

令和 4 年 5 月 11 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05643

研究課題名(和文)ホウ素次元性ネットワーク構造をもつ希土類-金属-ホウ化物の局所結晶構造と相安定性

研究課題名(英文)Local crystal structure and phase stability of rare earth-metal borides with boron dimensional network structure

研究代表者

湯蓋 邦夫(Yubuta, Kunio)

九州大学・工学研究院・学術研究員

研究者番号：00302208

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：多くの研究者の関心が集まっている特異的な磁気・輸送・機械特性と強い相関を示すホウ素次元性ネットワーク構造をもつ希土類-金属(主に遷移金属)-ホウ化物に現れる多様な構造変調を明らかにした。特に、その局所結晶構造から、特徴的なホウ素次元性ネットワーク構造をもつ希土類-金属-ホウ化物の相安定性についての重要な知見を得た。

原子分解能観察から「原子変位解析」を行い、ホウ化物における「原子配列のゆらぎ」について知見を得た。分光法を用いた原子分解能元素マッピングと併用することで、原子配列レベルでの非化学量論性に関する考察を進めた。電子回折トモグラフィーから、散漫散乱の特徴についても明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ホウ素次元性ネットワーク構造をもつ希土類-金属-ホウ化物における構造ブロック・インテグレーションでは、複数の構造ブロックを組み合わせて新しい結晶構造を作り上げる。それぞれの構造ブロック固有(intra-)の特徴に加えて数種類の構造ブロック間(inter-)の相関にも秩序が見いだされ、新たな構造次元性を伴う相乗効果が生まれる。このような観点から、従来の材料開発のベースとなっている3次元結晶構造という基本概念に、構造ブロック・インテグレーションが与える余剰な構造次元性を与えることで、ホウ化物材料のもつ特性(磁性材料、熱電変換材料、触媒材料など)を新たなステージに引き上げることが可能になる。

研究成果の概要(英文)：Various structural modulations appearing in rare earth-metal (mainly transition metal)-borides with boron dimensional network structures, which are strongly correlated with characteristic properties of interest to many researchers, are revealed. In particular, the local crystal structure provides important insights into the phase stability of rare earth-metal-borides with a characteristic boron dimensionality network structure. Atomic resolution STEM observations led to 'atomic displacement analysis', providing insight into 'fluctuations of atomic arrangement' in borides. By combination with atomic-resolution elemental mapping using spectroscopy, the investigation of non-stoichiometry at the atomic arrangement level was advanced. Electron diffraction tomography has also revealed structural features of diffuse scattering.

研究分野：無機構造化学

キーワード：結晶構造解析 相安定性 局所構造 単結晶育成 電子回折トモグラフィー 4D-STEM 観察

様式 C-19, F-19-1, Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ホウ素は電気陰性度が大きく、多くの金属元素を相手に幅広くホウ化物を形成するという特徴がある。金属ホウ化物は、通常の原子価のみでは説明出来ない複雑な結晶構造を持つ。その中でも希土類-金属-ホウ化物では、ホウ素の組成比が高くなるに連れて、0次元(点状)、1次元(鎖状)、2次元(面状)、3次元(クラスター)と変化していくホウ素の次元性ネットワーク構造を形成する。ホウ素単独で物性に強い影響を及ぼすことはないが、構成する他の原子の距離・相関をホウ素がコントロールすることによって、奇妙な物性の振る舞いが誘起される。これらネットワーク構造に関連すると考えられる希土類原子からのf電子が引き起こす多彩な物性に、多くの研究者の関心が集まっている。

2. 研究の目的

(1)

特異的な磁気・輸送・機械特性と強い相関を示す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)に多くの研究者の関心が集まっている。このホウ素次元性ネットワーク構造をもつ希土類-金属(主に遷移金属)-ホウ化物に現れる多様な構造変調(構造不整など)に着目し、その局所結晶構造から、特徴的なホウ素次元性ネットワーク構造をもつ希土類-金属-ホウ化物の相安定性を決定する要因を解明することが、本研究の目的である。

(2)

原子配列レベルでの局所結晶構造を可視化するために、走査透過型電子顕微鏡観察から原子分解能元素マッピング像を得る。マッピング像から抽出した原子配列の情報(組成幅、原子変位量など)と、逆空間で得られる異常な回折強度分布情報(超格子反射、衛星反射、散漫散乱など)を相補的に活用して、局所的な原子配列の特徴を掴む。元素置換による局所的な原子配列のゆらぎ(構造不整、非整合変調構造、逆位相境界構造など)と、非化学量論性を伴う相安定性の相関について考察する。得られるホウ化物の相安定性についての知見をベースにして、相安定性と強い相関を持つ磁気・輸送・機械特性をコントロールするための結晶デザインの新しい指針を構築する。

(3)

「重い希土類原子から軽いホウ素」までをターゲットとした原子配列レベルでの元素分布解析による局所結晶構造解析から導かれる相安定性への理解によって、希土類-金属-ホウ化物をはじめとする強相関電子系物質の磁気・輸送・機械特性の性能向上が革新的に前進すると期待できる。構造不整や積層欠陥などの局所的な構造変調と非化学量論性に基づく相安定性との相関を明らかにすることは、今後の結晶材料の新しい設計指針の獲得の基礎となる。得られる設計指針をもとに、ホウ化物のみならず、酸化物・硫化物・ケイ化物・金属間化合物を含めた材料科学の発展に寄与できる点が本研究の創造性に繋がる。

3. 研究の方法

(1)

アーク熔融法またはフラックス育成法で希土類-金属(主に遷移金属)-ホウ化物の多結晶または単結晶試料を合成した。元素置換の設計指針の策定には、原子半径や混合エンタルピーを参考にした。元素置換量は、EPMA-WDS法もしくはTEM-EDS法で定量的に決定した。算出した置換量をもとに非化学量論性の検証を行い、化合物の相安定領域に関する情報を得た。磁気・輸送・機械特性の測定を行い、特異な振る舞いがある化合物設計に反映させた。

(2)

球面収差補正走査透過型電子顕微鏡(STEM)観察から、原子配列と元素分布状態を同時に測定し、原子配列の局所的なゆらぎ(変調構造や構造不整)を直接観察した。同時所得したABF(環状明視野)-とHAADF(高角環状暗視野)-STEM像のコントラストの比較と分光(EDSおよびEELS)分析の併用から、軽元素(ホウ素)から重元素(希土類)までの識別を行った。実空間での観察結果と逆空間で得られる異常な回折強度分布情報(超格子反射、衛星反射、散漫散乱など)を相補的に活用して、局所結晶構造を明らかにした。局所結晶構造と非化学量論性を伴う相安定性との相関について考察し、結晶材料の新しい設計指針を導き出した。

(3)

三次元逆空間内の散乱強度分布を測定するために、電子回折トモグラフィー法を実施した。この方法では、高傾斜ホルダを用いて、試料を連続傾斜し、一つの試料を傾斜しながら連続取得した電子回折パターンをPC上で再構成して、三次元逆空間内の散乱強度分布の情報を得る。逆空間上を三次元再構成できるため、一度回折データを取得すればポスト処理でいずれの入射方位

から回折パターンを取得が可能であるという利点がある。逆空間上にあるさまざまなパターンも再構成が可能のため、材料解析において注目されている解析手法である。X線に比べ4~5桁も強い電子線の試料との相互作用のおかげで、超格子反射、衛星反射、散漫散乱などブラッグ反射に比べて極めて弱い散乱強度を検出することが出来る。加えて、従来の(制限視野)電子回折パターンでは観測が困難なHOLZパターンを取得出来るという特徴がある。HOLZパターンを解析することにより、従来の電子回折パターンでは認識が困難であった結晶の対称性や周期性などの確認も容易になる。

4. 研究成果

(1)

ボロンの非化学量論性をもつCu₃Au型-アンチペロブスカイト型RERh₃B_x化合物(RE:希土類元素)(空間群*Pm-3m*)の構造解析を行った。RERh₃B_xでは、Rh八面体中心サイトをB原子が非化学量論的(0 ≤ y ≤ 1)に占める。希土類元素のうちSc, Ce系のみが、ボロン量x = 0~1の組成域に渡りCu₃Au型(x = 0)もしくはアンチペロブスカイト型(x = 1)構造を連続的に持つ。両系ともに、X線回折では構造変化は捉えられていないが、ボロン量x = 0.5付近で異常軟化が起こることが報告されていた。電子回折と高分解能TEM観察から、Sc, Ce系ともにx = 0.5付近に存在する(i) 1/2 1/2 1/2型規則格子反射を伴う「超格子構造」と(ii) Bragg反射の周りの衛星反射を伴う特徴的な「ドメイン構造」が、異常軟化に強い影響を与えていることが明らかにされていた。

規則格子反射と衛星反射が現れるボロン量x = 0.5(RE = Ce)に固定し、八面体を構成するRhサイトへの貴金属元素Pdによる置換が引き起こすホウ化物固溶体CeRh_{3-y}Pd_yB_{0.5}の結晶構造の変化を電子顕微鏡観察によって捉えた。置換域y < 0.5では、1/2 1/2 1/2型規則格子反射が確認されたが、置換量が増える(Pdリッチ側)と規則格子反射は現れなかった。一方、衛星反射は置換全域で現れた(Fig. 1)。Rh/Pd置換による構造変化は、Ce原子の価数の変化にも強い相関があることを明らかにした。

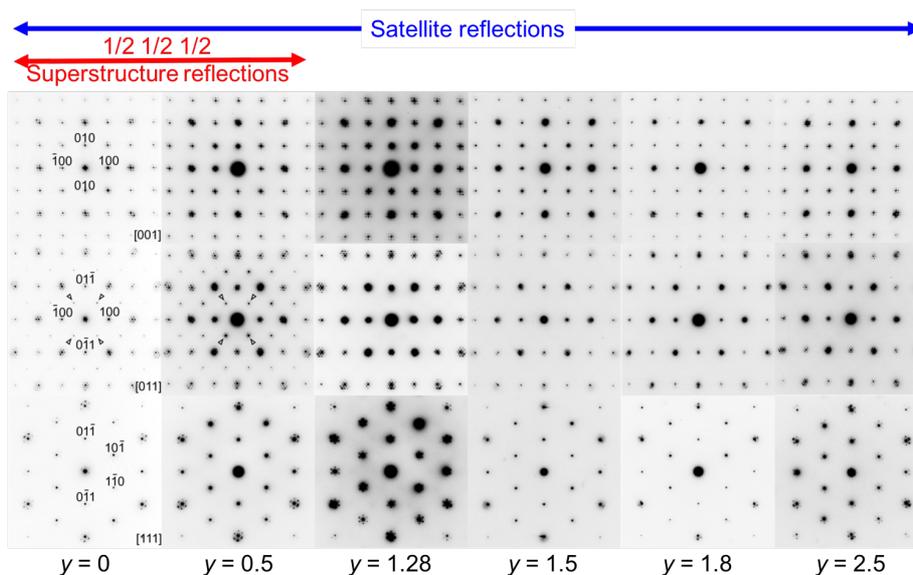


Fig. 1 SAED patterns of the CeRh_{3-y}Pd_yB_{0.5} compounds, taken with an incident beam parallel to the directions [001] (top), [011] (center) and [111] (bottom). Reflections are indexed on the basis of the Cu₃Au-type structure.

ボロンサイトへの炭素原子の置換を行ったRERh₃BzC_{1-z}化合物の相安定性および構造変化について調査した。RE=La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu, YおよびScでは、置換量0 ≤ z ≤ 1の全域でアンチペロブスカイト型構造をとることを確認した。置換量と硬さの関係についてみると、REのサイズが小さい場合ほど、ボロン量が増えるに連れて、硬さが増す傾向にあった。ボロンの半量を炭素で置換した試料の酸化開始温度とREの原子半径の関係についてみると、RE = Ceを例外に、REの原子半径が小さい場合ほど、酸化に対して抵抗を示し、格子(アンチペロブスカイト型相)がより安定であると示唆される。

ScRh₃B_{0.6}化合物では、1/2 1/2 1/2型規則格子反射に加えて、<111>*方向にシャープな散漫散乱(非整合な位置に強度の極大をもつ)が現れる。電子回折トモグラフィー法を用いて、三次元逆空間で散乱強度の可視化に成功し、一次元的な強度分布をもつ特徴を明らかにした。EDS-STEMマップ、暗視野像およびHAADF-STEM原子分解能像のコンビネーションから、{111}面上に存在する二次元的な逆位相ドメイン構造が、散漫散乱の形成の要因になっていることを明

らかにした。

ScRh₃B_{0.75} 化合物は、 $\langle 111 \rangle^*$ 方向に $1/2 \ 1/2 \ 1/2$, $1/3 \ 1/3 \ 1/3$ および $1/4 \ 1/4 \ 1/4$ 型規則格子反射が現れ (ScRh₃B_{0.6} 化合物との相違点は、ScRh₃B_{0.75} 化合物では離散した回折スポットが現れていることである。これは、長距離秩序が存在していることを意味する。), それらに対応した超格子ドメイン構造を持つ。FIB 加工により直交する二方向 (同一試料に対して) から観察した 4D-STEM data から再構成した擬似暗視野 STEM 像および擬似電子回折パターンを得た。4D-STEM 法では、電子線を試料上で走査する際に、1 画素毎に電子回折パターンを電子顕微鏡下部に備わるカメラで記録し、四次元 data cube を作成する。得られた data cube に対してポスト処理を行って、擬似的な明視野 STEM 像、暗視野 STEM 像などを再構成可能である。1/3, 1/4 型の超格子反射の強度を用いて、data cube から再生した擬似的な暗視野 STEM 像を得た。1/3 型、1/4 型の各超格子構造を持つドメインが、それぞれ数 100 nm 程度の特徴的なモルフォロジーをもち、その分布は相補的に存在していることを明らかにした。

(2)

RERh₃B₂ 化合物は、RE = La-Gd では CeCo₃B₂ 型構造 (空間群: $P6/mmm$, $a \sim 5.4$, $c \sim 3.1$ Å) をとる。本系化合物では、Rh-Rh, Rh-B および Rh-RE 距離は金属半径や共有結合半径から予測される距離と良い一致をみせるが、RE-RE 距離に関しては金属半径和よりも有意に短い距離が観測される。また RE-RE 距離は含有される希土類元素が La から Gd に向かうにつれ増加し、ランタノイド収縮に伴う金属半径の変化では説明できない。Nd-Rh-B および Sm-Rh-B 系フラックス試料から、六方晶系の格子定数 $a = 5.641(2)$, $c = 8.582(2)$ Å および $a = 5.583(1)$, $c = 8.592(1)$ Å の結晶を得た。測定した回折強度の逆格子マッピングからは、 $00l$ 反射において $l = 3n$ の反射と比較して、弱い $l = 3n-1$ および $3n-2$ の反射が確認され、CeCo₃B₂ 型構造の 3 倍周期の構造が想像される。空間群を $P6/mmm$ と仮定し、構造モデルを検討した。RE-site の site-scattering power から Rh 元素の部分置換が示唆され、希土類席周りに Rh が統計分布したモデルの信頼度因子 R が最も低い値を示した。よって本構造は置換型 (RE_{1-x}Rh_x)Rh₃B₂ 構造であると考え、構造組成を (Nd_{0.64}Rh_{0.36})Rh₃B₂ および (Sm_{0.66}Rh_{0.34})Rh₃B₂ と決定した。3 つの RERh₃B₂ ブロックが c 軸方向に積層された構造であるが、c 軸長は希土類サイトへの Rh の部分置換により基本構造の NdRh₃B₂ および SmRh₃B₂ の c 軸長 (~ 3.1 Å) の 3 倍には及ばず、積層方向の希土類サイト間の距離は 2.79-2.96 Å となる。

層状 PrRh_{4.8}B₂ 型構造 (空間群 $Fmmm$, $a \sim 9.70$, $b \sim 5.58$, $c \sim 25.6$ Å) では、3 個の積み上がった RERh₃B₂ ブロック同士の間 Rh 単層が挿入された構造をとる。Rh 単層内の Rh サイトは部分的に充填されたハニカムネットを形成している。Pr-Rh-B 系および Sm-Rh-B 系フラックス試料から格子定数 $a = 9.7121(4)$, $b = 5.5846(2)$, $c = 25.6545(8)$ Å および $a = 9.7106(4)$, $b = 5.5839(2)$, $c = 25.6534(8)$ Å の結晶が得られた。結晶の外観は六角板状であり、X 線回折測定では比較的ブロードな回折ピークを示していた。これまでに報告されている PrRh_{4.8}B₂ の構造パラメータを初期値として、構造精密化を行った。積層方向の Pr-Pr 距離および Sm-Sm 距離は 3.372(1) Å および 3.346(1) Å であり、PrRh₃B₂ と SmRh₃B₂ 構造で見られる RE-RE 距離より 9 %ほど長い。PrRh_{4.8}B₂ 型構造における希土類原子間の相互作用は RERh₃B₂ ブロック間の Rh ハニカムネット構造の存在に大きな影響を受けている。

単結晶構造解析から、Pr は Rh と置換が起こりづらく、反対に Nd は Rh の固溶が容易であり、フラックス法で合成できる RE-Rh-B 系化合物の結晶は希土類元素の Rh 置換が一つのファクターとなっていると結論した。

(3)

ホウ化物は、機械的特性が優れており、高融点且つ高温安定性を示すため、高温用材料として期待される。特に、多ホウ化物は、高温域での優れた熱電変換性能が期待され、様々な研究が行われてきた。反応放電プラズマ焼結による新規合成法を開発し、その合成法を用いて高密度を有する n 型多ホウ化物焼結体の高速作製に成功した。この成果は、熱電変換材料の実用化のための材料の大量かつ迅速な合成に向けて、極めて有用な結果である。

(4)

巨大ひずみ加工 (冷間加工および high pressure torsion) によって、RE 元素を含むスクッテルダイト化合物 ((Sm,Mm)_{0.15}Co₄Sb₁₂) の熱電変換特性の大幅な改善 (熱電変換性能指数 $ZT = 2.1$) に成功した。強加工による格子欠陥および構造不整の導入によって、従来の合成法で作製したバルク材では達成できなかったサブミクロンからナノスケールにわたる特異な微細組織を形成し、特に格子熱伝導率の低減を実現させた。今後の熱電変換材料の作製のための設計指針が得られた。

(5)

YCrB₄ 型 REAlB₄ 結晶中の Al サイトを Mo 或いは Mn 原子で置換した RE(Al, T)B₄ (T = Mo, Mn) 化合物を合成し、得られた結晶の相同定およびそれらの物性を調べた。単結晶試料は、Al 自己フラックス法で育成した。Gd, Tb, Dy 系の場合には RB₄ 型 (正方晶系 $P4/mbm$) 化合物が生成したが、Mn が固溶した YCrB₄ 型結晶は得られなかった。Ho 系では HoB₄ と YCrB₄ 型

Ho(Al, Mn)B₄ 結晶との混合相として生成したが, Er から Lu 系では, RE(Al, Mn)B₄ 結晶の単相として生成した. それら RE(Al, Mn)B₄ 結晶は, 数 mm サイズの面が発達した灰色のフレーク状結晶であった. 一方, RE-Al-Mo-B 系化合物からは, YCrB₄ 型固溶体 RE(Al, Mo)B₄ 結晶が得られた. Gd と Tb 系では, 黄金色を呈した多面体状の REB₄ (RE = Gd または Tb) と少量の銀色の針状の MoAlB 結晶が混相で生成した. 一方, Dy から Lu 系では, YCrB₄ 型固溶体 RE(Al, Mo)B₄ が生成したが, 何れも針状 MoAlB 結晶を少量含んでいた. T=Mn では, Ho から Lu 系において, RE(Al, Mn)B₄ が, T=Mo では, Dy から Lu 系において, RE(Al, Mo)B₄ が生成した. 生成した固溶体 RE(Al, T)B₄ の相違は, Mn と Mo の原子半径に依存していると推察できる. β 型 REAlB₄ (ThMoB₄ 型), RE₂AlB₆ 型, REB₆ 型などの他のホウ化物の生成はなく, REB₄ 中には Mn 或いは Mo は固溶することがなかった. ビッカース硬さは, Mo 系では 10.6~12.9 GPa, Mn 系では 11.9~13.7 GPa であった.

(6)

非共型対称性をもつ YCrB₄ 型 (空間群 *Pbam*) 化合物のから得られる二次元ホウ化物の電子構造において, トポロジカルなディラック・ノーダルコーンをもつことを, バンド計算を中心とした理論研究より明らかにした. 加えて, YCrB₄ 型化合物 (アーク溶解法で合成した YCrB₄ 多結晶および自己フラックス法で合成した REAlB₄ (RE = Tm, Yb, Lu) 単結晶) を母物質とし, イオン交換処理により作製した水素終端したボロン単層 (ボロファン) が, トポロジカルなディラック・ノーダルコーンを示すことを光電子分光法などを用いて実験的に証明した. 得られた知見は, 今後の二次元物質の開拓に極めて重要であり, 二次元ホウ化物の今後のデバイス化などの応用利用への展開が期待出来る.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計20件（うち査読付論文 19件 / うち国際共著 16件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 N. Sharma, Y. Zhang, M. Mbarki, J. Scheifers, K. Yubuta, S. Kimber, B.P.T. Fokwa	4. 巻 125
2. 論文標題 Nb ₆ Mn _{1-x} Ir _{6+x} B ₈ (x = 0.25): A ferrimagnetic boride containing planar B ₆ rings interacting with ferromagnetic Mn chains	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 13635-13640
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c02662	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 M. Niibe, M. Cameau, N. T. Cuong, O. I. Sunday, X. Zhang, Y. Tsujikawa, S. Okada, K. Yubuta, T. Kondo, I. Matsuda	4. 巻 5
2. 論文標題 Electronic structure of a borophene layer in rare-earth aluminum/chromium boride and its hydrogenated derivative, borophane	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Phys. Rev. Mater.	6. 最初と最後の頁 084007-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.5.084007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 M. Tokuda, K. Yubuta, T. Shishido, K. Sugiyama	4. 巻 E78
2. 論文標題 Redetermination of the crystal structures of rare-earth trirhodium diboride RERh ₃ B ₂ (RE = Pr, Nd and Sm) from single-crystal X-ray data	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Acta Cryst.	6. 最初と最後の頁 76-79
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S2056989021013311	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 穴戸 統悦, 野村 明子, 菅原 孝昌, 黒澤 俊介, 湯蓋 邦夫, 神津 薫, 岡田 繁, 林 好一, 手嶋 勝弥, 大石 修治, 森 孝雄, 吉川 彰	4. 巻 15
2. 論文標題 多元金属ホウ化物、ホウ炭化物の硬さおよび熱化学的安定性	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Flux Growth	6. 最初と最後の頁 2-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 N. Sharma, Y. Zhang, M. Mbarki, J. Scheifers, K. Yubuta, S. Kimber, B.P.T. Fokwa	4. 巻 125
2. 論文標題 Nb ₆ Mn _{1-x} Ir _{6+x} B ₈ (x = 0.25): A ferrimagnetic boride containing planar B ₆ rings interacting with ferromagnetic Mn chains	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 13635-13640
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c02662	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 M. Niibe, M. Comeau, N. T. Cuong, O. I. Sunday, X. Zhang, Y. Tsujikawa, S. Okada, K. Yubuta, T. Kondo, I. Matsuda	4. 巻 5
2. 論文標題 Electronic structure of a borophene layer in rare-earth aluminum/chromium boride and its hydrogenated derivative, borophane	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Phys. Rev. Mater.	6. 最初と最後の頁 084007-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.5.084007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 M. Tokuda, K. Yubuta, T. Shishido, K. Sugiyama	4. 巻 E78
2. 論文標題 Redetermination of the crystal structures of rare-earth trirhodium diboride RERh ₃ B ₂ (RE = Pr, Nd and Sm) from single-crystal X-ray data	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Acta Cryst.	6. 最初と最後の頁 76-79
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S2056989021013311	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 穴戸 統悦, 野村 明子, 菅原 孝昌, 黒澤 俊介, 湯蓋 邦夫, 神津 薫, 岡田 繁, 林 好一, 手嶋 勝弥, 大石 修治, 森 孝雄, 吉川 彰	4. 巻 15
2. 論文標題 多元金属ホウ化物、ホウ炭化物の硬さおよび熱化学的安定性	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Flux Growth	6. 最初と最後の頁 2-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 N.T. Cuong, I. Tateishi, M. Cameau, M. Niibe, N. Umezawa, B. Slater, K. Yubuta, T. Kondo, M. Ogata, S. Okada, I. Matsuda,	4. 巻 101
2. 論文標題 Topological Dirac nodal loops in nonsymmorphic hydrogenated monolayer boron	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 195412-1-11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.101.195412	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 H.-W. Son, D. Berthebaud, K. Yubuta, A. Yoshikawa, T. Shishido, K. Suzuta, T. Mori	4. 巻 10
2. 論文標題 New synthesis route for complex borides; rapid synthesis of thermoelectric yttrium aluminoboride via liquid-phase	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Sci. Rep.	6. 最初と最後の頁 8914-1-16
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-65818-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 G. Rogl, S. Ghosh, O. Renk, K. Yubuta, A. Grytsiv, E. Schafler, M. Zehetbauer, R.C. Mallik, E. Bauer, P. Rogl	4. 巻 854
2. 論文標題 HPT production of large bulk skutterudites	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Alloys Compd.	6. 最初と最後の頁 156678-1-11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2020.156678	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 G. Rogl, S. Ghosh, O. Renk, K. Yubuta, A. Grytsiv, E. Schafler, M. Zehetbauer, R.C. Mallik, E. Bauer, P. Rogl	4. 巻 855
2. 論文標題 Influence of shear strain on HPT-processed n-type skutterudites yielding ZT=2.1	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Alloys Compd.	6. 最初と最後の頁 157409-1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2020.157409	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 P.R. Jothi, Y. Zhang, K. Yubuta, D.B. Culver, M. Conley, B.P.T. Fokwa	4. 巻 2
2. 論文標題 Abundant vanadium diboride with graphene-like boron layers for hydrogen evolution	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Appl. Energy Mater.	6. 最初と最後の頁 176-181
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.8b01615	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 S. Okada, K. Kouzu, T. Yamasaki, T. Mori, Q. Guo, T. Shishido, K. Yubuta, G. Rogl, P. Rogl	4. 巻 289
2. 論文標題 Crystal growth and some properties of Tm(Al _{1-x} Mox)B ₄ synthesized by Al-flux	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Solid State Phenom.	6. 最初と最後の頁 65-70
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4028/www.scientific.net/SSP.289.65	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 K. Kouzu, T. Yamasaki, S. Okada, T. Mori, Q. Guo, T. Shishido, K. Yubuta, A. Nomura, A. Yoshikawa, P. Rogl	4. 巻 289
2. 論文標題 Crystal growth and physical properties of Lu(Al _{1-x} Tx)B ₄ (T = Fe, Cr) by Al-self flux	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Solid State Phenom.	6. 最初と最後の頁 120-126
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4028/www.scientific.net/SSP.289.120	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 K. Kouzu, T. Yamasaki, S. Okada, T. Mori, Q. Guo, K. Yubuta, A. Nomura, T. Shishido, A. Yoshikawa, P. Rogl,	4. 巻 66
2. 論文標題 Syntheses and properties of Yb(Al _{1-x} Tx)B ₄ (T = Cr, Fe) compounds	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.	6. 最初と最後の頁 525-529
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2497/jjspm.66.525	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 L. Wu, Y. Li, K. Yubuta, A. He, Y. Zhang, W. Zhang	4. 巻 497
2. 論文標題 Optimization of the structure and soft magnetic properties of a Fe87B13 nanocrystalline alloy by additions of Cu and Nb	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Magn. Magn. Mater.	6. 最初と最後の頁 166001-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmmm.2019.166001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 D. Ma, Y. Wang, Y. Li, R.Y. Umetsu, S. Ou, K. Yubuta, W. Zhang	4. 巻 36
2. 論文標題 Structure and properties of nanoporous FePt fabricated by dealloying a melt-spun Fe60Pt20B20 alloy and subsequent annealing	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Mater. Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 128-133
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmst.2019.05.066	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 C. Lu, P.R. Jothi, T. Thersleff, T.M. Budnyak, A. Rokicinska, K. Yubuta, R. Dronskowski, P. Kustrowski, B.P.T. Fokwa, A. Slabon	4. 巻 12
2. 論文標題 Nanostructured core-shell metal boride-oxides as highly efficient electrocatalysts for photoelectrochemical water oxidation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 3121-3128
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9nr09818f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 K. Yubuta, A. Nomura, K. Kouzu, T. Yamasaki, S. Okada, T. Mori, A. Yoshikawa, K. Sugiyama, T. Shishido	4. 巻 102
2. 論文標題 Nanostructure with diffuse streaks in ScRh3B0.6 compound studied by electron microscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Solid State Sci.	6. 最初と最後の頁 106177-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106177	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計33件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 安原 聡, 柴田 昌照, 阿井 晴佳, 湯蓋 邦夫, 野村 明子, 宍戸 統悦, 杉山 和正
2. 発表標題 4D-STEM と STEM-HAADF を用いた ScRh ₃ B _{0.75} 合金の超構造解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第77回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 湯蓋 邦夫, I. Zeiringer, A. Grytsiv, P. Rogl
2. 発表標題 アンチペロブスカイト型ホウ化物固溶体 CeRh ₃ -xPdxB _{0.5} の構造化学
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第64回シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Yubuta, H. Ai, A. Yasuhara, A. Nomura, T. Shishido, K. Sugiyama
2. 発表標題 Three-dimensional analysis of diffuse streaks in ScRh ₃ B _{0.6} compound
3. 学会等名 MATERIAL RESEARCH MEETING 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安原 聡, 柴田 昌照, 村山 晴佳, 湯蓋 邦夫, 野村 明子, 宍戸 統悦, 杉山 和正
2. 発表標題 4D-STEM 法による ScRh ₃ B _{0.75} 合金の超格子ドメイン構造解析
3. 学会等名 第14回 日本ホウ素・ホウ化物研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 徳田誠, 森秀太, 湯蓋邦夫, 杉山和正, 宍戸統悦
2. 発表標題 溶融 Cu フラックス法で合成した RERh3B2 型類縁化合物の構造研究
3. 学会等名 第14回 日本ホウ素・ホウ化物研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡田 繁, 神津 薫, 萩原 健司, 野村 明子, 菅原 孝昌, 宍戸 統悦, 吉川 彰, 湯蓋 邦夫, 森 孝雄
2. 発表標題 金属フッ化物とホウ素から CaB6-タイプ化合物の合成と性質
3. 学会等名 第14回 日本ホウ素・ホウ化物研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 神津 薫, 岡田 繁, 萩原 健司, 野村 明子, 菅原 孝昌, 宍戸 統悦, 吉川 彰, 湯蓋 邦夫, 森 孝雄
2. 発表標題 R(Al, T)B4 (R = 希土類, T = Mo, Mn)化合物の合成と性質
3. 学会等名 第14回 日本ホウ素・ホウ化物研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野村 明子, 宍戸 統悦, 菅原 孝昌, 黒澤 俊介, 湯蓋 邦夫, 神津 薫, 岡田 繁, 森 孝雄, 吉川 彰
2. 発表標題 R-M-B-(C) (R = rare earth, M = Rh, Co)系化合物の形成と相安定性
3. 学会等名 第14回 日本ホウ素・ホウ化物研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安原 聡, 柴田 昌照, 阿井 晴佳, 湯蓋 邦夫, 野村 明子, 宍戸 統悦, 杉山 和正
2. 発表標題 4D-STEM と STEM-HAADF を用いた ScRh ₃ B _{0.75} 合金の超構造解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第77回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 湯蓋 邦夫, I. Zeiringer, A. Grytsiv, P. Rogl
2. 発表標題 アンチペロブスカイト型ホウ化物固溶体 CeRh ₃ -xPdxB _{0.5} の構造化学
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第64回シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Yubuta, H. Ai, A. Yasuhara, A. Nomura, T. Shishido, K. Sugiyama
2. 発表標題 Three-dimensional analysis of diffuse streaks in ScRh ₃ B _{0.6} compound
3. 学会等名 MATERIAL RESEARCH MEETING 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安原 聡, 柴田 昌照, 村山 晴佳, 湯蓋 邦夫, 野村 明子, 宍戸 統悦, 杉山 和正
2. 発表標題 4D-STEM 法による ScRh ₃ B _{0.75} 合金の超格子ドメイン構造解析
3. 学会等名 第14回 日本ホウ素・ホウ化物研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 徳田誠, 森秀太, 湯蓋邦夫, 杉山和正, 宍戸統悦
2. 発表標題 溶融 Cu フラックス法で合成した RERh3B2 型類縁化合物の構造研究
3. 学会等名 第14回 日本ホウ素・ホウ化物研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡田 繁, 神津 薫, 萩原 健司, 野村 明子, 菅原 孝昌, 宍戸 統悦, 吉川 彰, 湯蓋 邦夫, 森 孝雄
2. 発表標題 金属フッ化物とホウ素から CaB6-タイプ化合物の合成と性質
3. 学会等名 第14回 日本ホウ素・ホウ化物研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 神津 薫, 岡田 繁, 萩原 健司, 野村 明子, 菅原 孝昌, 宍戸 統悦, 吉川 彰, 湯蓋 邦夫, 森 孝雄
2. 発表標題 R(Al, T)B4 (R = 希土類, T = Mo, Mn)化合物の合成と性質
3. 学会等名 第14回 日本ホウ素・ホウ化物研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野村 明子, 宍戸 統悦, 菅原 孝昌, 黒澤 俊介, 湯蓋 邦夫, 神津 薫, 岡田 繁, 森 孝雄, 吉川 彰
2. 発表標題 R-M-B-(C) (R = rare earth, M = Rh, Co)系化合物の形成と相安定性
3. 学会等名 第14回 日本ホウ素・ホウ化物研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 阿井 晴佳, 三平 智宏, 青山 佳敬, 安原 聡, 湯蓋 邦夫, 野村 明子, 宍戸 統悦, 杉山 和正
2. 発表標題 電子回折トモグラフィによるScRh3B0.6の三次元構造解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第76回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安原 聡, 湯蓋 邦夫, 柴田 昌照, 阿井 晴佳, 青山 佳敬
2. 発表標題 準結晶の星団
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第76回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Yubuta
2. 発表標題 Direct observation for intergrowth structures in REAlB4 (RE = Tm and Yb) compounds
3. 学会等名 Interdisciplinary Symposium for Quasicrystals and Strongly Correlated Electron Systems (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Niibe, M. Cameau, N.T. Cuong, K. Yubuta, T. Kondo, I. Matsuda
2. 発表標題 Electron structure of rare-earth aluminum/chromium boride R(Al _{0.95} Cr _{0.05})B ₄ studied by B-K soft X-ray emission and absorption spectroscopy
3. 学会等名 The 40th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX19) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1 . 発表者名 K. Yubuta, A. Nomura, K. Kouzu, T. Yamasaki, S. Okada, T. Mori, K. Sugiyama, T. Shishido
2 . 発表標題 Nanostructure with Diffuse Streaks in ScRh3B0.6 Compound Studied by Electron Microscopy
3 . 学会等名 The 19th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB 2019) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 T. Shishido, A. Nomura, T. Sugawara, S. Kurosawa, K. Yubuta, K. Kouzu, T. Yamasaki, S. Okada, T. Mori, A. Yoshikawa
2 . 発表標題 Boron-nonstoichiometry, Solubility of Carbon, and Properties of Perovskite-Type RRh3B (R = Rare Earth)
3 . 学会等名 The 19th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB 2019) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 S. Okada, K. Kouzu, T. Yamasaki, T. Mori, A. Nomura, K. Yubuta, T. Shishido, A. Yoshikawa, G. Rogl, P. Rogl
2 . 発表標題 Synthesis and some properties of R(Al, Mo)B4 (R = rear earth) crystals
3 . 学会等名 The 19th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB 2019) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 S. Okada, K. Kouzu, T. Yamasaki, A. Nomura, T. Sugawara, K. Yubuta, T. Shishido, A. Yoshikawa, T. Mori, G. Rogl, P. Rogl
2 . 発表標題 Syntheses and physical properties of YCrB4 and R(Al, Fe, Cr)B4 (R = Ho, Er) compounds by arc melting method
3 . 学会等名 The 19th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB 2019) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Kouzu, T. Yamasaki, S. Okada, T. Mori, K. Yubuta, A. Nomura, T. Shishido, A. Yoshikawa, Y. Imai, P. Rogl
2. 発表標題 Syntheses and physical properties of $Tm(Al_{1-x}Mn_x)B_4$ crystals by Al-self flux
3. 学会等名 The 19th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Yubuta
2. 発表標題 Intergrown nanostructures in $REAlB_4$ (RE = Tm, Yb and Lu) compounds
3. 学会等名 Workshop on Advances in Solid State Chemistry and Physics & Nanoscience for Energy Harvesting Technologies (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森秀太, 湯蓋邦夫, 杉山和正, 宍戸統悦
2. 発表標題 層状構造を有するRE-Rh-B化合物の結晶構造解析
3. 学会等名 第18回 日本金属学会東北支部研究発表大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 湯蓋 邦夫, 野村 明子, 菅原 孝昌, 吉川 彰, 杉山 和正, 宍戸 統悦, 神津 薫, 山崎 貴, 岡田 繁, 森 孝雄
2. 発表標題 $ScRh_3B_{0.6}$ 化合物の局所構造
3. 学会等名 第14回日本フラックス成長研究会発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宍戸統悦, 野村明子, 菅原孝昌, 黒澤俊介, 湯蓋邦夫, 神津 薫, 山崎 貴, 岡田 繁, 森 孝雄, 吉川 彰
2. 発表標題 R-TM-B-(C) (R = 希土類元素, TM = 遷移金属)系化合物の合成および硬さ測定を通じて得られた知見
3. 学会等名 第14回日本フラックス成長研究会発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宍戸統悦, 野村明子, 菅原孝昌, 黒澤俊介, 湯蓋邦夫, 神津 薫, 山崎 貴, 岡田 繁, 森 孝雄, 吉川 彰
2. 発表標題 ThCr ₂ Si ₂ 型を基調とするホウ化物の合成, 結晶構造, 磁性および熱電的性質
3. 学会等名 第14回日本フラックス成長研究会発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡田繁, 神津薫, 山崎貴, 萩原健司, 森孝雄, 野村明子, 湯蓋邦夫, 宍戸統悦, 吉川彰, Peter Rogl
2. 発表標題 Tm(Al, W)B ₄ 結晶の作製と 結晶の作製と性質
3. 学会等名 第14回日本フラックス成長研究会発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡田繁, 神津薫, Hamed Mofidi Tabatabaei, 山崎貴, 森孝雄, 今井洋子, 野村明子, 湯蓋邦夫, 宍戸統悦, 吉川彰, Gerda Rogl, Peter Rogl
2. 発表標題 CaB ₆ およびAlMgB ₁₄ -タイプ化合物の合成と性質
3. 学会等名 第14回日本フラックス成長研究会発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 新部正人, Mathis Cameau, Nguyen Cuong, 湯蓋邦夫, 近藤剛弘, 松田巖
2. 発表標題 B K端の吸収および発光分光法によるホウ化希土類-アルミニウム/クロム, R(A10.95Cr0.05)B4の電子構造
3. 学会等名 第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------