

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21760704

研究課題名（和文） 放射線誘起絶縁体金属転移の基礎過程解明と新規放射線検出素子開発への展開

研究課題名（英文） Study on basic process and applications of radiation-induced insulator-metal transition

研究代表者

越水 正典（KOSHIMIZU MASANORI）

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：40374962

研究成果の概要（和文）：

各種の遷移金属酸化物を対象として、放射線照射による永続的光伝導の有無とその大きさを検討した。その結果、放射線照射による永続的光伝導が生じるための条件として、軌道整列状態が基底状態であることが示された。また、多結晶体での永続的光伝導では、粒径や粒界の影響を強く受けることが示され、放射線検出素子開発において克服すべき問題であることが示された。

研究成果の概要（英文）：

We investigated persistent photoconductive (PPC) behavior of various transition-metal oxides under X-ray irradiation. We clarified that the orbital ordered state is the prerequisite for the PPC. In addition, it was revealed that particle size or grain boundary significantly influence the PPC behavior in the polycrystalline samples. In order to apply the PPC to radiation detectors, control on the particle size is very important.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：放射線物理化学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：永続的光伝導、ペロブスカイト型マンガン酸化物、放射線照射、電子相関、軌道秩序、電荷整列

## 1. 研究開始当初の背景

1990年代後半に、ある種の強相関電子系物質において、X線などの照射により電気伝導度が数桁以上も上昇する金属絶縁体転移現象が見出されてきた（Kiryukhinら、Nature 1997年）。この現象が、既往の照射効果と大幅に異なるのは、物性の劇的な変化にも関わ

らず、結晶格子には非常に僅かな変化が観測されるのみである点である。また、多くの場合、この現象は可視光照射によっては誘起されず、放射線照射に特有である点も注目に値する。発見されてから10年以上経過したにも関わらず、この特異な照射効果に関連する研究報告は少ない。特に、国内外の放射線分野の研究者によるものは、申請者らのグルー

ブを除けば、皆無である。  
放射線誘起金属絶縁体転移が観測されてきた物質系では、構成元素の電荷や電子軌道の秩序構造が形成されることが報告されており、放射線入射による軌道秩序の崩壊がこの特異な放射線照射効果の原因であることが、研究代表者らの研究を含む複数の研究報告から示唆された。しかしながら、現在までに提唱されたメカニズムは全て仮説の域を出るものではない。また、研究代表者らは、この照射効果のエネルギー効率が非常に高いことが明らかにした。さらに、照射誘起変化のエネルギー効率が、軌道秩序のドメインの大きさに支配されている可能性を指摘した。これらの研究成果を基に、申請者は、放射線誘起絶縁体金属転移の基礎・応用両面での研究展開の着想を得た。  
本研究の特色や意義を下に述べる。

学術的な特色：本研究で取り扱う放射線照射効果は、照射効果解析の分野で従来研究されてきたものとは全く異なる。放射線の電離作用による照射効果に限定した場合、既往の研究が取り扱ってきた照射効果とは、結晶中の大幅な原子変位や化学結合の変化として出現し、その結果、物性が変化することとなる。一方、本研究で取り扱う照射効果は、電子の軌道秩序状態に的变化をもたらすものであり、放射線の入射によって誘起されるある種の秩序・無秩序転移であると考えられる。この現象は、新たな照射効果探究という基礎研究としての重要性のみでなく、新たな原理で動作する放射線検出素子開発の可能性を秘めた工学研究としても位置づけられる。また、強相関電子系の研究としての観点では、新たな応用可能性を提示するものであり、放射線理工学と強相関電子系を対象とした物性物理分野との学際領域における研究展開であると位置づけられる。

独創的な点：放射線検出において初めて、放射線誘起絶縁体金属転移という現象を利用する点が独創的である。この現象は、これまでに放射線検出において利用されてきた発光・電荷分離・化学結合変化などとは全く異なる現象であることは明確であり、その応用可能性を探索する点において非常に独創的かつ挑戦的である。

予想される結果と意義：本研究の遂行により、放射線誘起絶縁体金属転移の基礎過程が解明され、この現象の様々な応用可能性の探索が可能となる。その用途は、本研究で対象とする放射線検出に留まらず、放射線による物性制御という、従来とは全く異なる放射線利用技術の端緒ともなりうるものであり、本研究によって得られる知見の波及効果は非常

に大きい。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は次の二点である。

- 放射線誘起金属絶縁体転移の基礎過程を解明する。軌道秩序を有する多様な物質を対象とし、それらの放射線照射効果を、電気伝導度測定などのマクロな物性測定のみではなく、ミクロな秩序構造を解析可能な手法（共鳴 X 線散乱など）を駆使して研究を進める。
- 高いエネルギー効率を利用し、放射線検出素子としての性能を追求する。具体的には、物質の組成・作製条件の最適化により、放射線照射に伴う電気伝導度変化を最大化することにより、検出感度の高い材料の開発を行う。

## 3. 研究の方法

放射線誘起金属絶縁体転移の基礎過程の解明と、放射線検出素子としての性能評価・材料特性向上を並行して進めた。相転移過程の解明においては、電気伝導度測定などのマクロ物性測定を行った。特に、軌道秩序の変化の有無に焦点を当て、放射線誘起絶縁体金属転移のメカニズムの解明を進めた。一方、放射線検出素子の開発においては、相転移メカニズムについて得られた知見を基に、より高機能の材料開発を進めた。

具体的には、既に放射線誘起金属絶縁体転移が発見されている、ペロブスカイト型マンガ氧化物やチオスピネル化合物や、その類似構造・組成化合物を対象とし、次の2点を明らかにすべ区研究を進めた。また、基礎過程の解明と検出素子の開発については、それぞれの活動で得られた知見をフィードバックしながら研究を遂行した。

放射線誘起絶縁体金属転移の基礎過程の解明

絶縁体金属転移を伴う放射線照射効果について、電気伝導度測定などのマクロ物性評価を行った。特に、

- 放射線誘起絶縁体金属転移に伴い、軌道秩序状態がどのように変化するのか、ミクロな観点から解析を行った。これによって、この特異な照射効果が、電子軌道の秩序・無秩序転移に由来するという仮説を検証した。
- 放射線照射による軌道状態の変化が観測された場合には、軌道秩序状態を基底状態とする物質について網羅的に放射線照射を行い、軌道秩序が絶縁体金属転移における必要条件であるのか、あるいは十分条件であるのか

を検証した。

・放射線誘起絶縁体金属転移を利用した放射線検出素子の開発と性能評価

放射線照射に対する電気伝導度変化を定量し、より高い検出感度を追求した。具体的には、

・放射線誘起絶縁体金属転移を示す多様な化合物を対象とし、吸収線量に対する電気伝導度変化を求め、検出感度の指標とした。また、動作温度・保持時間などの特性も解析した。  
・照射前後の電気伝導度を決定する因子を解明し、また基礎過程の知見を利用することにより、化合物組成や作製条件を最適化することにより、検出感度の向上を図った。

#### 4. 研究成果

2009年度には、研究対象として基底状態の異なるLa<sub>7/8</sub>Sr<sub>1/8</sub>MnO<sub>3</sub> (LSMO) と La<sub>7/8</sub>Ca<sub>1/8</sub>MnO<sub>3</sub> (LCMO) を選んだ。前者はこれまでに照射効果が観測されている電荷/軌道秩序状態 (ポーラロン秩序) にあり、後者は電荷秩序を呈さず、hole-poorな媒体中に hole-richな領域が相分離した状態にある。このhole-poor領域は軌道秩序で特徴付けられ、ポーラロンが短距離に相関している。この二つの物質に対し、X線照射実験を行い、それらの結果からペロブスカイトMn酸化物におけるX線誘起永続的光伝導 (PPC) の発現挙動を探究した。

その結果、LSMOとLCMOの両方の系において、電気抵抗率は、X線照射量の増大に伴い低下し、照射停止後も低抵抗状態が維持されるPPCが観測された。これは、ペロブスカイト型Mn酸化物の電荷秩序を呈さない系における初のPPC観測結果である。この結果から、電荷秩序相の形成が、必ずしもPPCを起こす条件とはいえないことが示された。

2010年度には、研究対象として基底状態の異なるPrCaMnO<sub>3</sub>を選択した。当該物質中の、PrとCaの組成を変化させてMnの平均価数を変化させた焼結体を作製した。電子線プローブマイクロ分析の結果、得られた試料での均一な元素分布が確認された。この試料に対し、低温でX線照射しながら電気伝導度の測定を行った。その結果、単結晶試料では急激な伝導度上昇の観測された系においても、ほとんど永続的光伝導が観測されなかった。これは、多結晶試料における粒径が数 $\mu$ m程度であり、その結晶粒界における伝導電子散乱の寄与が大きかったためであると考えられる。放射線検出素子としての応用を考慮する上で、多結晶試料を想定する。そのため、本研究の結果は、多結晶試料の粒径など、焼結条

件の最適化による感度向上が必要であることを示すものである。

#### 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2件)

1. K. Emoto, M. Koshimizu, and K. Asai, "X-ray-induced persistent photoconductivity in La<sub>0.9</sub>A<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> (A=Ca, Sr)", Radiat. Phys. Chem., **78** (2009) 1034-1037. 査読有

2. Y. Tomioka, M. Koshimizu, and K. Asai, "Positron lifetime study of Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x = 0.5, 0.3) during magnetic transition", Radiat. Phys. Chem., **78** (2009) 1092-1095. 査読有

[学会発表] (計1件)

① 発表題目…微量ドープ La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> におけるX線誘起永続的光伝導

発表者名…江本溪、越水正典、浅井圭介  
学会名(誌名)等…第52回放射線化学討論会、平成21年9月24日～9月26日、福井工業大学、福井(2009).

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

<http://www.che.tohoku.ac.jp/~qpc>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

越水 正典 (KOSHIMIZU MASANORI)  
東北大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：40374962

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：