the electron beam melting (EBM) additive manufacturing using the PREM powders. Here, the forging properties and microstructural evolution of the EBM specimens after hot forging were investigated. As-EBM specimens exhibit the α -lath microstructure composed of six variants originated from the α ' martensitic transformation. Under hot forging at a lower temperature and high strain rate, a marked flow softening behavior which was observed in the conventional Widmanstätten microstructure for the lamellar specimen was suppressed for the EBM specimen, which was attributable to the multi variants formation of the (α + β) lamellae and coarse colony formation parallel to the forging direction. This beneficial point for the initial microstructural formation in the EBM specimen also contributed to the homogeneous fine-equiaxed microstructural formation. Processing map approach in terms of dynamic model also presented that a high efficiency of power dissipation and a wider region of stable manner of plastic deformation were revealed for the hot forging of EBM specimen (compared to the conventional lamella specimen).

<u>1. 緒言(Introduction、)</u>

電子ビーム積層造形(EBM)法などの金属積層造形技術の進展は目覚ましく、次世代の革新的加工プロセス技術 として強く期待されている。電子ビーム積層造形法(EBM)とは金属粉末を原材料として敷き詰めたものを、電子 ビームで溶融させ凝固させた層を生成、それを積層させることで所望の形状の製品を製造する技術である。3D-CAD の設計データから直接的に複雑形状の製品を製造可能な利点がある。

一方で、造形後の表面性状が粗く、 熱処理を介する組織制御にも限界があり、EBM 法と塑性加工を融合した プロセス設計が要望されている。また塑性加工を介すことで新規な組織制御・材質制御の可能性にも秘めている。 EBM に用いられる金属粉末は従来、溶融金属を高圧のガスや水を吹き付け、飛散-凝固させて粉末化するアトマ イズ法により製造されているが、金属材料研究所千葉研究室ではプラズマによって融解し、液滴として電極表面 から遠心力で飛散・凝固させ粉末製造する PREP 法により EBM に適した微細・均一球状で良質な金属粉末の製 造に成功している。またそれを原料として EBM により製造された Ti-6Al-4V 合金が優れた疲労特性を示すこと を明らかとしている。本研究では新たに EBM と塑性加工を融合したプロセス設計に着眼し、PREP 粉体を出発原 料として EBM 法で製造された Ti-6Al-4V 合金の鍛造特性と組織形成において特異性を見出すため、従来の同様 な組織形態(Widmanstätten 組織)を呈す Ti-6Al-4V 合金と比較して鍛造特性・組織変化を基礎的に評価した。

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

鍛造用の供試材として、PREP 粉末を原料とした Ti-6Al-4V-EBM 材(6 バリアントのα粒からなるラメラ組織)を 用いた。形状は EBM 材から直径 8mm、高さ 12mm の棒材を切り出し、加工温度 840°C~950°C、ひずみ速度 10⁻³~1 s⁻¹で圧縮率が 50%もしくは 30%となるように圧縮試験を実施した。組織評価は FE-SEM,EBSD,EDS を用いて行っ た。また Ti-6Al-4V 材(供試材)を 1100°Cで 15min 保持後 120°C/min で炉冷しラメラ組織(Widmanstätten 組織)に調 整したラメラ供試材に対し、同様な試験を行い EBM 材との鍛造特性・組織変化の比較を行った。

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

鍛造加工後において、とりわけ高速域でラメラ供試材では試験片全体的にシアーバンドが生成され顕著な不均

一変形を呈した。一方で、EBM 材ではそれに比べて均一な試料形状での変形挙動を呈した。Fig.1は 840℃での 塑性流動特性(摩擦・温度補正後)であり、両試験材ともに低速域では同様な塑性挙動を呈した。一方でラメラ供試 材においては高速、低温条件において降伏後の強い軟化現象が観察された。この軟化現象は、低速・高温条件に なるほど緩和され、球状化現象が促進した。一方、高速域での変形で EBM 材ではラメラ供試材と比較してより 定常的な塑性挙動を呈す。これからも、EBM 材でより均一な変形挙動を呈した事が理解できる。950℃-10-3s-1、 900°C-10-3s-1の高温・低速条件の変形では両出発材ともに加工組織は bi-modal 組織を呈していた。

Fig. 2 は EBM 材で得られた Processing Map である。これは Prasad らが提唱した手法であり(Y. Prasad et al., Int. Mater. Rev. 43 (1998), 243-258.), パワー分散効率および塑性安定因子から最適な加工条件を定量的に推定する手法で ある。ラメラ供試材の結果は図示していないが、それと比較して EBM 材ではいずれの加工条件でも高いパワー 分散効率と広い塑性安定な領域が観察され、均一加工性・組織変化挙動(動的再結晶の活性化)においてより優れ ている事が理解できた。

Fig.3 は 840°C-1s⁻¹で加工後の試験片中心部での加工組織である。ラメラ供試材では粗大な形態(旧 β 粒に対応) を維持しながら内部で sub-grain の α 粒が観察される組織であり、一方で EBM 材では微細でランダムな等軸粒組 織を呈している事が分かる。このように、組織変化おいても EBM 材にて動的再結晶がより活性化された事が理 解でき、Processing Map と良く対応した結果である。さらに、EBM 材は方位がランダム化した微細な組織を呈し ており高速条件で高角粒界頻度がより増加していることから、不連続的な動的再結晶がより進行している事が示 唆される(もしくはより高角化への回転がより促進された連続動的再結晶)。

次に、Zener-Hollomon(Z)因子との関係から加工組織のα短軸粒径および動的球状化率(再結晶化率)を評価した。 その結果、Ζ 因子と α 短軸粒径、球状化率で良い線形関係が見られたことから粒径変化および動的球状化が一様 に熱活性化過程で支配されていることが理解できた。より詳細には、Z因子に対して線形関係の傾きが途中で変 化しており、組織変化機構が加工温度・ひずみ速度に依存して、途中変化する事も示唆された。



Ti-6A-4V 合金材の塑性流動特性

(a)EBM 供試材 (b)ラメラ供試材

4. まとめ (Conclusion)

本研究では PREP 粉末を原料とした Ti-6Al-4V-EBM 材と比較用としての従来のラメラ供試材(Widmanstätten 組 織)に対し恒温鍛造試験を行い、EBM 材と EBM 材と同様なラメラ(α+β)組織を呈すラメラ供試材で鍛造特性・組 織変化の比較を行った。低温-高速加工過程においてラメラ材では明瞭なシアーバンド形成と不均一変形挙動(強 い軟化現象)が観察され、一方で EBM 材ではこれらの現象が緩和され、より均一変形な塑性挙動・鍛造材外観を 呈した。また加工後の組織においても EBM 材においてランダムな結晶配向を呈すより均質な等軸微細粒組織を 呈していた。これは EBM 材において EBM 過程で溶融-急冷凝固後にマルテンサイト変態を示し、その後の予熱 過程でマルチバリアント(6variants)を維持して β 相が板状に析出したラメラ(α + β)組織を呈すため、Widmanstätten 組織を呈すラメラ材と比較してより均一的に連続動的再結晶が促進されたためと推察される。更に EBM で生成 する粗大なコロニーも鍛造加工の圧縮軸に対し平行に配向するために、それが影響して巨視的にも不均一変形が 抑制された事が推察される。これより EBM 材を出発材とした塑性加工(本研究では鍛造)において、従来のラメラ 材と比較してより優位な鍛造特性・組織変化を示す事が明らかとなった。

金属付加製造による歯科矯正用装置の最適化

研究代表者:岩手医大 医療工学 武本真治 研究分担者: 岩手医大 医療工学 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

Optimization of orthodontic devices using metal additive manufacturing Shinji Takemoto, Tomofumi Sawada, Keiko Fujisawa¹, Yukinori Kuwajima¹, Kazuro Sato¹, Kenta Yamanaka², Akihiko Chiba² Department of Biomedical Engineering, School of Dentistry, Iwate Medical University, Shiwa-gun, Iwate 028-3694 ¹Division of Orthodontics, Department of Developmental Oral Health Science, School of Dentistry, Iwate Medical University, Morioka, Iwate 020-8505 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: orthodontic bracket, additive manufacturing, cobalt-chromium alloy, titanium

Metallic additive manufacturing is available method for shaping the complex devices. In dentistry, the various sizes of prosthodontic devices are custom made for each patient. In this study, we examined the possibility of manufacturing a small-sized orthodontic bracket device by additional manufacturing. The orthodontic bracket was designed by computer aided design software, and were made of cobalt chromium alloy and titanium alloy using metal additive manufacturing. Consequently, both brackets made of cobalt chromium alloy and titanium alloy were constructed, but their accuracy was inferior to already-products. We will optimized the brackets by design of CAD data and change of manufacturing condition.

<u>1. 緒言</u>

一般に歯科臨床では、患者個々の口腔内に適合する補綴装置や修復物を製作する。これまでは歯科用金属材料 である金合金や銀パラジウム合金を中心とした貴金属を用いた鋳造法が用いられていたが、近年、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検討されている。しかし、 歯科領域でのCAM はジルコニアや二ケイ酸リチウム系ガラスセラミックスのような高強度セラミックスを切削 除去する方法が主である。

一方で、次世代の CAD/CAM 技術の付加製造については、歯科及び医科領域では樹脂系高分子材料を中心とし て手術前のシミュレーションやサージカルガイドに用いられている。金属材料の付加造形に限ってみると、生体 親和性の観点からコバルトクロム合金、ステンレス鋼やチタン合金は応用の可能性が期待できる。電子線ビーム やレーザー焼結による合金の製造過程がこれまでの鍛造や加工により製造された合金との物理化学的性質の違い についての検討は少ない。さらに、歯科領域での応用を考える際には、微細部での再現性および適合性が重要な 因子となっている。しかし、まだ、補綴装置や修復物に臨床応用できるだけの造形精度や適合精度が得られてい ないのが現状である。

本研究では、付加製造技術を歯科領域に応用するための基礎研究として、歯科矯正用装置、特にブラケットに 着目し、その構造の最適化を図ることを目的とした。歯科矯正用ブラケットはおおよそ 5~6mm 程度の大きさで 歯面に装着(接着)し、矯正用ワイヤーをかけることで歯を移動させるための装置である。微細な構造であるた め、金属粉末射出成形(MIM)による製造が一般的であるが、製造工程での制限による構造があるのが現状であ る。本報告では、歯科矯正用ブラケットの微細な構造の再現の可能性を模索するため、既製のブラケットと同様 の形状を造形し、その精度について検討を進めた。また、微細な複雑な形状の再現程度を評価するため、歯科補 綴装置の一種である部分床義歯のクラスプを製造し、その造形精度について検証を行った。

<u>2. 実験方法</u>

市販のブラケットから CAD データを設計した。造形は電子ビーム積層造形装置(Arcam EBM A2X、Arcam) を用いて、粒径 45-105 μm のコバルトクロム合金粉末(ASTM F75、Arcam)および Ti-6Al-4V 合金粉末で電子ビ ームを標準条件で照射・造形を行った。得られた造形物を 3D スキャナーで読み取り、重ね合わせを行った。

3. 結果および考察

図1に CAD データおよび造形体の 3D スキャンデータを示す。コバルトクロム合金粉末で造形したブラケット のスキャンデータではブラケットのウィング上にくぼみが認められた。一方で、チタン合金で造形したブラケッ トではワイヤーが通るスロットは比較的滑らかであり、研磨等の方法によりブラケットとしての応用の可能性が 示唆された。



ブラケットの上面観(Top)、下面観(Bottom)および側面観(Left と Right)

一方で、一部に欠陥が認められることから、造形条件については精査する必要がある。特にノブの接合部は細 く造形が不安定となる傾向があった。今後、造形体の強度についても検討する必要がある。

<u>4. まとめ</u>

歯科矯正用ブラケットは 6mm 四方より小さいが、付加製造により造形体として製作できることは明らかになった。しかし、現状使用されているブラケットより粗造であることから造形条件等は検討が必要である。また、 CAD データの精査により形状の検討をすることで、ブラケットとして最適化を図る必要がある。

謝辞

試料水平式エックス線回折装置、フィールドエミッション電子プロープマイクロアナライザー(FE-EPMA)および X 線光電子分光装置での測定にご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。

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 Sawada¹, Shinji Takemoto¹, Kenta Yamanaka², Akihiko Chiba² ¹Department of Biomedical Engineering, Iwate Medical University, Shiwa 028-3694 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: cobalt chromium alloy, additive manufacturing, dental porcelain, metal-ceramic restoration, bond strength

The aim of this study was to investigate bond strengths of the veneering porcelain on Co-Cr alloy which were prepared using electron beam melting (EBM) with different built directions *via* three-point bending test in compliance with ISO 9693:2019 (Metal-ceramic restorations). Co-Cr alloy specimens ($25 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$) were fabricated with three build angle directions (0° , 45° , 90°) by EBM and blasted with 50 µm Al₂O₃ particles before layering. One commercial veneering porcelain material was then fused on the center of the Co-Cr specimen ($8 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 1.1 \text{ mm}$). 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 39.7 MPa to 40.7 MPa, which were higher than the minimum requirement (25 MPa) of ISO 9693:2019. There was no significant difference among the specimens, irrespective of the built angle directions. In conclusion, it was suggested that different built directions by EBM did not affect the bond strength of the porcelain to Co-Cr alloy, and the manufacturing of EBM for Co-Cr alloy was suitable for clinical application.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

歯科診療では広範囲の齲蝕、外傷や欠損(1~2 歯)に対して、その実質欠損に固定性の歯冠補綴装置(クラウ ンやブリッジ)が装着される。これらの補綴装置の製作には金属材料、無機材料、高分子材料、複合材料が用い られる。欧米では従来からの鋳造技術に加えて、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¹⁾。一方、日本で は貴金属(金合金や金銀パラジウム合金)を用いた鋳造技術が背景にあり、特殊な鋳造機が必要な非貴金属の使 用は義歯のフレームワークなど一部に限局されている。しかし、貴金属の高騰や CAD/CAM 技術の発展により、 非貴金属による歯冠補綴装置の製作が増加する傾向にある。2020年6月には歯科鋳造用チタン合金の大臼歯クラ ウンの適応が保険収載されている。一方、歯科医療ではデジタル化の流れは急速に拡大しており、大きなパラダ イムシフトに直面している。歯科 CAD/CAM 技術による歯冠補綴装置の製作は、切削加工による除去加工法が先 行して応用されているが、切削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。

補綴装置として機能性と審美性を考慮する場合にはセラミック修復が適応される。セラミック修復では、二ケ イ酸リチウム系ガラスセラミックや多層ジルコニアによるモノリシック修復や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。現状ではオールセラミッ ク修復の需要が増加しているが、メタルフレームワークを用いたメタルセラミック修復の方が適応の範囲が広い ことや前装陶材のチッピングや破折、補綴装置の破折による技術的合併症が低いことが臨床で報告されている²³⁾。 したがって、メタルセラミック修復で用いる陶材焼付金属冠では金属自体の機械的強度と歯冠色陶材との互換性 が臨床成功率に影響する。陶材を焼付するにあたり、高温活性のあるチタンは成形が困難であることから⁴⁾、コ バルトクロム合金が第一選択肢として挙げられている。しかし、付加造形技術で金属粉末を電子線またはレーザ ービームで焼結する際の条件設定(金属粉末粒径・積層方向・厚み等)が歯科補綴装置の適合精度や陶材の焼付 強さ、色調に及ぼす影響は未だに明らかになっていない。

そこで本研究では、付加造形技術の一つである電子ビーム積層造形法(Electron beam melting: EBM)で作製したコバルトクロム合金製陶材焼付金属冠を臨床応用するための基礎的検討を行う目的として、造形体の積層方向の違いが焼付する陶材の焼付強度に及ぼす影響について検討を行った。

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

陶材の Co-Cr 合金への焼付強度は ISO 9693:2019 (Dentistry - Compatibility testing for metal-ceramic and ceramic-ceramic systems) に準拠して、板状 (25 mm × 3 mm × 0.5 mm) の Co-Cr 合金上に陶材を焼成し完成させた試料で 3 点曲げ試験を行い、評価した。

Co-Cr 合金製板状試料は電子ビーム積層造形装置(Arcam EBM A2X、Arcam)を用いて、粒径 45-105 µm の Co-Cr-Mo 合金粉末(ASTM F75、Arcam)床に電子ビームを標準条件で照射・造形を行い、角柱状試料(35 mm × 10 mm × 10 mm)を製作し、放電加工により切り出した。積層造形方向は 0°,45°,90°とした。造形後は試料表面を耐水研磨紙(#2000)で研磨を行った。次に、試料中央部の陶材焼付面(8 mm × 3 mm)にアルミナブラスト処理(粒径 50 µm)、超音波洗浄後に市販メタルセラミック用陶材(ZEO CE LIGHT, Yamakin)を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 = 8)。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金属試料の厚みと自由共振法(日本テクノプラス、JE)を用いて得られた弾性率からから算出した。統計学的分析は、一元配置分散分析(因子: Co-Cr 合金の積層造形方法)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。

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

3 点曲げ試験による Co-Cr 合金への陶材の焼付強さを Figure. 1 に示す。焼付強さは 39.7~40.7MPa 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(参 考値:鋳造では 34.1 MPa)。一元配置分散分析から積層造形方法による接着強さの差は試料間で認められなかった (*p*>0.05)。

剥離した試料のデジタル顕微鏡像を Figure. 2(上:金属面、下:陶材面)に示す。EBM45°では鋳造で製作した試料と同様に過度の酸化膜と考えられる緑色の酸化膜が認められるが、EBM (0°)と EBM (90°)では観察されなかった。

このことから積層造形方向が Co-Cr 合金への陶材の焼付強度に差は認められないものの、はく離面では酸化膜の違いが認められることから、さらなる分析が必要である。



Figure.1 Bond strength of the specimens



Figure.2 Digital microphotographs on the interface of the specimens after the bending test

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では、EBM で製作した Co-Cr 合金での陶材の焼付強さは、積層造形方法に関係なく歯科臨床(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、はく離した界面では EBM45°では鋳造で製作した試料 と似た酸化膜が確認されたことから、Co-Cr 合金の積層造形方法が耐久性の観点から機械的性質(弾性率)や陶 材の焼成条件がはく離に対してどのように影響するかさらなる検討が必要である。

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) 伴 清治. CAD/CAM デンタルテクノロジー(第5章). 医歯薬出版(2012): 78-91.
- 2) Sailer I, Makarov NA, Thoma DS, Zwahlen M, Pjetursson BE. Dent Mater 2015: 31: 603-623.
- 3) Pjetursson BE, Sailer I, Makarov NA, Zwahlen M, Thoma DS. Dent Mater 2015: 31: 624-639.
- 4) Zhang CC, Ye JT, Zhang YP, Liao JK, Li BH. J Prosthet Dent 2013:109:106-112.

利用機器名

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

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)大木弘樹,西村直樹

Effect of microstructure on Ti-Nb alloy

Eri Miura-Fujiwara¹, Hiroki Ogi², Naoki Nishimura²

Department of Science, Sendai University of Technology, Shiroishi 989-9001

¹Department of Materials and Synchrotron Radiation Engineering, Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Himeji Hyogo 671-2280

²Graduate Student, Department of Materials and Synchrotron Radiation Engineering, Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Himeji Hyogo 671-2280

Keywords: titanium-molybdenum alloy, titanium-niobium alloy, wear, friction, biomaterial

Abstract: 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.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

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,CPTiやTi-6AI-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、摩耗試験との関係を調査するため、in-situ アノード分極試験と摩耗量の異なるTi-10NbとTi-28Nb の溶体化処理材についての断面TEM観察を行った.

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

Ti-10, 28 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 ZrO₂ 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,同時にアノード分極を行った.TEM 断面試料は FIB にてサンプリングし,TEM 観察を行った.試料作製及び観察に は東北大学ナノテク融合技術支援センター(CINTS)にご支援い ただいた.

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

Fig. 1 と Fig. 2 に Ti-10Nb 及び Ti-28Nb の in-situ アノード分極曲 線をそれぞれ示す. Ti-10Nb では,腐食電位 *E*corr は熱処理条件によ って ST < AR < STA の順で貴側にシフトするが,その幅は-0.3 V ~ -0.4 V 程度と余りさは無い. ほぼ単相の Ti-28Nb では,何れの条件 も *E*corr はほぼ一定の *E*corr = -0.4 [V]となった. 従って,10Nb の僅か な腐食電位の変化は, α 相の組織変化に起因すると示唆される.

Fig.3に断面 TEM 像と制限視野回折像(SAD)を示す. 摩耗表面に は1 μm 厚の微細化層と加工層の形成が確認された. 最表面の微 細化層は, 摩耗粉の形成と凝着により形成されたと考えられる.



10¹

curves of Ti-10Nb alloys measured during fretting test in Hanks solution at 310 K.



Fig. 2 in-situ potentiodynamic polarization curves of Ti-28Nb alloys measured during fretting test in Hanks solution at 310 K.



10NbSTA 材では、微細化層と加工層の厚さ比は 1:2 で、加工層ではβ相の変形がα相に比べて顕著であっ

Fig. 3 Cross-sectional TEM images of fretting wear scar of Ti-10Nb STA (left) and Ti-28Nb STA (right) samples. た. 28NbSTA 材では微細化層の厚さが 10Nb より厚く, α 相に比べて延性がある β 相による凝着性の上昇が示唆された.加工層に近い基板部分では,摩耗摺動方向に並ぶ ω 相が観察され,摩擦力による応力誘起 ω であると考えられた. 微細化層として保護膜的に作用し,二相合金に比べると摩耗量が減少すると考えられる. 謝辞 (Acknowledgement)

本研究の遂行にあたり、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.

歯科用 Co-Cr-W 合金の高温酸化挙動に関する研究

研究代表者:仙台高専森 真奈美 研究分担者:東北大金研山中 謙太

High-temperature oxidation behavior of Co–Cr–W–based dental alloys Manami Mori, Kenta Yamanaka¹ Department of General Engineering, National Institute of Technology, Sendai College, Natori 981-1239 ¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Co-Cr-W alloys, dental application, high temperature oxidation, alloy design, nitrogen addition

In this study, we investigated the high-temperature oxidation behavior and surface oxide film characteristics of Co-29Cr-6W-2Si-0.05C-based (mass%) dental alloys. Ingots, which were prepared by vacuum induction melting, were subjected to hot forting and hot rolling to produce plate specimens. The results of thermogravimetry in air revealed that adding Si improves the high-temperature oxidation performance of the alloys significantly. The transmission electron microscopy (TEM) analysis revealed the formation of the SiO₂ layer at the interfaces between the surface Cr₂O₃ layer and Co-Cr-W substrate, both of which would protect against oxygen diffusion and prevented the oxidation reaction of the base material at elevated temperatures. The thickness of the SiO₂ layer formed during high temperature exposure at 1000 $^{\circ}$ C for 5 min was determined to be approximately 100 nm.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

Co-Cr-W (CCW)系合金は、強度や耐食性に優れ、従来から用いられてきた 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。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 ているが、陶材は 1000 ℃程度の高温に 5-10 分保持するサイクルを繰り返すことで焼成される。したがって、陶 材焼き付けを行う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。また、陶材の密着強度を向上させるため基材の酸化処理が行われる場合があり、高温酸化特性に関する 理解は重要である。

以上のような背景から、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)}。これまでの研究では、Si および B 添加による高温酸化特性の改善を明らかにしてきた。ま た、X 線光電子分光 (XPS)を用いて、Cr2O3 層と基板の界面に Si あるいは B 濃化相が存在することを見出した。 しかしながら、XPS ではスパッタリングレートから標準物質を用いた換算値として厚さが得られるため、検討の 余地があった。本研究では透過電子顕微鏡を用いた酸化物層の評価に取り組んだ。

2. 実験方法(Experimental procedure)

高周波真空誘導溶解炉を用いて Co-29Cr-6W-2Si-0.05C (mass%)を基本組成とした合金を溶製した。熱間鍛造お よび熱間圧延により作製した板材から 110×10×2 mm³の板状試験片を切り出し、800-1100 ℃にて大気中に 5-15 min および 12h 保持した試料を作製した。集束イオンビーム(FIB)を用いて酸化皮膜断面から試料を採取し、透 過型電子顕微鏡(TEM)にて酸化皮膜断面を観察した。また、エネルギー分散型 X 線分光(EDS)にて元素分析 を行った。

3. 結果および考察(Results and discussion)

Fig. 1 に 1000 °C、5 min の条件にて等温酸化した試料における酸化皮膜断面の TEM 観察結果を示す。試料最 表面の酸化膜は Cr リッチであり、Co の分布は確認されたなかった。これは Si 添加により Cr₂O₃ 層の形成が促進 されたと考えられる¹⁾。Cr₂O₃ 厚さは 200 nm 程度だった。一方、母材と酸化皮膜界面には Si が濃化した層が観察 された。先行研究にて実施した XPS 測定により得られた深さ方向の元素分布においても母材との界面付近に SiO₂
の形成を示唆する結果が得られているが、本研究で実施した TEM により SiO₂ 層は約 100 nm の厚さを有していることが明らかになった。また、この SiO₂ 層は比較的均一に形成していたものの、一部が母相(Co リッチ)により分断されている様子が観察された。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では、2 mass%の Si を含む歯科用 Co-Cr-W 合金の高温酸化挙動について、試料表面に形成した酸化物 層の透過型電子顕微鏡を用いた評価を行った。その結果、最表面の Cr₂O₃ 層と Co-Cr-W 基材の界面に Si が 100 nm 程度の厚さで比較的一様に濃化していることを確認し、SiO₂ 層の分布に関する知見を得ることができた。最 表面の Cr₂O₃ 皮膜とともに SiO₂ 層は雰囲気より侵入した酸素の拡散の障害となり、高温酸化特性を向上させるこ とが明らかになっていることから、今後は SiO₂ 層の厚さと共に空間分布の影響について検討する予定である。

謝辞(Acknowledgement)

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。

<u>引用文献(Reference)</u>

1) K. Yamanaka, M. Mori, A. Chiba, Corros. Sci., 94 (2015) 411-419.

2) K. Yamanaka, M. Mori, K. Ohmura, A. Chiba, J. Mater. Chem. B, 4 (2016) 309-317.



Fig.1 大気中で1000 ℃で5分保持した試料の酸化被膜断面

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 Furuya1, Noriharu Yodoshi2, Chieko Kuji3, Shinn-ichi Yamaura4

¹Micro-system Research and Development Center, Tohoku University, Sendai 980-0845
²Institute 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. 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. The evaluation of magnetostrictive device performance by magnetic Barkhausen effect and vibration power generation methods were done. This nano-surface morphological designed composite having sensor/actuator is studied from the view point of material science as well as application device possibility.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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 ≒50~100 μ m)の作製に成功してきている。そこでは、急冷柱状晶や細長く伸ばされた結晶形 態が出現、熱処理ととともに、それらの磁歪特性は大きく向上している。また、その原因として、結晶異方性、 析出相での磁区増殖効果、ミクロ残留応力効果が深く関係していることを報告(文献参照のこと)している。

そこで、本研究では一歩踏み込み、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。

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

本研究での磁歪積層材開発への指針(アプローチ)は大別すると、1)軟磁性・磁歪の新素材作製、2)ミク ロ結晶異方性御(≒磁気結晶異方性)、3)複合化・積層構造化プロセス、および4)磁気特性・デバイス特性 評価(ナノ磁性組織間の相互作用、異種素材の機能融合化設計効果)を調査する。

2021 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)の特性向上(磁歪感受率アップ)を進めた。そして、これらの薄板 (帯)素材を用いた、放電焼結 SPS(=低温拡散接合)法による積層化材料を作製した。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た。

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。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)計測した。さらに、加振機による逆磁歪効果に伴う振動発電 性能も評価した。

【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ので、プラズマ放電焼結法(Spark Plasma Sintering, 以下 SPS)を採用した。SPS 法では、異相接合部の放電現象を伴う加熱接合が起こり、種類の 異なる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 SPS 原理と作製サンプル写真を図 1 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。この増幅メカニズムへの検証として、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)」計測法(2021 年度報告済)の適用か ら、試作した積層サンプルにおいて、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の明瞭な検出 (図2参照)ができた。異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・易動度の増強が検証できたものと考察した。これらは、加振時の繰返し応力負荷に伴う、試料からの 磁束漏れ増大(逆磁歪効果)を誘起するので、振動発電デバイスの特性向上が起こることに繋がる事が判明し た。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

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年度までの研究成果から、強加工や急冷凝固法で結晶制御した薄板磁歪材料での動的磁区(ドメイン) 易動度の増大、さらには、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この磁歪デバイス(応力センサ、振動発電素子等)の性能向上を確認できた。以上、最終年度までの研究成果から、強加工や

急冷凝固薄板材での結晶方位制御に伴う強磁性ミクロ・ナノ材料物性設計から、特に、磁歪感受率向上を達成 し、さらに、これら異種積層体デバイスでの異相積層化に伴うバルクハウゼン効果の増大を検証できたので、目 標とした、異相界面での動的な磁区(ドメイン)増殖の「マルチフェロイクス・シナジー効果の存在」が確認で きた。

謝辞(Acknowledgement)

本実験で使用した磁歪合金の繰返し圧延加工には、金研付設の工場を利用しました。東北大・金研の千葉晶彦 教授、梅津理恵教授、松本實博士(前東北大学機関研究員)および逆磁歪効果計測で貢献頂いた山崎貴大博士 (名古屋大学・ポストドクター研究員)とともに深謝します。

<u>引用文献(Reference)</u>

- 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
- 4) Takahiro Yamazaki, Yasubumi Furuya, Seiichi Hata1, and Wataru Nakao, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, VOL. 58, NO. 1, JANUARY(2022) # 4000308 (<u>https://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=9610040</u>)



図1 SPS焼結した積層型磁歪試験片



図2 検出されて逆磁歪型動的バルク ハウゼンノイズ(応力負荷時)

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 永田光知郎 吉村 崇 阪大院医 渡部 直史 角永 悠一郎 阪大院理 兼田 加珠子 原子力機構先端研 塚田 和明 東北大電子光 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, Kojiro Nagata, Takashi Yoshimura, Tadashi Watabe¹, Yuichiro Kadonaga¹, Kazuko Kaneda², Kazuaki Tsukada³, Hidetoshi Kikunaga⁴, Kenji Shirasaki⁵ Institute for Radiation Sciences, Osaka University, Toyonaka 560-0043 ¹Graduate School of Medicine, Osaka University, Shiroishi 565-0871 ²Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka 560-0043 ³Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai 319-1195 ⁴Research Center for Electron Photon Science, Tohoku University, Sendai 982-0826 ⁵Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: targeted alpha therapy, actinium-225, theranostics

Actinium-225 (²²⁵Ac), alpha-particle emitter with a half-life of 10 days, is known as one of the promising radioisotopes for targeted alpha therapy. We previously reported that [²²⁵Ac]FAPI-04, a small molecule of fibroblast activation protein inhibitor labeled with ²²⁵Ac, can significantly reduce tumor volume in mice with pancreatic cancer. In the labelling process, however, ²²⁵Ac labelling yields were varied sample by sample. In this study, therefore, we analyzed an aqueous aliquot containing ²²⁵Ac after column separation (milking), which is usually supplied for the ²²⁵Ac labelling, using an ICP-MS to identify impurities which could prevent ²²⁵Ac labelling. As a result, it was found that Ca, Sr, Ba, and Pb are particularly contained in the aqueous sample. In the future, we will carry out further purification of the ²²⁹Th generation source and will examine impurities from separation columns.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

アクチニウム-225 (²²⁵Ac) は、α線を放出する短寿命放射 性核種(半減期10日)である。図1に示すように、²²⁵Ac か らの壊変系列では²²⁵Ac の一度の壊変あたりに4つのα線を 放出するため、アルファ線核医学治療で高い治療効果を示 す有望な核種として期待されている。

 225 Ac は 232 Th や 238 U、 235 U から始まる天然壊変系列中には 含まれない。そのため、 232 Th や 226 Ra などを標的とした加速 器を用いた核反応や、 229 Th からのミルキングにより製造さ れる。



我々はこれまでに、東北大学金属材料研究所アルファ放射体実験室が保有する²²⁹Th のミルキングによって得た²²⁵Ac を用い、アルファ線核医学治療の基礎研究を進めてきた。線維芽細胞活性化タンパク質(FAP)を標的とする化合物である FAPI-04 を²²⁵Ac で標識して [²²⁵Ac]FAPI-04 を合成し、すい臓がん移植マウスに静注したところ、腫瘍細胞の増殖を抑制することを明らかにした[1]。しかしながら、その分子内に包含する DOTA (キレート剤)への標識過程において、ミルキングで得た²²⁵Ac 試料ごとに標識率が大きく異なるという問題点があった。そこで本研究では、²²⁹Th ミルキングによって得た²²⁵Ac 試料水溶液を ICP-MS を用いて測定し、²²⁵Ac のキレート標識を阻害すると考えられる不純物の同定を行った。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

陰イオン交換法により²²⁹Th から²²⁵Ra と²²⁵Ac を分離したのち、DGA カラムを用いて²²⁵Ac と²²⁵Ra を分離し、 ²²⁵Ac を 0.05 mol/L 硝酸溶液として単離した。大阪大学ラジオアイソトープ総合センター吹田本館に輸送(移管) したのち、試料溶液を 5%硝酸水溶液で希釈して ICP-MS 分析を行った。

3. 結果および考察(Results and discussion)

ICP-MS 分析の結果、分離後の試料溶液には Ca、Sr、Ba、Pb が数十〜数百 ppb 含まれていることがわかった。 これらは金属イオンであるため、²²⁵Ac 標識においては DOTA とキレート反応する。そのため、これら不純物の 含有量の違いが標識率を左右する原因となり得る。これらの不純物の発生源として、²²⁹Th ジェネレーター線源だ けでなく、分離に用いる陰イオン交換樹脂や DGA カラムなども考えられる。そのため、今後、²²⁹Th 線源から主 な不純物を除去してより清浄なジェネレーターにするとともに、使用する実験器具や陰イオン交換樹脂、DGA カ ラム中に含まれる不純物についての測定や分離精製条件の検討を進める。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

²²⁵Ac 標識の妨害となる不純物を同定するため、²²⁵Ac 試料の ICP-MS 分析を実施した。その結果、Ca、Sr、Ba、 Pb が多く含まれていることがわかった。今後、²²⁹Th 線源から主な不純物を除去してより清浄なジェネレーター にするとともに使用する実験器具中に含まれる不純物についても検討を進める事が必要である。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

²²⁵Ac 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)

 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: ⁶⁴Cu and ²²⁵Ac labelled FAPI-04 in pancreatic cancer xenograft mouse models. J Nucl Med **61** (2020) 61:563-569. doi: 10.2967/jnumed.119.233122.

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,量研機構量医研 吉井 幸恵,京大複合研 山村 朝雄

Development of a targeted alpha therapy for refractory and recurrent cancer

Kohshin Washiyama¹, Mitsuyoshi Yoshimoto², Yukie Yoshii³, Tomoo Yamamura⁴

¹Advanced Clinical Research Center, Fukushima Medical University, Fukushima 960-1295

²Exploratory Oncology Research and Clinical Trial Center, National Cancer Center, Kashiwa 277-8577

³Institute for Quantum Medical Science, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, Inage 263-8555 ⁴Institute for Integrated and Nuclear Science, Kyoto University, Kumatori 560-043

Keywords: aminopolycarboxylate chelators, free ²²⁵Ac, targeted alpha therapy, unexpected radiation exposure

Actinium-225 (²²⁵Ac) is a promising radionuclide used in targeted alpha therapy (TAT). Although ²²⁵Ac labeling of bifunctional chelating ligands is effective, previous in vivo studies reported that free ²²⁵Ac can be released from the drugs and that such free ²²⁵Ac is predominantly accumulated in the liver and could cause unexpected toxicity. To accelerate the clinical development of ²²⁵Ac TAT with a variety of drugs, preparing methods to deal with any unexpected toxicity would be valuable. The aim of this study was to evaluate the feasibility of various chelators for reducing and excreting free 225Ac and compare their chemical structures. Nine candidate chelators (D-penicillamine, dimercaprol, Ca-DTPA, Ca-EDTA, CyDTA, GEDTA TTHA, Ca-TTHA, and DO3A) were evaluated in vitro and in vivo. The biodistribution and dosimetry of free ²²⁵Ac were examined in mice before an in vivo chelating study. The liver exhibited pronounced ²²⁵Ac uptake, with an estimated human absorbed dose of 4.76 Sv_{RBE5}/MBq. Aminopolycarboxylate chelators with five and six carboxylic groups, Ca-DTPA and Ca-TTHA, significantly reduced ²²⁵Ac retention in the liver (22% and 30%, respectively). Significant ²²⁵Ac reductions were observed in the heart and remainder of the body with both Ca-DTPA and Ca-TTHA, and in the lung, kidney, and spleen with Ca-TTHA. In vitro interaction analysis supported the in vivo reduction ability of Ca-DTPA and Ca-TTHA. In conclusion, aminopolycarboxylate chelators with five and Ca-TTHA, were effective for whole-body clearance of free²²⁵Ac. This feasibility study provides useful information for reducing undesirable radiation exposure from free ²²⁵Ac.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

アクチニウム-225 (²²⁵Ac)は、標的α線治療(TAT)に用い られる有望なα放射体である。これまで 225Ac を標識するため の数多くの二官能性キレート配位子の評価が行われてきた。こ れらは ²²⁵Ac 標識に非常に有用かつ有効であるが、様々な薬物 を用いたこれまでの in vivo 研究では、TAT 薬物から 225Ac が解 離し放出されることがあり、そうした遊離の 225Ac は予期せぬ 毒性を引き起こすことが報告されている。したがって、今後様々 な薬物との225Ac TAT の臨床開発を加速させるためには、予期 せぬ毒性に対処する方法を準備することが重要である。本研究 では 9 種類のキレート候補剤、すなわち D-penicillamine、 dimercaprol, Ca-DTPA, Ca-EDTA, CyDTA, GEDTA, TTHA, Ca-CTHA、DO3Aの9種類のキレーター(Figure 1) と²²⁵Ac の in vitro での相互作用およびマウスでの遊離 225Ac の生体内分 布への影響を調べ、これらのキレーターによる遊離 225Ac の減 少および排泄の有効性を評価した。また、225Ac保持量の低減と キレーターの化学構造との関連性を評価した。



Figure 1. Chemical structures of the candidate chelators. Possible ligating atoms are colored.

2. 実験方法 (Experimental procedure)

2.1. 放射性核種とキレートの調製

²²⁵Ac (T_{1/2}=9.92 d) は、東北大学金属材料研究所アルファ放射体実験室の²²⁹Th (T_{1/2}=7880 y) 線源から分離精製 したものを用いた。Ca-DTPA と D-penicillamine は滅菌水に溶解した。Ca-EDTA、GEDTA、CyDTA、TTHA、DO3A

は、水酸化ナトリウムの分量を加えて滅菌水に溶解し、必要 に応じて pH を 8~9 の間で調整した。Ca-TTHA は、TTHA に等量の二塩化カルシウムを滅菌水中に添加し、水酸化ナト リウム溶液を用いて pH を 8~9 の間で調整して調製した。ジ メルカプロールはピーナッツオイル(ナカライテスク、京都 市)で希釈した。

2.2. 動物実験

BALB/cAnNCrlCrj メスマウス(6 週齡、体重 18-22g)は Charles River Laboratories から入手した。すべての動物実験 は、量研機構量医研の動物倫理委員会の承認を受け、施設の ガイドラインに従って実施した。

2.2.1.²²⁵Acイオンの生体内分布と線量測定解析

²²⁵Acを投与して5分、1時間、4時間、24時間、72時間後 におけるマウスの生体内分布試験を実施した。解剖後、マウ スの唾液腺、心臓、肺、肝臓、腎臓、脾臓、膵臓、脳、筋肉、 大腿骨などの臓器と、残部および血液を採取し、重量を測定 した。試料を一晩放置して娘核種の放射能が²²⁵Acと放射平 衡に達してから²²⁵Acの娘核種である²²¹Frのガンマ線(218 keV)をγカウンタを使用して測定した。生体内分布データ は臓器と血液については投与量(%ID)/gで、尿と糞につい ては%IDで示し、さらにヒトにおける²²⁵Acの平均吸収線量 (mSv/MBq)を求めた。

2.2.2. 実験 2

²²⁵Ac (10kBq/マウス)をマウスに静脈内投与し1時間後に、 コントロール群を除き、各群に対して種々のキレート剤溶液 を投与した。²²⁵Ac 投与後 4 時間で安楽死させ、2.2.1.で詳述 した方法で生体内分布の評価を行った。

2.2.3. 実験 3

Ca-DTPA および Ca-THHA は、試験したキレート剤の中で 最も肝臓への取り込み速度が低下したため、その効果をより 長い時間にわたって観察することができた。²²⁵Ac 投与

(10kBq/マウス)後1時間に、コントロール群を除き、マウスに Ca-DTPA または Ca-THHA の溶液を投与した。²²⁵Ac 投与24時間後にマウスを安楽死させ、2.2.1 で詳述した方法で生体内分布を評価した。4時間および24時間の生体内分布データを用いて時間放射能曲線を作成し、これらのキレート剤の効果をコントロール群と比較した。

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

3.1. マウスにおける 225Ac の生体内分布と線量評価

収集した臓器、尿および糞便の排泄物の時間放射能曲線を Figure 2 に示す。観察期間中、肝臓に顕著な²²⁵Acの蓄積が



Figure 2. Biodistribution of free ²²⁵Ac in mice. Data were obtained at 5min, 1, 4, 24, and 72 h after ²²⁵Ac injection



Figure 3. The effect of chelator administration on the biodistribution of free $^{\rm 225}\!\rm Ac.$

認められ、次いで骨に蓄積が認められた。ま た、投与後 72 時間で総投与量の 5%以下の 少量の²²⁵Acが糞便中に排泄された。さらに、 マウスでは尿を介してごくわずかの量の ²²⁵Ac が排泄された。これらの結果は、マウ スにおける遊離した²²⁵Ac の全身クリアラン スが低いことを示している。マウスの生体 内分布データに基づく、ヒトにおける²²⁵Ac の平均吸収線量(mSv/MBq)の推定では、 肝臓と骨において²²⁵Ac は比較的高い推定ヒ ト吸収線量を示した。

3.2. 実験 2

図3は、²²⁵Ac 投与後4時間における対照群 とキレーター群の²²⁵Ac の生体内分布を示 す。Ca-DTPA、Ca-EDTA、GEDTA、TTHA、 Ca-TTHA は、²²⁵Ac の肝臓への取り込みを 有意に減少させた。心臓では Ca-DTPA、 GEDTA、TTHA、Ca-TTHA で、それ以外 の部位では Ca-DTPA、TTHA、Ca-TTHA で ²²⁵Ac の有意な減少が見られた。尿中への ²²⁵Ac の排泄は、Ca-DTPA、TTHA および Ca-TTHA で有意に促進された。



3.3. 実験 3

9 種のキレート剤の中で Ca-DTPA と Ca-THHA は、²²⁵Ac の肝吸収と尿中排泄の減少 率が高いことから、その効果を長期にわた って観察した。²²⁵Ac 投与1時間後に、実験 2で行ったように Ca-DTPA と Ca-THHA を



マウスに投与し、²²⁵Ac 注入後 24 時間後にマウスを安楽死させた。Figure 4 に、コントロール群及びキレーター 群の選択した臓器の時間放射能曲線を示す。肝臓、心臓、および残部では、Ca-DTPA および Ca-TTHA 群にお いて有意な ²²⁵Ac 減少を示し、肺、腎臓、脾臓、および膵臓が、Ca-TTHA 群において有意な ²²⁵Ac 減少を示すこ とを示した。肝臓の累積放射能面積の減少は Ca-DTPA で 22%、Ca-TTHA で 30%であった。大腿骨について は、有意ではないが、²²⁵Ac 保持量が減少した。Ca-DTPA と Ca-TTHA は ²²⁵Ac の尿中排泄量の有意な増加を示 し、Ca-TTHA は ²²⁵Ac の糞中排泄量の有意な増加を示したが、Ca-DTPA は ²²⁵Ac 排泄量のいかなる有意な増加 も示さなかった。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究の結果、カルボキシル基を5個および6個持つアミノポリカルボン酸キレートである Ca-DTPA および Ca-TTHA は、肝臓で顕著に ²²⁵Ac を減少し、全身クリアランスに有用であることを見出した。今回の発見は、 ²²⁵Ac 標識薬剤から放出された蓄積性遊離 ²²⁵Ac を除去するための新しい戦略を提供し、今後の ²²⁵Ac TAT の開発 を後押しするものである。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究成果は、東北大学金属材料研究所における共同研究(202012-RDKGE-0007)によるものであり、本研究 を遂行するにあたりご協力頂きました東北大学金属材料研究所アクチノイド物質科学研究部門の青木大教授およ びアルファ放射体実験施設の白崎謙次講師には深く感謝いたします。

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,田端千紘, 東北大金研 白崎謙次

Exploring the chelate ligand for Actinium and its related nuclei Masahiko Nakase¹, Miki Harigai¹, Tomoo Yamamura², Chihiro Tabata² and Kenji Shirasaki³ ¹Research Institute for Innovation, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8550 ²Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University, Osaka 590-0494 ³Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Actinium, thermodynamics, solvent extraction, chelate, solution chemistry

Ac and its daughter nuclei are important isotopes for targeted alpha therapy, but the complexation chemistry of Ac^{3+} is not yet fully understood. To enable the experiments to acquire thermodynamics data of coordination chemistry of Ac^{3+} in solution, we proposed the technique of solvent extraction. To proof the concept, systematic extraction experiment were started. We could confirm some of the important extraction behaviors of Ac with some types of extractants.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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、¹⁴⁵Tb、²¹¹At、²²⁵Ac、²²⁷Th、²¹³Bi、²²³Ra、²²⁶Th、²³⁰U、 ²¹²Pb、²²⁴Ra といったα核種が利用される.この中で ²²⁵Ac 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近年盛んに研究されている。一方で Ac の錯体化学や溶液中の振る舞い、どのよう な錯化剤が、なぜ Ac³⁺の錯形成に有効であるかは依然として基礎研究が必要である。一方で ²²⁵Ac は加速器や貴 重な ²³³U が必要であり、我が国において大量に用いた実験は困難である。そこで、天然に多く存在する ²³²Th の

娘核種である²²⁸Ra や²²⁸Ac を用いること で、入手困難性を回避し、しかもγ線放出 核種で非放射能が高いため、微量での化 学実験が可能となると考えた。²²⁸Ra から のミルキング操作は容易であり、²²⁸Ra-²²⁸Ac は数日で放射平衡に達するため、系 統的な実験が可能となる。このような考 えのもと、Figure 1 に示すようにキレート 部位の高度化による標的α療法の高度を 目指す研究を展開している。

昨年度の施設利用研究では、²³²Th からの²²⁸Ra、²²⁸Ac の精製プロトコルを



整備し、予備実験を行った。本年度は更に系統的な抽出データを取得するため、硝酸系に加えて塩酸系での抽出 や、抽出に及ぼす振とう時間依存性の調査を行った。また、Ac³⁺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ず、またトレーサー濃度での実験でもあることから電子状態や錯形成につい て議論するには情報が限られるため、第一原理計算を開始した。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

精製した²²⁸Ac を各濃度の塩酸、硝酸に添加して抽出用の水相とした。また、有機相としては酸性抽出剤の HDEHP (Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid)ならびに中性抽出剤の T2EHDGA (Tetra-2-ethylhexyl diglycolaminde)で抽出 を行った。振とう時間は 30 分とし、抽出後有機相と水相を取り分けて GE 半導体検出器で放射能を測定した。 ²²⁸Ra から ²²⁸Ac を精製してからの全ての操作は時刻を記録し、半減期を考慮して測定値の補正を行った。第一原 理計算は、Gaussian を用いた。

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

抽出実験の一例として、Figure 2 に硝酸系における HDEHP(100 mmol/L、ドデカン)による Ac 抽出に及ぼす pH の影響を示す。HDEHPA は酸性抽出剤であり、Ac³⁺との錯形成時に H⁺を放出する。従って、酸濃度が高まるほど (pH が下がるほど)H⁺が放出されなくなり、分配比(D = 有機相中の Ac³⁺濃度 / 水相中の Ac³⁺濃度)は低下するため、整合性あるデータが取得できた。また、Ac³⁺はイオン半径が大きいためその他の類似のランタノイド元素よりも分配比が低いと想定されたが、予想通り分配比は低かった。また、DGA での Ac³⁺抽出では、塩酸系の方が硝酸系よりもはるかに高い分配比が得られた。なお本研究目的の錯化剤と Ac³⁺との錯形成に関する熱力学データは、Ac³⁺と抽出剤の系に更に水溶性錯化剤を加えることで得られるが、予備検討実験では妥当な結果が得られており、次年度詳細をさらに検討する。次に Figure 3 に DGA と Ac³⁺との錯体の結合の性質を表す状態密度(DOS; Density of State)を表示した。性質が類似していると考えられる La³⁺、Eu³⁺、Am³⁺等についても同様の計算を進めており、併せて La³⁺と Eu³⁺の抽出データも取得中である。これらは学会発表を開始している[1-4]。抽出と計算の結果を比較検討することによって、メカニズムやより適した錯形成剤の探査が可能となると考えられる。



Figure 2 HDEHP での A 抽出に及ぼす pH の影響

Figure 3 Ac-DGA の錯体の DOS 表示

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

昨年整備した²²⁸Ac 精製と抽出実験プロトコルにしたがい熱力学(抽出)データの取得を進めた。併せて第一原理 計算による錯体の生成エンタルピーや結合性の評価も開始した。また、Ac の錯形成について理解するために、性 質の類似した非放射性の希土類元素として La³⁺や Eu³⁺での熱力学データ取得も開始した。次年度は金研大洗など の施設利用共同研究課題もうまく組み合わせることで、Am³⁺のデータも取得することで、同じ3価のアクチノイ ドである Ac³⁺の錯形成に関する理解を深める。

- M.Nakase, M.Harigai, S.Sugawara, K.Shirasaki, S.Watanabe and T.Yamamura, Exploring the Thermodynamic Properties of Actinium in Solution State by Utilization of Solvent Extraction Technique, Summit of Materials Science 2022 & GIMRT User Meeting 2022
- 2) 中瀬正彦、山村朝雄、針貝美樹、白崎謙次、菅原真伍、田端千紘、アクチニウムの熱力学データ取得プロトコルの策定と溶媒抽出挙動、第40回溶媒抽出討論会・第35回日本イオン交換研究発表会、10月21,22日、北九州市、2021.
- 3) 中瀬正彦、大洗・アルファにおけるアクチノイド元素の溶液化学、熱力学、抽出分離に関する研究、R3 年度大洗・アルファ合同研究会、9月29-10月1日、オンライン
- 中瀬正彦、新規フタロシアニン誘導体合成とその置換基修飾による軽アクチノイドイオン認識と諸物 性との相関、2021 年度 京大複合研専門研究会「アクチノイドの物性化学とその応用」、オンライン、 2022 年

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 Doi¹, Rie Y. Umetsu², Asao Yamamura² ¹Graduate School of Engineering, Tohoku Gakuin University, Tagajyo 985-8537 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: Mn-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, fcc-Fe₂MnGa_x (x = 0.8 ~ 1.2) alloys have been fabricated by using an arc melting method and their magnetic properties were investigated. A rapid increase of the saturation magnetization was observed at the Ga composition range of x = 0.9 ~ 1.0. The Fe₂MnGa_{1.2} alloy shows maximum magnetization $M_s = 118.7$ emu/g. The rapid increase of saturation magnetization suggests magnetic phase transition by the increase of the number of valence electrons.

<u>1. 諸言</u>

正方晶の D022-Mn3Ga は高い磁気異方性 (~10⁷ erg/cm³) と保磁力 ($H_c > 10$ kOe)を有するため近年注目され てきたが、MnIサイトと MnIIサイトが反平行に結合するフェリ磁性を示すため、飽和磁化が 30 emu/g と低い 問題点がある[1]。Fe2MnGa 合金において 400 °C から 600 °C では D019 相で安定することが確認されている。 Fe2MnGa 合金が熱処理温度 $T_a = 650$ °C, t = 48 h の試料ではフェロ磁性を示し、飽和磁化 $M_s = 94.7$ emu/g を示 すが、保磁力 $H_c = 0$ kOe と D019 構造のため高磁気異方性は確認されない[2]。また Fe2-xMnGa1+x ($x = 0 \sim 0.5$)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、Fe1.5MnGa1.5 で $M_{80kOe} = 81.2$ emu/g と確認さ れ、Fe2MnGa が $M_{80kOe} = 24.0$ emu/g に対して約 3 倍以上の磁化が得られた。メスバウァー効果の解析結果か ら Fe2MnGa 合金では単相を示し、内部磁場が 0 kOe と確認されたことから室温で常磁性相であると考察され た。Fe1.5MnGa1.5 合金では二相となり、第 1 相では Fe2MnGa 合金と同程度の常磁性相が確認され、第 2 相で は内部磁場が 184.9 kOe である強磁性相が確認された。Fe1.5MnGa1.5 では常磁性相が 20 %、強磁性相が 80 % となり、この結果は、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察した[3]。そこで本研究では 850°C以上の熱処理温度で Fe2MnGax($x = 0.8 \sim 1.2$) 合金を作製し、Ga の組成を増減することで結晶構造、格子定数および価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した。

<u>2. 実験方法</u>

試料の作製はアーク溶解炉を用いて Ar ガス雰囲気中で真空度が 2.3×10⁻² 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 Fe₂MnGa_x(x=0.8~1.2)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 $T_a = 850 \,^{\circ}$ C,熱処理時間 t = 24h 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)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Fe₂MnGa_x (x = 0.8 ~ 1.2) 合金を850 ℃で24時 間熱処理した試料の粉末XRDパターンを示す。 Fe₂MnGa_x (x = 0.8 ~ 1.2) 合金はすべてfccの単相となり、 Gaの組成を増やすことで回折ピークは低角にシフトす ることがわかる。また、x = 1.1 の試料においてL1₂規則 相に対応する規則線が観察された。fcc相についての格 子定数を見積もった結果をFig.2に示す。Gaの組成を増 やすことで格子定数は増加し、その変化量△aは1.02% である。Fig.3にFe₂MnGa_x(x = 0.8 ~ 1.2) 合金の室温での 磁化曲線を示す。x = 0.8では常磁性を示しGa組成の増加 により強磁性を示し、x = 1.2では飽和磁化はM_s = 118.7 emu/gと高飽和磁化を示した。尚、飽和磁化の変化が顕 著なx = 0.9 ~ 1.0での格子定数の変化は約0.3%と僅かで あることからGa組成の僅かな増加による価電子数の増 加に起因した磁気相転移を示唆していると考えられる。

今後は、本年度の結果を受けて、この強磁性層の Tc を測定し、Fe2MnGax (x = 0.8 ~ 1.2) 合金のメスバウァー 効果による超微細磁気構造の解析を行うことによって 磁気相転移の起源を明らかにする。また、Fe2MnGa 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. 1. Fe₂MnGa_x (x = 0.8 ~ 1.2)合金の粉末 XRD パ ターン



Fig. 2. Fe₂MnGa_x (x = 0.8 ~ 1.2)合金の格子定数の Ga 組成依存性

Fig. 3. Fe₂MnGa_x(x=0.8~1.2)合金の磁化曲線(室温)

<u>4. まとめ</u>

 $Fe_2MnGa_x(x = 0.8 \sim 1.2)$ 合金850[°]Cの熱処理によってfcc基L1₂型の強磁性 $Fe_2MnGa_{1.1}$ 規則合金の作製に 成功し、その飽和磁化は室温において $M_s = 116.8 \text{ emu/g}$ であることを明らかにした。また、飽和磁化の変化 が顕著なx = 0.9~1.0での格子定数の変化は約0.3%と僅かであることからGa組成の僅かな増加による価電子 数の増加に起因した磁気相転移を示唆していると考えられる

<u>謝辞</u>

本共同研究にご対応いただきました青木 大 (アクチノイド物質科学研究部門 教授)先生に感謝申し上 げます。

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).
- 3) 三浦悠太, 土井正晶, 東北学院大学工学部研究報告, 第 56 巻, 第 1 号, p. 19-26 (2022).

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

東北大金研 白崎 謙次

Preparation of new uranium compound with zig-zag chain structure Gaku Motoyama, Akira Yamaguchi¹, Yoshinori Haga², Kenji Shirasaki³

Graduate School of Material Science, Shimane University, Matsue 690-8504

¹Graduate School of Material Science, University of Hyogo, Akou 678-1297

²Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Ibaraki 319-1195

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

Keywords: Uranium intermetallic compound, Noncentrosymmetric materials, Antiferromagnet, Magnetoelectric effect

Ce₃TiBi₅, which has the crystal structure $P6_3/mcm$ with nonsymmorphic symmetry, is an antiferromagnetic ternary compound. We have successfully observed a current-induced magnetization only under the antiferromagnetic state. Ce₃ MX_5 has the same crystal structure type to Ce₃TiBi₅, where M = Ti and Zr, X = Sb and Bi. Ce ion site is lack of inversion symmetry and Ce ions form a zig-zag chain by a *c*-glide operation. Ce₃ MX_5 are also good candidates for magnetoelectric materials. In this work, we have succeeded in growing single crystal samples of Ce₃ZrSb₅.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

我々は空間反転対称性が破れた系における反スピン軌道相互作用が生み出す奇パリティ多極子秩序に興味を 持っている。Ce ジグザグ鎖をもつ新しい反強磁性重い電子系化合物 Ce₃TiBi₅において、その磁気構造に由来する 電気磁気効果の観測に成功している⁽¹⁾。そこで U₃TiBi₅の作成を試みたところ、U₃TiBi₉というこれまでに結晶構 造の報告すらない新しいウラン化合物の発見に至った⁽²⁾。U₃TiBi₉は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、かつ Ce₃TiBi₅と類似の構造を持つ。しかしながら、Ce₃TiBi₅および U₃TiBi₉は非常に酸化しやすいと 言う欠点がある。我々は Bi を Sb に置換した化合物では、多くの U₃MSb₅化合物の報告があることに注目した。 これらの化合物では、粉末 X線(中性子線)構造解析の報告があり、Bi を含む化合物と比較して、酸化しにくい 特徴があると期待し、U₃TiSb₅や U₃TiGe₅などの作成に思い至った。これらウラン 5f 電子の磁気秩序状態におい て奇パリティ多極子秩序状態の可能性を探る。U₃TiSb₅および U₃TiGe₅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は、ウランのジグザグ鎖を有している。Ce化合物において観測された電流誘起 磁化現象が観測される期待だけでなく、5f電子による磁性の量子臨界点において超伝導が観測されれば、奇パリ ティ多極子秩序揺らぎによる超伝導が期待される。

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

U₃TiSb₅および Ce₃MSb₅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、U₃TiGes 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なかった。このため所属の島根大学においてウラン化合物で試す前の予備実験として Ce₃ZrSb₅の新規物質探索を行った。得られた単結晶試料の組成分析および構造解析はエネルギー分散 X 線分光法 (EDS) および粉末 X 線構造解析によって行い、試料評価として電気抵抗率測定や磁化率測定を行った。

3. 結果および考察(Results and discussion)

Ce₃ZrSb₅の単結晶試料について、これまで行ってきた Ce₃TiSb₅の Sn フラックス法と同じ方法で育成に成

功した。構造解析の結果から P63/mcm に属し、構造パラ メータは a = 9.5013 Å, c = 6.3197 Å、Ce は 6g サイトで原 子位置は 0.6170, 0, 1/4、Zr は 2b サイトで 0, 0, 0、Sb は 4d と 6g サイトにありそれぞれ 1/3, 2/3, 0 と 0.2624, 0, 1/4 であることが明らかになった。

磁化率の結果を図1に示す。低温における磁化率には 大きな異方性があり、5.0Kにおいて異常が観測されてお り、反強磁性秩序が起きていることが分かる。a軸方向の 磁化率に大きな cusp 異常が現れており、秩序状態におけ る磁気モーメントの向きは c 面内であることが推測でき る。この結果は Ce₃TiSb₅ とも一致しており⁽³⁾、共通の奇 パリティ多極子秩序状態を有していることが期待でき る。



図1 Ce₃ZrSb₅単結晶試料の磁化率の温度依存性

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究で対象となっている化合物群を Ce₃MX₅と表した場合、遷移金属 Mと卑金属 Xの組み合わせからこれまでに報告のない Ce₃ZrSb₅の存在が期待され、物質探索の結果、単結晶育成に成功した。これにより Ce₃ MX_5 (M= Ti, Zr および X= Sb, Bi)の4種類の単結晶育成が達成された。

コロナ禍において出張を伴った共同利用研究が制限され、ウラン化合物の探索がかなわなかったが、今後再挑 戦する。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究は、令和3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。

- 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, (2020) 033703.
- Gaku Motoyama, Yoshinori Haga, Akira Yamaguchi, Ikuto Kawasaki, Akihiko Sumiyama, Tomoo Yamamura: Progress in Nuclear Science and Technology 5 (2018) 157-160.
- Masahiro Shinozaki, Gaku Motoyama, Shijo Nishigori, Akira Yamaguchi, Yu Yamane, Tetsuya Mutou, Kenji Fujiwara, Masahiro Manago, Kiyotaka Miyoshi, and Akihiko Sumiyama: Journal of Physics: Conference Series 2164 (2022) 012040.

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 Shigekawa¹, Hidetoshi Kikunaga²,

Kenji Shirasaki³

Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka 560-0043

¹Nichina Center for Accelerator-Based Science, RIKEN, Wako 351-0198

²Research Center for Electron Photon Science, Tohoku University, Sendai 982-0826

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

Keywords: ²²⁹Th, internal conversion, nuclear clock, isomer

For the study on the deexcitation process of Th-229m, we are planning to observe the variation of the deexcitation of Th-229m for its 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 chemical conditions of Th are expected for Th-229m fluoride. We have prepared samarium and thorium (Th-232) fluoride precipitate samples with a diameter of 0.3-0.5 mm under various conditions; and in 2020, by using new suction filtration tools made with PCTFE, we succeeded in stably preparing the fluoride precipitate sample with a diameter of 0.3 prepared Th-229 fluoride precipitate sample with a diameter of 0.5 mm under various conditions. The sample was packed into a MgF_2 glass box and was indeed subjected by X-ray irradiation with a synchrotron at SPring-8.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

Th-229 には 7.8 eV という化学結合のエネルギー領域に相当するような非常に低エネルギーの核励起準位が存 在する。また、ある程度の安定性を持って核異性体となることが報告されている。この核異性体、Th-229m に 関しては、化学状態による原子核壊変の変化や、原子核のレーザー励起とそれに伴う核時計への応用など非常 に高い関心が寄せられている。

現在、岡山大学のグループが中心となり、放射光施設での Th-229 の励起実験が進められており、当グループ はその照射ターゲットの調製を担当している。最近、初めて人工的に Th-229m の準位への励起に成功し、今後 その壊変の観測に向けて大きな注目を集めており、様々な計画が進められている[1]。今回、本グループではこ れまで使用していた蒸発乾固のターゲットとは異なる化学状態のターゲットの調製として、フッ化物沈殿およ 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。東北大のアルファ実験室では、以前から U-233 から Th-229 の分離調製の課題が進められており、本課題ではその²²⁹Th 試料の一部を使用することを希望する ものである。

2. 実験方法(Experimental procedure)

昨年度、大阪大学において、照射ターゲットとして使用できる極微小サイズ(直径 0.5 mm)の沈殿線源の作 成方法を確立するための基礎実験を行った。ダイフロン製のろ過器具などを作成することで、フッ化物沈殿に 関しては、サマリウムに引き続きトリウム(Th-232)でも実験に成功し、適切な実験条件を決定することがで きた。今年度は、いよいよ Th-229 を用いた実験を行い、実際の照射試料を作成した。東北大学の試料は、登録 の関係上放射線施設への移管に困難な点があったため、量は少ないが大阪大学に保管されている Th-229 試料を 用いることとした。 沈殿実験の直前に陰イオン交換法による精製を行い、娘核種などを除いた。また、一度フッ化物沈殿作成を 行った試料に関してはホウ酸を加えてフッ化物イオンをホウ素に結合させてから陰イオン交換を行うことでト リウムを再精製した。沈殿の生成、吸引ろ過などは基本的に基礎実験で決定した条件、器具を用いて行った。 収率の測定はTh-229のガンマ線をゲルマニウム半導体検出器で測定することで行った。

3. 結果および考察(Results and discussion)

1回目の実験では非常に沈殿収率が低くなった。Th-232は試料溶液のごく一部を用いて実験を行うことができるが、Th-229は全量を用いる必要があるため、溶液濃度の変更時などは全量の乾固や溶解といった作業が入るため、薄い酸溶液系にするには溶解の効率などが低くなる可能性があり、収率が安定しないことが考えられる。一度用いた試料にホウ酸を加えて陰イオン交換することなどでトリウムを再精製し、2回目の沈殿実験を行った。2回目は、フッ化水素酸の量を増やすなどの変更をすることで5割程度の収率で沈殿線源を作成することに成功した。

その後、理化学研究所に作成した沈殿試料を移管し、ガラス容器内に密閉し、SPring-8 にて X 線の照射実験 に用いることができた。現在、データの解析中である。

ただし、化学状態の変化に応じた核壊変の変化を観測するには比較対象として水酸化物沈殿試料などの生成 も必要となる。水酸化物沈殿試料はまだ適切な条件が見つけられておらず、今後、その他の化学状態も含めて Th-229の照射試料の作成を進めていく必要がある。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

Th-229 の 0.5 mm の小口径フッ化物沈殿線源の作製に成功した。さらに、すでに SPring-8 での照射実験に至っている。ただ、今回使用できた Th-229 の量は決して十分に多いわけではない。世界初の原子核からの紫外光放出の観測に向けてターゲット試料の増量や他の化学状態ターゲット作成には引き続き取り組んでいく必要がある。

<u>引用文献(Reference)</u>

T. Masuda, A. Yoshimi, A. Fujieda, H. Fujimoto, H. Haba, H. Hara, T. Hiraki, H. Kaino, Y. Kasamatsu, S. Kitao, K. Konashi, Y. Miyamoto, K. Okai, S. Okubo, N. Sasao, M. Seto, T. Schumm, Y. Shigekawa, K. Suzuki, S. Stellmer, K. Tamasaku, S. Uetake, M. Watanabe, T. Watanabe, Y. Yasuda, A. Yamaguchi, Y. Yoda, T. Yokokita, M. Yoshimura, K. Yoshimura, Nature **573**, 238–242 (2019).

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 Ohashi¹, Kenji Shirasaki² ¹Institute of Science and Engineering, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

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

RTX₂ (R: Rare earth, T: transition metals, X: Si, Ge) has an orthorhombic crystal structure [space group Cmcm]. There are not so many reports on single crystal growth due to the difficulty in obtaining single phase samples. In this study, we focused on RTX₂, which has not been reported for single crystal growth. At first, polycrystalline samples were prepared by arc melting from starting materials at least 99.9 % purity. As for CeT_xGe₂ (T=Mn, Fe, Cu), it was found that CeGe_{1.66} was formed, and it was difficult to grow single-phase samples. CeT_xSi₂ (T=V, Cr, Mn, Fe, Cu) also had CeSi₂ secondary phase, and it was difficult to grow single-phase samples. On the other hand single-phase samples were obtained for RNi_xGe₂ when x<0.8. Here, singlecrystals of RNi_xGe₂ (R=Pr, Nd, x=0.2~0.8) were grown by the Czochralski method. The magnetization of PrNi_xGe₂ show that there is a ferromagnetic transition at low temperatures, and no difference in the transition temperature or saturation magnetization is observed. The fact that the measured magnetization does not exceed the saturation magnetization of Pr³⁺ ions and the value of the effective Bohr magneton number obtained suggests that localized electrons affect the magnetism.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

4f および 5f 電子を含む化合物の中には電子スピンに起因する巨大磁気抵抗や巨大磁歪をもつものがあり、その 大きさは圧力で容易に制御できる.特に磁気転移温度が低い物質では RKKY 相互作用や近藤効果、および結晶電 場効果等の競合がみられる.本研究では RKKY 相互作用と近藤効果、もしくは強磁性相関と反強磁性相関が拮抗 した系を探索する.その近傍で温度・圧力・磁場といった外部パラメーターを制御することによって新しい電子 相や、圧力誘起量子相転移の探索する事が目的である.

我々は特に、これまで報告例の少ない U-T-C(T=Fe, Ni, Co)に注目し、試料合成に取り組んでいる. それに先立 ち、本年度は関連物質である RTX₂(R:希土類, T:遷移金属, X:Si,Ge)の物質探索に取り組んだ. この系は斜方晶 系[空間群 Cmcm]の結晶構造を持ち,単相試料を得ることが難しいため単結晶育成の研究報告はそれほど多くな い.一方,CeT_xGe₂(T:Fe,Co,Ni,Cu,0<x<1)の多結晶の磁気特性を調べた先行研究¹⁾があり,Tの量xを減らす と作りやすい傾向があるようである. そこでこの 1-1-2 系希土類化合物について仕込み量等を工夫し,単相試料 育成を試みた.

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

多結晶試料は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. 格子定数は粉末 X 線回折測定により求めた. 組成は ベンチャービジネスラボラトリーにて JEOL 社製の SEM, Oxford Instrument 社製の EDX で求めた. 単相が得られ た資料についてはチョクラルスキー法によって単結晶育成を行った. 結晶軸の方向は背面ラウエ法によって決定 した. 極低温研究室のカンタム・デザイン社製 MPMS(Magnetic Property Measurement System)によって磁化の温度 依存性 (2~300K,0.1T)と磁場依存性(5K,0T~5T)の測定を行った.

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

CeT_xGe₂(T=Mn, Fe, Cu)に関しては T の仕込み量を減らしても CeGe_{1.66} ができてしまい単相試料育成は難しいこ とがわかった.また, CeFe_xGe₂の SEM により求めた組成比は全ての試料で Fe が多く含まれていた.磁化測定の 結果から低温で磁気転移があり, x=1 以外の試料は強磁性転移を起こすことがわかった.x による転移温度の違 いや,飽和磁化の違いは観測されなかった.磁化の測定値が Ce³⁺イオンの飽和磁化を超えないことや,磁化測定 から求めた有効ボーア磁子数 p の値から, CeFexGe2 では局在電子が磁性に影響を与えていると考えられる. CeTxSi2(T=V, Cr, Mn, Fe, Cu)に関しては T の仕込み量を減らしても CeSi2 ができてしまい単相試料育成は難しいこ とがわかった.

一方 RNi_xGe₂(R=Pr, Nd)に関しては単相試料が得られたのでチョクラルスキー法にて単結晶育成を試みた.粉末 X線回折測定から求めた格子定数は文献値とほぼ一致した.図1にNiの仕込み量 x=1,0.8の作成した試料を示 す.xが小さくなると作りやすくなり、大きな単結晶を得られる傾向がある.



図2に PrNiGe2の1 kOe での磁化率、および5 K での磁化曲線を示す.低温では強磁性的な振る舞いが観測された.磁化率曲線からキュリー温度 $T_{\rm c}$ は13 K と見積もられた。高温磁化率から求めた有効ボーア磁子数 p は、Pr³⁺の計算値である 3.58 よりも大きい.また磁化率、磁化ともに (010)方向の値が大きい.5 K での磁化曲線には ヒステリシスおよびメタ磁性転移が観測された.容易軸の(010)方向のにおいて 50 kOe までの磁化の値は Pr^{3+} の飽 和磁化 3.2 より小さい.



図2 PrNiGe2の磁化率(左)および磁化曲線

次に、 図 3 に PrNi_{0.8}Ge₂について、0.1T での磁化率、および 5K での磁化曲線を示す.キュリー温度 $T_{\rm c}$ は 13K, 磁化容易軸が(010)方向である事は PrNiGe₂ と変わらない.しかし相転移近傍の磁化異常はより鋭い. 飽和磁化も PrNiGe₂ より大きく、Pr³⁺の飽和磁化 3.2 に近い値になった.高温磁化率から求めた有効ボーア磁子数は Pr³⁺の有効素 2.7 磁子数の計算値 3.58 と近い.磁化の測定値が Pr³⁺イオンの飽和磁化を超えないことや,磁化率測定から求めた有効ボーア磁子数 p の値から, PrNix Cell⁰⁴では Pr³⁺の局在 4f 電子が磁性に影響を与えていると考えられ B/1000r001

| 2.1 | | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|--|--|--|--|
| 2 | | | | | | | | | | |
| 0 | 10000 | 20000 | 30000 | 40000 | 50000 | | | | | |
| H[Oe] | | | | | | | | | | |



図3 PrNi_{0.8}Ge2の磁化率(左)および磁化曲線

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本年度は主に 112 系の希土類化合物の物質探索を行なった. CeVSi₂, CeCrSi₂ は CeSi₂ ができている可能性が高 く,相そのものが存在しないと思われる. CeMnX₂, CeFeX₂, CeCuX₂ は CeSi₂, CeGe_{1.66} がそれぞれ second phase が 残り単相育成は難しいを観測することはできなかった. PrNi_xGe₂ は Ni の仕込み量を減らすと単相試料が出来やす いので、仕込み量の工夫により単結晶育成が可能ということがわかった.

<u>引用文献(Reference)</u>

1) C.N.R. Rao. Solid State Communications, (1992).83(10) 765-770

原子核時計実現のためのトリウム 229 イオン源の開発

研究代表者:理化学研究所 山口 敦史

研究分担者:東北大学電子光理学研究センター 菊永 英寿 東北大学金属材料研究所 白崎 謙次 理化学研究所 重河 優大 日本原子力研究開発機構 中村 圭佑

Development of Thorium-229 ion source towards a nuclear clock Atsushi Yamaguchi, Hidetoshi Kikunaga¹, Kenji Shirasaki², Yudai Shigekawa, Keisuke Nakamura³ RIKEN, Wako 351-0198 ¹Research Center for Electron Photon Science, Tohoku University, Sendai 982-0826 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577 ³Japan Atomic Energy Agency, Tokai 319-1192

Keywords: Thorium-229, Nuclear clock, Ion trap, Laser cooling

Thorium-229 is an attractive element because it possesses an ultranarrow nuclear transition whose transition wavelength is estimated to be in the optical region (149 nm). 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.

One of the promising platforms for a nuclear clock is an ion trap where Thorium-229 ions are trapped in vacuum and thus highly isolated from the environment. Also, laser cooling of trapped Thorium-229 ions enables precise control of their internal and external quantum states, which is prerequisite for highly accurate and stable Thorium-229 nuclear clock. Thorium-229 ions can be obtained as a decay product of α decay of Uranium-233. In this study, we develop a Uranium-233 source which will be used as an ion source for a Thorium-229 nuclear clock based on an ion trap.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

本共同利用研究の目的は、原子核遷移の共鳴周波数を基準とする光周波数標準「原子核時計」の実現をめざし、 トリウム 229 イオントラップ装置用のイオン源を開発することである.

光周波数標準とは、原子の光領域の遷移周波数を基準とした周波数標準である.基準用の遷移としては、今ま でもっぱら電子遷移が使われてきた.しかし、電子遷移の共鳴周波数は、環境の電磁場の擾乱により容易に変動 してしまう.そのような変動は、光周波数標準の性能を劣化させるため、可能なかぎり小さくなるよう制御もし くは精密に評価する必要がある.近年、光周波数標準の精度は18桁に到達しているが、その限界を決めている主 因は、この環境電磁場による周波数変動である.

これに対し、電子遷移ではなく原子核の遷移を基準として使えば、現在の最先端の周波数標準より精度が1~2 桁高い超高精度光周波数標準が実現できると期待されている.なぜなら、原子核遷移の共鳴周波数は電子のシー ルド効果により外部電磁場の影響を非常に受けにくいからである.その際問題なのは、核遷移のエネルギーが通 常は keV や MeV といったオーダーで、精密分光に必要なレーザーが作れるようなエネルギーではないことであ る.しかし、トリウム 229 だけは例外的に、レーザーが作成可能な超低エネルギーの核遷移をもつことが知られ ており(エネルギー 8.3 eV, 波長に換算すると 149 nm)[1-4]、この核遷移の共鳴周波数を基準として周波数標準「原 子核時計」を作ることが可能である[5].

原子核時計を実現するためには、トリウム 229 イオンを真空中にトラップし、その原子核遷移をレーザー分光 する.トラップするトリウム 229 イオンは、ウラン 233 がアルファ崩壊する際の反跳イオンを利用する.本共同 利用研究では、イオントラップ用のトリウム 229 イオンを生成するウラン 233 線源を開発する.

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

本研究では、大口径線源用の電着装置を独自に開発し、チタン薄膜上の直径 9 cm の領域に、600 kBq のウラン 233 を電着した. なお、直径 9 cm の領域に電着する場合、これ以上ウラン 233 を増やしても、トリウム 229 がウ

ラン 233 の厚みで止められ放出されないため意味がない.図1は、本研究で作成したウラン 233 電着装置の概念 図である.電着するチタン薄膜をマイナス電極と密着させ、プラス電極との間の領域をウラン 233 の含まれるイ ソプロパノール溶液で満たす.その後、電極に 800 V の電圧を印加し、ウラン 233 をチタン薄膜上に電着させた.



図1本研究で作成したウラン233 電着装置. マイナス 電極に密着させられたチタン薄膜上の直径90 mmの 領域にウラン233を電着する.

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

作成したウラン 233 線源のイメージングプレート 画像(放射線の強い部分が黒く映る写真)を取得し、ウ ラン 233 がほぼ均一に電着されていることを確認し た.この線源の表面からは、毎秒10⁵個程度の、本研 究にとっては十分な量のトリウム 229 イオンが放出 されていると見積もられた.

なお、放出されているトリウム 229 イオンのうち 2%(すなわち毎秒 2000 個程度)は、原子核がアイソマ ー状態のイオンである。したがって、将来このアイソ マー状態のイオンをトラップすることができれば、 本イオン源を用いて、トリウム 229 のアイソマー状 態の研究も可能になる。たとえば、アイソマー状態の 寿命測定や、アイソマー状態から基底状態へ遷移す る際に放出される光子のエネルギーを測定すること による遷移エネルギーの精密測定など、原子核時計 の研究にとって重要な測定が可能になる.

4. まとめ (Conclusion)

本研究では今年度、ウラン 233 をチタン薄膜に電着し、トリウム 229 イオン源を作成した. 今後は、四重極質 量分析装置を使い、作成した線源から何個のトリウム 229 イオンが放出されているかを定量的に評価する. その 測定により十分な量のトリウム 229 イオンが生成されていることが確認されたら、本イオン源をイオントラップ 装置に導入し、トリウム 229 イオンのトラップおよびレーザー分光実験に使用する.

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本課題を実施する機会を与えてくださった、アクチノイド物質科学研究部門 青木 大 教授に感謝いたします. 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の共同研究(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.

- [1] B. R. Beck et al., Phys. Rev. Lett. 98, 142501 (2007).
- [2] B. Seiferle et al., Nature 573, 243 (2019).
- [3] A. Yamaguchi et al., Phys. Rev. Lett. 123, 222501 (2019).
- [4] T. Sikorsky et al., Phys. Rev. Lett. 125, 142503 (2020).
- [5] E. Peik and C. Tamm, Europhys. Lett. 61, 181 (2003).

層状構造を持つアクチノイド化合物の探索と物性研究

研究代表者:日本原子力研究開発機構 芳賀芳範 研究分担者:日本原子力研究開発機構 山本悦嗣 東北大金研 白崎謙次

Preparation of actinide compounds with the layered structure and their physical properties Yoshinori Haga¹, E. Yamamoto¹, Kenji Shirasaki² ¹Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai 319-1195, ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: actinide compounds, magnetic properties

Antiferromagnetic ordering of a new uranium compound $U_2Pt_6Ga_{15}$ was investigated using single crystal samples grown from gallium flux. A well-defined antiferromagnetic phase transition was detected as a specific heat anomaly accompanied by anomalies in magnetic susceptibility and electrical resistivity. The enhancement of low temperature electronic specific heat and quadratic temperature exponent of electrical resistivity characterize this compound as an antiferromagnet with a large density of states at Fermi level.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

Sr0.6Fe2Si49型結晶構造を有する金属化合物は、希土類で多く報告されている。初期の研究では希土類サイト(Sr サイト)に構造の乱れがあると考えられていたが、詳細な結晶構造解析により、希土類はハニカム格子を形成し、 その積層の仕方に乱れがあることがわかっている。ウランは希土類に比べて波動関数の広がりが大きく、一般に 強い混成効果の影響を受ける。このような状況では多体効果による新規現象の発現が期待される。本研究では、 同構造を持つウラン化合物として、昨年までに U₂Pt₆Al₁₅、および新物質 U₂Pt₆Ga₁₅の単結晶育成に成功おり、 引き続きこれらの物性研究を行った。

2. 実験方法(Experimental procedure)

物性測定に用いた単結晶試料は、日本原子力研究開発機構においてフラックス法またはアーク溶解により作成した。組成分析及び構造解析による試料評価を行った上で物性測定を行った。

3. 結果および考察(Results and discussion)

U₂Pt₆Al₁₅、および U₂Pt₆Ga₁₅は共に平均構造として Sr_{0.6}Fe₂Si₄₉型結晶構造をとることを確認した。一方、単結 晶 X 線構造解析では明瞭なストリークが観測され、ウラン面内の超格子構造が示唆され、ハニカム構造を作るこ とと矛盾しない。

どちらの化合物も25K付近で磁気秩序を有するが、その基底状態は大きく異なる。U2Pt₆Ga15が比較的単純な 反強磁性体と見做せるのに対し、U2Pt₆Al15は磁場および温度の関数として複数の秩序相を示すことを見出した。 ハニカム格子に由来する複雑な磁気的相互作用がその要因の一つと考えられ、詳細な物性測定と磁気構造の決定 が今後の課題である。

- 1) Y. Haga et al., JPS Conf. Proc., 29, 013003 (2020).
- 2) Y. Matsumoto et al., J. Phys. Soc. Jpn., 90, 074707 (2021).

ウラン(VI)選択性尿素沈殿剤の耐久性に関する研究

研究代表者:近畿大理工 野上 雅伸 研究分担者:近畿大院総理工 横田 正凱 喜多 大輝

Study on stability of urea precipitants with selectivity to uranium(VI)

Masanobu Nogami, Masayoshi Yokota¹, Hiroki Kita¹

Faculty of Science and Engineering, Kindai University, Higashi-Osaka 577-8502

¹Graduate Student, Graduate School of Science and Engineering Research, Kindai University, Higashi-Osaka 577-8502

Keywords: uranium(VI), precipitants, urea compounds, nitric acid, stability

Stability of a cyclic urea compound, 1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinone (DMPU), in an early stage of decomposition was investigated as a part of development of selective precipitants for uranium(VI) species in nitric acid media. It has been shown that cyclic urea compounds have a threshold where decomposition proceeds rapidly. In this study, precipitation ability of DMPU for U(VI) and fission product (FP) ions before the threshold which had not been examined was investigated by using samples irradiated by γ -ray. As the result, the degraded DMPU was found to keep precipitation ability for U(VI), although the samples after the threshold did not have the ability. It was also revealed that precipitation ability for FP ions was not increased. The latter would be the benefit of DMPU the pyrrolidone derivatives which had been studied earlier might not have. The above results indicate that DMPU can be a selective precipitant for U(VI) as long as it is used before the threshold.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

沈殿法による使用済燃料再処理は、高純度のウランとプルトニウムの回収が必要な軽水炉用燃料の再処理に は不向きだが、操作が簡便であることが利点であり、軽水炉燃料並みの除染係数を必要としない高速炉用燃料 再処理には適用できる可能性がある。我々はこれまで、硝酸酸性水溶液から+6 価のウラン(U(VI))を選択的に沈 殿する沈殿剤の開発を行ってきており、中でもその耐久性(耐熱性および耐γ線性)の評価に注力してきた。候 補沈殿剤として当初は五員環構造のピロリドン誘導体(NRP:図1(左))[1]、次いで環状尿素化合物に着目し、後 者ではこれまで1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinone (DMPU)および tetrahydro-2-pyrimidinone (PU)(図 1(中),(右))[2,3]の二つについて、硝酸中でこれらの照射および加熱試験を行うと共に、照射・加熱試料のU(VI) 沈殿能について検討し、本共同利用の成果として報告を行っている[4]。当該報告では、NRP の場合とは異なり、 DMPU および PU の分解が突発的かつ急激に進行する閾値が存在していることについて言及したが、これまで 取得してきた U(VI)沈殿能のデータは、急激な分解が生じた後の低残存率試料に対してのものであった。実用的 な観点からは、沈殿剤のウラン溶液への投入直後の分解初期、即ち急激な分解が生じる前における沈殿剤の構 造変化や U(VI)沈殿能のデータが重要であると考えられる。そこで本年度は、DMPU の分解初期過程について、 主に金属イオンに対する沈殿能の観点から検討した。



図1 NRP(左 (R:炭化水素基)), DMPU(中)および PU(右)の化学構造

2. 実験方法 (Experimental procedure)

(1) 照射試験

0.5 mol/dm³ (= M) DMPU を含む 3,4 M HNO₃に室温、大気開放条件下で約 24 時間、⁶⁰Co を線源とする γ 線を 照射した(線量:最大 71 kGy)。照射後、試験液を¹H NMR で分析すると共に、その各試料中のピーク面積比か ら DMPU の残存率を算出した。

(2) 沈殿試験

照射後の試験液と代表的な核分裂生成物(FP)を中心とした金属イオン約1 mM を含む3,4 M HNO₃各々2 cm³を遠沈管に入れ、撹拌した後30分静置した。その後、10分間遠心分離し、上澄み液の金属イオン濃度を ICP-OES で測定した。得られた金属イオン濃度から沈殿率を求めた。また別途、0.5 M U(VI)を含む3,4 M HNO₃を使用し、 照射後の試験液に対し同様の試験を行った。

3. 結果および考察 (Results and discussion)

(1) 照射試験

¹H NMR スペクトルにおいて、DMPU は 1.8, 2.7, 3.1 ppm にそれぞれピークを有し、それらを(a), (b), (c) とした(図 1(中))。DMPU の残存率の線量依存性を図 2 に示す。3M HNO₃の(b)を除いて残存率は約 70~80 %を示した。NRP では、硝酸中でのγ線照射により、(i)まずピロリドン環が開環すること、(ii)開環直後の初期の直 鎖状分解生成物は NRP 自身よりも疎水性が高く、さらに U(VI)以外の多数の金属イオンと結合する可能性のあ る構造を有していること、(iii)最終的には水溶性の低分子量化合物にまで分解されること、が明らかになってい る[1]。また DMPU も NRP とほぼ同様の分解経路を辿り、(ii)と同様に U(VI)に対する選択性が低下する可能性 が示唆されている。DMPU で突発的な分解が生じると残存率は 50%以下に急激に減少するが、今回 DMPU の残 存率が約 70~80 %を示したことは、試料が目論見通り開環直後の直鎖状化合物を主に含むもの、NRP であれば (ii)に相当するものであったと推測した。両試料は FP イオンの沈殿試験に供した。



図2 y線照射による DMPU 残存率の線量依存性

また別途、3,4 M HNO₃の照射試料で、DMPUの残存率が各々95,85 %(線量は各 32,31 kGy)と比較的高い もの、および同様に各々10,15 %(線量は共に 29 kGy)と比較的低いものの計4点が得られた。これらを順に① ~④とし、U(VI)の沈殿試験に供した。なお今回の照射後の試験液においては、線量と残存率との間に全くと言 ってよいほど相関が見られない。実際には線量率やその他の要因が寄与している可能性が考えられるが、加熱 試験を含め、分解挙動の再現性が乏しいことについて、今後さらに検討を進める必要がある。

(2) 沈殿試験

DMPU の 3,4 M HNO₃における U(VI)以外の各金属イオンの沈殿率を表1に示す。未照射時に沈殿率が10%以上であった Pd(II)が照射後にはほぼ0%となった。照射後の3 M HNO₃の Mo(VI)と両硝酸濃度の Fe(III)の沈殿率は10%以上と算出されたにもかかわらず、全ての試料において肉眼での沈殿生成が認められなかったことから、金属イオンの沈殿能を有していないと推察した。分析結果からの計算により得られた沈殿率と試料外観の差異については ICP-OES の分析誤差が影響しているものと考えられるが、今後詳細に検討する予定である。

| | 沈殿率[%] | | | | | | | | | | | |
|--------|--------|-----|---------|----|--------|-----|---------|------|---------|----|--------|------|
| | Zr(IV) | | Nd(III) | | Mo(VI) | | Fe(III) | | Re(VII) | | Pd(II) | |
| 硝酸濃度 | 3M | 4M | 3M | 4M | 3M | 4M | 3M | 4M | 3M | 4M | 3M | 4M |
| 未処理[4] | ~0 | 6.8 | ~0 | ~0 | ~0 | ~0 | ~0 | ~0 | ~0 | ~0 | 18.2 | 12.5 |
| γ線照射 | 4.3 | ~0 | 5.4 | ~0 | 14.8 | 0.7 | 10.3 | 10.9 | ~0 | ~0 | ~0 | ~0 |

表1 DMPUの3,4MHNO3中での照射による分解初期での金属イオンの沈殿率

他方、U(VI)含有 HNO3 水溶液と試験液 4 点(①~④)を混合すると、混合直後にはいずれからも沈殿が生成 せず、その後①からやや固体が析出し、①にやや遅れて②からも析出が始まった。このまま試料を室温で 3 時 間静置したところ、最終的に残存率の低い③と④からは沈殿が生成しなかった。また①と②の沈殿率は各々65.2, 64.4 %と算出された。これらの値は未処理試料の沈殿率(各 44.0, 30.6 %[4])より高くなっているが、これは未 処理試料の静置時間が 1 時間と今回の試験より短かったためであると考えられる。今回の結果より、六員環の 開環を起点とする DMPU の分解初期においては、DMPU が U(VI)への沈殿能を維持していること、また生成す る分解生成物の疎水性等の変化により、未処理 DMPU よりも U(VI)に対する沈殿生成速度が低下している可能 性があることが明らかとなった。これらについては更に多条件でデータを蓄積すると共に、U(VI)水溶液と沈殿 剤との最適混合時間を見出していく必要がある。

NRPにおいて、分解初期の開環直後に相当する分解生成物の疎水性がNRP自身よりも高いのは、図1(左)のR がn-ブチル基やシクロヘキシル基のような比較的嵩高い基の場合、試料中に油滴の生成(n-ブチル基)や、照射 前に1層であった試料溶液の2層への分離(シクロヘキシル基)が生じたことから明らかとなっている[1]。こ れら直鎖状分解生成物がU(VI)以外の多数の金属イオンと結合する可能性のある構造を有しているため、実測デ ータはないが、照射済みNRPがU(VI)とFPイオンを共沈し、得られた固体生成物のU(VI)に対する除染係数が 低下する可能性が懸念される。

これまで、DMPU や PU の分解過程ではこのような高疎水性化合物の生成は観察されていない。従って、これら環状尿素系候補沈殿剤がγ線照射や加熱により分解したとしても、急激な分解が生じる前の比較的初期であれば、FP イオンを共沈させることなく U(VI)を選択的に沈殿できる可能性が示された。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

硝酸酸性水溶液からの U(VI)選択的候補沈殿剤として開発してきた DMPU に関し、従来は分解進行後の試料 に関する金属イオン沈殿率について検討したが、今回は分解初期の比較的残存率が高い試料に関し同様の検討 を行った。その結果、DMPU の分解初期過程では、以前検討していた NRP で見られたような高疎水性化合物の 生成は観察されず、環状尿素系沈殿剤がγ線照射や加熱により分解したとしても、急激な分解が生じる前の比較 的初期であれば、FP イオンを共沈させることなく U(VI)に対する十分な沈殿能を維持できることが明らかとな った。

謝辞(Acknowledgement)

本研究の遂行にあたり、白崎謙次室長を始めとするアルファ放射体実験室の皆様には大変お世話になりました。また本実験データの取得に際しては、近畿大理工の日下大志君の貢献が非常に大です。照射試験は京都大 学複合原子力科学研究所にて実施し、佐藤信浩先生に多大なるご協力をいただきました。ここに感謝の意を表 します。

- M. Nogami, Y. Sugiyama, T. Kawasaki, M. Harada, Y. Kawata, Y. Morita, T. Kikuchi, Y. Ikeda: Sci. China Chem. 55 (2012) 1739.
- 2) T. Suzuki, K. Takao, T. Kawasaki, M. Harada, M. Nogami, Y. Ikeda: J. Nucl. Sci. Technol. 51, (2014) 514.

- 3) T. Suzuki, K. Takao, T. Kawasaki, M. Harada, M. Nogami, Y. Ikeda: Polyhedron 96 (2015) 102.
- 4) 野上雅伸,第10回アルファ放射体実験室利用研究会,2019年2月

ウラン・フタロシアニン錯体の合成と電子状態の測定

研究代表者:京大複合研 山村 朝雄 研究分担者:京大複合研 田端 千紘 東北大金研 白崎 謙次 東工大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. Yamamura¹, C. Tabata¹, K. Shirasaki², M. Nakase³ ¹Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University, Kumatori 590-0494 ²Laboratory for Alpha Emitters, Institute Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577 ³Laboratory 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.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

アクチノイドは重元素・5f 内遷移金属元素として希土類やd 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)

2021 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、2020 年度に立ち上げを実施した昇華精製装置 のアップグレードを行った。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。この加熱プロセスは数日を要し、時間経過とともに 試料の外観(色など)が徐々に変化していく過程を観察する必要がある。そのため、外観の変化を観察し記録す るためのカメラを設置した。

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

昇華精製装置の外観を図1に示す。架台とカメラを取り 付け、カメラの動作テストを実施した。2022年度は、装置を さらに改良し、より高温で長時間安定した環境を実現した上 で、UPc2錯体の精製を実施する。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着手しており、カチオン種 については計算で得られた分子構造と実験で得られた結晶 構造が異なっていることが示された。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

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



図1:作製した昇華精製用の電気炉

および分子構造を実験と計算の両面から決定した。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。

<u>引用文献(Reference)</u>

[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.

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 伊東史果, 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, Fumika Ito, Noriyuki Kabeya, Kenji Ishida¹, Kenji Shirasaki² Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578 ¹Graduate School of Science, Kyoto University, Kyoto 606-8502 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: quantum criticality, itinerant-electron metamagnetism, Lifshitz transition

We investigated the origin of the complex magnetic phase diagram of UCoAl with a novel quantum phase. We found an anomaly, which becomes prominent near absolute zero, in the magnetoresistance and Hall resistivity, which may indicate a Lifshitz transition. The emergent phase between H_{kink} and H_m is possible to be a strongly correlated phase. Such a complex phase diagram is a property unique to UCoAl.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

いくつかの遍歴電子強磁性体では、圧力印加によって基底状態が強磁性から常磁性に変化することが知られて いる。この"強磁性に近い"常磁性状態は、磁場を印加することによって磁気的な分極状態に相転移、すなわち メタ磁性転移を示す。メタ磁性は1次の相転移で、有限温度で臨界点を迎えるが、さらに圧力を加えると臨界温 度は絶対零度に落ち込み、いわゆる量子臨界点に到達すると考えられている。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。我々は これまで遍歴電子メタ磁性体 UCoAl の圧力・磁場下での帯磁率測定から温度-圧力-磁場の磁気3元相図を作成し、 報告してきた[1]。しかしながら、仏のグループでは異なる相図が示されており[2]、その違いの原因がよくわかっ ていなかった。そのため、我々は仏のグループと同じ磁気抵抗とホール抵抗の測定から、UCoAl の磁気相図の検 証を行ってきた。

その結果、先行研究とはいくつかの点で異なる部分もあるが、磁気抵抗の圧力変化の特徴は再現し、先行研究 が量子臨界点であると主張した 1.5GPa でその振る舞いが変わったことを確認した。同時に、この圧力でゼロ磁場 での電気抵抗の振る舞いが変化することを明らかにするとともに、磁気 3 元相図がこれまで考えられていたもの よりも複雑であることを明らかにしてきた[3]。とりわけ、1.5GPa 以上の高圧下ではメタ磁性とは異なる異常が見 出され、これが量子臨界点近傍で現れる新奇な量子相である可能性があることから、より詳しく検証することと した。

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

単結晶 UCoAl はアルファー放射体実験室のテトラアーク炉を用いてチョクラルスキー引き上げ法で作成した。 引き上げた単結晶試料はラウエ法によって結晶方位を決定し、六方晶面内a*軸を長軸とした直方体状に整形した。 圧力の発生には二層式ピストンシリンダー型圧力セルを用いた。磁電気抵抗および気抵抗、ホール抵抗は電流を 長軸方向に流し、c軸方向に磁場を印加した。測定は直流4端子法を用いた。圧力セル内における温度とセルの外 側に設置した温度計の間に生じる温度差を考慮し、実験データはすべて 0.2K 以上のものを用いた。

3. 結果および考察(Results and discussion)

図1に1.5GPa以上における磁気抵抗とホール抵抗の磁場依存性を示す。温度変化を比較するために、高温の



1.7K 近傍と最低温度の 0.2K のデータを示してある。1.88GPa では、磁気抵抗ではメタ磁性転移はピークとして 観測される。これが 2.21GPa になると、ピークの手前で磁気抵抗に折れ曲がりが観測されるようになり、さらに 高圧の 2.93GPa では、緩やかなピークの出現とともに明確なキンクが出現する。しかもこのようなふるまいは 1.7K あたりでははっきりとは現れず、絶対零度近傍で顕著となる。この異常が現れる磁場H_{kink}とメタ磁性転移磁場H_m の間は温度変化が激しく、これはホール抵抗でも現れている。これは、両者に挟まれた相が極低温で抵抗が大き く変化する強相関状態であることを示唆している。また、絶対零度近傍で現れる異常は、フェルミ面のトポロジ カルな転移であるリフシッツ転移を想起させる。

メタ磁性転移は分極によって得する磁気エネルギーと損をする電子の運動エネルギーの拮抗によって生じると 考えられるが、基底状態の安定性にはさらにスピンの揺らぎが重要な役割を果たすと考えられる。一方本研究で 対象とした UCoAI ではスピンはスピン軌道相互作用や強い相関効果を通じて擬スピンとなり、さらに複数のフェ ルミ面から形成されるマルチバンドの効果もあって、わずかな摂動で基底状態が変わるようなことが起きても不 思議ではないと考えられる。リフシッツ転移がトリガーとなってメタ磁性転移が発生する、あるいは、メタ磁性 転移の近傍ではリフシッツ転移のようなフェルミ面の転移が起きやすい状況にある可能性があり、これらが UCoAI の複雑な磁気相図をもたらす要因になっているのかもしれない。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では UCoAl の複雑な磁気相図の起源及び新奇な量子相の検証を行った。その結果、絶対零度近傍で顕著 に現れる異常H_{kink}を見出し、これがリフシッツ転移の可能性があることを指摘した。また、H_{kink}とH_mに挟まれ た相は通常の金属とは異なる相である可能性があり、このような複雑な相図が UCoAl に特有の性質であることを 議論した。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究は、日本原子力研究開発機構の芳賀芳範氏、東京都立大学の松田達磨氏、東北大学(現日立製作所)の前田瑞穂氏との共同研究である。

- N. Kimura, N. Kabeya, H. Aoki, K. Ohyama, M. Maeda, H. Fujii, M. Kogure, T. Asai, T. Komatsubara, T. Yamamura and I. Satoh, Phys. Rev. B 92, 035106 (2015).
- D. Aoki, T. Combier, V. Taufour, T. D. Matsuda, G. Knebel, H. Kotegawa and J. Flouquet, J. Phys. Soc. Jpn. 80, 094711 (2011).
- 3) 前田瑞穂 他, 令和元年度東北大学金属材料研究所研究部共同研究報告, D49 (2020).

カルシウムシリケート水和物と放射性核種の相互作用に関する基礎的研究

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

Fundamental Study on Interaction of Calcium-Silicate-Hydrate and Radionuclides Taiji Chida¹, Kenji Shirasaki², Yuichi Niibori¹ ¹Department of Quantum Science and Energy Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: europium, calcium-silicate-hydrate, fluorescence, immobilization, cementitious material

Calcium-silicate-hydrate (C-S-H), which is the main component of cementitious materials and forms as a secondary mineral around the repository, is one of the most notable materials for the immobilization of radionuclides. This study focused on the interaction of Eu and C-S-H containing Mg, assuming that C-S-H alters with the incorporation of various metal ions. In the sorption experiments, C-S-H containing Mg samples were handled without drying process in consideration of the underground environment saturated with groundwater. The (Ca+Mg)/Si molar ratio of C-S-H containing Mg was set to 1.6 and Mg content to the sum of Ca and Mg were set to 0, 10 and 20%. The sorption behaviors of Eu onto C-S-H containing Mg were monitored by the fluorescence spectroscopy. In the experimental results, the fluorescence spectra of Eu coexisting with C-S-H containing Mg showed Stark effect which appears when Eu is affected by the crystal field, and the fluorescence lifetimes remarkably exceeded that of Eu(OH)₃. These suggest that C-S-H containing Mg will immobilize Eu, in other words that the migration of Eu will not be accelerated by the formation of colloidal species underground.

<u>1. 緒言</u>

放射性廃棄物処分システムの構築において構造材や廃棄物の固化材等として大量に必要となるセメント系材料の物理的および化学的特性を支配するのが、主成分であるカルシウムシリケート水和物(CaO-SiO₂-H₂O,以下 C-S-H)とである.また、セメント系材料に含有する Ca や Na 等によって地下水が高アルカリ化することに伴い、岩盤中のケイ酸塩鉱物からケイ酸が溶出する.この際、セメント由来の Ca とケイ酸が反応して C-S-H が二次鉱物として処分場周辺に生成することが予想される.このように処分システムにおいて遍在する C-S-H と放射性核種との相互作用が核種移行を抑制すると考えられる.代表者は、東北大学金属材料研究所の共同利用研究として「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」(2018~2020 年度)を実施し、U が地下環境(pH 8 以上)において加水分解により沈澱するのみならず、C-S-H との相互作用によって固定化される可能性を考慮し、地下環境に存在する Mg を含有した C-S-H と Eu の相互作用を検討する.Eu は放射性廃棄物に含有する三価のランタノイド元素であるとともに、長半減期のα核種となる Am の化学アナログとしても用いられる.

<u>2. 実験方法</u>

Mg 含有 C-S-H への Eu の収着実験はバッチ式により行った.実験操作においては、地下の冠水環境を想定して、調製から分析に供するまで C-S-H 試料が乾燥過程を経ることがないように留意した. Mg 含有 C-S-H は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, SiO₂),硝酸マグネシウム粉末(Mg(NO₃)₂)を超純水と混合して調製した. Mg 含有 C-S-H の調製条件は、(Ca+Mg)/Si モル比 1.6、さらに Ca: Mg = 100:0、90:10、80:20 とし、液固比 20 mL/g(液相合計 30 mL、固相合計 1.5 g)とした. そして、Mg 含有 C-S-H の調製と同時に硝酸ユウロピウム溶液(Eu(NO₃)₃、安定同位体)を1 mM になるように添加した.炭酸カルシウムの生成を避けるために、Mg 含有 C-S-H の調製は窒素雰囲気の簡易グローブボックス内で行った. そして、25℃および振とう速度 120 strokes/min に設定した恒温振とう機内で1週間養生した後に 300 rpm で 10 分間遠心分離を行い、固液を分離した. 固相については、蛍光分光分析によって固相に含有する Eu の蛍光スペクトルと、波長 592 nm にお

ける蛍光減衰挙動を測定した.また、ラマン分光分析により固相の構造変化を調べた.液相については、0.20 μm メンブレンフィルターにて濾過した後、ICP-OES により溶存成分を測定しており、Eu がほぼ溶存していないこと に加え、Eu の有無による Mg や Ca、Si の溶存量の差異は確認されなかった.

3. 結果および考察

図1に養生期間1週間,(Ca+Mg)/Si モル比1.6のMg含有 C-S-H中のEuの蛍光スペクトルを,図2に592 nmにおけるEuの蛍光減衰挙動を示す¹⁾. 比較として,Mg含有 C-S-Hが共存しない水酸化ユウロピウム(Eu(OH)₃)のみのデータ³⁾を併せて示している.図1からわかるように,Eu(OH)₃のスペクトルと比較して,Mg含有 C-S-Hと共存するEuのスペクトルは電気双極子遷移である ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ 遷移による 618 nm 付近のピークの分裂が確認された.これは,Euの電子が周辺原子の電子とクーロン相互作用してf軌道の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(シュタルク効果)と考えられ,先行研究においてもMgを含有しない C-S-H に取り込まれたEuの蛍光スペクトルに観測されている³⁾.また,図2において,Mg含有 C-S-H と共存するEuの蛍光減衰がEu(OH)₃と比較して緩やかになっており,図1のシュタルク効果の発現と併せて,本実験条件においてはEuが加水分解によって沈澱しているというよりは,Mg含有 C-S-H との相互作用により固相側に存在していると考えられる.一方,図2のように,Mg含有割合の増加に伴い蛍光減衰の傾きがEu(OH)₃に近づく傾向が確認された.固相のラマン分光分析では,Mg含有割合の増加に従いC-S-H中のSi-O四面体の重合が進展する結果が得られており,Mg含有 C-S-H の構造変化がEuの取り込みにも影響を及ぼす可能性が示唆された.



図1 Mg 含有 C-S-H と共存する Eu の蛍光スペクトル¹⁾ 図2 Mg 含有 CSH と共存する Eu の蛍光減衰挙動¹⁾

<u>4. まとめ</u>

Mg 含有 C-S-H への Eu の収着実験より, Eu が高アルカリ条件においても Mg 含有 C-S-H と相互作用している ことが蛍光分光分析より示唆された. Eu は地下環境において加水分解によって沈澱すると考えられている一方 で,加水分解種がコロイド形態となって容易に移行することが懸念されており,今回の結果より Mg 含有 C-S-H が Eu の固定化に寄与することが期待される. ただし, Mg 含有割合が Eu の取り込みに影響を及ぼす結果も示さ れており,今後は Mg 含有割合や Ca/Si モル比をパラメータとした検討を進める必要がある.

謝辞

東北大学金属材料研究所の共同利用にあたり、御対応頂いた金属材料研究所アクチノイド物質科学研究部門(担当:青木 大 教授)に感謝申し上げる.また、本研究の一部は科学費補助金 基盤研究(A)21H04664 の成果である.

引用文献

- 1) 太原亮 他, NDEC-7 要旨集, A3-2, pp. 19 (2022).
- 2) K. Suto et al., Proceedings of WM2020, Paper No. 20172, 1-10 (2020).
- 3) Y. Niibori et al., Mechanical Engineering Journal, 1(4), No. 14-00004, 1-7 (2014).

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 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 豊嶋 厚史 永田 光知郎;福島県立医大 鷲山 幸信; 理研 羽場 宏光 山口 敦史

Preparation of a stock solution of thorium-229

Hidetoshi Kikunaga¹, Kazuaki Tsukada², Kenichiro Yasuda², Hayato Ikeda^{1,3}, Kenji Shirasaki⁴, Yoshitaka Kasamatsu⁵, Atsushi Toyoshima⁶, Kojiro Nagata⁶, Koshin Washiyama⁷, Hiromitsu Haba⁸, Atsushi Yamaguchi⁹ ¹Research Center for Electron Photon Science, Tohoku University, Sendai 982-0826 ²Japan Atomic Energy Agency, Tokai 319-1192 ³Cyclotron and Radioisotope Center, Tohoku University, Sendai 980-8578 ⁴Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577 ⁵Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka 560-0043 ⁶Institute for Radiation Sciences, Osaka University, Toyonaka 560-0043 ⁷Fukushima Global Medical Science Center, Fukushima Medical University, Fukushima 960-1295 ⁸Nishina Center for Accelerator-Based Science, RIKEN, Wako 351-0198 ⁹Quantum Metrology Laboratory, RIKEN, Wako 351-0198

Keywords: Th-229, Ac-225, stock solution, chemical separation

Recently, Ac-225 ($T_{1/2}$: 10 d) and Bi-213 ($T_{1/2}$: 46 min) have attracted attention in the field of nuclear medicine as alpha therapeutic nuclides. Basic research using Ac-225 is being conducted in Japan, and a stable supply of Ac-225, even in the order of ~ several MBq required for labeling experiments and animal experiments, is desired. With Th-229 stock solution, these experiments can be performed efficiently. Approximately 3.5 MBq of Th-229 was isolated from 5.5 g of U-233 material in FY 2019, however, the chemical yield was low at 36%. In this study, we recovered Th-229 from the waste solution of the previous experiment and obtained 7 -10 MBq of Th-229 stock solution. We were also able to separate about 3.5 MBq of Th-229 from 1.9 g of newly obtained U-233 material.

<u>1. 緒言</u>

近年, Ac-225 (*T*₁₂:10d) や Bi-213 (*T*₁₂:46 min) が α 治療用核種として核医学分野で注目されている。PSMA に Ac-225 を標識した薬剤で転移性の去勢抵抗性前立腺がんを治療した ¹⁰のをはじめ放射性医薬品しての可能性 を示すにつれ,世界的な需要は増えてきている。現在, Ac-225 の製造法として最も供給量が多いものは Th-229 (*T*₁₂:7932 y) の α 壊変である。この手法で多量に (GBq オーダー/年) Ac-225 を供給できる施設はアメリカ,ド イツ,ロシアにある 3 施設のみであるが,その供給量は逼迫しており Ac-225 の入手は困難になりつつある。Ac-225 を利用した基礎研究は国内でも行われており,標識率測定や動物実験に必要な~数 MBq オーダーであっても 安定的な供給が望まれている。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 できるが,多量の Th-229 を購入することは難しい。そのため,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*₁₂:1.592×10⁵ y) から分離する必要がある。

我々は 2017 年度から 2020 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。昨年度,約 5.5 g の U-233 試料の U-232/U-233 同位体比,およびその娘核種の Th-228/ Th-229 同位体比から約 5.5 g の U-233 から分離した Th-229 (約 3.5 MBq) の回収率を求めたところ,約 36%程度 であると推定された⁴⁾。これは、U-233 試料中に Th-232 が多量に含まれており、Th-229 の陰イオン交換カラム分 離を妨害したためだと考えられる。 そこで本研究では、約5.5gのU-233の化学分離時に回収できていなかった Th-229を、Th-232の存在を考慮した分離スキームを使い回収を試みた。また、日本原子力研究開発機構から新たにU-233約1.9gの供給を受けたので、その分離も合わせて行った。

<u>2. 実験方法</u>

2019 年度に 5.5 g の U-233 から Th-229 の分離を行ったときの廃液の一部に対して, 陰イオン交換カラム法を繰り返すことで Th-229 を回収した。この時の様子を図 1 に示す。この Th-229 溶液は数十 MBq の Th-228 が含まれているため、その娘核種 Rn-220 (*T*_{1/2}: 55.6 s)が放出される。これを捕集するためにアクリルチェンバー及び Rn コールドトラップを作成して,その中で化学操作を行った。Th-229 の簡易定量については高純度 Ge 半導体検出器を用いて行った。

U-233 約 1.9 g については,入手したウラン酸化物 ²³³U₃O₈ を塩酸に溶解して,陰イオン交換カラム法を用 いてU-233 を分離することで Th-229 粗分離溶液を調製 した。この溶液に対して更に陰イオン交換カラム法を 2 回繰り返し,精製 Th-229 溶液 (Th-229 原液③)を調製 した。この一部をガラス板に蒸発乾固して α 線源を調 製して Th-229 の定量を行った。また,一部を水酸化サ マリウム共沈法 ⁵により α 線源を調製して不純物であ る Th-228 ($T_{1/2}$: 1.9 y)の定量を行った。 α スペクトロ メトリーは ORTEC SOLOIST スペクトロメーターに Si 検出器 (300 mm²)を装着して行った。



図 1. Th-229 原液②の陰イオン交換カラム分離の様子 右側の Rn コールドトラップで Rn-220 を捕集し てから排気を行っている。

<u>3. 結果</u>

廃液から回収した Th-229 のγスペクトルを, Th-229 原液②のそれと比較して簡易定量したところ, 今回の分離により同量以上得られていることが確認できた。この Th-229 溶液は Th-229 原液②を合わせて, 今後同位体比 測定や定量等を行なっていく予定である。

Th-229 原液③のαスペクトロメトリーにより Th-229 量を定量したところ,約3.5 MBqの Th-229 が含まれていることが分かった。また Th-228/Th-229 同位体比は2021 年12 月時点で22.7 ppm であった。これは Th-229 原液 ②と比べて Th-228 放射能量が 1/100 程度であり,Rn コールドトラップ等を用いなくとも取り扱い可能である。 今後は親核種となる U-232/U-233 同位体比を求めて,U-233 から Th-229 が成長した時間および Th-229 の回収率を求める予定である。

<u>4. まとめ</u>

今回の一連の分離により、Th-229 原液②に含まれる Th-229 量が倍以上となり 7-10 MBq となった。また、新たに 3.5 MBq の Th-229 原液③の調製を行い、Th-229 原液②に比べて Th-228 放射能量が 1/100 程度の低不純物量であ る Th-229 溶液であることが確認できた。我々が所有している 340 kBq の Th-229 原液①とあわせて、今後の研究 に利用していきたい。

- 1) Clemens Kratochwil et al.: Journal of Nuclear Medicine 57 (2014) 1941.
- 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) 菊永他, 東北大・金研・共同研究報告書(2020).
- 5) H. Kikunaga et al., Appl. Radiat. Isot. 67, 539 (2009).
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.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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)

2021 年度は 2020 年度に最適化を実施した再結晶による精製に基づいた錯体合成操作の他に、昇華精製による 精製に基づいた錯体合成環境の整備を実施した。予備実験として、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、温度勾配を設けた環状炉に 入れ(図 1)、水分除去のため 90℃で1 日予備加熱した 後、140℃で1 週間加熱した。

3. 結果および考察(Results and discussion)

6 価ウラン錯体であることを示すオレンジ色の結晶が 石英管内壁に析出し、約 7%の収率で精製物が得られた (図 2)。また、同様の設備を複合研のホットラボにも立



図1:昇華精製用の環状炉

ち上げ、Znフタロシアニン錯体で加熱テストを実施し、 精製物の析出が認められた(図3)。

さらに、合成した錯体の分析・評価に習熟するため、 ウラン酸化物を標準試料として各種分析(CHN 元素分 析、SEM 観察、XRD、TGA)を実施した。CHN と TGA の実施においては試料の重量を精密に測定する必要が あるため、複合研からマイクロ天秤を持ち込んで測定室 に設置し、分析を実施した。各分析における最適な試料 量、試料設置手順、測定時間を策定したので、次年度以 降の錯体合成ではこれらを踏まえて分析を実施する。



図 2: ウランアセチルアセトン錯体の昇華精製の様子

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、精製手順の最適化を行った。 並行して、生成物の分析・評価手法の最適化も行った。 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。



図 3: 京大複合研ホットラボにおける昇華精製炉テスト の様子

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

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。

<u>引用文献(Reference)</u>

- [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).

マルチ・スケール組織制御による Ni 基金属間化合物合金の特性向上

研究代表者:大阪府大工 金野 泰幸 (院)西山 慶太朗 研究分担者:東北大金研 今野 豊彦 千星 聡 竹中 佳生

Improvement of mechanical properties in Ni-base intermetallic alloys by multi-scale microstructural control Yasuyuki Kaneno¹, Keitaro Nishiyama¹, Toyohiko Konno², Satoshi Semboshi³, Kana Takenaka³ Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: heat-resistant alloy, intermetallics, dual two-phase microstructure, tensile property, deformed microstructure

TEM microstructural observations were performed before and after tensile deformation of dual two-phase Ni_3Al (L1₂)- Ni_3V (D0₂₂) intermetallic alloys with simultaneously excessive Ni content and transition metal element additions to improve the balance between strength and ductility at room and elevated temperatures. There hardly exist disordered Ni solid solution phase in the dual two-phase microstructure before tensile deformation. Nb was present in both the primary L1₂ phase and channel regions, but was enriched on the channel regions near the interface between the two. Numerous plane defects, which were not present before deformation, were observed primarily in the channel regions of the deformed microstructure after 900 °C tensile test, suggesting that deformation may have occurred over both primary and channel regions.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

研究代表者らは、単相あるいは複相組織からなる金属間化合物をベースに新規の耐熱合金の開発を行ってきている。その中で、矩形状の初析 Ni₃Al (L1₂)相と、初析相の間隙に配置される Ni₃V (D0₂₂)相と Ni₃Al 相との共析組織から成るチャンネル部で構成される二重複相組織を特徴とする Ni 基二重複相金属間化合物合金(Ni 基超々合金)は、高温での組織安定性および強度特性に優れるため、高温用部材や工具等への使用が期待されている。しかし実用に際しては、強度・延靱性や耐摩耗性などの機械的特性のさらなる向上が必要であり、そのため、成分・組成の最適化による組織の超微細化と整合性の向上や、ナノ粒子析出あるいは炭化物等の硬質粒子との複合化を重畳させるマルチ・スケール組織制御に関する研究に取り組んでいる。これまでに、基盤相となる二重複相組織に関して、非化学量論組成(Ni 量過剰組成)と高融点元素添加により、高温での強度・延性特性が向上することが見い出されたが、その機構については不明である。そこで本研究では、Ni 量を化学量論組成から過剰とし、さらに高融点元素を添加した Ni 基超々合金の引張変形前後の組織を TEM により詳細に調査した。

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

75Ni-10Al-15V (at.%) に B を 50 ppmw 添加した基本組成合金 (75Base) に対して Al と V の比を維持したまま 両元素を減じ、Ni 量を 77 at.%まで増加させた合金と、Ti, Nb, Ta をそれぞれ約 2 at.%添加するとともに Al と V と添加元素 (Ti, Nb, Ta) の比が一定となるように Ni 量を 77 at.%まで増加した合金を作製した。各合金は Ni 量 (at.%) と添加元素によって 77Ni-Nb のように表記する。各合金はアーク溶解法にて作製し、真空中で 1280 \mathbb{C} -5h の溶体化熱処理を行った後、炉冷して、室温から高温 (900 \mathbb{C}) で引張試験を行った。TEM 観察試料は、熱処 理まま (引張試験前) と引張試験後の試料を、FIB を用いて加工して観察に供した。

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

引張試験の結果、室温では Nb, Ta 添加合金で強度が大きく上昇し、高温(900℃)では Ni 過剰組成と Nb 添加の組み合わせにより、高強度を維持しつつ、高温での延性が向上した。この延性向上の原因として、Ni 量を過剰にした Ni 基超々合金では、チャンネル部に不規則相である Ni 固溶体 A1(fcc)相が析出する可能性が考えられ



Fig.1 TEM bright field image of 77Ni-Nb alloy before tensile test, showing the regions of L_{12} , $D0_{22}$ (v1 and v2), and A1 phases.



Fig.2 TEM bright field image of 76Ni-Nb alloy tensile deformed at 900 °C. The incident beam was parallel to < 1.1.0 > for L1₂ structure.

たが、引張試験前試料の TEM での詳細なバリアント解析の結果(Fig.1)、チャンネル部と初析相はいずれも規則 化しており、A1 相はほとんど存在せず、規則相に比べて延性的な不規則相の析出が延性向上の主因でないことが 分かった。また、900℃で引張変形後の試料からは転位は観察されず、面欠陥と思われる筋状の微細組織が初析、 チャンネル部に横断的に観察された(Fig.2)。

引張試験前試料の STEM 観察を行った結果、Nb は初析 L1₂相とチャンネルの双方に存在するものの、両者の 界面付近のチャンネル側に濃化していた。TEM-EDS による簡易定量分析を行ったところ、Nb 量は、チャンネル 内の初析近傍付近と比べて、初析との界面から内部に入ったチャンネルの中央付近ではおよそ半分程度まで減少 していた。したがって、チャンネル内では Nb 濃度の分布は不均一であり、このことがチャンネル内での構造上 のゆらぎ(規則度の変化)を引き起こしている可能性が考えられる。

TEM を用いて 77Ni-Nb の 900 ℃ 引張変形後組織観察を行った結果、電子回折パターンには[111]方向にストリ ークがみられた。これは {111} 面に面欠陥が生じていることを示しており、初析とチャンネルに横断的に分布す る面欠陥が多数観察された。{111} 面は A1 や L1₂の変形時のすべり面であり、本合金においても同様のすべり面 が活動した可能性も考えられるが、転位は観察されなかった。このような微細な面欠陥は、比較的軟質な初析側 ではなく、硬質相であるチャンネル側に多く見られた。以上より、本合金は高温変形の際に面欠陥が生じること が明らかになり、変形は初めにチャンネル部で生じ、そこから初析へと広がった可能性が示唆された。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

本研究では、Ni 基超々合金の室温および高温での強度と延性のバランスを向上を目的に、Ni 量過剰化と遷移 金属元素添加を同時に施した合金を作製し、引張変形前後の TEM 組織観察を行った。引張変形前の二重複相組 織中には不規則Ni 固溶体相はほとんど存在しなかった。Nb は初析 L1₂相とチャンネルの双方に存在するものの、 両者の界面付近のチャンネル側に濃化していた。900 ℃ 変形後組織には、変形前には存在しなかった多数の面欠 陥が観察され、初析をチャンネルの両相にわたる変形が生じている可能性が示唆された。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本研究の一部は JSPS 科研費基盤研究(B)(No. 21H01656)の助成を受けたものです。

化学気相析出法により合成した アルミナー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 Konno¹

Graduate School of Environmental Information Sciences, Yokohama National University, Yokohama 240-8501 Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: chemical vapor deposition, alumina-hafnia system, eutectics, nanostructure

This research aims to elucidate mechanism of nanostructure formation in directionally grown alumina-hafniana nocomposite films synthesized by chemical vapor deposition (CVD) using advanced electron microscopy (AEM). In alumna-hafnian 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.

<u>1. 緒言(Introduction)</u>

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したりすることは現実的でなかった。このように共晶成長は、液相からの溶融凝 固過程において観察されることが一般に広く知られている。研究代表者は、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。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。

研究代表者は、アルミナーハフニア共晶系に着目し、硬度と化学的安定性に優れる α 相アルミナ中に、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セラミックスコーティングを提案している。¹⁻³⁾ これま でに一方向性ナノ複合組織試料の合成に成功し、機械的特性評価に着手している。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メートルのオーダーであ り、ナノ複合組織の三次元的な成長様式は、一般的な SEM や TEM を用いた断面観察からは十分な情報が得ら れていない。

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-ハフニア共晶系の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。

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

試料合成:原料には、アルミニウムおよびハフニウムのβ-ジケトン錯体を用い、化学気相析出法により、A 面 サファイア単結晶基板上に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。合成した膜 の相同定を、X 線回折装置 (Bruker D2 Phaser) を用いて行い、膜の予備的な微細構造観察には、電界放射走査電 子顕微鏡 (HITACHI SU8010) を用いた。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。

分析電顕観察:複合膜試料の微細組織は、集束イオンビーム加工により薄片化した後に透過電子顕微鏡観察 (Topcon EM-002B)分析電顕観察 (JEOL JEM-ARM200F)を行い、界面構造およびナノ複合構造を可視化した。

3. 結果および考察(Results and discussion)

図1に、成膜時間30sおよび600sで合成したアルミナーハフニア共晶系膜(それぞれ試料名 HA25 および HA23)の断面 FE-SEM 像、明視野 TEM (BF-TEM)像、制限視野電子回折(SAED)図形および STEM-EDX 像を示す。試料 HA25 は、断面 FE-SEM 像からは微細組織はほとんど観察できず、BF-TEM 像からも一方向性ナノ複合組織の形成は認められなかった。しかし、SAED 図形から、A 面サファイア基板上に、(110)面に配向した α-Al₂O₃および(422)面に配向した立方晶 HfO₂ (c-HfO₂)が成長していることがわかった。



Fig. 1 Cross-sectional FE-SEM images, cross-sectional BF-TEM images, SAED patterns, and STEM-EDX images of the Al₂O₃–HfO₂ nanocomposite films (HA25 and HA23) prepared by laser-assisted chemical vapor deposition. Deposition time for HA25 and HA23 were 30 s and 600 s, respectively.



Fig. 2 A schematic of crystal orientations between α -Al₂O₃, c-HfO₂, t-HfO₂, and m-HfO₂ phases indexed in the SAED patterns taken from Al₂O₃-HfO₂ nanocomposite films grown on A-cut sapphire substrate.

一方、試料 HA23 は、断面 FE-SEM 像からも一方向性ナノ複合組織の形成が認められたが、BF-TEM 像および STEM-EDX 像から、アルミナ母相中に、ナノサイズの HfO₂繊維状構造が発達していることを確認できた。SAED 図形から、 α -Al₂O₃母相は、A 面サファイア基板上に (110) 面に配向してエピタキシャル成長していることがわか り、HfO₂繊維状構造は、(110) 面に配向した直方晶 HfO₂(t-HfO₂)、(200) 面に配向した単斜晶 HfO₂(m-HfO₂)、(110) 面に配向した m-HfO₂ であることが推定された。一方、SAED 図形中に散漫散乱が認められ、t-もしくは m-HfO₂ の微細な析出物か構造的なゆらぎによるものと推察される。

図 2 に、SAED 図形より同定したアルミナ-ハフニア共晶系の一方向性ナノ複合組織中の α-Al₂O₃ および HfO₂ 相の結晶方位関係をまとめる。(110) α-Al₂O₃ 母相は、A 面サファイアとエピタキシャル関係にある。一方、いず れの HfO₂相も、膜の面内および面直方向の酸素原子の配列が、(110) α-Al₂O₃ 母相および基板と近しい関係にあり、 HfO₂の一方向性ナノ複合組織は、Al₂O₃ 母相とおおむね共エピタキシャル成長しているものと推察される。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

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、他の膜厚を持つアルミナ—ハフニア共晶系試料の先端電顕観察結果を解析し、成膜の各段階におけるナノ構造形成の様子を結晶方位関係とともに明らかにすることで、気相からの共晶成長のメカニズム解明につながることが期待される。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

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。

<u>引用文献(Reference)</u>

- 1. S. Matsumoto, A. Ito, J. Ceram. Soc. Japan 129 (2021) 1-6.
- 2. S. Matsumoto, A. Ito, Opt. Mater. Exp. 10 (2020) 899–906.
- 3. S. Matsumoto, Y. Kaneda, A. Ito, Ceram. Int. 46 (2020) 1810–1815.

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 山口 智広^{1,2} 研究分担者:工学院大 早川 優香² 徳重 明人¹ 東北大金研 今野 豊彦³

Crystal growth and structural characterization of In-based compound semiconductors Tomohiro Yamaguchi^{1,2}, Yuka Hayakawa², Akito Tokushige¹, Toyohiko Konno³ ¹Department of Applied Physics, Kogakuin University, Hachioji 192-0015

²Department of Electrical Engineering and Electronics, Graduate School of Engineering, Kogakuin University, Hachioji

192-0015

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

Keywords: InGaN, MBE, In2O3, 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 In₂O₃ and its alloys, have been studied in our laboratory. In this study, microstructural analyses of InGaN/InGaN multi-quantum well (MQW) structure on InGaN underlayer grown on GaN template by radio-frequency plasma-assisted molecular beam epitaxy (RF-MBE) and corundum-structured α -In₂O₃ sample grown on sapphire substrate by mist chemical vapor deposition (mist CVD) were carried out by transmission electron microscopy (TEM). In InGaN sample, it was found that InGaN underlayer had columnar growth with lots of dislocations. It was also found that MQW region had higher In composition than that of underlayer, but clear interfaces between well and barrier layers were not observed. In α - In₂O₃ sample, specific diffraction spots of 0002 and 0004, which are typically unobservable in corundum structure, were observed.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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、In₂O₃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。広く GaN に格子整合した InGaN/GaN 量子構造で研究が進められているが、 当研究室では、緩和 InGaN 下地層を採用し、その InGaN 上への InGaN/InGaN 量子構造を、高周波支援分 子線エピタキシー法(RF-MBE)法を用いて製作を試みている。

In 系酸化物半導体は、アモルファス ITO を中心とした透明導電膜に広く使用され、透明薄膜トランジス タ(TFT)などへの展開も進んでいる。最近では、結晶 In₂O₃を用いた高移動度透明トランジスタなどへの 興味も高まっている。当研究室では、In₂O₃の中でもバンドギャップが広く、またサファイア基板と同じ結 晶構造を有するコランダム構造 In₂O₃(α-In₂O₃)に着目し、ミスト化学気相成長(mist CVD)法を用いて製作を 行っている。

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 α -In₂O₃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 は、GaN/sapphire テンプレート上に InGaN 下地層をエ ピタキシャル成長し、さらに InGaN/InGaN 量子井戸構造を成長させたサンプルを準備した。Mist CVD 成 長 α -In₂O₃は、sapphire 基板上に α -In₂O₃をエピタキシャル成長したサンプルを準備した。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、ハライド気相成長法(HVPE)法を用い製作された GaN/sapphire テンプレート上に、RF-MBE 法を用い InGaN 下地層をエピタキシャル成長し、さらに InGaN/InGaN 量子井戸構造を成長させた結晶である。 α-In₂O₃サンプルは、sapphire 基板上に mist CVD 法を用いエピタキシャル成長させた結晶である。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 下地層上 InGaN/InGaN 量子井戸構造の構造評価)

図1に、得られたLAADF-STEM 像を示す。InGaN 厚膜層は柱状に成長していることを確認した。また 結晶内に一様に多数の転位が存在することを確認した。InGaN/GaN 界面には多数のボイドが形成されてい ることも確認された。図2に、得られた EDX 像を示す。InGaN 厚膜領域では、成長軸方向に対して組成 がおおむね一様であることを確認した。また、InGaN 下地層領域に比べ、表面付近の InGaN/InGaN 量子井 戸領域で In 組成が高くなっていることを確認した。これは設計通りである。ただし、量子構造のような明 瞭な周期的組成変調は確認されなかった。



図 1 MBE 成長 InGaN 下地層上 InGaN/InGaN 量子井戸構造の LAADF-STEM 像.



図 2 MBE 成長 InGaN 下地層上 InGaN/InGaN 量 子井戸構造の EDX 像.

(3.2 mist CVD 成長α-In₂O₃の構造評価)

図3にα-In₂O₃/sapphire 領域からの回折パターンを示す。コランダム構造に従うα-In₂O₃とα-Al₂O₃の回折 スポットとともに、本来コランダム構造では存在しない0002、0004からのα-In₂O₃の回折スポットが確認 された。図3の0004の回折スポットに対物絞りを入れ得られた暗視野像を図4に示す。結晶欠陥の多い領 域(黄色枠で囲む領域)が強いコントラストとなって現れ、この領域が0002、0004の回折スポット形成に 起因していることを確認した。この結晶欠陥の多い領域で高分解能 STEM-HAADF 像を取得したところ、 この領域に積層欠陥や双晶が存在していることを確認した。





図 3 α-In₂O₃/sapphire 領域からの回折パターン.

図4 0004に対物絞りを入れ得られた暗視野像.

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

MBE 法で成長した InGaN と mist CVD 法で成長したα-In₂O₃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結晶欠陥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更なる解明・制御が期待される。

自己治癒セラミックスに置ける治癒したクラック周辺の微細組織評価

研究代表者:長岡技大技学研究院 南口 誠 研究分担者:東北大金研 今野 豊彦

Evaluation of Microstructure around As-healed Cracks in Self-healing Ceramics Makoto Nanko¹, Dozo Aoba², Yu Akiu², Sakura Hirose³, Toyohiko Konno² ¹Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology, Nagaoka 940-2188 ²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: self-healing, Al₂O₃, Ni, NiAl₂O₄

Scanning Transmitting Electron Microscopic (STEM) observation of a crack of Ni-dispersed Al₂O₃ ceramics in self-healing process was conducted. Powder mixture of nano Ni particles and commercial α -Al₂O₃ powder was prepared by drying and reducing the aqueous slurry of the Al₂O₃ powder and Ni(NO₃)₂•6H₂O. The samples of Ni dispersed Al₂O₃ ceramics were prepared with a pulsed electric current sintering technique. Surface cracks with 200 µm in length were introduced by using the Vickers indentation. Self-healing process was carried out at 1200°C for 1 h in air. Surface cracks were partially filled up with NiAl₂O₄ oxidation product. STEM observation reveals that growth of NiAl₂O₄ layer on the crack surface is not homogeneous. This inhomogeneous growth of NiAl₂O₄ layer in the cracks would be caused by heterogenous distribution of Ni particles in the Al₂O₃ matrix and difference in grain boundary structure in Al₂O₃ matrix.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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。 申請者はNi粒子を分散したAl2O3セラミックス(Ni/Al2O3)¹⁾を検討している。この自己治癒セラミックスは、自 己治癒だけでなく、高強度化や高靱性化も達成でき、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 Al2O3 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NiAb2O4を形成し て応力集中を軽減する。しかし、NiAl2O4とAl2O3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。

2020年度, 亀裂が完全に治癒された際の透過型走査電子顕微鏡 (STEM) 観察によって, マトリックスの Al2O3 粒子やマトリックス中に形成した NiAl₂O₄粒子を同程度の大きさの NiAl2O4 粒子が亀裂中に形成して充填されて いること, 亀裂表面の両面から成長した NiAl₂O₄層が亀裂中央付近でぶつかり, わずかに閉気孔が残存すること がわかった.しかし, こういった亀裂内部の NiAl₂O₄ がどう成長するのか, 治癒途中の状況を知ることは自己治 癒のメカニズムを理解する上で極めて重要である。本研究では、この亀裂を埋める NiAl₂O₄の成長過程に着目し, STEM 観察とエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDX) を行った。

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

硝酸 Ni 水和物と市販α-Al₂O₃粉末,蒸留水を混合したスラリーを乾燥・還元してナノNi 粒子が分散した Al₂O₃ 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、Ni/Al₂O₃ 試料とした。 Ni/Al₂O₃ 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℃, 1h,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 NiAl₂O₄ 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 NiAl₂O₄ 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 STEM 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。

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

図1は自己治癒が完了する前の亀裂周囲の断面 STEM 像および EDX による元素マッピングを示す. 表面から 3µm くらいは亀裂が完全に埋まっていないことが STEM 像とO の元素マッピングから見て取れる. また, 亀裂の厚 さは 200nm ほどであった. この幅は Al₂O₃ 粒径のおおむね半分くらいの大きさとなる. 断面 STEM 像下部におい て, Ni と Al, O の分布が確認され, 酸化生成物である NiAl₂O₄ が形成していることがわかる. 亀裂が完全に塞がっ ていない STEM 像上部には右側の亀裂表面には NiAl₂O₄ があまり形成していないことがわかる. このことは, 左側 からは Ni イオンの外方拡散があるにも関わらず, 右側の亀裂表面から Ni イオンの供給が乏しいことを意味する。 マトリックス中の Ni ナノ粒子の分散ムラや結晶粒界の構造の違いなどにより, 酸化生成物である NiAl₂O₄ は均一に 充填されるないものと考えられる。マトリックス中の NiAl₂O₄ 粒子も左右で均一ではなくある程度のムラがある。 亀裂 の局所的な治癒のムラは起きることは想像できる。



図1 Ni/Al₂O₃ セラミックスにおける治癒途中の亀裂周辺の STEM 像と元素マッピング結果

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

Ni/Al₂O₃ 自己治癒セラミックスにおける治癒途中の亀裂内部の様子を STEM と EDX によって観察した結果, 亀裂表面からできる NiAl2O₄ はかならずしも均一に成長はせず,厚さにムラがあることがわかった.これは、マ トリックス中に分散される Ni 粒子の分散ムラや Ni イオンが外方拡散する Al₂O₃ マトリックスの粒界構造の違い などによって引き起こされるものと考えられる。

<u>引用文献(Reference)</u>

 D. Maruoka and M. Nanko, "Recovery of Mechanical Strength by Surface Crack Disappearance via Thermal Oxidation for Nano-Ni/Al₂O₃ Hybrid Materials", Ceram. Intl., **39** (3) (2013) 3221–3229.

走査 SQUID 顕微鏡法による MgB2 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:東北大金研 野島 勉

Study of superconducting state of MgB₂ bulk superconductors by scanning SQUID microscopy Tomoyuki Naito¹, Tsutomu Nojima² ¹Faculty of Science and Engineering, Iwate University, Morioka 020-8551

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

Keywords: MgB₂, superconductivity, scanning SQUID microscopy

We have studied the distribution of quantized magnetic-field of polycrystalline MgB2 bulk samples by scanning SQUID microscopy. We found that the position and shape of vortices were changed by applying current just below the critical temperature. This originated from the fact that the vortices driven by the Lorentz force and that the magnetic-field created by the applying current were super-positioned. The obtained results suggest that the scanning SQUID microscopy possibly reveal the supercurrent path of the superconductors.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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 MgB₂(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 MgB₂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,MgB₂では粒間結合度が重要とな る。本研究では,MgB₂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。今年度は高充填率 MgB₂多結晶バルクの測定結果について報告する。

2. 実験方法 (Experimental procedure)

MgB2多結晶バルクは熱間等方圧加圧焼結(通称 HIP)法で作製した。モル比 Mg:B=1.1:2で秤量・混合・圧 粉した前駆体ペレットをステンレス容器に真空中で密封し 700℃で3時間 HIP 処理した。数ミリ角に切り出した サンプルを銅板に載せ、その両端に電流リードである極細銅線を銀ペーストで接着した後、SQUID 顕微鏡のサン プルステージにセットした。サンプル温度(サンプルステージ上のセルノックス温度計で測定)はヘリウムガスの 流量とヒーターによって制御した。

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

Fig.1 に HIP 法で作製した MgB₂ 多結晶バルクの SQUID 顕微鏡で観察した磁場分布を示す(観察範囲は 180×180 μ m²)。何れも印加磁場 $B_{ex}=0$ mT で超伝導転移温度以下に冷却した状態で測定した。Fig1.(a)はサンプル温度 $T_s=2.6$ K における磁場分布である。白色のスポットはそこに磁場(紙面に対して垂直上向きを正方向(プラスの値)と定義)があることを意味しており、これは地磁気が量子化された磁束であると考えられる。一方、黒色のスポットは逆方向(マイナスの値)の磁場であり何らかの磁性不純物の存在が示唆される。しかし、今回測定したバルクの X 線回折パターンにおいてそのような不純物は確認されていないことから、SQUID 素子の高い磁気 感度によって初めて見出されたと言える。電流印加効果の観察は臨界電流が低い T_c 付近が適当であることから T_c



Fig1: Distribution of magnetic-field in the MgB₂ bulk at indicated conditions by scanning SQUID microscopy; (a) T_s =2.6 K, B_{ex} =0 mT, I=0 mA, (b) T_s =37.5 K, B_{ex} =0 mT, I=0 mA, (c) T_s =37.5 K, B_{ex} =0 mT, I=10 mA.

(~38K) 直下の *T_s*=37.5 K で磁場分布を観察した (Figl(b)は印加電流 *I*=0 mA, (c)は *I*=10mA)。温度変化による ドリフトにより 2.6K に対して量子化磁束の位置がずれている。また,量子化磁束像がぼやけているが,これは温 度上昇により量子化磁束の半径が増加したことに起因する。電流の有無によって量子化磁束像が変化しているの が分かる (電流 10mA の像がぼやけている。また,量子化磁束の位置も若干変化している)。これはサンプル中を 流れる電流が作る磁場が重畳されたこと、磁束がローレンツ力によって駆動されたためと考えられる。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

SQUID 顕微鏡を用いて MgB₂超伝導バルク体の超伝導状態における磁場分布を観察した。印加電流の有無によって量子化磁束像の様子が変化することが分かった。ただし、得られた情報は磁場分布であり、本研究の目的である電流経路の解明には、今後これら磁場分布を電流分布に焼き直す必要がある。

第5部/Part 5

ワークショップ

Workshop

The 5th Symposium for the Core Research Clusters for Materials Science and Spintronics, and

The 4th Symposium on International Joint Graduate Programs in Materials Science and Spintronics

研究代表者:東北大金研 佐々木孝彦」

研究分担者:東北大材料科学世界トップレベル研究拠点 / AIMR 海邉健二²

Takahiko Sasaki¹, Kenji Kaibe²

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

2The Core Research Cluster for Materials Science / Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai

980-8577

Keywords: materials science, spintronics 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 October 25 - 28, 2021.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

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」(GP-MS)を実施している。この材 料科学世界トップレベル研究拠点、スピントロニクス世 界トップレベル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、 2021年10月25-28日に第5回目となる国際シンポジ ウムをオンラインにて開催した。なお、今回は本学の世 界トップレベル研究拠点の目標の1つである学内の卓 越したリソースの結集の一環として、各拠点やセンタ ー、プログラム等の構成部局に加えて、金属材料研究所 国際共同利用・共同研究拠点(GIMRT)や AIMR フラウン フォーファープロジェクトも共催として合同で開催を した。



2. 開催内容

第5回目となる本国際シンポジウムでは、"Materials science and Spintronics leading the green digital innovation"と 題して、SDGs や環境エネルギーに配慮しなが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5回目となるスピントロニクス世界トップレベル研究拠点によるセッションや、第4回目と なる材料科学国際共同大学院に参画する大学院生によるセッションの企画運営、AIMR フラウンフォーファープ ロジェクトによる研究成果とこれまでの振り返り等に関する議論等が行われた。今回も昨年度に引き続き新型コ 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、ポストコロナやウイズコロナを見据えて、これまでの シンポジウム以上の発表数や参加者を得ることができた。4日間の会期中に国内外から参加の4件(うち海外から 3件)のプレナリー講演のほか、国内外および学内からの招待講演により材料科学世界トップレベル研究拠点では 3セッション9名、スピントロニクス世界トップレベル研究拠点では5セッション24名、GP-MSでは4セッシ ョン15名、AIMR フラウンフォーファープロジェクトでは1セッション3名の合計13セッション52名の口頭発 表が行われた。また、ポスターセッションでは、AIMR・甲斐洋行助教が開発したオンラインポスターセッション ツール(https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2020/08/press20200821-04-withpost.html)を活用して116件の発表が行われ た。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、講演者や参加者が会場をアバターにてロールプレイングゲーム風に動き回り、コミュ ニケーションはチャットとオンライン通話を併用してできる機能を付加して新たな実施形式を試みた。

・参加者:合計358名(日本:336名、海外:22名)

【セッション概要】

(1)Plenary セッション

Plenary 講演: 4 セッションー学外 4 名(海外 3 名)

(2)Invited セッション

- ・材料科学世界トップレベル研究拠点:3セッション9名-学内名6、学外3名(海外2名)
- ・スピントロニクス世界トップレベル研究拠点:5セッション24名-学内11名、学外13名(海外5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)
- ・AIMR フラウンフォーファープロジェクト:1セッション3名-学内2名、学外1名(海外1名)
- (3)Poster セッション

116 件

• 1日目(2021年10月25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・材料科学世界トップレベル研究拠点長を座長と して University of Melbourne の Prof. George V. Franks により "3D printing of hierarchical porous ceramics using aqueous suspension-oil formulations"と題する講演が行われた。これに続きスピントロニクス世界トップレベル研究拠点の 平山祥郎拠点長を座長として、理化学研究所の Prof. Seigo Tarucha により "Si Platform for Implementing Fault Tolerant Spin-based Quantum Computing"と題する講演及び Gerrit E. W. Bauer 教授を座長として、University of Groningen の Prof. Bart J. van Wees により "Electrical and thermal generation of spin currents by magnetic graphene"と 題する講演が行われた。この後、スピントロニクス世界トップレベル研究拠点の GP-Spin セッション、ポスター セッションをはさみ、成島尚之教授を座長として、University of Cambridge の Prof. Serena M. Best により "Design of Tissue Engineering Scaffolds - Still Learning our ABC?"と題して講演が行われた。なお、日本とオーストラリア、 ヨーロッパの間の時差の関係で、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(2021年10月26日)

午前には、ポスターセッションが開催された。午後には材料科学世界トップレベル研究拠点の"Evaluation and sensing"、"Processing"、"Mathematical Science and Computation"の各セッション、スピントロニクス世界トッ

プレベル研究拠点の"Spintronics Materials"、GP-MSの学生セッション2件が開催された。

ポスター発表に関し、オンラインシンポジウムなどでは 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、AIMR・甲斐洋行助教が開発したオンラインポスターセッションツールを活用した発表が行わ れた。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を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、講演者や参加者が会場をアバターにてロールプレイングゲーム風に動き回り、コミ ュニケーションはチャットとオンライン通話を併用してできる機能を付加して新たな実施形式を試みた。発表者、 参加者ともにアバター操作しつつ、コミュニケーション機能の進展によって、よりリアルに近い臨場感を体感で きるものとなった。

・ポスター発表数:116件-材料科学世界トップレベル研究拠点 52件、スピントロニクス世界トップレベル研究 拠点 54件、GP-MS 10件

・ポスター発表表彰: Best Poster Award 9件、Poster Award 14件

• 3日目 (2021年10月27日)

3 日目はスピントロニクス世界トップレベル研究拠点の" Spintronics Memory and Its Application"、" Spin-Mechatronics"、"Topology"の各セッション、AIMR フラウンフォーファープロジェクトの1セッション、GP-MSの学生セッション1件が行われ、午前9時から午後7時に渡り発表と活発な質疑応答が行われた。

• 4日目(2021年10月28日)

最終日は、スピントロニクス世界トップレベル研究拠点の"Outlook for Non-Linear Quantum Magnonics"セッショ ンと GP-MS の学生セッション 1 件が行われた。その後、合同でポスターアワードセレモニーと平山スピントロ ニクス世界トップレベル研究拠点長による closing remarks により終了した。

3. まとめ

第5回となる本シンポジウムは、前回に続きオンラインでの開催となったが、本学の材料科学分野に関係する 多くの部局・拠点・プログラム等の参画により本学の有する卓越したリソースが結集して創出された研究成果を 日本の国内外に広くアピールする場となった。また運営・企画の工夫により、実開催と同等以上の成果をあげる ことができた。次回以降の開催形式は、現在のところ未定であるが、会場発表と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。またポスター発表についてもよりリアルな臨場感に近づくように日進月歩の 技術・アプリケーションを取り入れながら改善を図っていく必要がある。

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、スピントロニクス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(GP-MS)、AIMR フラウンフォーファープロジェクトが主催し、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

Тоноки

The 5th Symposium for the Core Research Clusters for Materials Science and Spintronics, and The 4th Symposium on International Joint Graduated Program in Materials Science

October 25 (Mon) - 28 (Thu), 2021, Online

| CORE ASSEARCE CLUSTER | | Time tal | ole (JST) | | | | 20 (110), 1 | |
|---|---|---|--|--|--|-------------------|---|--|
| October 25 (Monday) | October 26 (Tueso | Octob | October 27 (Wednesday) | | | ber 28 (Thurs | dav) | |
| Materials Science Spintronics GP-MS | Materials Science Spintronics | GP-MS | Materials Science | Spintronics | GP-MS | Materials Science | Spintronics | GP-MS |
| 1020-10:10 Operang address Hideo Ohno 10:10-10:55 Plenary 1 PL1 George V, Franks | | | | 9:00-11:00 S3 Spintronics Memory and Its Application S3-1 Jon M. Slaughter S3-2 Shoji Reda S3-3 Hiroki Kolke S3-4 Ada S. Y. Poon Chair: Tetsuo Endo | | | 9:00-11:00 S6 Outlook for Non- Linear Quantum Magnonics S6-1 Dmytro A Bozhko S6-2 Kel Yamamoto S6-3 Tomosato Holol S6-3 Tomosato Holol S6-4 Mehrdad Elvasi Choir Elli Saltoh | 9:00-11:00 G4 Student Session 4 G4-1 Eriks Rozens G4-2 Gang Chen G4-3 Katherine Kedzienska G4-4 Okeke Chioma Uche Chair: Okeke Chioma Uche |
| Chair: Motoko Kotani | 10:30,12:00 | | | | | | | |
| PL2 Seigo Tarucha Chair: Yoshiro Hirayama | Poster Session 2 | | | | | Clos | Poster award ceremony sing remarks Yoshiro Hira | rama |
| 11:40-12:35 Lunch | | | | 11:00-13:00 Lunch | | | | |
| 12:35-13:20 Plenary 3 PL3 Bart J. van Wees Chair Gent F. W. Bauer | 12:00-13:30 Lunch | | | | 1 | | | |
| 12/20-14-50 12/20-14-50 51, 02-56 51, 02-56 51, 12-56, 12-56 51, 22-56, 12-56 51, 22-56, 12-56 51, 22-56, 12-56 51, 22-56, 12-56 51, 22-56, 12-56 51, 22-56, 12-56 51, 22-56, 12-56 51, 22-56, 12-56 51, 22-56, 12-56 51, 22-56, 12-56 51, 22-56, 12-56, 12-56 51, 22-56, 12-56, 12-56 51, 22-56, 12-56, 12-56, 12-56 51, 22-56, 12- | 13-20-15-00 Mit Evolutation and Sensing Mi-1 Assurb Monose Mi-2 Hirosh Jinna Mi-3 Kazu Suenga Chair: Maani Fenuchi | | | 13:00-15:00 S4 Spin-Mechatronics S4-1 Hiroyaki Chudo S4-2 Jorge Puebla S4-3 Yukio Nozaki S4-4 Daichi Chiba Chair: Hiroaki Matsueda | | | | |
| 1450-1760 Poster Session 1 | 1500-1520 Break 1520-1650 M2 Processing M2-1 Cyrk Amoniec M2-3 Make teshabed Chair: Tadatuni Adschri | | 15:20-16:50 M4 Fraunhofer Project M4-1 Gildas Alan Diguet M4-2 Mairio Baum M4-3 Masayoshi Esashi Chair: Shin-Ichi Orimo | | | | | |
| 17:00-17:25 Break 17:25-10:10 Pienary 4 PL4 Serena M. Best Chai:: Taksyddi Narushima | 1650-1710 Break 1710-18-00 1700-18-00 13 Mathematical Science M3 Mathematical Science M51 Macing Robe M52 Monito Riab M53 Simona Peroto Chair: Hiroshi Suto Chair: Kiroshi Suto | 17:00-19:00 G1 Student Session 1 G1-1 Kimily C. Rule G1-2 Max Avdeev G1-3 Shimishiro Yano G1-4 Pang Xiaoqi Chair: Pang Xiaoqi | | 17:00-19:00 S5 Topology S5-1 Yayu Wang S5-2 Asushi Tsukazaki S5-3 Koji Muraki S5-4 Takatumi Sato Chair: Seigo Souma | 17:00-19:00 G3 Student Session 3 G3-1 Achim Walter Hassel G3-2 Takao Hanava G3-3 Hanaka Saito Chair: Hanaka Saito | | | |
| | | 19:00-19:30 Break 19:30-21:30 G2 Student Session 2 G2-1 Jun Takeya G2-2 Lionel Hirsch G2-3 Yang Wang G2-4 Takaya Matsuo Chair: Takaya Matsuo | | | | | | |

二大中性子源(J-PARC, JRR-3)を活用する偏極中性子スピン科学の推進

研究代表者:東北大金研 藤田 全基

Development of spin science with polarized neutron utilization at two major neutron facilities (J-PARC and JRR-3)

Masaki Fujita

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

Keywords: neutron diffraction/scattering, structural analysis, spin and lattice dynamics, polarization devices

The research reactor JRR-3 was reopened in February 2021. We have welcomed a large number of users in the neutron scattering instruments operated by IMR. Due to the reoperation of JRR-3, the simultaneous operation of the two major neutron sources was realized together with the J-PARC, which was a long-cherished desire of the neutron science community. This has made it possible to conduct materials science research that takes advantage of the excellent environment.

Taking this opportunity, we held a workshop to consider the promotion of research by using neutron beams. At the workshop, we discussed the utilization of neutron beams, which will lead to the creation of results and the development of fields with the participation of not only neutron experts but also potential users and other people who are interested in neutron utilization.

<u>1. 緒言(Introduction,)</u>

軽元素や磁気モーメントの位置と運動を見ることができる中性子散乱は、エネルギー材料や磁性材料をはじめ とする物質科学の研究に不可欠な測定手法である。特にスピンの向きを揃えた中性子を用いる偏極中性子散乱法 は、物質内のスピン情報を高感度かつ選択的に取得できる。そのため、偏極技術は、次世代の中性子科学を切り 開く戦略要素として、世界中の中性子研究施設で開発が進んでいる。その様な中、金研では結晶偏極デバイス、 ガス型中性子スピンフィルターの開発をもとに、研究用原子炉 JRR-3 の分光器への導入と、パルス中性子源であ る J-PARC の物質・生命科学実験施設(MLF)において偏極中性子に特化した広エネルギー帯域非弾性散乱装置 (POLANO)の建設を進めてきた。また並行して、材料研究の裾野を拡げるため、簡便な測定が可能な中性子構造 回折装置の整備を続けてきた。そして、2021 年に、定常中性子源である研究用原子炉(JRR-3)施設が東日本大 震災以来 10 年ぶりに運転を再開し、金研が両施設に持つ中性子散乱装置群での研究が始まった。

一方、中性子利用そのものに関する議論は、装置開発の観点から施設が行うものはあるが、物性材料の実験・ 理論研究を含めた包括的内容について行われるものは多くない。特に偏極中性子については、潜在的ユーザーを 含めた議論の場は希有である。そこで、JRR-3 と J-PARC が同時稼働した好機に、中性子ビームの活用について 広く議論し、今後の成果創出と分野開拓を目指すワークショップを開催した。

<u>2. 開催方法とプログラム (methodology and program)</u>

2021 年度の JRR-3 の運転が終了した 2022 年 2 月 15 日と 16 日に、表記のワークショップを開催した。計画当 初は、現地参加も含めたハイブリッド形式での開催を検討し、講演者はほぼ全員が金研来所を予定していたが、 1 月からのコロナ感染拡大により、最終的には全面的にオンライン開催とした。事前の登録件数は 120 件を超え、 当日の参加者も最大で 80 名後半(常時 70 名以上)であった。中性子利用への関心の高さが伺えた。

プログラム構成は、偏極中性子に関するセッションに加え、金研が管理・運営する構造回折装置に関するセッションも設けた。前者では、JRR-3 と J-PARC における小角・反射率測定、イメージング測定、ダイナミクス測定の偏極中性子手法の専門家(施設の装置責任者やパワーユーザーと理論研究者)が一堂に介する機会とし、両施設の偏極中性子装置群の効率的な融合利用を検討した。また後者では、中性子利用を始めたばかりのユーザー、潜在的ユーザーである新規物質合成研究者のキーパーソン、および、金研における材料研究者を交えて、中性子装置群による将来の研究の方向性と新しい研究に必要な技術を探った。各講演では中性子利用への希望も述べて頂く形とし、討論・意見交換の時間で、JRR-3 と J-PARC にある複数の構造回折装置の紹介をもとに、これら希望に対する検討を行った。



図 1. 開催案内のフライヤー(左)とプログラム(右).

3. 結果(Results)

今回、専門性の高い偏極中性子による磁性研究を深める方向とともに、材料科学に対する中性子利用の認知度 拡大の狙う方向を両立させた。施設の研究者による装置開発の議論が先行している偏極中性子利用であるが、大 学における物性材料研究の専門家を交えることで、サイエンスへの適応と必要技術について意見交換することが できた。また、中性子利用になじみのない、あるいは薄い研究者にも参加頂き、各人の研究研究に対して中性子 ビームが活用できる可能性を専門家のアドバイスをもとに議論することができた。この様なワークショップは、 物性材料研究と技術開発の両方を行っている金研(中性子グループ)独自の内容であったと言える。参加者から は、「次回は是非対面開催を金研で実現して欲しい」という声を多数頂いた。金研中性子装置を基盤としたユー ザーミーティングとしても期待の大きさが伺えた。今後の研究者の交流や技術連携の芽生えとなる機会になった と考えている。

<u>4. まとめ(Conclusion)</u>

JRR-3 運転再開後の1年目の共同利用を終えた2022年2月に、ワークショップ「二大中性子源(J-PARC, JRR-3) を活用する偏極中性子スピン科学の推進」を行った。中性子科学のみならず、物質科学の研究者にも多数ご参加 頂き、偏極中性子の先端技術とその活用、および、新たな研究展開に対する中性子利用の可能性を議論した。こ のワークショップを通じて、施設と大学ユーザーの連携の基盤作りに貢献できたと考えている。

謝辞(Acknowledgement)

講演者、参加者、興味をお持ち頂き参加登録頂いた全ての方に御礼申し上げます。本ワークショップは、金属 材料研究所の量子ビーム金属物理学研究部門、および、中性子物質材料科学センターが主催し、先端放射光利用 材料研究センターの共催で行いました。関係者に感謝いたします。

金研ワークショップ「セラミックス材料をめぐる最近の研究動向」 ~セラミックス研究の現状と最新研究トレンドを俯瞰する~ 代表者:東北大金研 笠田竜太

Recent Trend of Ceramics Research and Development

Ryuta Kasada

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

Keyword: ceramics

1.Introduction

Ceramics such as oxides, carbides, nitrides, and borides have high chemical stability, and their performance is demonstrated in fields where metals and organic compounds are difficult to apply. Energy-related materials for power generation and thermal storage, as well as bio-environmental materials, are also expected to be developed. The diversity of processing methods is also highly applicable. The development of new materials and processing methods based on novel ideas, such as the development of functional nanoparticles, is underway. This workshop was successfully held by ZOOM on October 29 with speakers who are currently active at the forefront of a wide range of ceramics research. The attendees were satisfied to learn about the science of ceramics as well as other materials.

2.Program

| (敬称略) | | | |
|-------------|---------------------------------|-----|------------|
| 開会の挨拶 | 東北大学金属材料研究所 | 笠田竜 | 爸太 |
| 〈座長:笠田竜 | 竜太〉 | | |
| 09:05~09:50 | 物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点 | 森田孝 | 孝 治 |
| | 「外場効果を利用したセラミックスの焼結」 | | |
| 09:50~10:35 | 長岡技術科学大学 工学研究科 | 田中 | 諭 |
| | 「結晶異方性をもつセラミックスの透明化製造プロセス」 | | |
| 10:35~11:20 | ファインセラミックスセンター 材料技術研究所 | 木村袖 | 貞一 |
| | 「セラミックスのレーザー焼結技術」 | | |
| 11:20~12:05 | 東北大学 金属材料研究所 | 正橋正 | 重哉 |
| | 「TiO2コーティングによるインプラント Ti 合金の高機能化 | ĿJ | |
| 〈座長 : 吉川 | 彰〉 | | |
| 13:00~13:45 | 産業技術総合研究所 | | |
| | 材料・化学領域マルチマテリアル研究部門 | 福島 | 学 |
| | 「超高気孔率セラミックス多孔質材料の組織制御と特性」 | | |
| 13:45~14:30 | 九州大学 中央分析センター | 稲田 | 幹 |
| | 「水酸基が導入された水熱合成酸化物の結晶成長」 | | |
| 14:30~15:15 | 東北大学 工学研究科 | 野村面 | 直之 |
| | 「金属・セラミックス複合粒子の開発」 | | |
| 〈座長:市坪 | 哲〉 | | |
| 15:30~16:15 | 名古屋工業大学 生命・応用科学科 | 大幸褚 | 谷介 |
| | 「溶融法の特徴を生かしたプロトン伝導性ガラスの作製と | その可 | 「能性」 |
| | | | |
| 16:15~17:00 | 長岡技術科学大学 工学研究科 | 本間 | 岡山 |

| | 「ガラスの結晶化によるナトリウム系酸化物全固体電池 | 也の創製」 | |
|-------------|---------------------------|-------|-----|
| 17:00~17:45 | 東京工業大学 フロンティア材料研究所 | 熊谷 | 悠 |
| | 「理論計算・データ科学による機能性セラミックス材料 | 4開発の革 | 「新」 |
| 閉会の挨拶 | 東北大学金属材料研究所 | 市坪 | 哲 |

3.Statistics of attendees

Attendees: 61 persons (including 16 students)

16th 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 KATO¹, Keiichi SASAKI², Nobuhiro TAKAHASHI², Osamu SUZUKI², Yoshifumi SAIJO³

¹ Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan
 ²Graduate School of Dentistry, Tohoku University, 4-1 Seiryo-machi, Aoba-ku, Sendai 980-8575, Japan
 ³Graduate 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 2021 was held online on September 28, 2021, which was cosponsored by the Institute for Materials Research (IMR), Graduate School of Dentistry, Graduate School of Biomedical Engineering and Medical Science at Tohoku University. The symposium contains four sessions, including the Oral Health Care, Bioengineering, Young investigators, and Biomaterials. During the symposium, 20 oral presentations including 4 invited lectures and other 16 oral talks were given by the researchers from Australia, Singapore, Indonesia, Finland, and Japan. 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 research among both domestic and overseas researchers.

1. 概要

東北大学金属材料研究所、歯学研究科、医工学研究科と3つの組織で生体材料研究を中 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。開催形式はオンラ インで開催され、オーストラリア、シンガポール、インドネシア、フィンランドからも参加 があった。研究内容としては研究テーマごとに4セッションに分けて行われ、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 2021 年 9 月 28 日、The 16th International Workshop on Biomaterials in Interface Science 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(金属材料研究所、大学院歯学研究科、大学院医工学研究科)であった。セッションテー マとしては、① Oral Health Care、② Bioengineering、③ Young innovators、④ Biomaterials の4テーマとなり、招待講演者 4 名、口頭発表 16 名であった。海外講演者の招待講演とし

ては Qing LI 先生より、「A bone remodeling procedure for application in mandibular reconstruction」というタイトルで、 Bee Tin GOH 先生より、「Regeneration of the dentoalveolus- innovations for clinical translation」というタイトルで、Ruslizam DAUD 先 生より、「Biomechanical overloading on dental implant」というタイトルで、Miho NAKAMURA 先生より、「A new concept of hydroxyapatite for bone regeneration -nano structure and response to mechanical stratin」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75名となり有意義な会であっ た。



| chedule | at | a | Glance |
|---------|----|---|--------|
| | | | |

| e | p. 2021 | | | | | |
|---|---------|-----------|---------|---------|------------------|--|
| | | Start | Time | NO. | | Speaker |
| | Opening | Seccion | | | | |
| | | 9:00 | 0.10 | | Opening address | Takao HANAWA |
| | Secsion | : Oral H | leath | Care | | Chair: Osamu SUZUKI & Hiroshi EGUSA |
| | | 9:10 | 0:30 | H01 | Invited Lecture | QingLi |
| | | 9:40 | 0:30 | H02 | Invited Lecture | Bee Tin GOH |
| | | 10:10 | 0:15 | 0-01 | Oral talk | Yasue TANAKA |
| | | 10:26 | 0:15 | 0402 | Oral talk | Shin YABUKAMI |
| | | 10:40 | 0:15 | 0-03 | Oralitalk | Mai KAMEDA |
| | | | | | | |
| | Secsion | II: Bloer | nglinee | ring | | Chair: Yoshifumi SAUO & Tetsuya KODAMA |
| | | 10:66 | 0:30 | H03 | Invited Lecture | Rusizam DAUD |
| | | 11:26 | 0:15 | 0-64 | Oraitalk | Takash OKUYAMA |
| | | 11:40 | 0:15 | 0-05 | Oraitalk | Mototaka ARAKAWA |
| | | 11:66 | 0.15 | 0-05 | Oral talk | Takashi NAKAMURA |
| | | 12:10 | 0.15 | 0-07 | Oraitalk | Ryusuke KOIZUMI |
| | | 12:25 | 0:50 | Break | | |
| | Section | III: Your | ng Irw | ectigat | ons | Chair: Taro KUSAMA & Hiroki CHIGAMA |
| | | 13:16 | 0:15 | 0-08 | Orai talk | Taro KUSAMA |
| | | 13:30 | 0:15 | 0-09 | Oral talk | HIDKI CHIGAMA |
| | | 13:45 | 0:15 | 0-10 | Oral talk | Adya PRAMUSITA |
| | | 14:00 | 0:15 | 0-11 | Oral talk | Hang YUAN |
| | | 14:16 | 0:15 | 0-12 | Oraitaik | Radhka MISHRA |
| | Section | IV: Bion | nateria | ate | | Chair: Takayuki NARUSHIMA & Masaya YAMAMOT |
| | | 14:30 | 0:30 | HO4 | Invited Lecture | MINO NAKAMURA |
| | | 16:00 | 0:15 | 0-13 | Onsi talk | Aseel Mahmoud Suleiman MARAHLEH |
| | | 16:16 | 0:15 | 0-14 | Onal talk | Yoshio YAHATA |
| | | 16:30 | 0:15 | O-15 | Onal talk | Janmin HAN |
| | | 16:46 | 0:15 | 0-16 | Onal talk | Tabh YOKOI |
| | Closing | tession | | | | |
| | | 12:00 | 0.45 | _ | Observe and down | Note that Taking and a |

Please register by Sep. 26, 2021 (Sun.), Japan standard time.

We will send the URL for participating in the seminar to all the applicants by the date of the seminar URL https://forms.gle/ohavRqnbJnXxuerM6 ontact: Division for Interdisciplinary Integration, Liaison Center for Innovative Dentistry, Tohoku University Email: kanetaka@dent.tohoku.ac.jp

バイオマテリアル研究東北ブロック交流会

バイオマテリアル研究の深化:セオリーとアプリケーション

研究代表者:東北大歯 鈴木 治 研究分担者:東北大歯 濱井 瞭

Exchange Meeting on Biomaterials Research in Tohoku Block for Advancement of Biomaterial Studies Based on Theory Leading to Application and Vice Versa Osamu Suzuki, Ryo Hamai Tohoku University Graduate School of Dentistry, Sendai 980-8575

Keywords: biomaterials, metals, ceramics, polymers, theory and application

A workshop entitled "Exchange Meeting on Biomaterials Research in Tohoku Block for Advancement of Biomaterial Studies Based on Theory Leading to Application and Vice Versa" was held online on September 29–30, 2021. The meeting contained twelve lectures from guest speakers, and eighteen presentations from students in Tohoku block. The guest speakers lectured their findings in the field of metals (Prof. Narushima, Tohoku Univ.; Prof. Ichitsubo, Tohoku Univ.; Dr. Yamanaka, Tohoku Univ.), ceramics (Prof. Matsunaga, Nagoya Univ.; Prof. Yamamoto, Yamagata Univ.), polymers (Prof. Ishihara, Tokyo Univ.), tissue (Prof. Yamaoka, National Cerebral and Cardiovascular Center) and dentistry (Dr. Yamada, Tohoku Univ.; Dr. Hasegawa, Hokkaido Univ.). Students from Tohoku block had short oral presentations and poster presentations. The presenters of the top two presentations were honored with a "Poster Presentation Award" and a commemorative certificate. In special session, Prof. Hanawa (Tokyo Medical and Dental Univ.) posed the important issue in the research of metallic biomaterials and Dr. Tsutsui (Kao Corporation) talked about the product developments of pharmaceutical based on the basic research in company. In panel debate, the necessity of the educations and sharing roles of researchers was discussed for the connection between basic research (theory) and practical application of biomaterials, after the keynote comment from Prof. Nakaoka (National Institute of Health Sciences).

1. ワークショップ開催の背景・目的

バイオマテリアル研究は、生体に使用する金属、セラミックス、高分子、また生体由来の材料とその応用に関 する科学・技術を研究対象として日本バイオマテリアル学会をはじめとした学会でその有用性が広く認識され議 論されている。バイオマテリアル科学は、医学、歯学、工学、理学、薬学、生物学などの異分野間の融合学際領 域に位置づけられ、世界的にも各国のバイオマテリアル学会が中心となり独自の科学と実用化を視野に入れた技 術が研究され、アクティブな科学・技術の一領域に成長している。世界バイオマテリアル学会連合(IUSBSE)が 4年に一度開催する世界バイオマテリアル学会(WBC)が、2020年12月にオンラインで開催された。WBC開催 年を経たバイオマテリアル研究東北ブロック交流会においても、科学と技術の融合を掘り下げて議論する機会が 望まれる。研究開発されたバイオマテリアルは社会実装に至りその真価が初めて問われるが、基礎から応用に至 る研究理論が欠かせない。そのような背景から、各分野の東北ブロックの中堅・若手研究者、材料科学セオリー 解明に挑戦する研究者とその理論から帰納的に応用を着想したバイオマテリアル研究者、また逆に、アプリケー ションを注意深く観察し演繹的にセオリー確立に挑む研究者との議論の場を設けることを考えた。このような目 的から、2021年度は、「バイオマテリアル研究の深化―セオリーとアプリケーション」をテーマとしてワークシ ョップを開催した。

<u>2. ワークショップ開催概要</u>

協替

2021 年 9 月 29 日~30 日の 2 日間の日程で, 2021 年度東北大学金属材料研究所共同研究ワークショップ・日本バイオマテリアル学会東北ブロック講演会を開催した.今年度は, COVID-19 の感染状況を鑑み, オンライン での開催とした。

東北大学金属材料研究所共同研究ワークショップ・日本バイオマテリアル学会東北ブロック講演会 「バイオマテリアル研究の深化:セオリーとアプリケーション」

- 共催 ・日本金属学会東北支部
 - ·軽金属学会東北支部
 - ・国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト
 - ·日本鉄鋼協会東北支部

本ワークショップにおいては、Fig.1に示すポスターによる会告および概要集を配付した.



Fig.1 開催ポスター(A)と概要集表紙(B)

3. ワークショップの特徴と成果

参加者は、合計 114 名(内訳 大学・研究機関参加者 43 名、企業参加者 24 名、学生 47 名)であった. オンラ インでの開催であったことから、前回のワークショップと比較して、参加総数のみならず、内訳としても、東北 地区外の研究者や企業研究者の参加人数が増加した。プログラム編成については、千葉晶彦 教授 (金属材料研究 所)、成島尚之 教授、山本雅哉 教授 (東北大学大学院工学研究科)、金野智浩 教授 (東北大学大学院薬学研究 科)、代表者の鈴木および分担者の濱井を中心に相談して決定した (Fig.2)。各基盤マテリアル (金属・セラミッ クス・高分子)の分野で、セオリーの確立や、セオリーから応用への展開で活躍するバイオマテリアル研究者に 基調講演および招待講演を行っていただいた (Fig.3A,B)。質疑の時間に基調・招待講演者と東北ブロックの研究 者との間で活発な議論がなされた。歯科領域からも、基礎分野である硬組織の組織学や、歯科インプラント用バ イオマテリアルに関する講演を企画した. また、日本バイオマテリアル学会より、山岡哲二 学会長には、学会活 動の紹介も含め、医療機器の研究・開発についてのご講演をいただいた。 学生発表では、東北ブロックの学生 18 名による 5 分間のショートプレゼンテーションと 30 分間のポスター プレゼンテーションを実施した.学生には、A4 1 頁の抄録作成を依頼した.これら発表では、基盤材料の分野を 問わず、セオリーからアプリケーションへの展開で活躍する研究者と直接議論を交わす場を提供することができ た.なお、学生発表では、Zoomのブレイクアウトルーム機能を使用した.本ワークショップ・講演会で講演およ び座長を担当いただいた研究者の審査により、優秀発表賞を 2 件選定し、表彰した.

本ワークショップ・講演会と同様,「バイオマテリアルの深化:セオリーとアプリケーション」と題したパネル 討論を含む特別セッションを企画した.本セッションでは,アカデミックの立場から,塙隆夫教授より金属バ イオマテリアルの基礎研究における課題,企業の立場から,筒井生 博士より基礎研究とその成果に基づいた製 品開発についてご講演いただいた (Fig. 3C).セッション後半のパネルディスカッションに際し,バイオマテリア ル開発に関わる公的研究機関の立場から,中岡竜介室長(国立医薬品食品衛生研究所 医療機器部)に keynote コ メントをいただいた.パネル討論では,バイオマテリアル研究のセオリー(基礎研究)とアプリケーション(実 用化)を繋ぐ上で,薬事やレギュラトリーサイエンスの教育や研究者の役割分担の必要性についての議論があっ た。



Fig.2 ワークショップ・講演会のプログラム



Fig.3 名古屋大学 松永克志 教授(A)と東京大学 石原一彦 名誉教授(B), 東京医科歯科大学 塙 隆夫 教授(C)の基調講演の様子.

本講演会に関連する共同研究として、以下に示す成果をあげることができた.

· 学会発表

塩飽 由香利, 齊藤 志都, 濱井 瞭, <u>長谷川 智香</u>, 網塚 憲生, 蔡 優広, 高橋 哲, <u>鈴木 治</u>. リン酸八カ ルシウム (OCP) による骨再生と骨細胞分化. 第 43 回日本バイオマテリアル学会大会・第 8 回アジアバ イオマテリアル学会, 11 月 28-30 日, 2021, 名古屋. (講演者である北海道大学大学院歯学研究院 長谷 川智香 助教と東北大学大学院歯学研究科 鈴木 治教授の共同研究)

4. 予算執行状況

本年度は、COVID-19 の感染状況を鑑み、オンラインでワークショップ・講演会を開催したため、旅費は計上されなかった. 消耗品の経費として 7,564 円を計上した。

<u>5.2022年度活動予定</u>

本ワークショップ・講演会は、2022 年度より東北大学大学院工学研究科 山本雅哉 教授が代表者となり,継続 して開催予定である.バイオマテリアルの基礎研究を臨床応用(アプリケーション)へ結びつけるには、臨床応 用に向けたバイオマテリアルサイエンスが必要となる。その基盤となるバイオマテリアルサイエンスは、医歯学、 工学、理学、薬学、生物学などの異分野が融合した学際領域である。そのため、臨床応用のバイオマテリアルサ イエンスを構築、発展させるためには、基礎研究から臨床応用に至るまでの異分野融合について議論する場が望 まれる。そのため、2022 年度は、「臨床応用に向けたバイオマテリアルサイエンスの構築」をテーマとしてワー クショップ・講演会の開催を計画している。

<u>謝辞(Acknowledgement)</u>

本ワークショップ・講演会は、東北大学金属材料研究所 千葉晶彦 教授の支援の下、開催された。また、東北 大学金属材料研究所 加藤 秀実 教授(国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクトプロ ジェクトリーダー)にもご助力いただいた. 感謝の意を表する。

第6部/Part 6

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

- Dendritic growth in Si_{1-x}Ge_x melts Takakura G., Arivanandhan M., Maeda K., Chuang L.-C., Shiga K., Morito H., Fujiwara K. Crystals,2021,11(7) 10.3390/cryst11070761
- A Novel Technique for Controlling Anisotropic Ion Diffusion: Bulk Single-Crystalline Metallic Silicon Clathrate Iwasaki S., Morito H., Komine T., Morita K., Shibuya T., Nishii J., Fujioka M. Adv. Mater.,2022,34(9) 10.1002/adma.202106754
- Application of THz ESR on Artificial Giant Spins in Magnetic Molecules Nojiri H. Appl Magn Reson,2021,52(4)pp.425-437 10.1007/s00723-021-01317-2
- High-field soft-x-ray dichroism of a hard ferrimagnet with easy-plane anisotropy Yamamoto S., Gorbunov D.I., Diaz-Ortega I.F., Miyata A., Kihara T., Kotani Y., Nakamura T., Mushnikov N.V., Andreev A.V., Nojiri H., Wosnitza J. Phys. Rev. B,2021,104(6) 10.1103/PhysRevB.104.064405
- X-ray study of ferroic octupole order producing anomalous Hall effect Kimata M., Sasabe N., Kurita K., Yamasaki Y., Tabata C., Yokoyama Y., Kotani Y., Ikhlas M., Tomita T., Amemiya K., Nojiri H., Nakatsuji S., Koretsune T., Nakao H., Arima T.-H., Nakamura T. Nat. Commun.,2021,12(1) 10.1038/s41467-021-25834-7
- Combination of optical transitions of polarons with Rashba effect in methylammonium lead trihalide perovskites under high magnetic fields Shin Y.H., Choi H., Park C., Park D., Jeong M.S., Nojiri H., Yang Z., Kohama Y., Kim Y. Phys. Rev. B,2021,104(3) 10.1103/PhysRevB.104.035205
- Large easy-axis magnetic anisotropy in a series of trigonal prismatic mononuclear cobalt(ii) complexes with zero-field hidden single-molecule magnet behaviour: the important role of the distortion of the coordination sphere and intermolecular interactions in the slow relaxation Landart-Gereka A., Quesada-Moreno M.M., Díaz-Ortega I.F., Nojiri H., Ozerov M., Krzystek J., Palacios M.A., Colacio E. Inorg. Chem. Front.,2022,9(12)pp.2810-2831 10.1039/d2qi00275b

- Self-consistent analysis of doping effect for magnetic ordering in stacked-kagome Weyl system Ozawa A., Nomura K. Phys. Rev. Mater.,2022,6(2) 10.1103/PhysRevMaterials.6.024202
- Two-dimensionality of metallic surface conduction in Co₃Sn₂S₂ thin films Ikeda J., Fujiwara K., Shiogai J., Seki T., Nomura K., Takanashi K., Tsukazaki A. Commun. Phys.,2021,4(1) 10.1038/s42005-021-00627-y
- Formation of ilmenite-type single-crystalline MgTiO₃ thin films by pulsed-laser deposition Negishi M., Fujiwara K., Tsukazaki A. AIP Adv.,2021,11(12) 10.1063/5.0078021
- First-principles investigation of magnetic and transport properties in hole-doped shandite compounds Co₃In_xSn_{2-x}S₂
 Yanagi Y., Ikeda J., Fujiwara K., Nomura K., Tsukazaki A., Suzuki M.-T. Phys. Rev. B,2021,103(20)
 10.1103/PhysRevB.103.205112
- Two-Dimensional Superconducting Fluctuations Associated with Charge-Density-Wave Stripes in La_{1.87}Sr_{0.13}Cu_{0.99}Fe_{0.01}O₄ Huang H., Lee S.-J., Ikeda Y., Taniguchi T., Takahama M., Kao C.-C., Fujita M., Lee J.-S. Phys. Rev. Lett.,2021,126(16) 10.1103/PhysRevLett.126.167001
- 13. Charge ordering and π-d interaction in electron-doped 3/4-filling molecular system a "-(BEDT-TTF)₂Rb_{2x}Co(SCN)₄(x = 0.6)
 Iguchi S., Yamada S., Kobayashi R., Morita K., Kudo Y., Kurosu M., Yoneyama N., Ikemoto Y., Moriwaki T., Sasaki T.
 J. Phys. Soc. Jpn.,2021,90(7)
 10.7566/JPSJ.90.074701
- Pairing interaction in superconducting UCoGe tunable by magnetic field Ishida K., Matsuzaki S., Manago M., Hattori T., Kitagawa S., Hirata M., Sasaki T., Aoki D. Phys. Rev. B,2021,104(14) 10.1103/PhysRevB.104.144505
- Distinct variation of electronic states due to annealing in T'-type La_{1.8}Eu_{0.2}CuO₄ and Nd₂CuO₄ Asano S., Ishii K., Matsumura D., Tsuji T., Kudo K., Taniguchi T., Saito S., Sunohara T., Kawamata T., Koike Y., Fujita M. Phys. Rev. B,2021,104(21) 10.1103/PhysRevB.104.214504
- Triplon current generation in solids Chen Y., Sato M., Tang Y., Shiomi Y., Oyanagi K., Masuda T., Nambu Y., Fujita M., Saitoh E. Nat. Commun.,2021,12(1) 10.1038/s41467-021-25494-7

- 17. Reduction annealing effects on the crystal structure of *T'*-type La_{1.8}Eu_{0.2}CuO_{4+α-δ} Fujita M., Taniguchi T., Wang T., Torii S., Kamiyama T., Ohashi K., Kawamata T., Takamatsu T., Adachi T., Kato M., Koike Y.
 J. Phys. Soc. Jpn.,2021,90(10) 10.7566/JPSJ.90.105002
- Spin excitations coupled with lattice and charge dynamics in La_{2-x}Sr_x CuO₄ Ikeuchi K., Wakimoto S., Fujita M., Fukuda T., Kajimoto R., Arai M. Phys. Rev. B,2022,105(1) 10.1103/PhysRevB.105.014508
- Neutron Scattering Study on Yttrium Iron Garnet for Spintronics Nambu Y., Shamoto S.-I. J. Phys. Soc. Jpn.,2021,90(8) 10.7566/JPSJ.90.081002

20. Triplon current generation in solids Chen Y., Sato M., Tang Y., Shiomi Y., Oyanagi K., Masuda T., Nambu Y., Fujita M., Saitoh E. Nat. Commun.,2021,12(1) 10.1038/s41467-021-25494-7

ほか59件/59 other publications

B:材料設計研究部 Materials Design Division

- Chirality Memory Stored in Magnetic Domain Walls in the Ferromagnetic State of MnP Jiang N., Nii Y., Arisawa H., Saitoh E., Ohe J., Onose Y. Phys. Rev. Lett.,2021,126(17) 10.1103/PhysRevLett.126.177205
- Magnetization control by angular momentum transfer from surface acoustic wave to ferromagnetic spin moments Sasaki R., Nii Y., Onose Y. Nat. Commun.,2021,12(1) 10.1038/s41467-021-22728-6
- Unraveling the effects of Nb interface segregation on ferrite transformation kinetics in low carbon steels
 Dong H., Zhang Y., Miyamoto G., Inomoto M., Chen H., Yang Z., Furuhara T. Acta Mater.,2021,215
 10.1016/j.actamat.2021.117081
- 4. Formation of abnormal nodular ferrite with interphase precipitation in a vanadium microalloyed low carbon steel
 Wang Z., Zhang Y., Miyamoto G., Furuhara T.
 Scr. Mater.,2021,198
 10.1016/j.scriptamat.2021.113823

- Different Etching Mechanisms of Diamond by Oxygen and Hydrogen Plasma: A Reactive Molecular Dynamics Study Xu J., Lu K., Fan D., Wang Y., Xu S., Kubo M. J. Phys. Chem. C.,2021,125(30),pp.16711-16718 10.1021/acs.jpcc.1c03919
- Selective Wear Behaviors of a Water-Lubricating SiC Surface under Rotating-Contact Conditions Revealed by Large-Scale Reactive Molecular Dynamics Simulations Wang Y., Yukinori K., Koike R., Ootani Y., Adachi K., Kubo M. J. Phys. Chem. C.,2021,125(27),pp.14957-14964 10.1021/acs.jpcc.1c02765
- Role of OH Termination in Mitigating Friction of Diamond-like Carbon under High Load: A Joint Simulation and Experimental Study Wang Y., Hayashi K., Ootani Y., Bai S., Shimazaki T., Higuchi Y., Ozawa N., Adachi K., De Barros Bouchet M.-I., Martin J.M., Kubo M. Langmuir,2021,37(20),pp.6292-6300 10.1021/acs.langmuir.1c00727
- 8. Heterogeneous yielding mechanisms of body centered cubic iron for high resistance to chemical reaction-induced deterioration in supercritical water environments: A reactive molecular dynamics study
 Chen Q., Zhang J., Liu Z., Wang Y., Ootani Y., Xu J., Ozawa N., Kubo M.
 Scr. Mater., 2021, 202
 10.1016/j.scriptamat.2021.113997
 Oracking process at lineages in Crochrolski growp 26° PX LiTaO, ingets
- 9. Cracking process at lineages in Czochralski-grown 36°-RY LiTaO₃ ingots Ohno Y., Kajigaya T., Osako K., Kochiya T. J. Cryst.,2021,570 10.1016/j.jcrysgro.2021.126228
- Pre-straining alters hydrogen-assisted cracking site and local hydrogen diffusivity in a nitrogendoped duplex steel Maeda M.Y., Koyama M., Nishimura H., Cintho O.M., Akiyama E. Scr. Mater.,2022,207 10.1016/j.scriptamat.2021.114272
- Influence of microstructure-driven hydrogen distribution on environmental hydrogen embrittlement of an Al–Cu–Mg alloy Safyari M., Moshtaghi M., Kuramoto S., Hojo T. Int. J. Hydrog. Energy.,2021,46(75)pp.37502-37508 10.1016/j.ijhydene.2021.09.013
- Effects of Silicon and Manganese Contents on V-Bending in High-Strength TRIP-Aided Dual-Phase Steel Sheets with Polygonal Ferrite Matrix Akihiko Nagasaka, Tomohiko Hojo, Masaya Fujita, Takumi Ohashi, Mako Miyasaka, Eiji Akiyama ISIJ Int.,2021,61(6),pp.1980-1989 10.2355/isijinternational.isijint-2020_719
- Effect of Hydrogen on Spot-Welded Tensile Properties in Automotive Ultrahigh-Strength TRIP-Aided Martensitic Steel Sheet Akihiko Nagasaka, Tomohiko Hojo, Katsuya Aoki, Hirofumi Koyama, Akihiro Shimizu, Zulhafiz Bin Zolkepeli, Yuki Shibayama, Eiji Akiyama ISIJ Int.,2021,61(10),pp.2644-2653 10.2355/isijinternational.isijint-2021-210
- 14. V-Bendability of Ultrahigh-Strength Low Alloy TRIP-Aided Steel Sheets with Bainitic Ferrite Matrix Akihiko Nagasaka, Tomohiko Hojo, Yuki Shibayama, Masaya Fujita, Takumi Ohashi, Mako Miyasaka, Eiji Akiyama ISIJ Int.,2022,62(1),pp.247-256 10.2355/isijinternational.isijint-2021-092
- Radiation tolerance of alumina scale formed on FeCrAl ODS ferritic alloy Yu H., Wang H., Kondo S., Okuno Y., Kasada R., Oono-Hori N., Ukai S. Nucl. Mater.,2021,29 10.1016/j.nme.2021.101102
- Change in nanoindentation hardness of polycrystalline tungsten irradiated with Fe ions or electrons by hydrogen gas charging Sato K., Kasada R., Kiyohara A., Hirabaru M., Nakano K., Yabuuchi K., Hatakeyama M., Xu Q. J. Nucl. Mater.,2022,560 10.1016/j.jnucmat.2021.153483
- 17. Scintillation characteristics and temperature quenching of radio- and photoluminescence of Mg²⁺-codoped (Lu,Gd)₃Al_{2.4}Ga_{2.6}O₁₂:Ce garnet crystals
 Chewpraditkul W., Pattanaboonmee N., Sakthong O., Chewpraditkul W., Yamaji A., Kurosawa S., Kamada K., Yoshikawa A., Makowski M., Witkowski M.E., Drozdowski W., Beitlerova A., Kucerkova R., Babin V., Nikl M.
 Opt. Mater.,2021,121
 10.1016/j.optmat.2021.111595
- Crystal growth and optical properties of Ce-doped (La,Y)₂Si₂O₇ single crystal Horiai T., Paterek J., Pejchal J., Jarosova M., Rohlicek J., Kurosawa S., Hanada T., Yoshino M., Yamaji A., Toyoda S., Sato H., Ohashi Y., Kamada K., Yokota Y., Yoshikawa A., Nikl M. J. Cryst.,2021,572 10.1016/j.jcrysgro.2021.126252
- First imaging demonstration of a crosshair light-sharing PET detector Eiji Yoshida, Go Akamatsu, Hideaki Tashima, Kei Kamada, Akira Yoshikawa, Taiga Yamaya Phys. Med. Biol.,2021,66(6),pp.65013 10.1088/1361-6560/abe839
- Tunable vacuum ultraviolet cross-luminescence from KMgF under high pressure as potential fast-response scintillator Marilou Cadatal-Raduban, Kohei Yamanoi, Akira Yoshikawa, 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

C:物質創製研究部

Materials Development Division

- Growth of bulk single crystal ScAlMgO₄ boules and GaN films on ScAlMgO₄ substrates for GaN-based optical devices, high-power and high-frequency transistors Fukuda T., Shiraishi Y., Nanto T., Fujii T., Sugiyama K., Simura R., Iechi H., Tadatomo K. J. Cryst.,2021,574 10.1016/j.jcrysgro.2021.126286
- Electrochemically Induced Strain Evolution in Pt-Ni Alloy Nanoparticles Observed by Bragg Coherent Diffraction Imaging Kawaguchi T., Komanicky V., Latyshev V., Cha W., Maxey E.R., Harder R., Ichitsubo T., You H. Nano Lett.,2021,21(14),pp.5945-5951 10.1021/acs.nanolett.1c00778
- Excellently balanced water-intercalation-type heat-storage oxide Hatakeyama T., Okamoto N.L., Otake S., Sato H., Li H., Ichitsubo T. Nat. Commun.,2022,13(1) 10.1038/s41467-022-28988-0
- Magneto-Electric Directional Anisotropy in Polar Soft Ferromagnets of Two-Dimensional Organic-Inorganic Hybrid Perovskites Taniguchi K., Nishio M., Abe N., Huang P.-J., Kimura S., Arima T.-H., Miyasaka H. Angew. Chem. Int.,2021,60(26),pp.14350-14354 10.1002/anie.202103121
- Magnet Creation by Guest Insertion into a Paramagnetic Charge-Flexible Layered Metal-Organic Framework Zhang J., Kosaka W., Sato H., Miyasaka H. J. Am. Chem. Soc.,2021,143(18),pp.7021-7031 10.1021/jacs.1c01537
- A metal-organic framework that exhibits CO2-induced transitions between paramagnetism and ferrimagnetism Jun Zhang, Wataru Kosaka, Yasutaka Kitagawa, Hitoshi Miyasaka Int. J. Hydrog. Energy.,2021,46(75)pp.37502-37508 10.1038/s41557-020-00577-y
- 7. Electrochemically synthesized liquid-sulfur/sulfide composite materials for high-rate magnesium battery cathodes
 Shimokawa K., Furuhashi T., Kawaguchi T., Park W.-Y., Wada T., Matsumoto H., Kato H., Ichitsubo T.
 J. Mater. Chem. A.,2021,9(30),pp.16585-16593
 10.1039/d1ta03464b
- 8. A strategy for enhancing the mechanical property of the precipitation-strengthened mediumentropy alloy
 Yi H.-L., Wei D., Xie R.-Y., Zhang Y.-F., Kato H.
 Mater. Sci. Eng. A,2021,819
 10.1016/j.msea.2021.141390

- Beyond strength-ductility trade-off: 3D interconnected heterostructured composites by liquid metal dealloying Jeong Y.B., Wada T., Joo S.-H., Park J.-M., Moon J., Kim H.S., Okulov I.V., Park S.H., Lee J.H., Kim K.B., Kato H. Compos. B. Eng.,2021,225 10.1016/j.compositesb.2021.109266
- Hierarchical heterostructured FeCr-(Mg-Mg₂Ni) composite with 3D interconnected and lamellar structures synthesized by liquid metal dealloying Jeong Y.B., Wada T., Joo S.-H., Park J.-M., Kim H.S., Okulov I.V., Kim K.B., Kato H. J. Mater. Res. Technol.,2021,15,pp.4573-4579 10.1016/j.jmrt.2021.10.080
- Interface-enhanced helicity dependent photocurrent in metal/semimetal bilayers Hirose H., Kawaguchi M., Lau Y.-C., Chi Z., Freimuth F., Takanashi K., Hayashi M. Phys. Rev. B,2021,103(17) 10.1103/PhysRevB.103.174437
- Evaluation of edge domains in giant magnetoresistive junctions Frost W., Seki T., Kubota T., Ramos R., Saitoh E., Takanashi K., Hirohata A. Appl. Phys. Lett.,2021,118(17) 10.1063/5.0049315
- Highly fcc-textured Pt-Al alloy films grown on MgO(001) showing enhanced spin Hall efficiency Lau Y.-C., Seki T., Takanashi K. APL Mater.,2021,9(8) 10.1063/5.0052544
- 14. Origin of magnetic anisotropy, role of induced magnetic moment, and all-optical magnetization switching for Co_{100-x}Gd_x/Pt multilayers
 Wang J., Seki T., Lau Y.-C., Takahashi Y.K., Takanashi K. APL Mater.,2021,9(6)
 10.1063/5.0050985
- Spin-orbit torque in a Ni-Fe single layer Seki T., Lau Y.-C., Iihama S., Takanashi K. Phys. Rev. B,2021,104(9) 10.1103/PhysRevB.104.094430
- Spin Hall effect in a non-equilibrium Cu₇₆Ir₂₄ alloy measured at various temperatures Masuda H., Modak R., Seki T., Uchida K.-I., Lau Y.-C., Nitta J., Takanashi K. AIP Adv.,2021,11(9) 10.1063/5.0065253
- 17. Stabilization of superionic-conducting high-temperature phase of Li(CB₉H₁₀) via solid solution formation with Li₂(B₁₂H₁₂)
 Kim S., Kisu K., Orimo S.-I.
 Crystals,2021,11(4)
 10.3390/cryst11040330

- 18. Pressure-temperature phase diagram of Ta-H system up to 9 GPa and 600 °C Saitoh H., Takagi S., Sato T., Orimo S.-I. Appl. Sci.,2021,11(15) 10.3390/app11156719
- Colossal barocaloric effects in the complex hydride Li₂B₁₂H₁₂
 Sau K., Ikeshoji T., Takagi S., Orimo S.-I., Errandonea D., Chu D., Cazorla C. Sci. Rep.,2021,11(1)
 10.1038/s41598-021-91123-4
- Monocarborane cluster as a stable fluorine-free calcium battery electrolyte Kisu K., Kim S., Shinohara T., Zhao K., Züttel A., Orimo S.-I. Sci. Rep.,2021,11(1) 10.1038/s41598-021-86938-0

ほか71件/71 other publications

D: 材料プロセス・評価研究部 Materials Processing and Characterization Division

- Crystallization behavior and machining properties of annealed Fe–Si–B–Cr amorphous alloys Kuji C., Takenaka K., Mizutani M., Shimada K., Kuriyagawa T., Konno T.J. J. Mater. Sci.,2021,56(29)pp.16697-16711 10.1007/s10853-021-06346-7
- Ferroelectric and piezoelectric properties of 100 nm-thick CeO₂-HfO₂epitaxial films Shiraishi T., Konno T.J., Funakubo H. Appl. Phys. Lett.,2022,120(13) 10.1063/5.0088491
- Role of the triplet metastable levels in ionization/excitation of palladium atom in glow discharge plasmas using several plasma gases Wagatsuma K.
 Spectrochim Acta Part B At Spectrosc,2021,175 10.1016/j.sab.2020.106018
- 4. X-ray-excited optical luminescence imaging for on-site identification of xenotime Imashuku S., Wagatsuma K. J Geochem Explor.,2021,225 10.1016/j.gexplo.2021.106763
- Effect of Reheating and Quenching on the Cathodoluminescence Intensity of Free Lime in Steelmaking Slag Imashuku S., Nagasako M., Wagatsuma K. Microsc. Microanal.,2021,27(3),pp.484-490 10.1017/S1431927621000374

- Identification of monazite and estimation of its content in ores by cathodoluminescence imaging Imashuku S., Wagatsuma K. Miner. Eng.,2021,173 10.1016/j.mineng.2021.107228
- 7. Accelerated Kinetics Revealing Metastable Pathways of Magnesiation-Induced Transformations in MnO₂Polymorphs
 Hatakeyama T., Li H., Okamoto N.L., Shimokawa K., Kawaguchi T., Tanimura H., Imashuku S., Fichtner M., Ichitsubo T.
 Chem. Mater.,2021,33(17),pp.6983-6996
 10.1021/acs.chemmater.1c02011
- Critical factor triggering grain boundary cracking in non-weldable superalloy Alloy713ELC fabricated with selective electron beam melting Lei Y., Aoyagi K., Aota K., Kuwabara K., Chiba A. Acta Mater.,2021,208 10.1016/j.actamat.2021.116695
- Surface evolution and corrosion behaviour of Cu-doped carbide-reinforced martensitic steels in a sulfuric acid solution Yamanaka K., Mori M., Yoshida K., Onuki Y., Sato S., Chiba A. NPJ Mater. Degrad.,2021,5(1) 10.1038/s41529-021-00187-0
- Biocompatibility and corrosion resistance of low-cost Ti-₁₄Mn–Zr alloys Gouda M.K., Salman S.A., Ebied S., Ashmawy A.M., Gepreel M.A.H., Chiba A. J. Mater. Res.,2021,36(24),pp.4883-4893 10.1557/s43578-021-00441-w
- Effect of multi-stage heat treatment on mechanical properties and microstructure transformation of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy Yim S., Bian H., Aoyagi K., Chiba A. Mater. Sci. Eng. A,2021,816 10.1016/j.msea.2021.141321
- Effects of process parameters and cooling gas on powder formation during the plasma rotating electrode process
 Cui Y., Zhao Y., Numata H., Yamanaka K., Bian H., Aoyagi K., Chiba A.
 Powder Technol.,2021,393,pp.301-311
 10.1016/j.powtec.2021.07.062
- Characterization of oxide films on wrought Co–Cr–Mo–xSi alloys exposed to high-temperature oxidation Tunthawiroon P., Kitiwan M., Srirussamee K., Li Y., Yamanaka K., Chiba A. Corros Sci.,2021,191 10.1016/j.corsci.2021.109753

- 14. The microstructure and mechanical properties of selective electron beam melting manufactured 9 –12Cr ferritic/martensitic steel using N- and Ar-atomized powder Lee T., Aoyagi K., Bian H., Yamanaka K., Sato S., Chiba A. Addit Manuf.,2021,45 10.1016/j.addma.2021.102075
- Development of high-resolution capacitive Faraday magnetometers for sub-Kelvin region Shimizu Y., Kono Y., Sugiyama T., Kittaka S., Shimura Y., Miyake A., Aoki D., Sakakibara T. Rev. Sci. Instrum.,2021,92(12) 10.1063/5.0067759
- Field-induced superconductivity near the superconducting critical pressure in UTe₂ Aoki D., Kimata M., Sato Y.J., Knebel G., Honda F., Nakamura A., Li D., Homma Y., Shimizu Y., Knafo W., Braithwaite D., Valiŝka M., Pourret A., Brison J.-P., Flouquet J. J. Phys. Soc. Jpn.,2021,90(7) 10.7566/JPSJ.90.074705
- 17. Magnetic properties under pressure in novel spin-triplet superconductor UTe₂
 Li D., Nakamura A., Honda F., Sato Y.J., Homma Y., Shimizu Y., Ishizuka J., Yanase Y., Knebel G., Flouquet J., Aoki D.
 J. Phys. Soc. Jpn.,2021,90(7)
 10.7566/JPSJ.90.073703
- Enhancement and discontinuity of effective mass through the first-order metamagnetic transition in UTe₂ Miyake A., Shimizu Y., Sato Y.J., Li D., Nakamura A., Homma Y., Honda F., Flouquet J., Tokunaga M., Aoki D. J. Phys. Soc. Jpn.,2021,90(10) 10.7566/JPSJ.90.103702
- Dirac lines and loop at the Fermi level in the time-reversal symmetry breaking superconductor LaNiGa₂

Badger J.R., Quan Y., Staab M.C., Sumita S., Rossi A., Devlin K.P., Neubauer K., Shulman D.S., Fettinger J.C., Klavins P., Kauzlarich S.M., Aoki D., Vishik I.M., Pickett W.E., Taufour V.

Commun. Phys., 2022, 5(1)

20. Dispersion of Alpha-Nuclides during Animal Experiments

Kazuko Kaneda-Nakashima, Zijian Zhang, Kojiro Nagata, Kenji Shirasaki, Hidetoshi Kikunaga, Tomoo Yamamura, Kazuhiro Ooe, Tadashi Watabe, Atsushi Toyoshima, Takashi Yoshimura, Atsushi Shinohara

Int. J. Hydrog. Energy.,2021,46(75)pp.37502-37508 10.12950/rsm.210519

ほか55件/55 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 | 2 |
| 材料設計研究部 Materials Design Division | 29 |
| 物質創製研究部 Materials Development Division | 68 |
| 材料プロセス・評価研究部 Materials Processing and Characterization Division | 10 |

NUMBER OF PRESENTATIONS AT INTERNATIONAL CONFERENCES, DOMESTIC CONFERENCES, SYMPOSIUMS, ETC.

■材料物性研究部 Materials Property Division

■材料設計研究部 Materials Design Division

■物質創製研究部 Materials Development Division

■材料プロセス・評価研究部 Materials Processing and Characterization Division



| 発 行 日 | 2022 年 11 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 |
| | |