

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560859

研究課題名(和文)新規テラヘルツ高分解能測定によるリン酸亜鉛微細構造の検出

研究課題名(英文) Terahertz spectroscopic detection of fine structures for Zinc phosphate

研究代表者

田邊 匡生 (TANABE, Tadao)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：10333840

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：テラヘルツ波は室温程度の弱いエネルギーを有するため、物質の形態に関する結晶性についての評価が可能であると期待されているが、ほとんど解明されていない。そこで本研究ではリン酸亜鉛を対象とし、独自のテラヘルツ分析装置を用いて、異なる水和構造におけるテラヘルツスペクトルを測定し、テラヘルツスペクトルと結晶形態の相関を議論した。さらに鋼板表面における非破壊検査技術としての可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：The energy of terahertz wave is as low as room temperature, for example, whose energy level corresponds to hydrogen bonding, van der Waals interactions. The terahertz wave is sensitive to soft materials such as hydrate as well as to wet conditions. In this study, the terahertz detection of fine structures for Zinc phosphate has been described. Terahertz spectra have been measured for Zinc phosphate with various hydration structures. The frequency tunable narrow band terahertz wave was generated by difference frequency generation of two near infrared beams from a GaP crystal. Based on the terahertz spectra, the reflection absorption imaging of terahertz wave was applied to detection of corrosion products on steel sheets. It was found that the terahertz wave technique is very available for non-destructive corrosion inspection of metal surface.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：テラヘルツ 化成処理皮膜 リン酸亜鉛 水和構造 非破壊検査

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 実用材料表面について化成処理皮膜の状態及びその分布を解析する手法が求められている。テラヘルツ波は室温程度の弱いエネルギーを有するため、物質の形態に関する結晶性についての評価が可能であると期待されているが、テラヘルツ物性は最近ようやくデータベースとしてのスペクトルが測定されはじめたにすぎず、ほとんど解明されていない。

(2) 本研究で行う「マクロな結晶形態や水和物形成におけるテラヘルツスペクトルの変化を知る」ことは水和物を含む微細構造に着目してテラヘルツスペクトルを理解するという学術的に重要なものであり、分子振動のスペクトル解析に用いられることが多い重水素化による吸収ピークのシフトによる議論とは異なる創造的な研究といえる。

### 2. 研究の目的

(1) 本研究ではリン酸亜鉛を対象とし、高分解能テラヘルツ分析装置を用いて、結晶サイズや水和構造が異なる状態のテラヘルツスペクトルを測定する。結晶形態のマクロな違いや水和物形成におけるテラヘルツスペクトルの変化からリン酸亜鉛の微細構造を検出し、鋼板表面におけるその状態・分布を議論することを目的としている。

(2) テラヘルツスペクトルが理解され、特に結晶形態や水和物についてのモニタリングがテラヘルツ波を用いてできるようになれば、例えば、燃料電池製造プロセスにおける原材料の吸湿やデバイス動作における水分子の追跡が可能となる。また、さびは水の存在無しには進行せず、水の存在を知ることができれば、さび発生の経路を解明できるようになる。

### 3. 研究の方法

(1) 標準試料として、結晶のサイズや形態が異なる粉末状態のリン酸亜鉛を作製し、テラヘルツスペクトルを測定する。既存のテラヘルツ分析装置の試料部に加熱乾燥チャンバーを組み込み、リン酸亜鉛 4 水和物の脱水過程におけるテラヘルツスペクトルの変化を測定する。これらのデータを基に鋼板表面に形成するリン酸亜鉛被膜についてテラヘルツスペクトル及びその分布を測定する。

(2) リン酸亜鉛を対象とし、顕微鏡観察をはじめ X 線回折測定 (XRD) や赤外・ラマン分光など各種分析とともに下記に挙げる実験を行い、テラヘルツスペクトルについて結晶形態や水和構造との関係を明らかにし、化成処理皮膜に必要とされる結晶の緻密さと均一性について議論する。

異なる製法・条件によるリン酸亜鉛粉末

試料の作製とテラヘルツスペクトル測定  
加熱乾燥セルの導入と水和水脱離プロセスにおけるテラヘルツスペクトルの測定  
鋼板表面におけるリン酸亜鉛被膜のテラヘルツ分光イメージング測定

(3) テラヘルツスペクトルの高分解能測定 (既存設備) は GaP 結晶から発生するテラヘルツ波を光源として、発生周波数を掃引することにより行う。テラヘルツ波発生の励起光源としては 1.2  $\mu\text{m}$  帯で発振する Cr:Forsterite レーザから発射される近赤外レーザを用いる。波長が異なる 2 波長の近赤外レーザを位相整合条件が満たされるように GaP 結晶に入射すると、波長の差分の周波数に相当するテラヘルツ波が発生する。近赤外レーザの波長を掃引することにより 0.3 ~ 7.5 THz の帯域において発生周波数を掃引できる。テラヘルツ波の線幅は励起光源のそれと同程度であり、分散効率に優れた回折格子により共振器が構成される Cr:Forsterite レーザを用いることにより、周波数幅として 500 MHz のテラヘルツ波が発生する。ちなみにプリズムで構成される共振器を用いて発生するテラヘルツ波の線幅は 20 GHz である。

### 4. 研究成果

(1) 結晶のサイズや形態が異なる粉末状態のリン酸亜鉛を作製するプロセスを検討した。ウェットプロセスだけでなく赤外線加熱炉を用いることにより、水和数が異なる種々のリン酸亜鉛を作製することが可能となり、既存のテラヘルツ分析装置を用いて、リン酸亜鉛の各種水和物のテラヘルツスペクトルの変化を測定した。また、比較的安定に水和物を調製できる硫酸カリウムアルミニウムについても測定した。それらの試料に対して電子顕微鏡や光学顕微鏡などによる形状観察、XRD 測定による構造評価、赤外・ラマン分光などの分析を合わせて行った。リン酸亜鉛結晶の化成処理皮膜として必要とされる緻密さや均一性に着目して、テラヘルツスペクトル・イメージングのデータを系統的に解析するために、テラヘルツスペクトルのリン酸亜鉛・水和数による変化を分子軌道計算により同一の試料に対する系統的な議論を行った。

(2) 結晶構造・水和構造の異なる金属塩に対して、テラヘルツスペクトルの測定を行い、水和構造の変化がテラヘルツスペクトルに及ぼす影響を考察した。その結果、物質の結晶構造の違いがテラヘルツスペクトルにおける吸収ピークの位置や半値幅、吸収強度に反映することが確認された。リン酸亜鉛について、結晶構造および水和構造とテラヘルツスペクトルの相関について得られた知見を下記に挙げる。

四水和物・二水和物・無水和物のいずれ

のスペクトルにおいても、1.9 THz および 4.1 THz に吸収ピークが現れ、これらのピークは水和構造とは独立な骨格振動に帰属することが考えられる。

3~4 THz において観察される 3 つのピークは半値幅および強度比が同程度のまま、水和数の減少とともに高周波数にシフトする。その理由としては水分子の減少に伴い、振動に参与する分子の重量が減少することによるものだと考えている。

リン酸亜鉛・二水和物のスペクトルのみに観察される 4 THz における吸収ピークについて、Gaussian による量子化学計算を行うことにより、亜鉛と水和水分子の間における振動に帰属することを考えている。四水和物と無水和物の構造に対する振動子強度は 4 THz において計算されない。

(3) 腐食試験後の溶融亜鉛めっき鋼板に対して、室温ならびに加熱セルを用いたテラヘルツ反射スペクトル測定を行った。結果として、測定温度により吸光度が減少する吸収ピークや、中心周波数が変化する吸収ピークがあることが確認された。それらの原因としては、腐食生成物の水和構造が変化することだけでなく、加熱により別の化合物に変化することも考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 9 件)

中村悠太, 假屋英孝, 佐藤明宏, 田邊匡生, 西原克浩, 谷山明, 中嶋かおり, 前田健作, 小山裕 「テラヘルツ分光イメージングによる塗膜下 Zn めっき鋼板の腐食状態非破壊検査」材料と環境 63 (2014) 印刷中 査読有

T. Sasaki, J. Nishizawa, T. Tanabe “Frequency Stabilized GaP Continuous-Wave Terahertz Signal Generator for High-Resolution Spectroscopy” Optics and Photonics Journal 4 (2014) pp. 8-13. 査読有  
DOI: 10.4236/opj.2014.41002

田邊匡生, 佐々木哲朗, 小山裕 「広帯域高出力高分解能テラヘルツ波発生と応用 - 非破壊検査技術としての展開 - 」化学工業 64 (2013) pp.863-867. 査読無

H. Kariya, A. Sato, T. Tanabe, K. Saito, K. Nishihara, A. Taniyama, Y. Oyama “Non-destructive Evaluation of a Corroded Metal Surface Using Terahertz Wave” ECS Trans. 50 (2013) pp. 81-88. 査

読有

doi:10.1149/05050.0081ecst

佐々木雄寛, 出崎光, 田邊匡生, 小山裕 「可変波長半導体レーザとファイバーアンブによる狭線幅 CW テラヘルツ波光源」電気学会論文誌 C (電子・情報・システム部門誌) 133 (2013) pp.1461-1466. 査読有  
doi:10.1541/ieejieiss.133.1461

K. Saito, T. Tanabe, Y. Oyama “Elliptically polarized THz-wave generation from GaP - THz planar waveguide via collinear phase - matched difference frequency mixing” Optics Express 20 (2012) pp. 26082-26088. 査読有  
doi.org/10.1364/OE.20.026082

K. Saito, T. Tanabe, Y. Oyama “THz-Wave Generation from GaP THz Photonic Crystal Waveguides under Difference-Frequency Mixing” Optics and Photonics Journal 2 (2012) pp. 201-205. 査読有  
DOI: 10.4236/opj.2012.223030

H. Dezaki, T. Tanabe, J. Haiyan, Y. Oyama “Wide Frequency Tunable GaSe Terahertz Emitter under Collinear Phase Matching Condition” Key Engineering Materials 500 (2012) pp. 58-61. 査読有  
doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.500.58

H. Dezaki, J. Menglong, B. Sundararajan, T. Tanabe, Y. Oyama “Room Temperature Terahertz Emission via Intracenter Transition in Semiconductors” Key Engineering Materials 500 (2012) pp. 66-69. 査読有  
doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.500.66

[学会発表](計 3 件)

中村悠太, 高橋星也, 假屋英孝, 田邊匡生, 西原克浩, 谷山明, 小山裕 「溶融 Zn めっき鋼板のテラヘルツ分光イメージングによる塗膜下腐食成分検出」第 153 回日本金属学会秋季大会 (2013 年 9 月 19 日)

中村悠太, 假屋英孝, 田邊匡生, 西原克浩, 谷山明, 小山裕 「テラヘルツ分光イメージングによる溶融 Zn めっき鋼板の塗膜下腐食状態検査」第 74 回応用物理学会秋季学術講演会 (2013 年 9 月 18 日)

佐藤明宏, 假屋英孝, 田邊匡生, 小山裕 「リン酸亜鉛結晶のテラヘルツスペクトルおよび XRD パターン」第 72 回応用物理学会学術講演会 (2011 年 9 月 2 日)

〔図書〕(計 1 件)

T. Tanabe, Y. Oyama “ Frequency-Tunable Coherent THz-Wave Pulse Generation Using Two Cr:Forsterite Lasers with One Nd:YAG Laser Pumping and Applications for Non-Destructive THz Inspection ” *in Laser Systems for Applications* ed. Krzysztof Jakubczak (InTech, 2011) pp. 119-136.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

田邊 匡生 (TANABE, Tadao)  
東北大学・多元物質科学研究所・准教授  
研究者番号：10333840

(2)連携研究者

武藤 泉 (MUTO, Izumi)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：20400278

小山 裕 (OYAMA, Yutaka)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：80169367