様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９、Ｚ－１９　（共通）

科研費 KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ２８ 年　 ６ 月 １０ 日現在

機関番号：８２６４５
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2013～2015
課題番号：２５４２０１７４
研究課題名（和文）金属－絶縁体転移物質を応用した放射率可変素子の研究

研究課題名（英文）Research of variable emittance radiator with metal-insulator transition

研究代表者
太刀川　純孝（TACHIKAWA, SUMITAKA）

国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・研究開発部門・主任研究員

研究者番号：９０４７００７０
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、小惑星探査機「はやぶさ」に搭載された放射率可変素子（ＳＲＤ）に比べ、熱光学特性的に高性能な材料を探索することである。本研究の結果、わずかに高性能な材料を作ることができた。具体的には、ＡサイトとＢサイトの同時置換により、転移温度を低下させることなく、放射率変化量を増加させることができた。本研究を通して多くの知見を得ることができたとともに、今後の探索指針を確認することができた。さらなる高性能化を目指したい。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this research is to find out new materials with higher thermo-optical properties for smart radiation device (SRD). As a result of this research, we succeeded in finding a new composition with a little higher performance by concurrent substitution into the A and B sites. From this research, we were able to extract plenty of valuable information and confirm that we are on the right track of this research. We will make further efforts to seek the best material.

研究分野：熱物性

キーワード：強相関電子系　機能材料　宇宙機　セラミックス　放射率　熱物性　ラジエータ

１．研究開始当初の背景

申請者らは、これまで宇宙機の熱設計を行うとともに、熱設計に必要な各種材料の熱物性の測定、およびその測定技術の研究、また、新しい熱制御材料の開発に関する研究を行ってきた。これらの研究背景の上に、超巨大磁気抵抗を示すペロブスカイト型 Mn 酸化物の電気抵抗が強磁性転移温度を境に低温側で金属的、高温側で絶縁体的であることに着目した。つまり、この現象に伴い、赤外放射率の温度特性が、転移温度付近を境に低温側で小さく、高温側で大きくなることを予想し、それをカロリーメータ法により確認した。この放射率の温度依存性は、宇宙機用の次世代ラジエータに求められる特性であり、この温度特性を利用した放射率可変素子（以下、SRD:Smart Radiation Device と呼ぶ）を開発した。当初、焼結法により作成したバルク材を基本に、組成をチューニングすることによって、機能・性能の向上を図り、宇宙用熱制御材料として提供できるまでに至った。その結果、SRD は、2003 年に打ち上げられた小惑星探査機「はやぶさ」の送信機用電源のラジエータとして試験的に搭載され、長期にわたる軌道上動作が実証されている。

SRD と類似の技術としては、サーマルルーバが挙げられるが、重量が大きく、大型の衛星にしか使用されていない。一方、SRD は、可動部が無く、電力も必要とせず、自身の温度をコントロールできることから、将来の人工衛星や惑星探査機のラジエータとして使用することにより、ヒータ電力および熱サブシステム重量の削減、宇宙機の信頼性向上、熱設計の自由度の増加が可能である。

２．研究の目的

本研究の目的は、宇宙機熱設計の自由度および信頼性を向上することが可能な SRD の開発であり、「はやぶさ」に搭載した SRD を上回る性能を備える材料を探し出すことである。SRD は、放射率を自身の温度により自律的に変化させ、宇宙機の温度を自動的に一定化させることにより、低温時に必要となるヒータ電力を削減するための新しい熱制御素子である。惑星探査のように、惑星軌道上と地球近傍での外部熱入力が大きく異なる場合、特にその効果が大きく、今後の惑星探査に必須の技術である。

３．研究の方法

図１に従来から使用されているラジエータ材（OSR）と「はやぶさ」で使用した放射率可変素子（SRD）の全半球放射率の温度依存性を示す。OSR が温度によらず高い放射率（0.8 弱）を示しているのに対し、SRD は高温で高い放射率（0.63）、低温で低い放射率(0.22）を示している。このように、放射率を自身の温度で変化させることが重要なため、金属－絶縁体転移を備える材料を基本に探索する。その際、系統的に試料を作成し、その電気特性、熱光学特性を測定することによって、SRD に適用可能な材料か否かを判断する。具体的には、(Re,Ae)MnO$_3$（Re：希土類、Ae：アルカリ土類）において、以下の手法を実施した。

(1)A サイト(Re,Ae)の組み合わせ・組成比を制御することで、キャリア濃度およびバンド幅を変化させる。
(2)B サイト（Mn）への不純物（Ga）置換によりキャリア濃度を変化させる。
(3)アニール処理による酸素量の調整によりキャリア濃度を変化させる。

これらにより、図 1 における低温側と高温側での赤外放射率の変化量（Δε）、および転移温度付近における赤外放射率の変化率（Δε/ΔT）の増加を目指す。

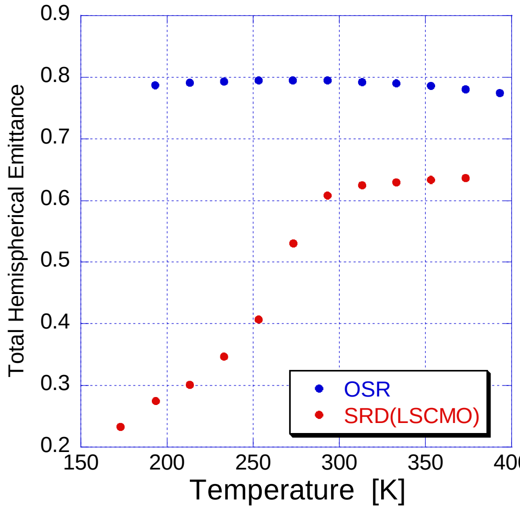

図１　ラジエータ材（OSR）と放射率可変素子（SRD）の全半球放射率の温度依存性

４．研究成果

昨年度までに、B サイト置換(Mn サイトの Ga 置換)によって、高温側の電気抵抗率が低温側の電気抵抗率より大きく上昇することを確認していた。これにより、SRD の性能向上（Δε の増加）の可能性が期待できた。しかし、B サイト置換だけの場合、Δε は増加するが、同時に転移温度が低くなってしまうため、A サイトの元素も置換することによって、金属的にした。具体的には、Ca の一部をイオン半径の大きな Sr で置換することにより、A サイトの平均イオン半径を大きくする（バンド幅制御）。これにより、結晶の歪を小さくし、電子トランスファーを大きくすることで金属的にしている。従来のように A サイトだけで元素置換を行った場合、Δε を増加させると転移温度が下がり、転移温度を上げると Δε が減少してしまうが、B サイトで Δε を制御し、A サイトで転移温度を制御すれば、Δε の増加と転移温度上昇の両立が可能であることがわかった。

A サイトと B サイトの同時置換を行った試料を系統的に複数作成し、電気抵抗率と赤外放射率について測定を行った。その結果、「はやぶさ」組成（LSCMO）をわずかに上回る特性が得られた。具体的には、図 2 に見られるように、高温側の ε を高く（Δε を大きく）しつつ、転移温度を高い温度に維持できた。

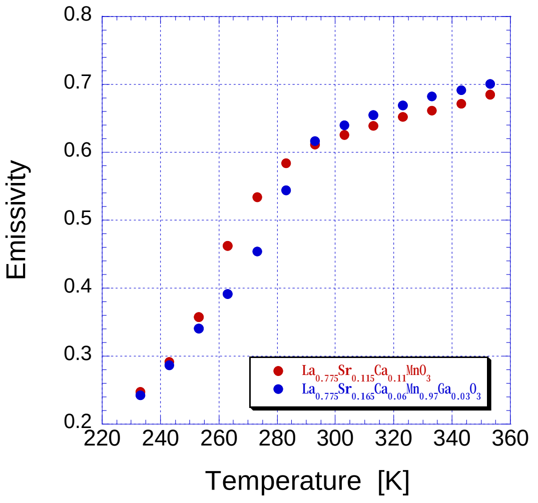

図 2　SRD 候補材料（AB サイト同時置換）の全半球放射率の温度依存性

また、今までに蓄積した知見どおりの特性変化を得ることができた。さらに硬 X 線光電子分光による電子構造測定も行い、その結果（特に温度変化）が電気抵抗率と関係づけられるという結果を得た。

さらに、Mn 酸化物の酸素含有量を化学量論比からずらすことによって、キャリア濃度を変化させた試料を作成し、その結晶構造、電気伝導度、および熱光学特性を調べ、酸素欠損の効果を調べた。その結果、還元アニールによって、相転移温度が低温側にシフトすることが確認できた。（図 3）

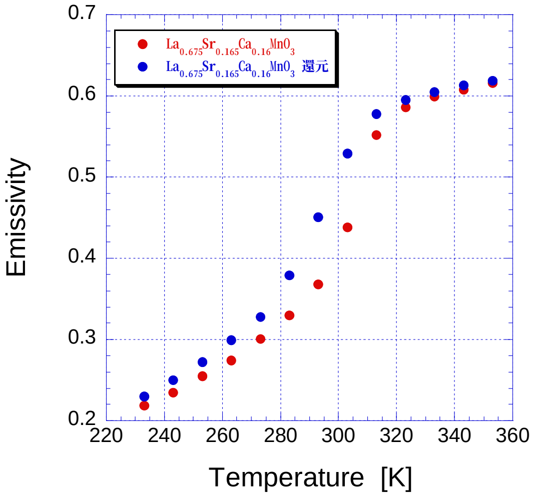

図 3　SRD 候補材料（還元アニール無しと有り）の全半球放射率の温度依存性

今後、本研究の成果に基づき、A サイトおよび B サイト同時置換に加え、還元アニールによるキャリア濃度変化も取り入れることにより、さらに高性能な SRD の開発を目指したい。

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　5 件）

(1) Tomoko Hishida, Masaaki Kobata, Eiji Ikenaga, Takeharu Sugiyama, Kazushige Ohbayashi, Keisuke Kobayashi, Mario Okawa, and <u>Tomohiko Saitoh</u>, Laboratory hard x-ray photoelectron spectroscopy on $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 54, 2015, 083201-1―5, DOI:10.7567/JJAP.54.083201

(2) Tomoko Hishida, Kazushige Ohbayashi, Mario Okawa, and <u>Tomohiko Saitoh</u>, Electronic structure evolution of $La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{1-y}Nb_yO_3$ across a metal-insulator transition by Nb doping, JPS Conference Proceedings, 査読有, 3, 2014, 013022-1―6, DOI:10.7566/JPSCP.3.013022

(3) T. Okuda, H. Hata, T, Eto, K. Nishina, <u>H. Kuwahara</u>, M. Nakamura, and R. Kajimoto, Effects of Mn substitution on the thermoelectric properties of the electron-doped perovskite $Sr_{1-x}La_xTiO3$, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, 568, part2, 2014, 022035-1―5, DOI:10.1088/1742-6596/568/2/022035

(4) Kohsuke TANAKA, <u>Sumitaka TACHIKAWA</u>, <u>Hideki KUWAHARA</u>, Mario OKAWA, and <u>Tomohiko SAITOH</u>, A Self-Emissivity-Controlling Radiator for Spacecraft by Making Use of a Metal-Insulator Transition in Magnetoresistive Manganites, JPS Conference Proceedings, 査読有, 1, 2014, 012005-1―4, DOI:10.7566/JPSCP.1.012005

(5) Y. Izuchi, M. Akai, D. Akahoshi, and <u>H. Kuwahara</u>, Reduction of critical field for magnetic and orbital-ordering phase transition in impurity-substituted $Nd_{0.45}Sr_{0.55}MnO_3$ crystal, APL materials, 査読有, 2, 2014, 022106-1―7, DOI:10.1063/1.4866050

〔学会発表〕（計　11 件）

(1) N. Yoshizawa, Y. Maeda, M. Okawa, M. Akaki, D. Akahoshi, <u>H. Kuwahara</u>, Y. Aiura, Y. Kotani, M. Kubota, K. Ono, N. Hamada, and <u>T. Saitoh</u>, Large energy-scale ARPES spectral

modulation with temperature in a layered manganite, The 12th International Workshop on Strong Correlation and Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, 2015.7.5-10, Paris

(2) 畑真尋、田中洸輔、太刀川純孝、村上良明、桑原英樹、大川万理生、齋藤智彦、放射率可変素子（SRD）の放射背特性向上に関する研究　-A,B サイト同時置換による放射率特性の変化-、第 36 回日本熱物性シンポジウム、2015.10.19-21、東北大学片平キャンパス

(3) 漆山翔、大川万理生、村上良明、桑原英樹、太刀川純孝、池永英治、齋藤智彦、硬 X 線電子分光法による $La_{0.775}Sr_{0.225-x}CaxMn_{1-y}Ga_yO_3$、第 29 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2016.1.9-11、東京大学柏の葉キャンパス駅前サテライト

(4) 今井駿、高山勇武、小川晃平、桑原英樹、小野寛太、大川万理生、齋藤智彦、角度分解光電子分光法による層状 Mn 酸化物の電子構造、第 29 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2016.1.9-11、東京大学柏の葉キャンパス駅前サテライト

(5) 齋藤智彦、EUV レーザーを用いた時間分解角度分解光電子分光、日本物理学会第 70 回年次大会、2015.3.21、早稲田大学早稲田キャンパス

(6) 村上良明、太刀川純孝、齋藤智彦、桑原英樹、熱制御用マンガン酸化物結晶のバンド・フィリング制御、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015.3.12、東海大学湘南キャンパス

(7) 岡田睦、田路智也、大川万理生、和達大樹、吉田鉄平、小林義彦、寺門悠樹、浅井吉蔵、池永英司、坂井延寿、組頭広志、浜田典昭、齋藤智彦、$LaCo_{1-x}Rh_xO_3$ の電子構造、第 28 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2015.1.12、立命館大学びわこ・くさつキャンパス

(8) 岡田睦、田路智也、大川万理生、和達大樹、吉田鉄平、小林義彦、寺門悠樹、浅井吉蔵、Xeniya Kozina、池永英司、坂井延寿、組頭広志、浜田典昭、齋藤智彦、$LaCo_{1-x}Rh_xO_3$ の電子構造：HX-PES とバンド計算の比較、日本物理学会 2014 年秋季大会、2014.9.7、中部大学春日井キャンパス

(9) Kohsuke TANAKA, Sumitaka TACHIKAWA, Hideki KUWAHARA, Mario OKAWA, and Tomohiko SAITOH, A Self-Emissivity-Controlling Radiator for Spacecraft by Making Use a Metal-Insulator Transition in Magnetoresistive Manganites, The 12th Asia Pacific Physics Conference, 2013.7.14-19, 幕張メッセ

(10) 田中洸輔、太刀川純孝、桑原英樹、大川万理生、齋藤智彦、Mn 酸化物を用いた宇宙機用放射率可変素子（SRD）の開発（2)、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013.9.25-28、徳島大学

(11) 田中洸輔、太刀川純孝、桑原英樹、大川万理生、齋藤智彦、宇宙機用放射率可変素子（SRD）の性能向上に関する研究-元素置換による放射特性の変化-、第 34 回日本熱物性シンポジウム、2013.11.20-22、富山県民会館

〔図書〕（計　　件）

〔産業財産権〕
○出願状況（計　　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　　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

６．研究組織
(1)研究代表者
太刀川　純孝（TACHIKAWA, Sumitaka）
宇宙航空研究開発機構・研究開発部門・主任研究員
研究者番号：90470070

(2)研究分担者
齋藤　智彦（SAITOH, Tomohiko）
東京理科大学・理学部・教授
研究者番号： 30311129

桑原　英樹（KUWAHARA, Hideki）
上智大学・理工学部・教授
研究者番号： 90306986

(3)連携研究者
（　　）

研究者番号：