

平成17年度 東北大学金属材料研究所 研究部共同研究報告





# 2006.6

# A facet dendrite growth of Si; A snapshot during in situ observation of crystal growth behavior from Si melt.

# Kazuo Nakajima and Kozo Fujiwara, IMR, Tohoku University

This image was obtained using a newly developed in situ observation system. Fundamental research using the system disclosed that a proper choice in growth conditions including an amount of supercooling permits facet dendrite growth toward a specific orientation with large crystal grains. Growth behavior of the Si facet dendrite was revealed from this experiment for the first time. Needle-shaped crystal is formed in the earlier stage of growth because of the rapid extending of the dendrite tip owing to the existence of more than two parallel {111} twin planes. The number and the spacing of these twin planes determine the growth rate and the shape of dendrite crystals. Based on these results, we have developed a new crystal growth concept of polycrystalline Si ingots by casting, which utilizes the dendrite growth along the bottom of the crucible wall at the initial stage. A high-quality polycrystalline Si ingot suitable for solar cells was realized using this new crystal growth technique.

### はじめに

研究部共同利用委員会 委員長 中嶋一雄

平成17年度の研究部共同研究報告をお届けいたします。国立大学の独立法 人化により今までに経験のない組織・体制の構築が進められています。全国横 断的な利用が行われていた共同利用研究施設の独立法人化による今後の形態は まだ明確にはなっていませんが、今後とも皆様のご支援をお願い申し上げます。

平成17年度の研究部の共同研究では、国立大学法人74件(29大学)、公 立大学7件(3大学)、私立大学7件(7大学)、独立行政法人等4件(3機関)、 その他(高専等)1件、合計で93件が採択・実施されました。

本報告は平成17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、第1部に基盤研究報告を、第2部に萌芽研究報告を分野別に収録しま した。

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(61件)、金属ガラス総合研究センター(97件)および強磁 場超伝導材料研究センター(83件)において共同研究が行われております。 それぞれの報告書がでておりますので、こちらにも目を通して頂きますと本所 における共同研究および共同利用の全体像が明らかになることと存じます。

平成18年 6月

# 平成17年度研究部共同研究採択一覧(機関別件数)

国立大学法人		公立大学	
北海道大学	3件	大阪府立大学	4件
弘前大学	2件	兵庫県立大学	2件
岩手大学	1件	広島市立大学	1件
東北大学	20件	計	7件
秋田大学	1件		
筑波大学	1件	私立大学	
東京大学	5件	東京工科大学	1件
東京農工大学	1件	早稲田大学	1件
東京工業大学	1件	東京理科大学	1件
福井大学	1件	武蔵工業大学	1件
新潟大学	1件	新潟工科大学	1件
山梨大学	3件	豊田工業大学	1件
信州大学	2件	高知工科大学	1件
静岡大学	1件	計	7件
岐阜大学	1件		
名古屋工業大学	1件	国立共同利用機関	
名古屋大学	4件	核融合科学研究所	1件
京都大学	5件	計	1件
京都工芸繊維大学	1件		
大阪大学	5件	独立行政法人	
岡山大学	2件	物質·材料研究機構	1件
広島大学	1件	産業技術総合研究所	2件
山口大学	2件	計	3件
徳島大学	1件		
九州大学	3件	その他	
九州工業大学	1件	秋田工業高等専門学校	1件
宮崎大学	1件	計	1件
佐賀大学	1件		
北陸先端科学技術大学院大学	2件	合計	93件
 ≣h	74件		

	共 同	研究	研究会		ワークショップ	
	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数
14年度	144	144	7	7	7	7
15年度	1 3 2	131	8	8	5	5
16年度	1 1 6	1 1 6	3	3	8	4

# 研究部共同研究等件数調

	基 盤	研 究	萌 芽 研 究		計	
	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数
17年度	(9)	(6)	(12)	(0)	(21)	(6)
17千度	24	16	85	77	109	93
10年亩	(6)	(6)	(0)	(0)	(6)	(6)
10千皮	21	18	81	74	102	92

※()はワークショップで内数

# 目

次

## 第1部 研究部基盤研究

# 金属、合金

1. 電子密度分布に基づく水素貯蔵材料の統一的な理解と量子材料設計

### 半導体

### セラミックス

4. チタン表面へのリン酸カルシウムコーティングによる生体機能化とその 生体内外評価

## 超伝導体

5.	高温超伝導体における特異な電子状態と物性	
	遠山 貴己	20
6.	超伝導体における渦糸状態の物理とその応用	
	小林 典男	25

## 磁性、磁性材料

- 8. 遍歴電子系における特異磁性の解明・制御と応用への展望に関する調査 研究

### 非晶質、準結晶、液体状態

### 結晶成長、欠陥

11. 外部電場印加による非コングルエント物質のコングルエント成長への 変換

### 照射、原子力関連(アクチノイド等)

### 表面、界面、トンネル現象、触媒

 13. AFM によるナノパターン形成とそれを利用した局所ポテンシャル分布測定

 長谷川 幸雄

 60

### 電子、光学顕微鏡

# 中性子、電子、イオン、×線散乱

 15. 熱中性子集光スーパーミラー素子を用いた散乱実験手法の確立

 平賀 晴弘

### 計算機

# 第2部 研究部萌芽研究

# 金属、合金

1.	パルス強磁場における形状記憶合金の磁場誘起歪みの研究
	左近 拓男
2.	マルチフェロイクスの材料科学と設計
	古屋 泰文
3.	水素吸脱蔵特性に及ぼす巨大ひずみの影響
	堀田 善治

## 半導体

4.	4 族半導体混晶による低温多結晶膜形成とその電気伝導特性に関する
	研究
	中川 清和
5.	太陽電池用加工半導体結晶のX線による評価手法の検討
	奥田 浩司
6.	単層カーボンナノチューブなどを用いた電子およびスピンデバイスの
	研究
	白石 誠司
7.	凝縮系中のナノ構造制御による機能発現
	松浦 満
8.	酸化物半導体の多機能化に関する研究
	松本 俊
9.	GaInNAs/GaAs 量子井戸構造の GaAs 基板方位による効果
	真下 正夫
10.	蛍光X線ホログラフィーによる希薄磁性半導体Zn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> Teの局所構造解析
	八方 直久
11.	次世代シリコン系ナノ材料の構造評価と機能解析
	関口 隆史
12.	原子層堆積法により製膜した酸化物半導体薄膜の物性評価
	牧野 久雄

# セラミックス

14. 希土類-カルシウム-ゲルマニウム-酸素4元系新規化合物の探索と 特性評価

15. 新規熱電変換遷移金属酸化物の合成岩崎 航太 ······103

# 超伝導体

16.	微小超伝導複合体と超伝導ネットワークの数値 シミュレーション	
	加藤 勝	)6
17.	異方的超伝導体の新しいトポロジー効果	
	浅野 泰寬	)8
18.	低温走査型トンネル顕微分光法による酸化物高温超伝導体の元素置換	
	効果の研究	
	真木 一	)9
19.	酸化物超伝導体におけるジョセフソン磁束のピン止め機構と超伝導	
	ギャップの相関	
	岩崎 秀夫	10
20.	Si および Ge からなる新規クラスレート化合物とラマン分光による物	生
	測定	
	谷垣 勝己	11

# 磁性、磁性材料

松田 康弘       113         22. 有機低次元化合物におけるスピンフラストレーションの効果       細越 裕子         細越 裕子       114         23. 単一分子磁石の磁気構造と量子ダイナミクスの研究       115         24. 磁性半導体材料のコンビナトリアル物性評価       115         25. FePt 細線における電流駆動による磁壁移動       116         25. FePt 細線における電流駆動による磁壁移動       117         26. 三元磁性半導体MnGeP2の磁気的評価       119         27. 層状構造をもつ R-Ni-Ge 三元化合物の単結晶育成       119         28. LiFe02とその類縁化合物の化学状態と磁気特性       120         28. LiFe02とその類縁化合物の化学状態と磁気特性       121	21.	2色パルス ESR によるスピンのコヒーレンス時間測定	
22. 有機低次元化合物におけるスピンフラストレーションの効果       114         23. 単一分子磁石の磁気構造と量子ダイナミクスの研究       114         23. 単一分子磁石の磁気構造と量子ダイナミクスの研究       115         24. 磁性半導体材料のコンビナトリアル物性評価       116         25. FePt 細線における電流駆動による磁壁移動       116         26. 三元磁性半導体MnGeP2の磁気的評価       117         26. 三元磁性半導体MnGeP2の磁気的評価       119         27. 層状構造をもつ R-Ni-Ge 三元化合物の単結晶育成       119         28. LiFe02とその類縁化合物の化学状態と磁気特性       120         28. LiFe02とその類縁化合物の化学状態と磁気特性       121		松田 康弘	113
細越 裕子       114         23. 単一分子磁石の磁気構造と量子ダイナミクスの研究       115         24. 磁性半導体材料のコンビナトリアル物性評価       116         25. FePt 細線における電流駆動による磁壁移動       116         26. 三元磁性半導体MnGeP2の磁気的評価       117         26. 三元磁性半導体MnGeP2の磁気的評価       119         27. 層状構造をもつ R-Ni-Ge 三元化合物の単結晶育成       120         28. LiFe02とその類縁化合物の化学状態と磁気特性       121	22.	有機低次元化合物におけるスピンフラストレーションの効果	
<ul> <li>23. 単一分子磁石の磁気構造と量子ダイナミクスの研究 大塩 寛紀</li></ul>		細越 裕子	114
大塩 寛紀       115         24. 磁性半導体材料のコンビナトリアル物性評価       長谷川 哲也       116         25. FePt 細線における電流駆動による磁壁移動       117         26. 三元磁性半導体MnGeP2の磁気的評価       117         27. 層状構造をもつ R-Ni-Ge 三元化合物の単結晶育成       119         28. LiFe02とその類縁化合物の化学状態と磁気特性       120         28. LiFe0 重美       121	23.	単一分子磁石の磁気構造と量子ダイナミクスの研究	
<ul> <li>24. 磁性半導体材料のコンビナトリアル物性評価 長谷川 哲也</li></ul>		大塩 寛紀	115
長谷川 哲也	24.	磁性半導体材料のコンビナトリアル物性評価	
<ul> <li>25. FePt 細線における電流駆動による磁壁移動 小野 輝男</li></ul>		長谷川 哲也	116
小野 輝男	25.	FePt 細線における電流駆動による磁壁移動	
<ul> <li>26. 三元磁性半導体MnGeP2の磁気的評価 佐藤 勝昭</li></ul>		小野 輝男	117
佐藤 勝昭	26.	三元磁性半導体MnGeP2の磁気的評価	
<ul> <li>27. 層状構造をもつ R-Ni-Ge 三元化合物の単結晶育成 大橋 政司</li></ul>		佐藤 勝昭	119
大橋 政司	27.	層状構造をもつ R-Ni-Ge 三元化合物の単結晶育成	
28. LiFe02とその類縁化合物の化学状態と磁気特性         古曵 重美		大橋 政司	120
古曵 重美	28.	LiFe0 <sub>2</sub> とその類縁化合物の化学状態と磁気特性	
		古曵 重美	121

29. 強相関 f 電子系化合物における幾何学的スピンフラストレーション現象の 研究

# 複合材料

30.	第一原理分子動力学法によるセメント水和物の構造特性の評価	
	桜田 良治	124
31.	酸化物系メゾスコピック材料の創出と機能発現	
	滝沢 博胤	126
32.	生体埋入後の多孔質インプラントにおける機械的特性変化予測	
	野村 直之	127

# 非晶質、準結晶、液体状態

33.	Si-Te-Metal 三元系ガラスの局所構造と構造安定性の研究
	柿沼 藤雄
34.	金属ガラス形成合金の液体から過冷却液体領域における粘度の連続測定
	法の開発
	山崎 简称
35.	超伝導性金属ガラスの機械的特性
	岡井 大祐
36.	構造不規則型強相関合金における超伝導の研究
	小尾 俶久

# 薄膜、超微粒子

37.	新物質開発に向けた遷移金属クラスターの物性と反応性の解明	
	近藤 保	136
38.	窒化鉄/窒化クロム多層膜の RBS 法による研究	
	中山 則昭	138
39.	単結晶基板中にイオン注入された原子のクラスター形成過程	
	-X線光電子分光による粒子サイズ評価Ⅱ-	
	川面 澄	139
40.	酸化物ヘテロ界面における電気伝導特性	
	Lippmaa, Mikk	141
41.	未来型磁気記録メディア PtFe 薄膜のフォノン	
	角田 頼彦	143
42.	貴金属に挟まれた鉄単原子層の磁化過程と磁区構造の温度変化	
	今田 真	144

43. 反強磁性結合による超伝導/強磁性多層膜の Tc の増大とスピンスイッチ ング素子の開発

# 結晶成長、欠陥

44.	高圧力下におけるグルコースイソメラーゼ結晶表面の超微細構造変化	との
	速度論的研究	
	鈴木 良尚	148
45.	結晶成長にともなう粒界生成の機構解明とその制御	
	上羽 牧夫	149
46.	(110)面基板上 Si/Ge 薄膜の歪み解析	
	有元 圭介	150
47.	高品質・低欠陥密度単結晶育成に向けた結晶中の欠陥分布・転位挙動	•
	各種特性評価	
	千川 圭吾	152
48.	Ⅱ−Ⅵ族化合物半導体中の格子欠陥に関する研究	
	吉野 賢二	153
49.	フラックスエピタキシー法による機能性単結晶基板の開発	
	松本 祐司	154
50.	多元・複雑組成系酸化物単結晶の成長機構に関する研究	
	千川 圭吾	156
51.	周期双晶四ホウ酸リチウム結晶の育成と真空紫外域波長変換への応用	
	近藤 高志	157

# 溶解、凝固、接合

52.	微結晶フリーフ	ッ化物ガ	ラスの合成	
		奥谷	猛	158

# 超高温、プラズマ

# 照射、原子力関連(アクチノイド等)

55. バナジウム合金の低温照射脆性要因としての転位チャネリング発生機構の解明

# 結晶構造(回折)

56.	B-C-N 系ナノ物質の原子配列と物性に関する研究	
	奥 健夫	164
57.	錯体水素化物の in-situ X線回折測定	
	市川 貴之	165

# 電気的、光学的性質

58.	ラジカル配位子を含む平面型金属錯体を用いた高移動度 FET デバイスの	)
	創製	
	野呂 真一郎	167
59.	界面制御した有機ナノデバイスの物性	
	藤原 明比古	168
60.	レドックス活性金属錯体を用いた薄膜電界効果トランジスタの開発	
	張 浩徹	169
61.	薄膜―ナノスケールでのフラーレン集積デバイスの作製に関する研究	
	久保園 芳博	170
62.	ロータス型ポーラス金属の電気・磁気特性に関する研究	
	玄 丞均	172
63.	ペロブスカイト型マンガン酸化物の放射線物性の探索とその応用	
	浅井 圭介	174
64.	新規固体電解コンデンサーの開発	
	千星 聪	175

# 表面、界面、トンネル現象、触媒

65.	Si-金属ヘテロ原子サイズ接点の電子伝導特性	
	酒井 明	177
66.	遷移金属ナノクラスターの構造と反応性に関する研究	
	村上 純一	178
67.	窒化物半導体共鳴トンネル電子放出素子の研究	
	石田 明広	179

# 電気化学的性質、腐食

68.	アノード酸化による新	規ニオブ電解コンデンサー用酸化皮膜の作成	
	高橋	英明	80

# 分光、分析

69.	イオン照射誘起発光を利用した固体機能発現プロセスの観察とその制御
	吉田 朋子
70.	強相関酸化物ヘテロ界面電子状態の観測と制御
	組頭 広志
71.	レーザー誘起プラズマを利用したスパーク放電発光の安定化、高輝度化の
	研究
	北川 邦行
72.	減圧レーザ誘起プラズマを励起源とする分光分析の粒子組成評価への
	応用
	義家 亮

# 中性子、電子、イオン、X線散乱

73.	中性子回折法による六方晶フェライトの超交換相互作用の研究	
	桃沢 信幸	187

# 強磁場、高圧

74. Characteristics of a Bulk High-Critical Temperature Superconductor Fabricated by the Shock Compaction Method: Possible Use as a Highly Sensitive Magnetic Sensor

# 計算機

75.	コバルト酸化物の電子状態の理論的研究	
	大野 義章	192
76.	第一原理計算によるセラミックスと遷移金属との接合界面の理想強度 関する研究	に
	佐藤 学	193
77.	クラスターの固相-固相構造転移の研究	
	川添 良幸 1	194

# 第 1 部

# 研究部 基盤研究

電子密度分布に基づく水素貯蔵材料の統一的な理解と量子材料設計

名古屋大学・エ 森永正彦、湯川宏、小宮健嗣、新里喜文

東北大学・金研 折茂慎一、中森裕子、池田一貴

1. 研究背景及び目的

*ABX*<sub>3</sub>の組成に代表されるペロブスカイト型の化合物は、その構造に起因して多彩な機能が発現すること が知られている。これまで、主に酸化物について多くの化合物が合成され、高温超伝導や強誘電などの特性 が調べられてきた。ペロブスカイト型構造の水素化物についても、酸化物と同様に多様な機能が発現するこ とが期待される。しかし、水素化・脱水素化特性を含め、ペロブスカイト型水素化物の基礎的材料物性はこ れまでほとんど調べられていない。

ところで、申請者らは最近、電子密度分布につい て物質共通のユニバーサルな関係を見出した。すなわ ち、最近接原子間の電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ が最小値 $\rho_{min}$ と なる距離 $r_{min}$ (原子半径またはイオン半径)と定義す ると、図1に示すように、水素(H<sub>2</sub>)、酸素(O<sub>2</sub>)、水(H<sub>2</sub>O)、 ダイヤモンド(C)、金属(Fe, Al)、半導体(Si, Ge)、酸 化物(SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、水素化物(NaAlH<sub>4</sub>, LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)など、 多くの物質は、 $\rho_{min}/\mathcal{P}$ と2( $\mathcal{D}$ n) $r_{min}$ の間に、 log( $\rho_{min}/\mathcal{P}$ )=-0.529×log[1.01+0.285×2( $\mathcal{D}$ n) $r_{min}$ ]の関 係が普遍的に成立している( $\mathcal{D}$ は物質の原子番号、nは主量子数)。このことは、原子間の結合をつかさど る電子密度分布が、最小電子密度パラメータ $\rho_{min}/\mathcal{P}$ と 原子(またはイオン)半径パラメータ2( $\mathcal{D}$ n) $r_{min}$ によ って表されることに由来している。



本研究では、Mg系ペロブスカイト型水素化物 (*M*MgH<sub>3</sub>(*M* = Na, K, Rb)) に注目する。昇温水素脱離 (TDS) 測定、圧力—組成—等温 (PCT) 測定により、これらのペロブスカイト型水素化物の相安定性を明らかにする。 また、高輝度X線回折測定によるMEM/Rietveld解析と第一原理計算による電子状態の計算から、構成原子間 の結合性を電子密度分布の解析を通して明らかにする。

2. 実験方法

ペロブスカイト型水素化物は、水素雰囲気でのメカニカル・ミリングにより合成した。NaMgH<sub>3</sub>の合成で は、粉末状のNaH (95%、Sigma-Aldrich社製)とMgH<sub>2</sub> (90%+Mg、Sigma-Aldrich社製)とをNa: Mg = 1: 1となるよう混合した。この混合粉末を、遊星型ボールミル (Fritsch P7、自公転 400 rpm)を用いて、室温、 1.0 MPaの高純度水素雰囲気にて、20 hのミリング処理を施した。さらにその後、673 K、5.0 MPaの高純度 水素雰囲気にて、3 hの熱処理を行い測定試料とした。KMgH<sub>3</sub>、RbMgH<sub>3</sub>についても同様の処理により合成を 行った。この際、原料として、KH(鉱物オイル中に分散、Sigma-Aldrich社製), Rb(99.9% Sigma-Aldrich社製) を用いた。KHについては、高純度のヘキサンにて数回洗浄した後、溶媒を蒸発させることで、鉱物オイルか ら分離・精製した。原料および試料の取り扱いは全てグローブボックス中で行った。

合成した試料の構造を同定するために、室温でのXRD測定を行った。その際、大気への暴露を防ぐために、 試料表面をカプトンテープで覆った。さらに、NaMgH<sub>3</sub>について高輝度X線回折測定を行い、結晶構造の精密 化と電子密度分布の解析を行った。回折測定は、室温にて、波長 $\lambda = 0.0798 \text{ nm}$ のX線を使用した。測定範囲 は  $2\theta = 10.0 \sim 75.0^{\circ}$ であり、RIETANおよびPRIMAにより解析した。

水素化物の相安定性を調べるために、熱処理後の試料について TDS 測定および水素放出の PCT 測定を行った。TDS 測定の測定条件は昇温速度 5 K/min で、室温から 873 K までの測定を行った。さらに、PCT 測定 は、ジーベルツ型 PCT 測定装置を用い、測定温度 673 K、698 K、723 K で行った。

#### 3. 実験結果

3.1 ペロブスカイト型水素化物MMgH<sub>3</sub> (M=Na, K, Rb)のXRDおよびTDS測定結果

図 2 に $MMgH_3(M = Na, K, Rb)$ のXRDプロファイルを示す。これらの結果はこれまで報告されている NaMgH<sub>3</sub>, KMgH<sub>3</sub>, RbMgH<sub>3</sub>のそれぞれのXRDプロファイルと一致した。これら水素化物以外の存在を示すピ ークは観察されず、いずれの試料においてもペロブスカイト水素化物が単相で得られていると考えられる。

昇温速度 5 K/minでのTDS測定の結果、ペロブスカイト型水素化物, *M*MgH<sub>3</sub> (*M* = Na, K, Rb)は 573 K以上の高温で水素を放出し、これらのペロブスカイト型水素化物は比較的安定であるといえる。

3.2 ペロブスカイト型水素化物*M*MgH<sub>3</sub> (*M* = Na, K, Rb)のPCT測定結果と相安定性

#### (a) NaMgH<sub>3</sub>

NaMgH<sub>3</sub>の 673 K, 698 K, 723 Kにおける水素放出過程でのPCT曲線を図 3 に示す。PCT曲線において 2 段 のプラトーが現れており、NaMgH<sub>3</sub>では 2 段階の反応によって分解することがわかる。各反応段階におけるX 線回折により、それぞれの反応は、①NaMgH<sub>3</sub> → NaH + Mg + H<sub>2</sub>、②NaH → Na + 1/2H<sub>2</sub>である。すなわち、 673 Kでの測定において、0.1 MPaに現れる高圧側のプラトーはNaMgH<sub>3</sub> → NaH + Mg + H<sub>2</sub>の分解反応に対 応し 0.04 MPaに現れる低圧側のプラトーは、NaH → Na + 1/2H<sub>2</sub>の分解反応に対応する。全体の水素放出量 は約 5.6 mass%であり、理論値 6.0 mass%よりもわずかに小さかった。

#### (b) KMgH<sub>3</sub>

図 4 に 673 K, 698 K, 723 KにおけるKMgH<sub>3</sub>の水素放出過程でのPCT曲線を示す。 PCT曲線には一つのプ ラトーのみが現れており、KMgH<sub>3</sub>は 1 段の反応で分解することがわかる。すなわち、KMgH<sub>3</sub>  $\rightarrow$  K + Mg + 3/2H<sub>2</sub>の反応により水素を放出している。全体の水素放出量は約 3.8 mass% であった。

#### (c) RbMgH<sub>3</sub>

図 5 に 673 K, 698 K, 723 KにおけるKaMgH<sub>3</sub>の水素放出過程でのPCT曲線を示す。PCT曲線において、明瞭な三つのプラトーが現れており、RbMgH<sub>3</sub>は 3 段階の反応によって分解していると考えられる。全水素放出 量は約 3.5 mass%であったが、この値は理論値 2.7 mass%よりも大きい。したがって、RbMgH<sub>3</sub>より多くの





水素と反応した新しい水素化物が形成していると考え られが、その詳細は現時点では不明である。

NaMgH<sub>3</sub>, KMgH<sub>3</sub>およびRbMgH<sub>3</sub>のプラトー圧から、 ファントホッフ・プロットにより各反応におけるエンタ ルピー変化ΔHおよびエントロピー変化ΔSを見積もっ た。その結果を表1にまとめて示す。比較のために、上 記の反応式を仮定して計算よりより見積もったエンタ ルピー変化の計算値ΔH\*も示してある。ここで、RbMgH3 については、図 5 のPCT曲線で最も低いプラトーが RbMgH<sub>3</sub> → Rb + Mg + 3/2H<sub>2</sub>の反応に対応すると仮定 して、そのエンタルピー変化ΔHおよびエントロピー変 化ΔSを見積もった。エンタルピー変化の実験値は、計算 値に較べて、全体的に 20~30 kJ/molH<sub>2</sub>ほど高い値を示 しているものの、相対的な変化において実験値と計算値 はよく対応しており、KMgH3 > RbMgH3 > NaMgH3の 順に変化している。この変化は、PCT曲線におけるプラ トー圧の変化とも対応しており、これらの水素化物の相 安定性はKMgH<sub>3</sub> > RbMgH<sub>3</sub> > NaMgH<sub>3</sub>の順に変化する



図4. KMgH<sub>3</sub>の 673 K, 698 Kおよび 723 KにおけるPCT曲線



図 5. RbMgH<sub>3</sub> の 673K, 698Kおよび 723K におけるPCT曲線

表 1.  $MMgH_3$  (M = Na, K, Rb)の水素分解反応のエントロピー変化 $\Delta H$ およびエンタルピー変化 $\Delta S$ 

∆H [kJ/molH <sub>2</sub> ]	∆S [J/molH <sub>2</sub> K]	∆H* [kJ/molH2]
102	1 <b>52</b>	72.9
124	1 <b>77</b>	_
120	1 <b>60</b>	<b>99.</b> 1
105	141	87.2
	∆ H [kJ/molH <sub>2</sub> ] 102 124 120 105	∆H [kJ/molH2]         ∆S [J/molH2K]           102         152           124         177           120         160           105         141

と考えられる。一方、エントロピー変化は、141~177 J/molH<sub>2</sub>Kであり、金属系水素吸蔵合金におけるエンタルピー変化の平均値(約133 J/molH<sub>2</sub>K)に較べてやや高い値となった。

3.3 NaMgH<sub>3</sub>の高輝度X線回折測定とMEM/Rietveld解析

NaMgH<sub>3</sub>のRietveld解析パターンを図 6 に示す。解析の信頼性因子は、 $R_{wp} = 2.69\%$ 、 $R_{I} = 0.49\%$ 、S = 1.61 であった。この解析から、NaMgH<sub>3</sub>の結晶構造は、図 7 に示すように、格子定数がa = 0.545960(2), b = 0.769817(4), c = 0.540862(2) nmの斜方晶ペロブスカイト構造と同定された。NaMgH<sub>3</sub>では、水素原子が



図 6. NaMgH3の高輝度X線回折プロファイルとRietveld解析結果



図 7. NaMgH3の結晶構造





図 9. NaMgH3の(040)面および(020)面の移行電荷密度分布

[2Na2Mg]四面体サイトおよび[4Na2Mg]八面体サイトを2:1の比で占有しており、図3に示した脱水素化反応における水素量および安定性に対応している。

MEMによって解析され、VENUSにより描かれたNaMgH<sub>3</sub>の電子密度分布を図8に示す。それぞれの原子の周囲に存在する電子密度分布はほぼ球形であり、局在している。イオン結合性を評価するため、原子の動径方向に対する電荷密度を積分して電子数を求めると、Na<sup>0.9+</sup>、Mg<sup>1.3+</sup>、H<sup>0.2-~0.9</sup>と表され、NaMgH<sub>3</sub>が陽イオンのNaおよびMgと陰イオンの水素から構成されるイオン結合性の水素化物であることがわかる。この結果は、図9に示すように、バンド計算によって導出された移行電荷密度分布ともよい対応が見られる。

#### 4. まとめ

純良なペロブスカイト型水素化物 $MMgH_3$  (M = Na, K, Rb)の合成が可能となり、その脱水素化反応を詳細 に評価することができた。NaMgH<sub>3</sub>ではNaMgH<sub>3</sub>  $\rightarrow$  NaH + Mg + H<sub>2</sub>およびNaH  $\rightarrow$  Na + 1/2H<sub>2</sub>の二段階の反 応で、またKMgH<sub>3</sub>ではKMgH<sub>3</sub>  $\rightarrow$  K + Mg + 3/2H<sub>2</sub>に従って一段階の反応で、それぞれ水素が放出されること が分かった。一方、RbMgH<sub>3</sub>では、三段階で水素が放出されており、現在その起源を解析中である。一連の測 定から求めた熱力学パラメータにより、ペロブスカイト型水素化物 $MMgH_3$  (M = Na, K, Rb)は、KMgH<sub>3</sub> > RbMgH<sub>3</sub> > NaMgH<sub>3</sub>の順に構造が安定化することが明らかになった。さらに、高輝度X線回折測定および MEM/Rietveld解析により、ペロブスカイト型水素化物の電子密度分布の可視化にも初めて成功し、結合性に 関する重要な結果を得た。

#### 5. 発表論文

#### 論文発表:

- 1. "Electronic Structure Calculation of Perovskite-type Hydrides for Hydrogen Storage", K. Komiya, Y. Takahashi, Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga and S. Orimo, Proc. of the International Hydrogen Energy Congress & Exhibition IHEC2005. 2005. Istanbul, Turkey.
- "Nature of the Chemical Bond in Complex Hydride, NaAlH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, LiBH<sub>4</sub> and LiNH<sub>2</sub>", M. Yoshino, K. Komiya, Y. Shinzato, Y. Takahashi, H. Yukawa and M. Morinaga, *J. Alloys and Compounds*, 404-406 (2005), 185-190.
- 3. "Formation ability of the perovskite-type structure in Li<sub>x</sub>Na<sub>1-x</sub>MgH<sub>3</sub> (x = 0, 0.5 and 1.0)", K. Ikeda, Y. Nakamori and S. Orimo, *Acta Materialia*, 53 (2005) 3453-3457.
- "Reversible hydriding and dehydriding reactions of perovskite-type hydride NaMgH<sub>3</sub>", K. Ikeda, Y. Kogure, Y. Nakamori and S. Orimo, *Scripta Materialia*, 53 (2005) 319-322.

口頭発表:

- 1. "ペロブスカイト型水素化物 *A*MgH<sub>3</sub> (*A* = Na, K, Rb)の合成とその脱水素化反応",小宮健嗣,戎戎,高橋義孝,新里喜文,池田一貴,折茂慎一,湯川宏,森永正彦:日本金属学会,9月 28-30日,広島大学,(2005).
- 2. "アラネート系水素化物*M*AlH<sub>4</sub> (*M* = Li, Na, K)のラマン散乱とその格子安定性", 戎戎, 小宮健嗣, 新里喜 文, 高橋義孝, 関根理香, 湯川宏, 森永正彦:日本金属学会, 9月 28-30日, 広島大学, (2005).

- 3. "遷移金属を含むペロブスカイト水素化物の構造安定性と水素化特性",池田一貴,小暮祐二,加藤賢, 中森裕子,折茂慎一,森永正彦:日本金属学会,9月28-30日,広島大学,(2005).
- 4. "Na-Mg系ペロブスカイト水素化物の構造安定性と水素化特性",小暮祐二,加藤賢,池田一貴,中森裕子,折茂慎一,森永正彦:日本金属学会,9月28-30日,広島大学,(2005).
- 5. "ペロブスカイト型水素化物 (AMgH<sub>3</sub>, A = Na, K, Rb)の電子状態と相安定性",高橋義孝,小宮健嗣,戎戎, 新里喜文,湯川宏,森永正彦:第十八回DV-Xa研究会,8月3-5日,東京工業大学(2005).
- 6. "ペロブスカイト型水素化物およびアラネート錯体水素化物の合成とその脱水素化反応",湯川宏,小宮健 嗣,戎戎,高橋義孝,新里喜文,守作直人,森永正彦:水素新機能研究会,12月1・2日,長崎,(2005).
- 7. "ペロブスカイト水素化物の合成と脱水素化特性",池田一貴,小暮祐二,加藤賢,山田博信,中森裕子, 折茂慎一:水素新機能研究会,12月1-2日,長崎,(2005).
- 8. "ペロブスカイト型水素化物(AMgH<sub>3</sub>, A = Na, K, Rb)の合成とその脱水素化特性",守作直人,小宮健嗣, 戎戎,高橋義孝,新里喜文,湯川宏,森永正彦,池田一貴,折茂慎一:日本金属学会,3月21-23日,早稲田大 学, (2006).
- 9. "カルシウム-遷移金属系ペロブスカイト水素化物の構造安定性と水素化特性",加藤賢,池田一貴,小暮祐二,山田博信,中森裕子,折茂慎一:日本金属学会,3月21-23日,早稲田大学,(2006).
- 10. "ペロブスカイト水素化物の構造解析",池田一貴,加藤賢,小暮祐二,山田博信,中森裕子,折茂慎一, 北野彰子,湯川宏,森永正彦:日本金属学会,3月21-23日,早稲田大学,(2006).

モリブデンシリサイド基超高温耐熱材料の開発と超高温環境下での耐熱特性の評価

東北大・環境 吉見 享祐, 丸山 公一, 院生 伊庭野 朗 東北大金研 後藤 孝, 塗 溶, 北大・エネマテ研究センター 黒川 一哉, 山内 啓

#### 1. はじめに

近年の地球環境問題において、温暖化ガスである二酸化炭素の大気中濃度の上昇とその抑制は、地球環境保 全の観点から最重要課題となっている。二酸化炭素濃度の上昇原因のほとんどは、化石燃料の燃焼によるもの であり、火力発電のタービン発電機や輸送機のエンジンなど高出力エネルギー変換システムでは、エネルギー 変換効率(熱効率)の高効率化が二酸化炭素排出量の抑制に対して抜本的解決策となる。例えば、熱効率が1% 向上すると、1つのタービン発電機で約50万トンの二酸化炭素排出量が削減できると言われている。この値 は、京都議定書に定められる我が国の温室効果ガスの基準年排出量に対して、過剰排出量の約0.5%に相当す る。

ガスタービンや蒸気タービンによるエネルギー変換システムにおいて、熱効率を向上するためには、燃焼ガ スや蒸気の温度をより高温にすることによって得られる。またエネルギー変換の心臓部であるタービンブレー ドにはニッケル基超合金が使用されており、したがって、これらエネルギー変換システムの熱効率は、ニッケ ル基超合金の耐熱性に大きく依存している。ところが高効率化を進めた結果として、タービン入口ガス温度は 最高 1400℃に到達しており、またタービンブレードの温度も 1000℃以上となっている。そのため、上記のよ うなエネルギー変換システムにおいては、タービンブレードの冷却が必要不可欠となっている。このことは、 2つの大きな問題を招いている。一つは、冷却されているとは言え、部材表面温度は融点近傍まで上昇してお り、強度は著しく低下している。そのことによって、理想的な熱効率が得られていない。もう一つは、冷却に よる腐食と、それによるタービンブレードの寿命の低下である。これらの問題を解決し、超高温での長期稼働 を実現して熱効率の向上を図るためには、ニッケル基超合金の耐熱特性を超える次世代の超高温耐熱材料の開 発が必要である。そこで本研究では、モリブデンシリサイド金属間化合物基の新しい超高温耐熱材料の開発を 目的とし、超高温環境下での耐熱特性の評価を行うこととする。

#### 2. 研究経過

これまで我々は、Mo 固溶体と MosSiB2 相の二相材の高温強度と高温酸化特性について調査を行ってきた。 Mo 固溶体と MosSiB2 相の二相組織は、擬二元系状態図で示されるように擬共晶反応による二相分離によって 生成される。またその体積分率は、MoとSiおよびB量を変化させることによって制御することができる。こ のとき、Mo/Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>二相材の熱膨張係数の変化を測定したところ、Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>相の体積率の増加とともに熱膨 張係数は増加した。さらに Mo/MosSiB2 二相材の熱膨張係数は、測定したすべての温度範囲で純 Mo の熱膨張 係数よりも高い値を示した。これはすなわち、Mo 固溶体に比べて Mo5SiB2 相の熱膨張係数の方が大きいこと を示している。このことはさらに、Mo/MosSiB2 二相材が高温から低温へと冷却されたとき、Mo 固溶体相に は圧縮、Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>相には引張の熱応力が発生していることを意味している。事実、図1に示すように、Mo 固溶 体の体積率が大きい組成では組織因子も加わって、Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>相中に熱応力による亀裂の発生が多数観察された。 一方 MosSiB2 相の体積率が大きい組成では、むしろ亀裂の発生は抑制されていた。このことは、Mo 相の体積 率を低下させることによって、むしろ高靭化が図られていることを示唆する。その Mo/Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>二相材の高温 降伏強度は、MosSiB2相の体積率の増加とともに増加した。擬二元系状態図における擬共晶点付近の組成で降 伏強度は最も高い値を示し、1500℃でおよそ1GPaという驚異的な値となった。この値は、図2に示すように、 これまで提案されてきた様々な超高温耐熱材料の候補材料と比較して最も高く、現在、世界のチャンピオン・ データとなっている。このように、Mo5SiB2相の体積率の高い擬共晶組成近傍の Mo/Mo5SiB2 二相材で、超高 温耐熱材料として極めて有望な機械的性質が発揮されることが確かめられた。一方 Mo/MosSiB2 二相材の耐酸 化特性であるが、保護性酸化皮膜形成元素である Si の量が少ないため良好な皮膜が得られず、高温で酸化によ る材料劣化が著しい。そこで、Mo/MosSiB2二相材に対して、コーティングを視野に入れた超高温耐酸化材料 の開発が不可避となっている。

そこで我々は、pseudo in-situ 複合化の概念を提案して、Mo/MosSiB2二相材に対する超高温耐酸化皮膜の 検討を行った。pseudo in-situ 複合化とは、化学ポテンシャルが比較的小さい複数相、具体的には組成は異なる が同じ構成元素からなる相を選択し、人工的(artificial)に複合化することによって、各相間の異相界面で擬似 的かつ傾斜機能的に in-situ 複合化する方法である。この方法の利点は、機能の異なる複数相が複合された際に 最も問題となる異相界面部での拡散による固相反応が抑制され、しかも反応がある程度進行したところで擬似 的に相平衡することで、健全な傾斜機能化が自己組織的に達成されることである。本研究が目的とする超高温 環境下での耐熱特性という点では、こういった超高温での相安定性が部材を高寿命下させるために極めて重要



図1. Mo/Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>二相材の組成の変化にともなう組織の変化.



図2. 擬共晶組織の Mo/Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>二相材と提案されている先進超高温耐熱材料の、降伏応力の温度依存性.



図3. SPS 法によって作製された MoSi2 基圧粉焼結体の SEM 像. (a) MoSi2. (b) MoSi2 + Al. (c) MoSi2 + B.

である。検討した事項は、まず MosSiB2-MosSi3-MoaSi 三相材を溶解法によって作製し、その後この溶解イン ゴットを粉砕し Mo-Si-B 三相粉末を作製した。この三相粉末にさらに、純 Mo および SiO2粉末を混合し、ス パークプラズマシンタリング(SPS)法によって五相混合粉末の焼結体を作製した。このとき、Moおよび MosSi3、 MoaSi は SiO2 と平衡する一方、Mo と MosSi3 は中間相 MoaSi をもって平衡する。さらに、MosSiB2 と SiO2 と の相平衡は現在のところ明らかになっていないが、少なくとも MosSiB2 は MosSi3 を介して SiO2 と平衡するこ とができる。このように、上記五相からなる artificial な複合材料は、pseudo in-situ 複合化がなされている。 この五相複合材の高温における耐酸化性を調査したところ、良好な耐酸化性と相安定性を示すことが明らかと なった。1273 K に比べて 1673 K の方が酸化速度は遅く、より優れた耐酸化性を示すのは、生成する SiO2 皮 膜の粘性流動特性によるものと理解された。本複合材料がある程度の純 Mo を含んでいるにもかかわらずこの ような良好な耐酸化性を示すのは、高温においても相安定性が維持されており、pseudo in-situ 複合化による効 果が発揮されていることによる。したがって pseudo in-situ 複合化は、Mo-Si-B 系において、耐酸化性改善の コーティング技術として有効な手法であることが示された。しかし残念ながら、1673 K 以上の温度範囲では、 上記複合材料では SiO2酸化皮膜の粘性流動化が促進されるため、耐酸化性の劣化が懸念された。この問題を解 消するためには、より Si 濃度が高く、B 濃度の低い合金を使って pseudo in-situ 複合化によるコーティングを 検討する必要がある。そこで本研究では、MoSi2 基合金をコーティング材料として検討していくこととした。

#### 3. 研究成果

#### 3-1. 実験方法

市販の MoSi<sub>2</sub>粉末に、一部純 Al もしくは純 B 素粉末を重量比 1%になるよう混合し、SPS 法にて MoSi<sub>2</sub>、 MoSi<sub>2</sub>+Al、MoSi<sub>2</sub>+B 圧粉焼結体を作製した。焼結体から大きさおよそ 7mm×7mm、厚さ 1mm ほどの板状試



図4. MoSi2 基圧粉焼結体の酸化雰囲気下での重量変化曲線. (a) 試験圧力 760Torr. (b) 試験圧力 10Torr.

験片を切り出し、試料表面をエメリー紙にて#1500 まで湿式研磨した。その後、後藤研究室保有の高温酸化試 験機にて、1500°C における各試料の酸化挙動を調査した。試料は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のフックによって酸化雰囲気中に吊り 下げられ、酸化による重量と時間の変化を測定した。酸化雰囲気は Ar-20%O<sub>2</sub> ガス中、大気圧 (760Torr)と 10Torr の2種類の圧力下、酸化時間は 12 時間であった。試験後、試料表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したほ か、X線回折法 (XRD) で酸化物層の相の同定を試みた。

#### 3-2. 実験結果

図3に、SPS 法によって得られた MoSi<sub>2</sub> 焼結体断面の SEM 像を示す。内部には微小クラックなどなく、SPS 法によって健全な MoSi<sub>2</sub> 焼結体が得られたものと考えられる。ただし、ポアーのようなものが大量に観察され た。これらの多くは、MoSi<sub>2</sub> 素粉末が焼結前に酸化することによって生成した SiO<sub>2</sub> ガラス相が凝集したもので あり、焼結体に一般的によく観察される未焼結ポアーではないと考えている。MoSi<sub>2</sub> 焼結体に比べて、MoSi<sub>2</sub>+Al 焼結体ではポアーの分布が不均一で、ところどころポアー密度が著しく低い領域が観察された。これは、SiO<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成エネルギーを比較したエリンガム図において、全温度範囲で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成エネルギーの方が低 く、したがって Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の方が優先的に生成する傾向から、一部の素粉末表面の SiO<sub>2</sub>層が Al によって還元され たものと考えられた。生成した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、本焼結条件ではガラス化し難いため、焼結時に粘性流動を起こし凝 集すること無く、素粉末界面周辺に分散相として存在しているものと考えられる。一方 MoSi<sub>2</sub>+B 焼結体では、MoSi<sub>2</sub>焼結体に比べてポアーサイズが増加していた。SiO<sub>2</sub>中に B が混入すると SiO<sub>2</sub> ガラスの粘度を低下させ、粘性流動性を高めることがよく知られている。MoSi<sub>2</sub>+B 焼結体中では、焼結過程で素粉末表面の SiO<sub>2</sub>層中に B が混入し SiO<sub>2</sub>の粘性流動性が高まり、その結果凝集が促進されたものと考えられた。以上のように、MoSi<sub>2</sub>焼結体に Al や B 素粉末を混合することによって、焼結体の組織、とりわけ SiO<sub>2</sub>の体積率やその分布が変化する ことが示唆された。

図4(a)に、圧力760Torrで得られた MoSi<sub>2</sub>、MoSi<sub>2</sub>+Al、MoSi<sub>2</sub>+B 各圧粉焼結体の重量変化と時間の関係を 示す。黒色の線が MoSi<sub>2</sub>、赤色が MoSi<sub>2</sub>+Al、青色が MoSi<sub>2</sub>+B である。MoSi<sub>2</sub>焼結体では酸化初期にわずかに 重量増加を見せたが、その後極めて緩やかな重量減少の傾向となった。これは、MoO<sub>3</sub>が高温で昇華性に富むこ とから、MoO<sub>3</sub>の昇華による重量減少であると考えられた。一方、MoSi<sub>2</sub>に Al や B を添加したものは、酸化初 期の重量増加の後、さらに重量増加の傾向を見せた。重量増加速度は、MoSi<sub>2</sub>+B が MoSi<sub>2</sub>+Al のおよそ 2 倍程 度であった。ただしこの重量増加速度は、試験時間 12 時間の範囲内であることに注意を払う必要がある。図4 (b)に、圧力 10Torr で得られた MoSi<sub>2</sub>、MoSi<sub>2</sub>+Al、MoSi<sub>2</sub>+B 各圧粉焼結体の重量変化と時間の関係を示す。黒 色の線が MoSi<sub>2</sub>、赤色が MoSi<sub>2</sub>+Al、青色が MoSi<sub>2</sub>+B である。MoSi<sub>2</sub>や MoSi<sub>2</sub>+Al では、同様の重量変化曲線 を示した。ただし、いずれの場合も、酸化初期の重量増加分がやや増加していた。一方 MoSi<sub>2</sub>+B では、酸化初 期に大きな重量減少を示した。その後、重量変化はやや増加気味に推移した。酸化初期の大きな重量減少は、 MoO<sub>3</sub>の昇華に加え、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の昇華の影響が加わっているものと思われるが、B の存在が MoO<sub>3</sub>や SiO<sub>2</sub>の昇華性 に影響を及ぼしているかどうかは、現在のところ不明である。

酸化実験後の表面組織を SEM で観察し、酸化皮膜の差異について検討した。図5に、大気圧ならびに 10Torr



図 5.酸化後の試料表面の SEM 像. (a), (b) MoSi<sub>2</sub>. (c), (d) MoSi<sub>2</sub> + Al. (e), (f) MoSi<sub>2</sub> + B. (a), (c), (e) 760 Torr. (b), (d), (f) 10 Torr.

で酸化した、MoSi<sub>2</sub>、MoSi<sub>2</sub>+Al、MoSi<sub>2</sub>+B 各圧粉焼結体の表面の SEM 像を示す。大気圧で酸化した MoSi<sub>2</sub> で は、滑らかな表面にところどころ隆起した亀裂棚部が観察された。酸化後の試料表面の XRD 測定の結果、大気 圧で酸化した MoSi<sub>2</sub>では基材の MoSi<sub>2</sub>の回折ピークのみであったことから、滑らかな表面は SiO<sub>2</sub> ガラス層で あり、これが熱収縮時に基材との熱収縮量の違いによって圧縮され、棚部が生成したものと考えられた。これ に対して 10Torr で酸化した MoSi2 では、大気圧で酸化した場合と異なり細かな起伏があり、時折ポアーが存 在しているようであった。XRD 測定の結果では MoSi2 の回折ピークのみであったことから、生成した酸化物は SiO2 ガラス層であると考えられた。10Torr の場合、酸素量が大気圧に比べて2桁近く少ないため、SiO2 ガラ ス層の生成量も少なく、その結果図 5 (b)のような表面形態になったものと考えられた。図 5 (c)と(d)に、 MoSi2+Al の酸化後の表面 SEM 像を示す。大気圧で酸化した MoSi2+Al の表面は比較的滑らかであり、健全な 酸化皮膜が形成されているようであった。XRD 測定の結果では、基材の MoSi2の回折ピークのみであった。と ころが 10Torr で酸化した場合、滑らかな酸化膜に加えて針状もしくは粒子状の酸化物が広い範囲で生成してい ることがわかった。XRD 測定の結果、基材の MoSi2 の回折ピーク以外のピークが多数観察された。Mo-Si-B 合 金中に Al を添加すると、Si-Al 複合酸化物が生成することが報告されていることから、針状もしくは粒子状の 酸化物は Si-Al 複合酸化物であると考えられた。一方、図 5 (e)と(f)に、MoSi2+B の酸化後の表面 SEM 像を示 す。大気圧で酸化した MoSi2+B の表面は非常に滑らかであり、良好な酸化皮膜が形成されているようであった。 XRD 測定の結果では、基材の MoSi2の回折ピークのみであり、MoSi2、MoSi2+Al の場合と同様、SiO2ガラス 層が生成したものと考えられた。MoSi2+B を 10Torr で酸化した場合、滑らかな表面に大量の亀裂棚部が観察 された。SiO2中にBが混入することによって、SiO2のガラス転移温度を低下させることが報告されている。ガ ラス転移温度が下がれば、基材との熱収縮差が緩和され亀裂棚は形成されにくい傾向となるはずである。それ にもかかわらず、図5(a)よりも高密度で亀裂棚が生成されているのは、SiO2にBが混入することによって基材 との熱膨張係数の違いが大きくなったためかもしれない。

以上のように、MoSi<sub>2</sub> 圧粉焼結体に対して Al や B 素粉末を微量混合した圧粉焼結体では、焼結体の組織、高 温酸化挙動、生成酸化膜等に差異が現れることが明らかとなった。

4. まとめ

本研究によって、いくつかの重要な知見が得られた。まず、Mo-Si 合金の組織に対する Al の役割である。研 究経過で述べたとおり、Mo/MosSiB2二相材、いわゆる Mo/MosSiB2 in-situ 複合材料は、次世代の超高温耐 熱材料として最有力候補の一つである。しかしながら、今後この Mo/Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> in-situ 複合材料でタービンブ レードを作製する上で、その材料加工プロセスが大きな課題となるはずである。なぜならば、この Mo/MosSiB2 二相材は融点が 2000°C 以上であるため、溶解鋳造プロセスで大型インゴットを作製するには困難を極めるは ずである。加えて、高温で高強度であるため、二次加工はほとんど不可能である。したがって、コストを抑え 効率的に大型部材を作製するには、粉末冶金的プロセスが最適である。ところが、Mo-Si 粉末は焼結までの過 程で表面がわずかに酸化しており、これが焼結時に粉末-粉末界面で SiO2 ガラスとなってしまう。これは本研 究で得られた図3でも示したとおりである。このSiO2ガラスの存在は、高温強度を著しく低下させることから、 Mo/MosSiB2二相材本来の高温強度が得られない。しかし本研究で得られた成果として、Alの存在はSiO2の 生成を抑制することが明らかとなった。今後、Alを適切に添加し分散させることによって、Mo/MosSiB2 in-situ 複合材料の最適な合成プロセスの検討が求められる。一方、Mo/Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> in-situ 複合材料の耐酸化性に及ぼ すAI添加の効果については、引続き調査・検討が必要である。次に、MoSi2の耐酸化性に及ぼすBの効果であ る。B が SiO2皮膜の性質に大きく影響することはこれまでの報告ですでに知られていたが、MoSi2中への B の 固溶量がほとんど無いため、Bとの複合化が MoSi2の耐酸化性をどのように変化させるかは不明であった。本 研究の成果として、MoSi2焼結体に B を複合化させることによって、これまで報告されてきた SiO2中の B の 効果と同様の傾向を得ることができた。今後、MosSiB2 in-situ 複合材料に対する耐酸化コーティング材として、 MoSi2に要求される特性を考慮しながら適切な B 量を見定めていく必要がある。最後に、上記の諸問題に加え て、今後、Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> in-situ 複合材料と MoSi2の異相界面の相安定性なども検討していく必要がある。しかしそ れらを考え合わせても、Mo-Si 基合金系は次世代の超高温耐熱材料として依然最も有望な材料系であり、実用 化に向けてさらに研究を前進させていくべきである。

5. 発表(投稿)論文 なし 東北大・金研 中嶋 一雄、宇佐美 徳隆、藤原 航三、野瀬 嘉太郎、宍戸 統悦、菅原 孝昌 物質材料研究機構 関口 隆史、大阪大学 佐藤 武彦、上西 啓介

#### 1. はじめに

太陽電池はクリーンエネルギーの代表格として社会において最も必要とされている分野の一つで あり、太陽電池産業は、急成長を遂げている。2004年の統計で、年次総生産量が、1GWの大台に載 ったことが話題を集めたが、2005年には1.7GWと、更に大きな成長を遂げた。中でも、バルク多結晶 Siをベースとしていた太陽電池の比率が、生産性におけるメリットから年々増加している。しかしな がら、得られる変換効率は、理論限界の27%に対して、量産レベルでは約15-17%、小サイズでの研究 レベルでも約20%と大きなギャップがあり、太陽電池の更なる普及・拡大のためには、生産性のメリ ットを失うことなく、バルク多結晶太陽電池の高効率化を実現することが急務となっている。

このような背景のもと、結晶物理学研究部門においては、新たな切り口として、結晶粒方位・粒界 性格分布の制御などを含む、太陽電池高効率化のための要素を網羅した高品質Siバルク多結晶を提案 し、その成長機構や物性評価に関する研究を行っている。このような材料学的なアプローチが、太陽 電池の高効率化に対して極めて重要であるという観点に基づき、本研究においては、さまざまな材料 学的アプローチによりバルク多結晶に関する研究を行っている学外の専門家を招いたワークショッ プと、共同研究を通して、高品質Siバルク多結晶と、それに基づく高効率太陽電池実現に向けた学理 の構築を行うことを目的とする。内容としては、平成16年度より開催している「結晶Si太陽電池の高 効率化における材料学的アプローチ」と題したワークショップの継続開催と、結晶物理学研究部門と 相補的な研究を行っている外部専門家との共同研究を機軸とする。

2. ワークショップ

ワークショップは、9月26日から27日の2日間の日程で、金属材料研究所二号館講堂・会議室を会場 として開催した。プログラム内容を下記に示すが、20件のロ頭講演と、10件のポスター講演から構成さ れている。特徴的なのは、太陽電池の研究や開発を行っている専門家に加え、結晶成長、粒界・界面、電 子顕微鏡、プローブ顕微鏡など太陽電池の研究を行ってはいない専門家も交え、新たな視点からのSiバル ク多結晶の高品質化、太陽電池の高効率化に向けた研究を誘起するようプログラムを立案した点である。

#### Si結晶における不純物・欠陥の制御に向けた結晶成長の現状と課題(4件)

「太陽電池用 Si 原料の開発状況」小田 開行(トクヤマ)

「太陽電池用グローバルシミュレータによる界面形状・不純物解析」柿本 浩一(九州大学)

「一方向凝固法を用いた高品質多結晶 Si の結晶成長プロセス」齋藤 忠(東京農工大)、山鹿 功雄(第 一機電)

「CZ-Si 結晶成長における臨界 V/G の実験的研究」黄 新明(東北大学)

#### バルク多結晶における粒界性格制御 (5件)

「材料研究における粒界・界面研究の最近の展開:レビュー」連川 貞弘(東北大学)

「Si バルク多結晶の粒界性格制御成長 」宇佐美 徳隆 (東北大学)

- 「デンドライト成長を利用した Si バルク多結晶の方位制御」 藤原 航三 (東北大学)
- 「共有結合結晶粒界の原子配列・電子構造・エネルギーの理論的研究」香山 正憲(産総研)

「結晶粒界-幾何学から物理へ」市野瀬 英喜(北海道大学)

#### Si結晶の評価技術の原理と応用 (7件)

「シリコン基板の少数キャリア寿命の測定」 高遠 秀尚(産総研)

「擬定常光伝導度法 QSSPC の原理とその応用」ダムリン マルワン(東京農工大)

「エレクトロルミネセンスを利用した多結晶シリコン中の少数キャリア拡散長分布測定」冬木 隆(奈良 先端大)

「多結晶シリコン太陽電池材料中に含まれる鉄不純物の挙動:メスバウア分光によるその場観察」吉田 豊 (静岡理工大学)

「放射光を利用した不純物・欠陥評価」大下 祥雄(豊田工業大学)、広沢 一郎(高輝度光科学研究セン ター)

#### 「EBIC による粒界物性評価」関ロ 隆史(NIMS) 「AFM による多結晶シリコン太陽電池の光起電力評価」高橋 琢二(東京大学)

#### 太陽電池・結晶Siに関するトピックス (4件)

「Si 結晶の形状加工と応用」中嶋 一雄(東北大学) 「三菱電機における太陽光発電事業へのとりくみ」有本 智(三菱電機) 「裏面電極型太陽電池の研究」長島 知理(トヨタ自動車) 「両面受光太陽電池とその応用技術」上下 利男(日立製作所)

#### **若手研究者によるポスター講演**(10件)

表1に参加者の内訳を示す。特徴としては、民間企業からの参加者が多い点であり、太陽電池産業界から も、材料学的アプローチという視点が注目を集めていることを示している。

参加者内訳	人数
国立大学法人(東北大、東大、北大、九大、奈良先端 大、北陸先端大、東京農工大)	46名 (うち東北大学 27名)
私立大学(慶応、立命館、豊田工大、静岡理工大)	5名
独立行政法人(産総研、物材機構)	5名
特殊法人(NEDO)	1名
民間企業(シャープ、京セラ、三菱電機、サムコほか 計 12 社)	24名
合計	81 名

#### 表1 参加者の内訳

ワークショップでの議論を通して参加者間で認識されたことは、Si バルク結晶太陽電池の他の太陽電池 に対する優位性は、今後も継続するものと思われるが、効率の改善に向けた研究開発が継続して必要であ るということである。中でも、組織制御を含めた Si バルク多結晶の高品質化・高均質化に向けた結晶成長 の学術的な理解と新規成長法の開発、多結晶のマクロな物性を決定する要因を解明するための評価手法の 構築、薄板基板に対応した高効率プロセス技術など多くの課題があり、産学が連携した研究開発が必要と なろう。

#### 3. 研究成果

バルク多結晶は、多数の結晶粒(個々の結晶粒は単結晶)と結晶粒界のネットワークにより構成されて いることが特徴であり、その巨視的な物性は、構成要素である結晶粒や粒界の微視的な幾何学的配置に強 く依存する。金属やセラミクスなどの材料分野では、これらの幾何学因子と材料のマクロ物性との相関に 関して多くの研究がなされており、材料の物性制御に重要であることが指摘されている。Siバルク多結晶 においても、結晶粒方位・粒界性格分布・粒サイズなどの制御により、均質な表面テクスチュアの簡便な 作製、粒界におけるキャリア再結合の抑制、粒内の結晶性の向上、薄板化した場合の機械的強度の改善な ど、太陽電池用材料としての特性向上をもたらす、さまざまな効果が期待できる。

そこで、本研究においては、独自に開発した融液成長過程を直接観察できる「その場観察装置」を用いて、 一方向成長過程に多結晶の優先成長方位や結晶粒界がどのように形成されるのかを観察し、成長初期過程 に結晶方位を揃えるのに有効な結晶成長機構を明らかにした。この知見を基に、キャスト法における方位 制御法のコンセプトを提案するとともに、実際に、方位制御したバルク多結晶Siの成長を試みた。

更に、粒界制御の観点から、結晶粒や粒界の幾何学的配置を任意に設計し、設計したバルク多結晶を人 工的に実現するための結晶成長技術を確立するための基礎検討を行った。このような技術が確立できたな らば、太陽電池用材料に限らず、広範な多結晶材料において、高性能化・新機能発現に繋がる新技術とし て、材料科学の推進に大きな寄与ができると考えられる。

3.1 多結晶の成長初期過程解明に基づく高品質 Si バルク多結晶成長技術の開発

Si バルク多結晶の一方向成長過程の直接観察実験により、ルツボ底面に沿ってデンドライト結晶が成長 し、その上面にバルク多結晶が成長する条件が存在することを見出した。これより、Si バルク多結晶の粒 方位や粒サイズを制御するためには、結晶成長の初期過程にルツボ底面に沿ってデンドライト結晶を成長 させ、デンドライト結晶の上面を {112} 面または {110} 面に揃え、この上面上にバルク多結晶を 成長させることが有効であると考え、これを用いた成長技術を考案した(図1)。



図1 キャスト法におけるデンドライト成長を利用した方位制御法の概念図

このコンセプトに基づき、実際に、キャスト炉を用 いてルツボ底面に方位の揃ったデンドライト結晶を 成長させ、その上にバルク多結晶を 成長させること により、粒方位・粒サイズが制御された Si バルク多 結晶を実現した。すなわち Si バルク多結晶の各結晶 粒の方位を {112} 面または {110} 面に揃える ことができ、かつ結晶粒サイズを3cm以上に大きく できることを明らかにした。本バルク多結晶を用いた 太陽電池の特性は従来の多結晶に比べて相対的に向 上することを実証した。また、本成長技術を用いて成 長した Si バルク多結晶を用いた太陽電池の 特性は、 インゴットサイズを大きくするに従い向上し、さら に、インゴット上部においても品質低下が少ないこと が示された。



図2 成長したインゴットの概観写真

3.2 高品質 Si バルク多結晶成長技術の開発と局所物性評価

粒界性格を規定した一つの粒界を有する種結晶から成長した場合に、成長条件に依存して粒界がどの ように発展するかを調べることを試みた。種結晶は、直径 8mm の Si(110)単結晶ロッドを{111}面で切断し、 片側の結晶を 180°回転した後に、再び束ねることにより(111)Σ3 粒界を形成した(図 3)。その他に、切断 面を意図的に{111}面からずらした結晶片を利用することにより、種結晶の粒界エネルギーを高く設定し たものも準備した。

結晶成長は、直径 8mm の高純度 Si 多結晶ロッドを 原料として、フローティングゾーン成長法を用いて行 った。成長雰囲気は、超高真空とし、粒界発展におけ る不純物などの外的要因を排除することを試みた。加 熱源は、リング状のタングステンフィラメントからの 電子ビームであり、結晶成長は、溶融帯を形成した後 に、フィラメントを一定の速度で移動することにより 行った。成長した結晶は、コリメータ利用により局所 測定が可能な X 線回折法、および EBSP 法を用いて評価 を行った。

図4は、設計値としてΣ3から3.5°ずらした種結晶 に対して、直径1mmのコリメータを利用し、粒界近傍 における{224}回折ピークの空間分布を測定した結果 である。縦軸がサンプル位置に対応し、横軸がX線の入 射角度を示している。シャープな2本のピークが、粒 界を形成する二つの結晶からの回折であり、回折角度 のずれが、粒界面のずれに対応している。設計値の3.5°



図3種結晶の形成方法の一例

に対して、測定値は3.47°となっている。よって、本手法による粒界規定の精度としては、高々0.1°程度 であることがわかり、設計値としては、ずれのない(111)Σ3 粒界においても、同程度の誤差があることを 示唆している。実際に、ずれのない(111)Σ3 粒界に設計した種結晶から成長したSiバルク多結晶を成長し たところ、EBSPの測定結果においては、成長方位は{110}で、中心部に粒界が直線状に伸びた(111)Σ3 粒界 が形成されているように見える結果が得られたものの、MBICや、分光感度特性評価の空間分布測定など から、成長によって得られた粒界は電気的に活性であることがわかった。これは、意図せずに導入された 設計値からのずれが原因と考えられる。



図4種結晶粒界近傍のX線回折の空間分布(左)および、 測定のジオメトリーの模式図(右)

一方、種結晶に対して、意図的に大きなずれを導入して成長した場合には、粒界の発展の様子は大きく 異なることがわかった。図5に、その様子を示すが、成長の過程において新たな結晶粒が発生し、粒界が 分裂する様子が明らかとなった。新たに発生した粒界は、電気的に不活性なΣ3粒界であることが確かめ られた。また、この現象は、成長条件に強く依存し、成長速度を1.0mm/min から0.05mm/min に低下させ た場合は、新たな結晶粒の発生は抑制された。

電気的に不活性なΣ3 粒界への粒界性格変化を伴う新しい粒の発生は、初期の粒界エネルギーを意図的 に高く設定した場合に顕著に現れる。粒界の分裂により粒界の面積は増加するが、粒界エネルギーが極小 となるΣ3 粒界が形成されることにより、トータルの自由エネルギーとしては利得があるものを考えられ る。成長速度依存性に関しては、結晶粒発生のための活性化エネルギーを与える適度な駆動力が必要であ ることから定性的には理解できる。



図5 23 から7°ずらした粒界からの成長の様子の EBSP の測定結果(左)と、その模式図(右)。

#### 4. まとめ

ワークショップでは、81名の参加者を集め、材料学的なアプローチからのSiバルク結晶太陽電池の高効 率化に向けて集中した議論を行った。過去2度にわたり開催したワークショップを、平成18年度は国際会 議に発展させて開催することを計画している。また、ワークショップが契機となった協力関係により、新 たな共同研究の立案にも至っている。

研究成果としては、その場観察装置を用いた一方向成長初期過程の観察から、成長条件を制御することによって、ルツボ壁に沿ってデンドライト成長を引き起こすことが可能であることが分かった。キャスト成長において、デンドライトを利用した方位制御法を提案し、キャスト炉を用いて、方位制御したバル

ク多結晶 Si インゴットを成長した。これにより、インゴット下部において、結晶粒が大きく方位の揃っ た多結晶組織が得られた。組織制御していないバルク多結晶 Si との太陽電池特性の比較により、組織制 御した結晶の優位性を実証した。また、成長初期における種結晶の方位関係と成長条件を適切に設定する ことにより、粒界性格を電気的に不活性な対応粒界に制御可能であることが示された。大型のバルク多結 晶インゴットの生産において種結晶を利用することは現実的でないため、キャスト成長において本研究で 得られた知見を活用するにあたっては、成長初期過程の坩堝底における核生成・粒成長過程の制御が極め て重要となる。坩堝底におけるデンドライト成長の利用は、この観点からも重要である。

発表(投稿)論文 5.

K. Fujiwara, W. Pan, N. Usami, K. Sawada, M. Tokairin, Y. Nose, A. Nomura, T. Shishido, K. Nakajima "Growth of structure-controlled polycrystalline silicon ingot for solar cells by casting" Acta Materialia (in press).

K. Fujiwara, W. Pan, K. Sawada, M. Tokairin, N. Usami, Y. Nose, A. Nomura, T. Shishido, K. Nakajima "Directional growth method to obtain high quality polycrystalline silicon from its melt" J. Crystal Growth (in press).

A. Alguno, N. Usami, K. Ohdaira, W. Pan, M. Tayanagi, and K. Nakajima "Influence of Stacked Ge islands on the Dark Current-Voltage Characteristics and Conversion Efficiency of the Solar Cells" Thin Solid Films (in press).

K. Fujiwara, W. Pan, N. Usami, K. Sawada, A. Nomura, T. Ujihara, T. Shishido and K. Nakajima "Structural Properties of Directionally Grown Polycrystalline SiGe for Solar Cells" J. Crystal Growth 275, 467-473 (2005).

K. Ohdaira, N. Usami, W. Pan, K. Fujiwara, and K. Nakajima "Analysis of the Dark-current Density in Solar Cells Based on Multicrystalline SiGe" Jpn. J. Appl. Phys. 44, 8019-8022 (2005).

N. Usami, K. Fujiwara, W. Pan, and K. Nakajima "On the origin of improved conversion efficiency of solar cells based on SiGe with compositional distribution" Jpn. J. Appl. Phys. 44, 857-860 (2005).

K. Nakajima, K. Fujiwara, W. Pan, N. Usami, and T. Shishido, "Growth and properties of SiGe multicrystals with microscopic compositional distribution and their applications for high efficiency solar cells" J. Crystal Growth, 275, e455-e460 (2005).

Y. Satoh, N. Usami, W. Pan, K. Fujiwara, T. Ujihara, and K. Nakajima "Influence of growth temperature on minority carrier lifetime of Si layer grown by liquid phase epitaxy using Ga solvent"

J. Appl. Phys. 98, 073708 (4pages) (2005).

N. Usami, M. Kitamura, T. Sugawara, K. Kutsukake, K. Ohdaira, Y. Nose, K. Fujiwara, T. Shishido, and K. Nakaiima

"Floating zone growth of Si bicrystals using seed crystals with artificically designed grain boundary configuration"

Jpn. J. Appl. Phys. 44 L778-L780 (2005).

M. Kitamura, N. Usami, T. Sugawara, K. Kutsukake, K. Fujiwara, Y. Nose, T. Shishido, and K. Nakajima, "Growth of multicrystalline Si with controlled grain boundary configuration by the floating zone technique", J. Cryst. Growth 280, 419-424 (2005).

#### チタン表面へのリン酸カルシウムコーティングによる生体機能化と その生体内外評価

東北大・先進医工 成島尚之,勝部朝之,東北大・工 上田恭介,井口泰孝,東北大・歯 川村仁, 東北大・金研 後藤孝,増本博,塗溶

#### 1. はじめに

チタンおよびチタン合金は、優れた機械的特性・耐食性や生体適合性により整形外科、循環器外科・ 内科、歯科などにおいて硬組織代替材料として長期間の埋入を想定した部位を中心に使用されている。 また、チタンは光学顕微鏡レベルで骨組織と密着して結合する特性(osseointegration)を有しており、金 属系生体材料の中で最も骨適合性に優れると評価されている。しかしながら、チタンが骨組織に固定 されるためには3ヶ月程度の比較的長期間が必要とされるので、インプラントとして埋入後直ちに応 力を負荷することは難しい。そこで、チタンの表面改質によりチタン-骨間の迅速な固定を達成するた めの研究が活発に行われている。チタン製人工歯根などではプラズマスプレー法によるアパタイトコ ーティングが実用化されているが、コーティング膜と基板との密着性や微細組織制御などの課題も指 摘されている。スパッタリング法は低温プロセスにおいて均一・緻密で基板との密着性に優れる薄膜 を作製できることが知られており、アパタイトなどリン酸カルシウム系材料のコーティングプロセス としても有効と考えられる。

本研究ではチタン材料の生体機能化、骨適合性の向上、を目的に、RF マグネトロンスパッタリン グによるチタン材料表面へのリン酸カルシウム膜の作製及びその生体内外評価結果について報告する。

#### 2. 研究経過

#### (1)リン酸カルシウム膜の作製

RF マグネトロンスパッタリング用ターゲットにはホットプレス法により作製した高密度β型リン 酸三カルシウム(β-TCP)焼結体を、スパッタリングガスには Ar-O<sub>2</sub> 混合ガスを用いた。RF 出力、スパ ッタリングガス全圧、スパッタリングガス中の酸素濃度などを変化させて、工業用純チタン(CP-Ti, 第 2種, 10mm x 10mm x 1mm)基板上に、リン酸カルシウム膜を作製した。 (2)生体内外評価

擬似体液浸漬実験により、チタンプレート上に作製したリン酸カルシウム膜の生体外評価を行った。 擬似体液には Hanks 溶液または PBS(-)を用い、310K において最長 28 日間浸漬した。生体内評価は、 動物埋入実験により行った。リン酸カルシウム膜コーティングを施したチタンシリンダー(\$3.3 mm x 10 mm)をビーグル犬(雄, 10-14 kg)下顎骨へ埋入し、所定期間後取り出した。非脱灰試料をトルイジン ブルー染色し、チタンシリンダーと下顎骨の界面付近を光学顕微鏡で観察した。

#### 3. 研究成果

#### (1)チタン基板上のリン酸カルシウム膜

リン酸カルシウム膜はオキシアパタイト(OAp, Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O)および非晶質リン酸カルシウム (ACP)から構成されており、Fig.1 に 18 ks の成膜 で得られる相をまとめて示す。オキシアパタイ トはハイドロキシアパタイト(HAp, Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>)から H<sub>2</sub>O が脱離した組成である が、構造や格子定数はほとんど HAp と同様であ った。オキシアパタイト相は RF 出力やスパッタ リングガス中の酸素濃度が増加するプロセス条 件で観察されている。これらの条件はアルゴン イオンのエネルギーが増加する条件と一致して いる。リン酸カルシウムの成膜速度はスパッタ リング条件により変化するが、最大の成膜速度 は 0.5 µm/h 程度であった。



Figure 1 Effect of oxygen gas concentration in the sputtering gas and RF power on the phase in films at total gas pressures of (a) 0.5 Pa and (b) 5 Pa.

HAp の物理的・化学的特性に結晶異方性のあることは 良く知られており、オキシアパタイト膜においてもその配 向性が制御できれば有効と思われる。本研究においてはオ キシアパタイト膜で(002)面配向、すなわち c 軸配向が観 察された。配向度を(002)面の Lotgering factor, F として Fig.2 に示す。(002)配向は、スパッタリング全圧の低下および 酸素濃度の低下に伴い顕著になっていることがわかる。 (2)生体機能性

チタンプレート上に作製した ACP 膜を Hanks 溶液また は PBS(-)に 7 日間浸漬した後の XRD パターンを Fig.3 に 示す。表面にはアパタイト形成が確認され、特に PBS(-)中 浸漬において顕著であった。アパタイトの形成は、表面近 傍におけるコーティング膜の部分的な溶解に伴うカルシウ ムイオン濃度の上昇が関与していることが示唆された。擬 似体液中における迅速なアパタイト形成は ACP 膜の優れ た生体活性を示すものと考えられる。Fig.4 に ACP コーテ



Fig.2 Lotgering factor for (002) face of OAp in the films prepared at an RF power of 150 W.

ィングを施したチタンシリンダーを4週間埋入した後のインプラント/ビーグル犬下顎骨界面の光学顕 微鏡写真を示す。界面において、新生骨が観察された。



Fig.3 XRD patterns of ACP films before and after immersion in Hanks' solution or PBS(-) for 7 days.



Fig.4 Optical micrograph of the interface between titanium cylinder and madible.

#### 4. まとめ

RF マグネトロンスパッタリング法によりチタン基板上にリン酸カルシウム膜を作製し、その相、 配向性などに及ぼすスパッタリング条件の影響を明らかにした。また、リン酸カルシウムコーティン グを施したチタン表面では、擬似体液中におけるアパタイト形成の促進や動物埋入実験における活発 な新生骨の増生が確認された。現在、動物実験における骨適合性の定量的評価を行っている。

#### 5. 発表(投稿)論文

(1)T.Narushima, K.Ueda, T.Goto, H.Masumoto, T.Katsube, H.Kawamura, C.Ouchi and Y.Iguchi, "Preparation of Calcium Phosphate Films by Radiofrequency Magnetron Sputtering," Mater.Trans., 46 [10] (2005), 2246-2252.

(2)T.Katsube, K.Ueda, T.Narushima, T.Goto, Y.Iguchi and H.Kawamura, "Development of Dental and Medical Systems for Reconstruction of Human Body with High Performance Titanium Materials," International Congress Series 1284, Interface Oral Health Science (2005), 324-325.

(3)K.Ueda, T.Narushima, T.Goto, T.Katsube, H.Kawamura, C.Ouchi and Y.Iguchi, "Preferred Orientation of Calcium Phosphate Films Prepared by RF Magnetron Sputtering," Archives of BioCeramics Research Volume 5, (2005), 59 - 62.

#### 高温超伝導体における特異な電子状態と物性

#### 東北大・金研 遠山 貴己 東北大・理学研究科 高橋 隆、 佐藤 宇史 東北大・工学研究科 小池 洋二、 足立 匡

#### 1. はじめに

物性物理学に多大なインパクトを与えた高温超伝導の発見から20年になるが、その発現機構に関し ては未だ確定した見解は得られていない。それどころか、高温超伝導機構に深く関わっていると考えら れる、擬ギャップ、フェルミアーク、電荷不均一、ストライプ、量子臨界点、電子・ホール非対称性と いった新しい現象、新しい概念が続々と明らかになってきている。これらは全て、電子間に強い相関が 存在することに起因しており、モット絶縁体にドープされたキャリアが引き起こす異常物性として捉え ることができる。本質的に多体効果のため、残念ながらその異常物性を完全に理解することには至って いない。

本共同研究は、高温超伝導体に見られる特異な電子状態や異常物性を、実験と理論が共同して解明しよ うというものである。理学研究科の高橋グループ(高橋・佐藤)は、角度分解光電子分光実験の専門家で あり、擬ギャップやフェルミアークの観測、電子ドープ系の常伝導・超伝導状態の解明など光電子分光法 による高温超伝導研究を推進している。工学研究科の小池グループ(小池・足立)は、電荷不均一性の一 つの現れであるストライプ状態を輸送特性やミューオンスピン共鳴を利用して精力的に研究している。本 共同研究においては、両実験グループで得られた実験データに対して遠山が理論的な立場から解析を行い、 電荷不均一や擬ギャップ、電子・ホール非対称性などの特異な現象の解明を目標としている。

#### 2. 研究経過

#### (a) 共同研究

高橋グループは電子ドープ型高温超伝導体の超伝導ギャップが従来の*d*(*x*<sup>2</sup>-*y*<sup>2</sup>) 波対称性からずれた運動 量依存性を持つことを見出した。この起源を明らかにすることは電子ドープ系の特徴を解明するだけでな く、単純な*d*波対称性の運動量依存性を示すホールドープ型超伝導体との違い、ひいては高温超伝導のメカ ニズムにも関連するものと思われる。実際、この実験結果に触発されいくつかの理論的研究が行われてい る。その起源を明らかにするため本共同研究の一環として遠山グループにより3.研究成果に述べるよう な理論的解析が行われた。

小池グループでは最近、高温超伝導物質の構成単位構造である Cu-O 八面体の頂点位置の酸素をハロゲンに置き換えた新型電子ドープ型超伝導体を作製することに成功した。ハロゲンの違いにより Cu-O 結合 距離が変化する。その距離が電子状態や超伝導転移温度とどのように相関しているか明らかにできれば、 今後の新超伝導物質探索にとっても重要な情報となると思われる。遠山グループは3.研究成果に述べる ようにイオン結晶模型に基づいてマーデルングポテンシャルを計算し、電子ドーピングのしやすさと Cu-O 結合距離の関係を明らかにするとともに、超伝導転移温度との相関について議論した。

#### (b) ワークショップ

本共同研究を実りあるものとするため、高温超伝導体の物性に関して第一線の研究を行っている著名な 研究者および若手研究者を集め、専門的な研究発表と討論を行うワークショップを8月24日(水)-25日 (木)に金研講堂で開催した。特に、共同研究に関連ある電荷不均一性や擬ギャップ、電子系とホール系の非 対称性などの議論を深めるため、走査トンネル顕微鏡・分光、角度分解光電子分光、中性子散乱、光学測 定、伝導度測定や理論の研究者を集めそれぞれの研究の現状を整理すると同時に、未解決の問題点を明ら かにすることを目標とした。

以下にワークショップ「高温超伝導体における特異な電子状態と物性」のプログラムを掲載する。 8月24日(水) 12:55-13:00はじめに 遠山 貴己 (東北大金研) 座長:前川 禎通(東北大金研) 13:00-13:30 電荷不均一性と擬ギャップ 内田 慎一 (東大理) 13:30-14:00 STM/STS で見たアンダードープ高温超伝導体の実空間電子状態 花栗 哲郎 (理研) 14:00-14:30STM/STS から見た Bi2212 の 4X4 電荷秩序と擬ギャップ 桃野 直樹(北大理) 14:30-15:00高温超伝導体におけるスピン揺らぎ・超伝導揺らぎとランダムネス 柳瀬 陽一(東大理) --- 休 憩 ----座長:山田和芳(東北大金研) 15:30-16:00 過剰ドープ領域での磁気励起と不純物効果 脇本 秀一 (原研) 16:00-16:30 LSCOのオーバードープ領域における Tc と超伝導体積分率の相関 -磁化率からみたミクロ相分離-足立 匡 (東北大工) 16:30-17:00 面外不均一性 永崎 洋 (産総研) 17:00-17:30 NMR による多層型高温超伝導体の超伝導と反強磁性 椋田 秀和(阪大基礎工) 懇親会(於:会議室) 18:00-8月25日(木) 座長:小池洋二(東北大工) 9:00-9:30 高温超伝導体の磁気励起 佐藤 正俊 (名大理) 9:30-10:00 電子ドープ系の磁気励起と超伝導 藤田 全基 (東北大金研) 10:00-10:30 電子ドープ系における多体相互作用と超伝導対称性 佐藤 宇史 (東北大理) ---- 休 憩 ----座長: 高橋 隆 (東北大理) 11:00-11:30 電子・ホール非対称性と長距離ホッピングの効果 遠山 貴己 (東北大金研) 11:30-12:00 擬ギャップとフェルミアーク 吉田 鉄平 (東大新領域) 12:00-12:30 酸素同位体で探る高温超伝導体における格子振動の役割 笹川 崇男 (東大新領域) ---- 昼 食 ----座長: 遠山 貴己 (東北大金研) 13:30-14:00 光学応答から見た高温超伝導の謎 田島 節子(阪大理) 14:00-14:30 ラマン・赤外分光による共鳴ピークの形成と 擬ギャップ・超伝導ギャップ 水貝 俊治(名大理) 14:30-15:00 輸送現象で見る銅酸化物高温超伝導体の電子状態 安藤 陽一(電中研) 15:00-15:30 変分法、高温展開からみた高温超伝導体 小形 正男 (東大理) 日本物理学会領域8のメーリングリストへワークショップ案内を流した結果、講演者以外の参加者も多 く、約80名が参加した活発なワークショップとなった。本報告では個々の講演内容をまとめることはしな い。どの講演者も高温超伝導研究の第一線で活躍されている方々であり、対象とする研究手段・物質に対 する深い議論とともに、高温超伝導研究の現状をそれぞれの立場から述べていただいた。各講演に対する 議論も活発であった。

参加者からは「近年、遷移金属酸化物全般に関する研究会は多いが、銅酸化物高温超伝導に集中した 研究会は久しぶりであり大変充実していた」「高温超伝導研究の現状がよくわかった。今後もこのよう なワークショップを毎年行っていただきたい」といった声が聞かれた。これは主催者・講演者・参加者 の共通の思いであり、本ワークショップが成功であったことを物語っている。また、高温超伝導発見20 年の節目に向けた高温超伝導研究の今後の方向性を示すよい機会であったといえる。今後も高温超伝導 に関するワークショップを金研共同利用において継続していくことが期待される。

3. 研究成果

(a) 電子ドープ型高温超伝導体の超伝導ギャップの運動量依存性

高橋グループは電子ドープ型高温超伝導体Pr0.98LaCe0.11CuO4の超伝導状態に対する高分解能角度分解 光電子分光実験を行い、図 1 のようなフェルミエッジのシフトの運動量依存性を観測した [Phys. Rev. Lett. 95, 017003 (2005)]。この量は超伝導ギャップの運動量依存性に対応する。図中の点線は単純な d(x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>)対称性の超伝導ギャップの運動量依存性を表している。実験データ(●)は明らかにこのd彼の関 数形からずれており途中で極大値をもつ非単調な振る舞いをしている。

この振る舞いの物理的起源を理解するため、遠山グループは電子ドープ型超伝導体中のキャリア相関に 関する理論計算を行った。理論模型としては高温超伝導体をよく記述すると考えられる *t*-*t*'-*t*"-J 模型を用 いた。ここで *t* は最近接格子点間のキャリアのホッピング、*t*,*t*" はそれぞれ第2、第3近接格子点間のホ ッピングを表す。

上記の物質を記述するパラメータを用いて、ハーフフィールド *tt<sup>-</sup>t*"-J 模型にドープされた 2 個の電子 のキャリア間相関関数を 20 サイトクラスターに対する数値的厳密対角化法により計算した。図 2 にその結 果(黒塗りの記号)を示す。横軸の *r*=1 での値は、2 個の電子が隣り合うサイトにくる確率に比例してい る。キャリアがドープされていないときは 2 種類の副格子点を持つスピン系となっているので、*r*=1 の場

合は、2個の電子が隣り合う異なる副格子点に 存在していることになる。同様に、r =2.236 の場合も異なる副格子点の上に存在している。 2個のホールがある場合(白抜きの記号)と比 較すると、異なる副格子点上に 2 個の電子が 存在する確率が相対的に大きくなっているこ とがわかる。これは電子ドープ型では反強磁性 秩序がキャリアドープによって破壊されずに 生き残るため、その磁気的なエネルギーを得し ようとする結果と考えられる。すなわち、キャ リアが異なる副格子点にいればその周りの反 強磁性的なスピン配列を乱すことはないから である。

上記の結果に基づき、2個の電子キャリアが 隣り合う異なる副格子点(r=1)でペアを作 っているとしよう。このときペアの波動関数は 2次元正方格子の運動量空間表示で

 $\phi_1 = \cos k_x - \cos k_y$ 

と与えられる。これは単純な*d*(*x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>*)対称性の 超伝導ギャップの運動量依存性と同じである。 一方、*r*=2.236の場合は

 $\phi_2 = 2\left(\cos 2k_x \cos k_y - \cos k_x \cos 2k_y\right)$  $\geq \hbar \delta_{\circ}$ 



図 1. 電子ドープ型高温超伝導体 Pr<sub>0.98</sub>LaCe<sub>0.11</sub>CuO<sub>4</sub>の超伝導ギャップの方向 (運動量)依存性。黒丸は実験データ、実線 はある関数形によるフィッティング。点線は 単純なd波対称性の場合である。[Phys. Rev. Lett. **95**, 017003 (2005)から引用]


図2.2個のキャリアがドープされた20サイト *t-t'-t"-J*模型に対するキャリア間相関関数。黒 塗りの記号は電子キャリア、白抜きの記号はホ ールキャリアに対する結果である。



図3. ペア関数 **q** および **q** + **q** の角度依 存性。横軸の角度は図1の横軸と同じであ る。

この関数形は $(k_x, k_y) = (0, 0) \rightarrow (\pi, \pi)$ 方向にノードを持っており、 $\phi_1$ と同じ d 波対称性となっている が、その高調波成分に対応している。図 3 に  $\phi$  および

**(** $\phi$  +  $\phi_2 \epsilon$ 図 1 と同じ角度の関数としてプロットした。 **(**g +  $\phi_2 \epsilon$ 図 1 と同じ角度の関数としてプロットした。 **(**g +  $\phi_2 \epsilon$ 図 1 と同じ角度の男数としてプロットした。 **(**g +  $\phi_2 \epsilon$ 図 1 と同じ角度の男数としてプロットした。 **(**g +  $\phi_2 \epsilon$ 図 1 と同じ角度の男数 **(**f + f) **(**g + f) **(**f + f) **(** 

(b) 頂点位置にハロゲンを持つ電子ドープ型超伝導体の 電子状態に関する考察

小池グループでは最近、高温超伝導物質の構成単位構 造であるCu-O八面体の頂点位置の酸素をハロゲンに置 き換えることにより、新型電子ドープ型超伝導体を作製 することに成功した [J.Jpn.Appl.Phys.43,L1480 (2004); Physica C 426-431, 500 (2005)]。Liインターカ レーションにより電子キャリアが注入され、 Li<sub>x</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>で超伝導転移温度*T*<sub>c</sub>=8K, Li<sub>x</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>I<sub>2</sub> で*T*<sub>c</sub>=4.5Kである。図4にその結晶構造を示す。Cu-O 結合距離は他の電子ドープ型高温超伝導体と同様大き い。



図4. Li<sub>x</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>の結晶構造



図 5. 様々な高温超伝導物質の Cu イオンと O イオンのマーデルングポ テンシャルの和と Cu-O 結合長の関係。この和が小さいものほど Cu イ オンへの電子ドープがしやすい。

上記の新型電子ドープ物質の電子状態を明らかにするため、親物資に電子キャリアをドープするため の条件をイオン結晶模型に基づくマーデルングポテンシャル計算により調べた。図5には、様々な高温 超伝導物質に対して計算されたCuO2面内のCuイオンとOイオンのマーデルングポテンシャルの和をCu-O結合距離の関数として示している。この量が小さいほどCuイオンに電子が入りやすくなる。実際、計 算結果を見ると、電子ドープ超伝導体(▲ ◆記号)は小さな値を示している。さらに、今回作製され た物質(◆)はCu-O結合距離が長いことがわかる。同じ結晶構造で頂点位置にClを持つ物質(◇)には 残念ながら電子キャリアをドープすることには成功していない。したがって、この計算結果の範囲内で は超伝導転移温度とこれらの物理量の間の相関は見られなかった。今後、どのような因子がこの新しい 電子ドープ型超伝導体の転移温度を支配しているのか明らかにする必要がある。これは今後の新超伝導 物質探索にとっても重要な情報となると思われる。

4. まとめ

本共同研究では、高橋グループで見出された電子ドープ型高温超伝導体の超伝導ギャップの異常な運動 量依存性と小池グループで最近発見した頂点ハロゲン電子ドープ型超伝導体の電子状態を、遠山グループ が理論的に解析した。まだそれらの起源を完全に理解したとはいえないが、今後の研究の方向性は明らか にできたのではと思われる。今後さらに共同研究を進めることによりさらに多くの成果を挙げていきたい。 また、共同研究を実りあるものとするため、高温超伝導体の物性に関して第一線の研究を行っている著名 な研究者および若手研究者を集め、専門的な研究発表と討論を行うワークショップを開催した。大変好評 であり今後の高温超伝導研究の方向性を議論できた。今後もこのようなワークショップを定期的に開催し ていきたい。

 5. 発表(投稿)論文 特になし

# 超伝導体における渦糸状態の物理とその応用

# 東北大·金研 小林典男

1. はじめに

高温超伝導体の材料開発が進み,電力ケーブル,超伝導マグネット,磁気分離,微小磁気計測などのパ ワー応用からエレクトロニクス応用まで,様々な分野での実用化を目指した研究・開発が進められつつあ る.超伝導体の応用には,超伝導体中に侵入した渦糸の静的・動的状態を明らかにする必要がある.しか し,高温超伝導体の渦糸状態は,比較的高温で動作するために熱的揺らぎが大きいこと,弱いが多量の結 晶欠陥によって渦糸の運動が阻害されることなどのために,従来の超伝導体とは極めて異なった性質を示 す.

高温超伝導体の渦糸状態の研究は、従来型超伝導体との違いが明らかにされ始めた 1995 年頃から急速に 活発になり、主としてBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>0,およびYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>0,単結晶を中心として行われた.その結果、明確な 2 次相 転移線としての上部臨界磁場の消失、渦糸液体状態の存在、渦糸の配列が長距離秩序を持たない渦糸グラ スの存在、渦糸グラスから渦糸液体への 2 次相転移、ブラッググラスから渦糸液体への 1 次相転移などが 明らかにされた.

これらの性質は超伝導体の対称性,酸素や不純物などの格子欠陥の種類と密度,異方性の強さ,キャリア 濃度,温度,磁場,など種々の条件に強く作用される.現在,わが国では多くの研究者が高温超伝導体の 渦糸状態の研究に携わっており,微細加工による人工的な渦糸ピン止め中心の導入や異種超伝導体間の接 合,キャリア濃度制御による異方性の変化,磁場の方向や強さの制御,種々の実空間手法による渦糸の観 察,渦糸のダイナミクスなど多彩な研究を行っている.また,高温超伝導体以外にも多くの化合物超伝導 体が発見され,超伝導対称性と渦糸状態との関連についても研究がすすめられている.

これらの研究を行っている全国の研究者が集まって、それぞれの研究の現状と今後の研究方向を探ると ともに、密接な繋がりを持ったコミュニティーを形成することによって、渦糸物理研究のより一層の発展 を図ることを意図し、平成17年度東北大学金属材料研究所研究部共同研究(基盤研究)としてワークショッ プを開催した.

#### 2. 研究会報告

ワークショップ「超伝導体における渦糸状態の物理と応用」は平成17年12月16日,17日の2日間にわたって,約80名が参加して東北大学金属材料研究所の2号館講堂と会議室において開催され,30件の 口頭発表と16件のポスター発表が行われた.以下にプログラムを示す.

12月16日(金) 開会の挨拶 9:30-9:35

後半 11:15-12:40

午前 前半 9:35-11:00

座長 為ヶ井強

東北大金研 小林典男

東北大極低温科学セ 野島 勉

微小な0-πジョセフソン接合系の量子論的位相ダイナミクス(20分)

フェルミ原子ガスの量子渦糸:その新概念と高温超伝導体渦糸との比較(25分)

日本原子力研究開発機構。町田昌彦

超伝導渦糸のイメージングーSQUID 顕微鏡を中心としてー (20分)

東北大院情報 林正彦

東北大金研 小山富男

座長 小林典男

物材機構 大井修一

微細孔格子を持つ Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCuO<sub>8+y</sub> の磁束状態(20分)

MgB,単結晶の磁束状態におけるπバンドの寄与(20分)

古典 3 次元 及び 量子 2 次元における Bragg Bose Glass (25分)

京大院理 池田隆介 ジョセフソン磁束系の基底状態における,回転格子描像と傾斜格子描像の統一的理解(20分) 物材機構 野々村禎彦

YBCO 単	i結晶におけるジョセフソン磁束系の相転移と面内異方性(20 分	·) 北陸先端大	内藤智之
午後 前半 1 メゾス	3:40-14:45 コピック超伝導薄膜における渦糸状態間転移磁場の特異な振舞	座長(25分)	町田昌彦
油石水田中口	ゴによる契仁道マットロークの制作と励州 (90 公)	筑波大数理物質	神田晶申
7成亦山7月1	工による地区等不クトクークの委任と初任 (20万)	阪府大院工	石田武和
超重力	場処理した傾斜材料超伝導体の磁束量子状態(20分)	日本原子力研究開発機構	岡安 悟
ポスタ	ーセッション 14:45-16:15 (金研 2 号館 1 階会議室)	ポスター世話人	西嵜照和
PS1	柱状欠陥を導入した渦糸状態のトラッピング転移	<b>東十</b> 公人 士 ル	迷辺庙桜
PS2	不足ドープ LSCO 薄膜における KT 転移の観察と外部磁場効果	朱八裕古文化	戊伯仲雄
PS3	カイラル p 波超伝導の対称性と渦糸芯半径	東大総合文化	大橋健良
PS4	高温領域 - 弱磁場中での Bi-9919 ウィスカーにおけろ臨界電流	北大院工 「密度の上昇	瀧川光明
DCE		筑波大数理物質	丹下将克
P25	Pbリノワイヤーの超伝導特性	物材機	構 石井聡
PS6	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> 0 <sub>8+y</sub> における磁束レンズ効果	東大院工	、知久宏之
PS7	有機超伝導体 κ-(BEDT-TTF) <sub>2</sub> Cu(NCS) <sub>2</sub> における磁束格子の量子	融解 上智大理丁	後藤貴行
PS8	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca(Cu <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>8+d</sub> (M=Co, Ni, Zn)単結晶における不純物の智	電子状態	
PS9	Bi2212 微小固有接合における自己共振ステップのサイズ依存性		〕 山平早
PS10	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8+d</sub> におけるロックイン転移のab面磁場依存性	筑波大数理物質	郡 昌志
PS11	固有ジョセフソン接合における巨視的量子トンネル現象	筑波大数理物質	久保結丸
DC19		日本原子力研究開発機構	町田昌彦
F312	コルビノ形仏旭得族にわりる臨場訪起る仏儿旭仏等祀豚仲私移	, 東工大極低温セ	大熊 哲
PS13	アモルファスMg <sub>x</sub> B <sub>1-x</sub> 膜の渦糸相図と渦糸ダイナミクス	東工大極低温セ	香原賢俊
PS14	Effects of mixing of ballistic and diffusive motion on v Department of Physics and Engineering Physics. Univ	vortex core structure versity of Saskatchewan	in MgB <sub>2</sub> 田中佳織
PS15	非双晶YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 単結晶における渦糸状態の重イオン照射効果	<b> </b>	- 本口却辛
PS16	非双晶YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> 0 <sub>y</sub> 単結晶における渦糸ダイナミクスの面内異方性	果 北 八 並 切	<b>本</b> 口
午後		東北大金研	西嵜照和
後半 1 NbSe-単	6:15-17:25 〔結晶における動的磁束融解現象(25 分)	座長	野島 勉
E. → >	(〒〒〒~~~) 2 2217 2 2020/11/11/2020、(20 /27)	筑波大数理物質	小久保伸人
重丁阀体相における英吊な満ボタイアミクス(20分) 東工大極低			セ 大熊 哲
交流伝	導度測定でみた高温超伝導体の動的超伝導揺らぎ(25分)	東大総合文化	前田京剛

12月17日(土)		
→ 前 前半 9:00-10:25	座長	池田隆介
FFL0 相における渦糸状態 (25分)	古十陸田	松田壮司
重い電子系超伝導体CeCoIn₅の超伝導状態における異常輸送現象(20分)	<b></b>	你们们们
C-C-I- のFPIの単能し返ダッマの電子単能(2011)	京大院理	1 笠原裕一
Cecom <sub>5</sub> のFrLO状態と個ポコノの电子状態(20万)	北大院理	熊谷健一
非従来型超伝導体の異方的反磁性応答(20分)	岡山十田	<b>安</b> 立次 1
	<b>问</b> 山八垤	<b>女</b> 工 附 八
後半 10:40-12:00	座長	松田祐司
何不俗于状態の比然と低エイルイー励起構造(20万)	京大基研	中井宣之
磁束渦糸状態におけるパウリ常磁性効果とナイトシフト(20分)	国士院古佛	士四佰曲
擬1次元有機超伝導体の渦糸構造と核磁気緩和率(20分)	<u> </u>	印画麼典
NMD 測字配異にわけて思士的初仁道は中の改担八五(90 八)	北大院工	瀧川光明
MMK 例だ配置にわける共力的超位等体中の磁荡力相(20分)	京大院理	芝内孝禎
<b>左</b> 後		
前半 13:00-14:25	座長	門脇和男
ナノ構造超伝導体の渦糸構造(20分)	际存于	て 加藤联
高温超伝導層間ジョセフソン渦糸系のスメクチク相(25分)	1/2/11/2	
ジョヤフソン磁車系のダイナミクス (20分)	物材機	溝 胡 暁
	物材機構	平田和人
Bi2212 系固有ジョセフソン接合におけるジョセフソン磁束巨大ロックイン現象	(20分) 物材機構	羽多野 毅
後半 14:40-16:00 Bi2212 固有ジョセフソン接合における Fiske 共鳴とプラズマモード(20 分)	座長	半田和人
	筑波大数理物質	掛谷一弘
固有ジョセフソン磁束糸の THz 発振(20 分)	筑波大数理物質	門脇和男
ジョセフソン磁束によるパンケーキ磁束分布の制御(20分)	-+   . m	¥ 11.74
定量測定可能なリアルタイム磁気光学顕微鏡の開発(20 分)	果て阮丄	為ケ井強
	東京農工大工	石橋隆幸
閉会の挨拶	東北大金研	小林典男

3. 研究成果

野島はMgB<sub>2</sub>単結晶の磁化を磁気トルク法によって測定した結果から,異方性パラメータγの磁場依存性 にステップが見られることを報告し,渦糸構造の回転を伴う相転移との関連について議論した.小山はs 波超伝導体に埋め込まれたd<sub>x2-y2</sub>超伝導体(d-ドット)の理論を報告し,d-ドット間隔がロンドン侵入長より 短い場合の量子論的位相ダイナミックスを議論した.町田はフェルミ原子ガスの量子渦糸について弱結合 BCSから強結合BECまで数値解析を行った結果を報告した.

渦糸状態の相図に関して、大井はFIBによって加工された微細孔格子を持つBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCuO<sub>8+y</sub>の渦糸状態の実 験結果を報告した.池田はBragg Bose Glass相に関する理論とシミュレーションの結果を発表し、これま での実験結果との対応について議論を行った.内藤はYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>のジョセフソン渦糸相図を電気抵抗の面内 異方性に注目して議論を行った.野々村はジョセフソン渦糸系の基底状態における格子構造のシミュレー ション結果を発表した.また、胡は高温超伝導体における層間ジョセフソン渦糸系のスメクチク相の存在 を理論的に示し、物質パラメータを用いてYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>とBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCuO<sub>y</sub>の相図を定量的に求めた.

渦糸状態の可視化に関しては、岡安は超重力場処理した Pb-Bi の傾斜材料超伝導体中の渦糸を SQUID 顕微 鏡を用いて観測した結果を報告し、渦糸状態が Pb/Bi 量に依存することを示した.石田は同じく SQUID 顕 微鏡を用いて、微細加工した超伝導ネットワーク中の渦糸構造の観測結果を報告し、Ginzburg-Landau 方 程式を用いた林、海老沢らのシミュレーション結果と比較を行った.林は SQUID 顕微鏡を用いた渦糸測定 の分解能を上げるための数学的手法を提案し、磁場の空間分解能が走査の精度まで向上させることが出来 ることを示した.また、為ヶ井、芝内は磁気光学顕微鏡を用いた渦糸分布の測定結果を、石橋は磁気光学 顕微鏡を用いた渦糸の可視化技術について発表を行った.為ヶ井はジョセフソン渦糸とパンケーキ渦糸の 相互作用を利用し渦糸レンズ効果の実験を行い、ジョセフソン渦糸によってパンケーキ渦糸の分布が制御 可能であることを実験的に示した.また、芝内は異方的超伝導体の NMR の配置において静磁場と微小横磁 場の侵入を測定し、異方的超伝導体のナイトシフトの定量性について議論した.

神田は複数の微小トンネル接合を使っての超伝導ディスク内の超伝導電流分布を測定することにより、サ イズがコヒーレンス長程度の試料の渦糸状態を調べた.その結果、複数の渦糸が合体した巨大な渦糸が試 料中心に存在する巨大渦糸状態の観測に成功し、多重渦糸状態への相転移とその磁場依存性を報告した. 加藤はナノ構造超伝導体について Bogoliubov-de Gennes 方程式を数値的に解き、準粒子構造から渦糸構造 を求めた.

小久保はNbSe<sub>2</sub>単結晶を用いて駆動された渦糸系の格子モードを捉えるモードロック実験を行った結果を 報告し,得られた動的融解曲線から臨界電流のピーク効果と渦糸の融解減少との関連を議論した.大熊は アモルファスMoSi薄膜の複素インピーダンスの測定を報告し,渦糸量子液体相が存在することを示した. また,電圧のノイズスペクトラムの測定から,熱的液体相から量子液体相へクロスオーバーする時に渦糸 ダイナミクスに異常が現われることを示した.前田はキャリア濃度を系統的に変化させたLaSrCuOを用いて 複素伝導度の測定を行い,超伝導揺らぎのドープ量依存性とユニバーサリティクラスを議論した.

松田はPauli limitを超える強磁場下で超伝導秩序変数が空間的に変調する不均一な超伝導状態である FFLO状態についてレビューを行った.また、CeCoIn<sub>5</sub>について超音波による音速の測定結果からtilt modulus C<sub>44</sub>がソフト化することを見出し、FFLO状態に対応する結果であることを議論した. 笠原はCeCoIn<sub>5</sub>について 熱ホール伝導率の測定を行い、準粒子の状態密度がH<sup>1/2</sup>に比例することを示した. 熊谷はCeCoIn5のNMR測定 結果を報告し、FFLO相で予測される空間変調した秩序変数が存在することを明らかにした.

安立はd波超伝導体の面内で磁場を回転させた時の磁化とトルクの角度依存性を理論的に求め,高温超伝 導体の実験結果との対応を議論した.中井は準古典理論を用いた数値計算を行い,渦糸状態における電子 比熱と状態密度の温度依存性からSTMスペクトルに対するKramer-Pesch効果の影響を議論した.市岡はs波 とd波超伝導体について,パウリ常磁性効果による超伝導抑制について計算を行い,また,CeCoIn<sub>5</sub>で議論 されているFFL0状態での渦糸の空間構造と電子状態を議論した.瀧川は擬1次元有機超伝導体に対して核 磁気緩和率を求め,解析結果から渦糸状態が核磁気緩和率に与える影響を議論した.

平田はBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCuO<sub>y</sub>のジョセフソン渦糸のフローダイナミクスの測定を行い、フロー抵抗の周期的な振動 とジョセフソン渦糸の格子構造との関係、キャリア濃度依存性、高磁場特性などを報告した.羽多野は Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCuO<sub>y</sub>ウイスカーを用いて固有ジョセフソン接合の試料サイズを調整することにより、磁場印加方向 依存性に巨大ロックイン現象が観測されることを報告し、ジョセフソン渦糸状態を議論した.掛谷は Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCuO<sub>y</sub>の固有ジョセフソン接合の電流-電圧特性からFiske共鳴を観測しプラズマモードを議論し た.門脇は固有ジョセフソン接合におけるジョセフソン渦糸の動特性について発表を行い、ボロメータを 用いた測定からジョセフソン渦糸フロー状態において電磁波の発振が存在することを報告した.

4. まとめ

平成17年12月16日,17日に開催した「超伝導体における渦糸状態の物理と応用」ワークショップには80名を越える多くの参加者が得られ,高温超伝導体をはじめとする超伝導体の渦糸状態の物理とその応用について,最新の研究結果が実験と理論の両方面から合計46件報告された.超伝導体の渦糸状態の研究は,渦糸の相転移,ダイナミクス,電子状態などの基礎的な物理現象からそれらを利用した応用まで多岐にわたっており,これらの研究に携わっている研究者が2日間にわたって集中的に議論・意見交換を行うことができたため,超伝導体の渦糸状態の物理と応用の研究分野おける最先端の研究内容について現状を総括することができた.また,得られた成果を通して今後のこの分野の研究の方向性について重要な指針が得られた.

透明室温強磁性半導体スピントロニクスマテリアルのデザインと創製

大阪大学産業科学研究所 吉田博、佐藤和則、田畑 仁、朝日 一 東北大学金属材料研究所 八百隆文、川崎雅司、福村知昭

1. はじめに

ダイレクトなワイドバンドギャップを持つGaNやZnOは、p型およびn型の価電子制御に基づいて電子の持つ「電荷」を制御することにより、その大きな励起子束縛エネルギーを利用した高効率発光材料応用として次世代エレクトロニクスやオプトエレクトロニクスへの大きな発展が期待されている。一方、半導体中の電子の持つ「電荷」という自由度に加えて、「スピン」自由度を同時に制御することにより、高集積(Tbit)・高速(THz)・省エネルギー(Non-volatile)を可能にし、新しい階層のエレクトロニクスに属する透明半導体スピントロニクスと呼ばれる次世代エレクトロニクスの可能性がでてきた。最近、GaN、ZnO、

TiO<sub>2</sub>などのワイドギャップ半導体をベースとした半導体スピントロニクス材料は、我が国での基礎研究 が基になり大きく開花し、世界に発信され、世界的な研究の大潮流を生み出してきた。今まで、スピンは 磁気メモリに代表されるように磁性体分野で研究され、一方、電荷を制御するシリコンCMOS半導体技術 は半導体分野で研究され独自の発展を遂げてきたが、半導体スピントロニクスは、これら二つの分野の融 合学際領域に生じた全く新しい新領域分野である。室温を超える高い強磁性転移温度を持つ安定な半導体 材料が実現されれば、次世代三大ナノエレクトロニクスである量子スピンエレクトロニクス、有機分子エ レクトロニクス、半導体ナノエレクトロニクスの一つの分野で世界をリードする地位を獲得することがで きる。

本基盤研究では、GaN. ZnO. TiO<sub>2</sub>などのワイドバンドギャップ半導体をベースとした次世代ナノエ レクトロニクスの実現に不可欠である、(1)低抵抗 p 型ワイドバンドギャップ透明半導体、および(2) 室温を超える高い強磁性転移温度を持つ透明強磁性半導体の実現とその制御法に関する基盤技術を開発す ることを目的とし、これらを実現するために第一原理計算に基づいたマテリアル・デバイスデザインと非 平衡結晶成長法(MBE 法)による実証実験を組み合わせた共同研究を実施する。(1)低抵抗 p 型価電子制 御法については、ワイドバンドギャップを反映した小さい誘電率のためアクセプター準位が 2000〜5000 度と深く、室温(300度)での活性化率が極めて小さいため高抵抗である。これらを解決するために MBE 成長中にアクセプターとドナーを交互供給し同時にドープし、アクセプター・ドナー不純物複合体を形成 する同時ドーピング法(Co-doping)を提案し、デザインに基づいてこれを実証する。また、(2)3d遷移 金属をドープする室温透明強磁性半導体については、NやOの深い準位と相対的に浅い3d準位からなる キャリアー誘起による Zener の強磁性二重交換相互作用と強磁性・反強磁性超交換相互作用 (Kanamori-Goodenough 則)を制御するため非平衡原子層成長を利用した超構造法やデルタドーピング 法を利用した結晶成長法デザインに基づいてこれを実証する。実証実験のデータをデザイングループにフ ィードバックし、これらの微視的レベルでのメカニズムと原因を解析し、これを新しいデザインに反映さ せることにより高い精度でのマテリアル・デバイスデザインとその実証実験を共同で行う。デザイングル ープは、電子間相互作用が比較的強く、局在した3d不純物バンドを取り扱うために局所密度近似(LDA) に電子相関の効果を取り入れた LDA+U 法と LDA を超えるために電子間の自己相互作用補正 (Self-Interaction Correction)を取り入れたマテリアルデザインをおこない、実証実験グループは、ガスソ ース MBE、固体ソース MBE、およびレーザーMBE による非平衡結晶成長法を用いて同時ドーピング法、 交互供給ドーピング法や新規結晶成長法により、(1)低抵抗 p 型透明半導体と(2)室温透明強磁性半導 体の実現と、デバイス応用を目指した電子の持つ「電荷」および「スピン」の制御法に関する基盤技術を 確立することを目指した。

2. 研究経過

GaN, ZnO, TiO<sub>2</sub> などのワイドバンドギャップ半導体をベースとした低抵抗 p 型ワイドバンドギャッ プ透明半導体の同時ドーピング法のデザインを行う。アクセプター(Mg,N)に対してドナー(H,Li,O,Si)を交 互に供給して浅い不純物準位もしくは高い溶解度をデザインし不純物バンドの形成による低抵抗化法のデ ザインを行う(吉田・佐藤)。

GaN, ZnO, TiO<sub>2</sub> などに3 d 遷移金属をドープした系では、ワイドバンドギャップ中に深い不純物バンドが形成され、電子間相互作用が比較的強く、局在した3 d 不純物バンドを取り扱うために局所密度近似(LDA)に電子相関の効果を取り入れた LDA+U 法と LDA を超えるために電子間の自己相互作用補正 (Self-Interaction Correction)を取り入れたマテリアルデザインをおこなう。(吉田・佐藤)

実証実験グループは、ガスソース MBE、固体ソース MBE、およびレーザーMBE による非平衡結晶成

長法を用いて同時ドーピング法、 交互供給ドーピング法や新規結晶成長法により、(1)低抵抗 p 型透明半 導体と(2)室温透明強磁性半導体の実現と、デバイス応用を目指した電子の持つ「電荷」および「スピ ン」の制御法に関する基盤技術を確立する。 GaN 実証実験グループは、ガスソース MBE および固体ソース MBE を用いて、交互供給や同時ドーピ ング法による価電子制御法を確立し、さらに、3 d 遷移金属や4f希土類金属をデルタドープし、また、遷 移金属不純物配位を制御した原子層成長ドーピングにより反強磁性的超交換相互作用を減少させ、強磁性 的超交換相互作用を増大させる新規3d遷移金属ドーピング法を確立し、室温透明強磁性半導体の実現と、 デバイス応用を目指した電子の持つ「電荷」および「スピン」の制御法に関する基盤技術を確立する。(朝 日·八百) ZnO, TiO2などのワイドバンドギャップ酸化物半導体実証グループは、レーザーMBE法を用いてアクセ プターやドナーの交互供給や同時ドーピング法等による低抵抗 p 型化を含む価電子制御法を確立し、さら に、3 d 遷移金属をデルタドープし、また、遷移金属不純物配位を制御した原子層レベルのドーピングに より反強磁性的超交換相互作用を減少させ、強磁性的超交換相互作用増大や、さらには強磁性的二重交換 相互作用を最適化する新規3d遷移金属ドーピング法を確立し、室温透明強磁性半導体の実現と、デバイ ス応用を目指した電子の持つ「電荷」および「スピン」の制御法に関する基盤技術を確立する。(田畑・川 研究成果を持ち寄りさらにあたらしい展開を求めて、透明室温強磁性半導体スピントロニクスマテリア ルのデザインと創製に関する討論を目的とした下記の内容のワークショップを行った。 平成17 年度 東北大学金属材料研究所ワークショップ「ワイドギャップ希薄磁性半導体」 ■ 日時 : 2005年10月13日 (木) 13:00~18:05 10月14日(金) 9:00~13:00 ■場所 : 東北大学金属材料研究所 講堂(仙台市青葉区片平2-1-1) ■ プログラム ■ 10月13日 (木) 13:00~13:05 あいさつ 川崎雅司 東北大学金属材料研究所 【座長 : 川崎雅司 東北大学金属材料研究所】 13:05~13:30 ワイドギャップ希薄磁性半導体の基礎と問題点 吉田博 大阪大学産業科学研究所 13:30~13:55 III-V 族磁性半導体の諸物性とその応用(の可能性) 松倉文礼 東北大学電気通信研究所 13:55~14:20 遷移金属および希土類添加のGaN ベース希薄磁性半導体の成長と評価 朝日一 大阪大学産業科学研究所 14:20~14:45 希薄磁性半導体GaCrN の物性 牧野久雄 高知工科大学総合研究所 14:45~15:10 強磁性半導体(Zn, Cr)Te のドーピングによる磁性変 黒田眞司 筑波大学 15:10~15:30 休憩(20分) 【座長 : 田畑仁 大阪大学産業科学研究所】 15:30~16:10 ワイドギャップ希薄磁性半導体のスピノダル分解とその制御および磁性に与える影響 佐藤和則 大阪大学産業科学研究所 16:10~16:35 (Ga、Mn)As/ZnSe/(Ga、Mn)As-MTJ におけるトンネル磁気抵抗効果 齋藤秀和・湯浅新冶・安藤功 独立行政法人 産業技術総合研究所 16:35~17:00 ルチル型Ti1-xCox02 の電子状態と光照射効果 溝川貴司 東京大学大学院新領域創成科学研究科 17:00~17:25 First Principles Investigation of Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy of Co-doped Anatase and Rutile TiO2 H. M. Weng · J. M. Dong · H. Mizuseki · Y. Kawazoe, 東北大学金属材料研究所 17:25~18:05 希薄磁性半導体のXMCD 藤森淳 東京大学大学院新領域創成科学研究科 18:05~20:00 懇親会 (3号館6階セミナー室) ■ 10月14日 (金) 【座長 : 福村知昭 東北大学金属材料研究所】 9:00~ 9:40 希薄磁性半導体の輸送現象 赤井久純・小倉昌子・米原仁 大阪大学大学院理学研究科 9:40~10:05 二酸化チタンをベースにした磁性半導体のキャリア制御と磁性 長谷川哲也 東京大学大学院理学系研究科 10:05~10:30 Zn0:Mn/Zn0 ヘテロ界面の磁気・輸送特 藤村紀文 大阪府立大学大学院工学研究科 10:30~10:50 休憩 (20 分) 【座長 : 吉田博 大阪大学産業科学研究所】 10:50~11:30 半導体中の磁性不純物状態と磁気相互作用 前川禎通 東北大学金属材料研究所 11:30~11:55 二酸化チタン光触媒の新機能"再"開発~電子・磁性材料の可能性を探る 松本祐司 東京工業大学大学院応用セラミックス研究所 11:55~12:20 ZnCo0/Zn0 における磁気・光学特性 田畑仁 大阪大学産業科学研究所

 12:20~12:45 室温強磁性半導体CoドープルチルTiO2 の強磁性とデバイス 福村知昭 東北大学金属材料研究所
 12:45~13:00 サマリー 吉田博 大阪大学産業科学研究所

3. 研究成果

### 【第一原理計算によるマテリアルデザイン】

強磁性的な相互作用は、主としてギャップ中に 3d 不純物バンドが部分的に占有される二重交換相互作用、もしくは、価電子帯の p バンドが部分的に占有される p-d 交換相互作用によって、いずれも部分的に 占有された不純物バンドがあれば、バンドエネルギーの稼ぎとして強磁性が安定化される。

一方、これらのバンドエネルギーの稼ぎにより安定化する強磁性相互作用と競合するものには、金森-Goodenough 則による超交換相互作用がある。四面体配位を持つ Td 対称性の半導体では超交換相互作用 の多くは反強磁性的であるが、高スピン状態では d<sup>2</sup>、および d<sup>7</sup>は強磁性的な超交換相互作用となる。II-VI 族化合物半導体、および、III-V 族化合物半導体をベースとする不純物バンドの占有状態、二重交換相互作 用、および、超交換相互作用による磁性状態の寄与を図1にまとめた。これにより強磁性状態の不純物番 号の依存性、および、母体半導体依存性を理解することができ、デザインのためのガイドラインを提供した。



図1:四面体配位を持つ Td 対称性の半導体における II-VI 族化合物半導体、および、III-V 族化合物半導体をベースとする不純物バンドの占有状態(t<sup>2</sup> 状態、および e 状態)、二重交換相互作用(Double-exchange Interaction)、および、超交換相互作用(Super-exchange Interaction)による磁性状態の寄与。FM は強磁性、AF は反強磁性、WFM は弱い強磁性による寄与を示している。超交換相互作用の多くは反強磁性的であるが、高スピン状態では d<sup>2</sup>、および d<sup>7</sup>は強磁性的な超交換相互作用となっている。

### 【モンテカルロ法によるキュリー温度の計算】

特に希薄系では相互作用が短距離である場合、平均場近似が全く信用できない。極端な場合として最近 接原子間しか相互作用がないとする。磁性イオンが高濃度に存在する場合は最近接原子同士が作る磁気的 なネットワークが結晶全体に広がっているが、希釈していくにつれネットワークがちぎれてゆき、ある限 界濃度以下では結晶の端から端まで最近接磁性原子をたどっていくこと(パーコレーション)ができなく なる。このようになると、磁性原子は小さいクラスターを構成するのみで、クラスター内では強磁性的で あるがクラスター同士には磁気的なつながりはなく自発磁化は現れない。

希薄磁性半導体の  $T_c \varepsilon$ 、第一原理から求めた交換相互作用の距離依存性  $J_{ij}$ からパーコレーションの効 果もとり入れて計算する方法として、ここではモンテカルロシミュレーション(MCS)を用いた。この方法で統計誤差の範囲内で厳密な  $T_c$ が与えられる。有限サイズのFCCの結晶中に Mn をランダムにばらまき、磁化の熱平均を Metropolis のアルゴリズムにより計算した。有限サイズのセルを用いていることからくる誤差を最小限に抑えかつ  $T_c \varepsilon$ 効率よく求める方法として有限サイズスケーリングの方法が提案されており、ここではそれを用いた。それぞれのスーパーセルにおいて、異なった Mn の分布を 30 種類作りそれらの配置 平均をとった。得られたキュリー温度を平均場近似(MFA)と乱雑位相近似(RPA)による計算値とともに図 2 に示す。RPA ではスピン波の励起の効果が入っているがそれほど大きな効果をあたえていない。MFA と RPA では、計算した相互作用すべてを計算に含めたが、シミュレーションでは第 15 近接(格子定数の約 2.5 倍)までの相互作用を取り入れている。相互作用が短距離である(Ga, Mn)N では平均場近似は特に低濃度でキュリー温度を1 桁以上も過大評価しており、実際には高い  $T_c$ は示さないことがわかる。この場合、平均場近 似が与える高い  $T_c$ はほとんど最近接原子間の相互作用からきているが、最近接のパーコレーションの限界 濃度 (FCC では 20%) 以下ではその相互作用は実際には重要とはならなくて、より遠い Mn 間の弱い相互作 用でもって低い  $T_c$ の強磁性を示すのみである。よって、実験で得られている低濃度での室温を超える  $T_c$ は (Ga, Mn)N の一様な相からのものではないことが示唆される。一方、(Ga, Mn)As では相互作用が長距離であ るため 15%程度の高濃度では MFA の値はそれほど悪くはない。しかし、5%程度以下の低濃度ではシミュレ ーションからのずれは大きく平均場近似がかなり悪くなっている。MCS の結果は最近の実験値をよく再現 し、この方法が  $T_c$ の見積もりに非常に有効であることが分かる。この方法論は最新の希薄磁性半導体のマ テリアルデザインに応用され Cr 添加の II-VI 族希薄磁性半導体が高濃度の Cr 添加で室温程度のキュリー 温度を持つことが示された。このデザインは実験的に検証されて (Zn, Cr)Te においてほぼ理論予測程度の  $T_c$ が得られている。



図2: (a) (Ga, Mn) N, (b) (Ga, Mn) As の平均場近似 (実線)、乱雑位相近似 (点線)、モンテカルロシミュ レーション (黒点) によるキュリー温度の計算値と実験値 (白点)。

# 【SIC-LDA による希薄磁性半導体のマテリアルデザイン】

自己相互作用補正法(Pseudo-SIC)を KKR-CPA 電子状態プログラム(MACHIKANEYEMA)に実装し、典型的な II-VI 族、III-V 族希薄磁性半導体の電子状態、有効交換相互作用およびキュリー温度の計算を行った。典 型例として(Ga, Mn)N の電子状態、交換相互作用および平均場近似によるキュリー温度の計算結果を図3に 示す。(Ga, Mn)N では非占有3d 状態が局所近似(LDA)に比べて高エネルギー側に予測されるため反強磁性的 な超交換相互作用が抑制され平均場近似によるキュリー温度は高濃度領域でLDA よりも高くなる。しかし、フェルミレベル付近の電子状態はLDA の計算と大きな違いはなく依然として不純物バンドを作っている。 そのため短距離の相互作用となり平均場近似を超えたキュリー温度の計算が必要でありそのような計算が 現在進行中である。(Ga, Mn)As では占有3d 状態がエネルギーの低い方にシフトするため磁気的相互作用は p-d 交換相互作用的になる。



・ (Ga, Mn)As のような Mn が一様な分布を示す系では、強磁性機構は Zener の p-d 交換相互作用が主と

なり、磁気力定理に基づいて第一原理計算で求めた交換相互作用は長距離相互作用となり、希薄な濃度 領域でもモンテカルロ計算(厳密な強磁性転移温度を与える)と定量的に一致する。ヒステリシスも一 様な強磁性を示している。

- ・(Zn,Cr)Te のようなワイドギャップ半導体では、Zener の二重交換相互作用が強磁性の機構であるが、 比較的深い不純物バンドのため交換相互作用は短距離であり、II-VI 族化合物半導体中では遷移金属不純 物の溶解度が大きく20%程度ドープした系では室温に近い強磁性転移温度を示し、モンテカルロ計算 は実験事実ともよく一致する。ヒステリシスも一様な強磁性を示している。
- ・(Ga,Mn)N, (Ga,Cr)N, (Zn,Co)O, (Zn,V)O などのワイドバンドギャップ半導体では、遷移金属不純物の 溶解度が小さく、また、ワイドバンドギャップであるために深い不純物バンドを形成し、Zener の二重 交換相互作用が強磁性の機構であるが、比較的深い不純物バンドのため交換相互作用は短距離であるた め、希薄な領域では低い強磁性転移温度を示し、第一原理計算に立脚したモンテカルロ計算結果は実験 で得られた高い強磁性転移温度とは一致しない。ヒステリシスも非一様な狭い強磁性ヒステリシスを示 している。このことは、溶解度が少ないワイドバンドキャップ半導体では遷移金属がクラスター化した り、スピノーダル分解により非一様な強磁性体が創製されている可能性があり、ナノスケールサイズの 析出やナノスケールサイズ・スピノーダル分解の量子シミュレーションと微視的な分光実験が不可欠で ある。また、このような系でのブロッキング温度の第一原理計算と実験的検証が不可欠であることが明 らかになった。
- ・次年度からは、上記の問題について、計算機ナノマテリアルデザインと実験的手法による原子レベル及びナノスケールレベルでの定量的比較を行い、さらに室温を超える高い強磁性転移温度を用いたナノスケールスピンエレクトロニクスマテリアルを用いたデバイスのデザインと実証を行う。

## 4. まとめ

- ・ 強磁性機構は Zener の p-d 交換相互作用および Zener の二重交換相互作用が主たる機構であり、遷移金 属不純物の3 d 準位と周りの p 準位との相対的関係できまる。3 d 準位が深い(Ga,Mn)As, (Ga,Mn)Sb などでは Zener の p-d 交換相互作用が主たる強磁性の機構であり、一方、3 d 準位が浅い(Ga,Mn)N, (Ga,Cr)N, (Zn,Co)O, (Zn,V)O などでは Zener の二重交換相互作用が主たる強磁性の機構である。これら の強磁性機構に加えて、金森—Goodenough 則による短距離の超交換相互作用が競合し、四面体配意位 で高スピン状態(フント則)では、d<sup>2</sup>およびd<sup>7</sup>の場合は強磁性的でありそれ以外は反強磁性的である。
- ・ 不純物の分布が一様な系では、モンテカルロ計算は実験事実と定量的によく一致する。ヒステリシスも 一様な強磁性を示している。
- ・(Ga,Mn)N, (Ga,Cr)N, (Zn,Co)O, (Zn,V)O などのワイドバンドギャップ半導体では、遷移金属不純物の 溶解度が小さく、また、ワイドバンドギャップであるために深い不純物バンドを形成し、Zener の二重 交換相互作用が強磁性の機構であるが、比較的深い不純物バンドのため交換相互作用は短距離であるた め、希薄な領域では低い強磁性転移温度を示し、第一原理計算に立脚したモンテカルロ計算結果は実験 で得られた高い強磁性転移温度とは一致しない。ヒステリシスも非一様な狭い強磁性ヒステリシスを示 している。このことは、溶解度が少ないワイドバンドキャップ半導体では遷移金属がクラスター化した り、スピノーダル分解により非一様な強磁性体が創製されている可能性があり、ナノスケールサイズの 析出やナノスケールサイズ・スピノーダル分解の量子シミュレーションと微視的な分光実験が不可欠で ある。また、このような系でのブロッキング温度の第一原理計算と実験的検証が不可欠であることが明 らかになった
- ・次年度からは、上記の問題について、計算機ナノマテリアルデザインと実験的手法による原子レベル及びナノスケールレベルでの定量的比較を行い、さらに室温を超える高い強磁性転移温度を用いたナノスケールスピンエレクトロニクスマテリアルを用いたデバイスのデザインと実証を行う必要がある。

## 5. 発表(投稿)論文

- "Dilute magnetic semiconductors based on wide bandgap SiO2 with and without transition metal elements", V. A. Dinh, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Solid State Communications 136, 1-5 (2005)
- "High Curie Temperature and Nano-Scale Spinodal Decomposition Phase in Dilute Magnetic Semiconductors", K. Sato H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs, Jpn. J. Appl. Phys. 44, L948-L951 (2005)
- "First-Principles Materials Design of CuAl02 Based Dilute Magnetic Semiconducting Oxide", H. Kizaki, K. Sato, A. Yanase and H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. 44, L1187-L1189 (2005)
- 4. "Exchange Interactions and Curie Temperatures in Dilute Magnetic Semiconductors", K. Sato,P. H. Dederichs and H. Katayama-Yoshida, Hyperfine Interactions published on line issue (2005)
- 5. "Dilute magnetic semiconductors", P. H. Dederichs, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Phase

Transitions, 78, 851-867 (2005)

- "Ferromagnetism and Curie temperature of vanadium-doped nitrides", V. A. Dinh and H. Katayama-Yoshida, J. Electron microscopy 54, 161-164 (2005)
- 7. "Is high Tc possible in (Ga, Mn)N ?: Monte Carlo simulation vs. mean field approximation", K. Sato, P. H. Dederichs and H. Katayama-Yoshida, J. Supercond. 18, 33-36 (2005)
- New class of high-Tc diluted ferromagnetic semiconductors based on CaO without transition metal elements, K. Kemmochi, M. Seike, K. Sato, A. Yanase and H. Katayama-Yoshida, J. Supercond. 18, 37-40 (2005)
- "Carrier co-doping method with size compensation to enhance Tc of Mn-doped nitrides", V. A. Dinh, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, J. Supercond. 28, 47-53 (2005)
- "First-principles study of ferromagnetism in Mn-doped GaN", J. Kang, K. J. Chang and H. Katayama-Yoshida, J. Supercond. 18, 55-60 (2005)

遍歴電子系における特異磁性の解明・制御と応用への展望に関する調査研究

東北大・工 藤 田 麻 哉、 東北大・金研強磁場 小 山 佳 一、 渡 辺 和 雄

#### 1. はじめに

基底状態が常磁性や反強磁性の 3d 遍歴電子化合物は、スピンの揺らぎや電子相関と相俟って特異 な物性変化を示すため、基礎物性と材料応用の両面において非常に重要な問題を含んでおり、物性基 礎と磁性材料の境界融合的な研究が必要である。例えば、これまで基礎物性研究の対象とされてきた 遷移金属化合物において、転移に伴う巨大磁気体積効果や、巨大磁気エントロピー変化などが出現す ることが見出され、新規アクチュエータ用材料や、環境破壊の元凶となるフロンが不要で高効率の冷 凍が可能な磁気冷凍用の磁気冷媒など、新しい機能素子としての材料応用が急ピッチで進められてい る。遍歴電子磁性研究の新展開、新機能磁性材料のシーズ開拓、およびこれらの将来的展望を明確に するため、金研を機軸として、各研究者間の融合的議論を実施するためのワークショップを開催し、 遍歴電子磁性研究の新展開、新機能磁性材料のシーズ開拓、およびこれらの将来的展望を明確にする ための調査研究を行う。

2. 研究経過

2005年6月30日および7月2日の2日間に渡り、金属材料研究所2号館講堂において、「遍歴電 子系における特異磁性の解明・制御と応用への展望」と題したワークショップを開催した。前項1. の趣旨に基づいて、各研究者間の融合的議論を実施し、遍歴電子磁性研究の新展開、新機能磁性材料 のシーズ開拓、およびこれらの将来的展望を明確にするため、各分野でイニシアチブを取り、融合的 研究において重要な位置を占める研究者からの動向の紹介と、若手・中堅の研究者を招いての研究動 向の講演を行った。

6月30日

- 開会の辞 (渡辺 和雄:部門責任者)
- 2. はじめに (藤田 麻哉:企画提案者)
- 3. 遍歴電子磁性体の強磁場 X 線回折測定(小山 佳一:東北大金研強磁場セ)
- 4. 金属・絶縁体転移近傍でのスピンゆらぎ (〇名嘉 節:東北大多元研、松下 明行:物材機構)
- 5. L10構造を有する FePt 規則合金薄膜のナノ構造と磁化過程 (嶋 敏之:東北学院大 工)
- 6. 逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の磁気体積効果と負膨張材料への応用 (竹中 康司:理研)
- 7. スピン緩和の微視的理論 (佐久間 昭正:東北大 工)
- 8. スピンゆらぎ理論の現状と磁気体積効果 (高橋 慶紀:兵庫県立大 理)
- 9. 遍歴弱強磁性体 Ni3Al に対する軽元素ドーピング効果 (長谷 泉:産総研)

10. 遍歴電子メタ磁性 La(FexSi1-x)13 化合物の圧力効果とスピンの揺らぎ (藤田 麻哉:東北大 工) 7月1日

- 11. AuCu 型化合物 MnRh の構造と磁性 (山田 銹二:信州大 理)
- 12. AuCu型 Mn-貴金属合金の磁気的性質 (梅津 理恵 : 東北大 CREST 研究員)
- 13. ハーフホイスラー合金 CoVSb の磁気特性 (鹿又 武:東北学院大 工)
- 14. 強磁性ホイスラー合金の内殻磁気円二色性と光電子分光 (今田 真: 阪大 基礎工)
- 15. ハーフメタルとスピントロニクス材料の理論的予測 (石田 尚治:鹿児島大 理)
- 16. 高スピン偏極磁性材料の理論設計 一現状と展望一 (白井 正文:東北大 通研)
- 18. 遍歴電子系三角格子酸化物 NaxCoO2・yH2O の磁性と超伝導 (吉村 一良:京大 理)

19. 5f 遍歴電子強磁性体 UCo<sub>0.98</sub>Fe<sub>0.02</sub>Al の高圧下における磁気的な振る舞い (後藤 恒昭:東大物 性研)

20. 一次転移物質の磁気熱量効果 (和田 裕文:九州大 理)

21. 記念講演: 20 面体クラスター合金・化合物の磁性と応用への展開(深道 和明:東北大 多元研) 22. Closing Remarks (小山 佳一:企画世話人)

3. 研究成果

以下に、前項2. に記したワークショップにおける講演概要をまとめる。

最初に、東北大金研の小山 佳一 助教授が遍歴電子磁性体の 強磁場 X 線回折測定に関する講演を行った。図1に示すような 無冷媒マグネットと X 線回折ゴニオメータを組み合わせた斬新 な装置開発により、磁場誘起の磁気・構造相転移の簡便かつ詳細 な観測が可能となった。この装置を用いた磁気物性測定と材料開 発のリンクについて詳しい説明がなされた。

次の東北大多元研の名嘉 節 助教授からは、小型ピストン式圧 カセルを磁気天秤と組み合わせ、遍歴電子磁性体や金属絶縁体転 移の圧力効果を高感度に測定する新技術の説明があり、この手法 により得られた(Y,Ca)TiO<sub>3</sub> ペロブスカイト化合物の高圧力中磁 化率の温度変化と MI 転移との関連について紹介された。

続いての講演では、東北学院大学の嶋 敏之 助教授より、巨大 1 軸結晶磁気異方性を有する L10型 FePt 規則合金の島状成長制



御した薄膜における磁化過程の変化について紹介がなされた。逆磁区形成モードと coherent rotation モードの遷移が、島状微粒子の成長過程に強く依存すること、その成長過程が電気抵抗、 SEM および MFM 観測により、精密にモデル化できる。これらについて、豊富な実例を元に視覚的 にわかりやすく説明がなされた。

さらに、理化学研究所の竹中 康司 博士から、Mn 基合金を窒化して得られるペロブスカイト化合物の磁気体積効果に関する基礎物性的な磁気相転移の次数の変化に関する詳細な報告がなされた。さらに、この現象に伴なう磁気体積効果を応用することにより熱膨張係数が制御でき、精密機器部品や 光学部品に利用される負熱膨張材料が新たに開発される可能性について展望を紹介された。

初日後半のセッションは、スピンの動的挙動に関する2つの異なる視点からの理論的描像が発表さ れた。

東北大の佐久間 昭正 教授は、マイクロマグネティクスで利用される LLG 方程式において経験論 的に扱われる緩和項について、s-d 散乱と磁気モーメントの動的挙動に関する解析を行った。得られ た結果より、スピン緩和の微視的なメカニズムに関する新たな提唱と、第一原理の立場に基づく定量 的な緩和項の評価について展望を示した。

一方、兵庫県立大の高橋 慶紀 教授は、遍歴電子強磁性を特徴付ける素励起としての"スピンの 揺らぎ"に関する最新の研究成果の説明を行った。量子効果と熱励起効果によるスピンの揺らぎを、 振幅に対する総和則のもとで取り扱うことにより、磁化過程に加え、磁気体積効果ついても、これま で実験的に無視されてきた特異な線膨張係数の挙動がコンシステントに説明しうるものであること を指摘した。

続いて、産総研の長谷 泉 博士より、遍歴電子強磁性体の量子臨界点近傍で超伝導を示す物質の 探索に関して、最新のバンド計算技術が果たす役割について講演があった。典型的な弱い強磁性であ る Ni<sub>3</sub>Al について B,C および H などの軽元素をドープした結果について第一原理計算から得られた 磁気相図が報告された。弱い強磁性体に CPA を適用して詳細な磁気状態を解明する手法はこれまで にあまり例が無く、本講演は理論の進展に関する重要な情報交換となった。 初日最後には、東北大 藤田 麻哉 助教授より、 Fe 系として初めて遍歴電子メタ磁性を示す例となった La(Fe,Si)13 化合物について、磁気相転移温度を中心 とした圧力効果に関する講演が行われた。本系はイン バー合金と共通する特徴も有するため、図2に示すよ うにキュリー温度の顕著な圧力依存性が観測され、強 磁性消失圧力近傍では、特異な磁気的挙動が見られる ことが紹介された。

2日目のセッションは、Mn-貴金属系規則合金の反 強磁性状態に関する理論と実験の2つの講演からスタ ートした。

信州大の山田 銹ニ 教授からは、第一原理計算により磁気分極状態での AuCu 型 FeRh および MnRh における、格子歪と磁気秩序の関係性について、精密かつ大規模な計算結果にもとづき紹介 された。特に Mn 系については、異なる磁気状態がエネルギー的に近接しており、わずかな格子歪の 導入によって反強磁性と強磁性が入れかわることが示された。

これに続き、東北大の梅津 理恵 博士より、AuCu 型 Mn-貴金属規則合金に関する豊富なデータ を含めた実験的な解析についてショートレポートが提供された。Mnの特徴的な磁性を反映して、格

子歪に加え、非科学両論組成における占有サイトおよ び電子数変化に伴なう磁気転移温度と磁気秩序の変化 が系統的に変化することが示され、これらが最新のバ ンド計算手法により説明できることが紹介された。ま た、応用において、スピンバルブ・デバイスにおける、 ピニング・レイヤー材料として利用される可能性につ いて言及された。

続くセッションでは、ホイスラー合金を対象とした 理論と実験の4件の講演が提供された。

東北学院大の鹿又 武 教授は、CoVSb ハーフホイス ラー合金の磁気的性質について、Co が小さな磁気モー メントを有することに着目し、量子スピン揺らぎを考

慮した高橋理論を適用した結果について講演を行った。図 3 に示す基底状態における磁化曲線およ び有限温度での磁化の変化を解析して、スピン揺らぎの波数および振動数空間におけるスペクトル幅 に関係するパラメータの決定に成功し、CoVSb が典型的な弱い強磁性体であることを指摘した。

阪大基礎工の今田 真 助教授からは、内殻磁気円二色性と光電子分光を各種フルホイスラー合金 に適用した結果について話題が提供された。これらの測定手法における精度や分解能に関する最近の

進展は目覚しいものがあり、Ni 系ホイスラー合金のマ ルテンサイト変態の電子論的解明や、Co 系ホイスラー 合金のハーフメタル状態の検出にこれらの手法が極め て有効であることが説明された。

これらの実験結果の紹介に続き、鹿児島大の石田 尚 治 教授より、ホイスラー合金におけるハーフメタル特 性の研究分野における、第一原理計算の有効性に関する 講演が行われた。旧来より計算から予測されるハーフメ タル合金は実験では高い分極率が実証されないケース が多いが、これは、薄膜で導入される原子不規則性によ るものであることが説明された。これを踏まえ、図 4 に示すような不規則度と安定性を計算から求めるなど、 原子配列の乱れに強いスピントロニクス材料の探索を バンド計算より展開する手法が紹介された。

ホイスラー合金の磁気状態に関するセッションの最









後には、東北大通研の白井 正文 教授から、材料は Co<sub>2</sub>CrAl に特化して、半導体とヘテロ界面を形成した場合など、デバイスに近い条件でのバンド計算結果が紹介された。このような場合には、界面 近傍の局所状態について正確な第一原理計算が重要な役割を果たすことが報告された。また、実験を 実施して再現性を検証する際の注意点についても指摘がなされた。

2日目最後のセッションでは、遍歴電子磁性の研究における、従来とは異なる新たな展開について 焦点をあてたトピックスが紹介された。

京大の吉村一良教授からは、遍歴電子系の三角格子酸化物 Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>・yH<sub>2</sub>O の磁性と超伝導に 関して、NMR の結果を中心として最新の話題が提供された。本化合物は水和状態でのみ超伝導が現 れる、興味深い特徴を示すが、NMR により低エネルギー励起の観測から、この超伝導状態が強磁性 的なスピン揺らぎと密接に関係していることが指摘された。

東大名誉教授の後藤 恒明 博士からは、U(Co,Fe)Alの磁性に関して詳細な実験結果が紹介された。 本系の磁性は、スピン揺らぎを考慮したランダウ展開型理論の予測結果と良く一致し、本系が 5f 遍 歴電子メタ磁性体であることが説明された。また、本系は顕著な圧力効果を示し、スピン揺らぎを反 映した磁気体積効果が磁性に大きな影響を与える事が紹介され。

通常講演の最後には、九州大の和田 裕文 教授より、磁気 1 次相転移現象に由来する磁気熱量効 果を冷凍技術に応用する展望について話題提供を受けた。遍歴電子メタ磁性転移などの相転移現象 は、熱力学的には気体-液体転移と同等であり、磁性体を用いた磁気冷凍の実現可能性について紹介 されるとともに、Co系ラーベス化合物や Mn(As,Sb)化合物などのメタ磁性物質が、異なる温度域で 生じる巨大磁気熱量効果を発現し、磁気冷凍作業物質としての可能性を有していることが指摘され た。

本ワークショップの最後に、特別講演として、昨年度、東北大学を定年退職された、深道 和明 研 究教授より、遍歴電子磁性体の基礎研究と応用展開について、幅広い経験をもとにレビュートークが 提供された。特に、Fe を主要な元素として含む磁性体においては、原子間距離および配位状態など の局所環境が極めて重要な役割を果たすことが指摘され、Fe 系合金におけるインバー状態や非晶質 状態での複雑な磁性に言及した上で、さらに遍歴電子メタ磁性転移とその応用について詳しい紹介が なされた。

# 4. まとめ

以上のように、現在、遍歴電子磁性に由来する新現象・新物質が次々と発見されており、また、 これらの特徴を解析するための理論・実験手法も、旧来とは比べ物にならない高度な展開が急速に進 んでいる。加えて、これらの現象は、スピントロニクス材料、磁歪材料、磁気冷凍材料など産業界に 大きなインパクトを与える新機能材料に直結して展開する可能性を有している。また、研究者につい てみると、特に若手研究者が活発に先端的研究を担っていることも特徴的であった。これらの状況を 踏まえると、今後も、本ワークショップのような融合的情報交換がますます重要になると考えられ、 金研を中心とした拠点形成の果たす役割の大きなものになることは確実である。

5. 発表(投稿)論文

上記に述べたワークショップを元に、講演者のご協力を仰ぎ、日本金属学会欧文誌 Materials Transaction の特集号として"Researches on new magnetic properties and applications to materials science in itinerant-electron systems" を編纂した。

# Materials Transactions, Vol.47 No.3 (2006)

Special Issue on Researches on New Magnetic Properties and Applications to Materials Science in Itinerant-Electron Systems

455 - 455:

PREFACE Kazuo Watanabe, Asaya Fujita, Keiichi Koyama 456-459 :

Structure and Magnetism of Fe(Rh,Pd) Alloys
Kazuhiko Uebayashi, Hisashi Shimizu and Hideji Yamada
460-463 :
Grüneisen's Approach to Magnetovolume Effect of Itinerant Electron Ferromagnets
Yoshinori Takahashi and Takeshi Kanomata
464-470 :
Effect of Chemical Disorder on Half-Metallicity of Fe <sub>2</sub> CrZ (Z = IIIb, IV, Vb Element)
Shoji Ishida, Sou Mizutani, Sinpei Fujii and Setsuro Asano
471-474:
Magnetovolume Effect and Negative Thermal Expansion in Mn <sub>3</sub> (Cu <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> )N
Koshi Takenaka and Hidenori Takagi
475-477:
Electronic Structure of Ni <sub>3</sub> AlX <sub>y</sub> (X = B, C, H; $0 < y < 1$ )
Izumi Hase
478-481 :
Concentration Dependence of Pressure Effect in La(FeySiley)13 Compounds
Asava Fujita Kazuaki Fukamichi and Tsuneaki Goto
482-485 :
Control of Working Temperature of Large Isothermal Magnetic Entropy Change in
La(Fe <sub>x</sub> TM <sub>x</sub> Si <sub>1</sub> ,,) <sub>12</sub> (TM = Cr Mn Ni) and La <sub>1x</sub> Ce <sub>x</sub> (Fe <sub>x</sub> Mn <sub>x</sub> Si <sub>1</sub> ,,) <sub>12</sub>
Shun Fujjeda Naovuki Kawamoto Asaya Fujita and Kazuaki Fukamichi
486-491 :
Effects of Heat Treatment on the Magnetic Phase Transition and Magnetocaloric
Properties of Mn <sub>1+8</sub> As <sub>1-</sub> , Sh <sub>2</sub>
Hirofumi Wada Chie Funaha and Tetsuva Asano
492-495 :
X-ray Powder Diffraction Studies of MnoGao of AloosC in Magnetic Fields
Kejichi Koyama Takeshi Kanomata Tatsuo Watanahe Takanohu Suzuki Hironori
Nishihara and Kazuo Watanabe
496-500 :
Magnetic Properties of Weak Itinerant Electron Ferromagnet CoVSh
Takashi Kanamata, Tashiyuki Igarashi, Hiranayi Nishihaya, Kajishi Kayama
Kazuo Watanaho, Klaus -U. Noumann and Kurt R. A. Zioboek
501-502 ·
Proseure-Induced Metal-Insulator Transition in the Itinorant Antiferromagnet Nhia. Ti Oce
(x = 0  and  0.2)
(x = 0 and 0.2) Takashi Naka, Takawuki Nakana, Yuji Furukawa, Tadafumi Adachiri and
Akiwuki Matsushita
ARIYURI Matsushita

東北大金研、三谷誠司、薬師寺啓、高梨弘毅、東北学院大工、嶋敏之 京大工、松原英一郎,物材機構、高橋有紀子、大沼正人、宝野和博

#### 1. はじめに

超高真空スパッタをはじめとする最近の成膜技術の進歩により、ナノ構造が良く制御された 磁性多層膜やナノ結晶磁性薄膜が作製され、新奇磁気物性や優れた磁気特性が見いだされてい る。積層膜における平坦かつ急峻な界面や、構造欠陥の無いナノ結晶・ナノ粒子が優れた磁気 機能特性の発現に本質的な役割を果たしており、それらの評価と薄膜成長条件へのフィードバ ック、すなわち、ナノ組織解析に基づいた磁性ナノ構造薄膜の研究開発がますます重要になっ ている。

近年、スピンエレクトロニクス分野、磁気記録分野において、大きなスピン分極や結晶磁気 異方性を有するホイスラー合金や L1<sub>0</sub>構造合金の重要性が強く認識されている。しかし、これ らの規則合金は優れた物性・特性を有する一方で、薄膜化・多層構造化した場合に界面での規 則度の低下や結晶欠陥・配向の乱れが生じやすく、本来の特性が得られにくいことが問題とな っている。

本研究では、Co 基フルホイスラー合金や L1<sub>0</sub> 構造の高磁気異方性合金等を用いた積層膜・ナノ粒子膜の作製を、ナノ構造解析と合わせて行い、規則度の低下等の問題がどのような微視的 メカニズムによって生じるかを明らかにするとともに、その解決を図り、従来実現できなかっ た高品位・高特性の磁性ナノ構造薄膜を得ることを目的として実験を行った。

#### 2. 研究経過

具体的な合金系・磁気機能特性としては、下記のように選んで共同研究を遂行した。

(1)Co 基L1<sub>2</sub>型フルホイスラー合金(Co<sub>2</sub>MnA1、Co<sub>2</sub>MnSi等)を用いた磁気抵抗薄膜

L1<sub>2</sub>型フルホイスラー合金は、従来材料を遥かに越える大きな磁気抵抗効果や半導体への高効 率スピン注入が理論予測されており、高品位薄膜および界面の形成、磁気抵抗薄膜への応用を 行う。

(2) L1<sub>0</sub>-FePt 合金を用いた高品位磁気抵抗薄膜の作製とスピン注入磁化反転

L1<sub>0</sub>-FePt 合金は磁化の熱安定性に優れるため、高集積度の磁気ランダムアクセスメモリへの 応用が期待される。その際、十分な大きさの磁気抵抗効果が発現すること、スピン注入磁化反 転が可能であることが重要であり、高品位膜を用いてそれらを実証する。

(3)L1<sub>0</sub>-FePt 合金と FeCo 合金を積層した高エネルギー積を有するハード磁性薄膜

L1<sub>0</sub>-FePt 合金は非常に大きな結晶磁気異方性を有しており、規則度や結晶性を乱すことなく 高飽和磁化の FeCo と積層することにより、理論限界値に迫る巨大なエネルギー積を有するハー ド磁性薄膜の作製を試みる。

(4)L1<sub>0</sub>-FePt 等のナノ粒子配列

磁気異方性の大きな L1<sub>0</sub>-FePt 合金のナノ粒子配列は、パターンドメディアとして磁気記録技術において有望視されている。表面界面の構造評価・制御に基づき、自己組織化プロセスにより規則配列を得ることを目指す。

#### 3. 研究成果

ハーフメタル特性すなわち 100%のスピン分極率の実現が期待される Co<sub>2</sub>MnSi 合金を用いて、 膜面垂直磁気抵抗 (CPP-GMR: Current-Perpendicular-to-Plane Giant MagnetoResistance)素 子を作製した。Fig. 1 が試料構造の模式図であり、バッファー層および中間層には、エピタキ シャル成長が期待される Cr を用い、基板には MgO(100)単結晶を用いた。薄膜成長は超高真空 スパッタ装置によって行い、素子構造形成のための微細加工には電子線リソグラフィーとアル ゴンイオンエッチングを用いた。

Fig.2 に試料の断面 TEM 観察における回折像を示す。単結晶の Co<sub>2</sub>MnSi/Cr/Co<sub>2</sub>MnSi3層膜が





Fig.1. Schematic illustration of the sample structure of  $Co_2MnSi/Cr/Co_2MnSi$ .

Fig.2. Diffraction patterns for a Co<sub>2</sub>MnSi/Cr/Co<sub>2</sub>MnSi film.

成長していること、L1<sub>2</sub>に規則化した相が存在することが分かる。Fig.3 にこの試料の断面 TEM 像と B2 相、L2<sub>1</sub>相に関する暗視野像を示す。Co<sub>2</sub>MnSi 層はエピタキシャル成長しており、おおま かには単結晶であるが、若干の結晶方位の揺らぎが存在している。下部 Co<sub>2</sub>MnSi 層は L2<sub>1</sub>の規 則配列を有しているが、上部 Co<sub>2</sub>MnSi 層は B2 の規則性が支配的であることが分かる。ただし、電子構造の理論計算では、B2 構造の Co<sub>2</sub>MnSi も、L2<sub>1</sub>構造の場合と同様にハーフメタル(スピ



Fig.3. Cross-sectional TEM image for a Co<sub>2</sub>MnSi/Cr/Co<sub>2</sub>MnSi film.

ン分極率 100%) 特性を有することが示されており、この試料において大きな磁気抵抗効果の発 現が期待される。Fig.4 には、界面の相互拡散についての情報を得るための EELS 像を示した。 Cr 中間層にうねりが見られるが、上下の Co<sub>2</sub>MnSi 層との相互拡散は十分抑制されている。Fig. 5 に、Co<sub>2</sub>MnSi/Cr/Co<sub>2</sub>MnSi 膜の CPP-GMR のデータを示す。角形に優れた磁化のスイッチングと十 分な保磁力差が実現されていることが分かる。抵抗値と試料断面積の積 RA については界面抵抗 や電極等周辺部の寄与の見積もりが困難であり、その議論は容易でないが、その磁場に対する 変化率ΔRA は他の物質系と比較して明らかに大きいことが分かる。この大きな磁気抵抗効果 (ΔRA) は、Co<sub>2</sub>MnSi 層の大きなスピン分極率に起因するものと考えられる。



Fig. 5. EELS mapping for a Co<sub>2</sub>MnSi/Cr/Co<sub>2</sub>MnSi film.



Fig.6. Magnetoresistance curves at RT and 77K for a Co<sub>2</sub>MnSi/Cr/Co<sub>2</sub>MnSi microfabricated pillar.

FePt 合金の高品位化とそれに伴う機能開拓という点では、FePt のスピン注入磁化反転を試み た。スピン注入磁化反転は、超高密度磁気ランダムアクセスメモリの開発には必須の要素技術 であり、磁化の熱安定性に優れ、メモリセルの微小化に有用な FePt 合金におけるスピン注入磁 化反転の実証は重要である。FePt 合金は垂直磁化膜とすることが可能であり、またその方が Si 基板上での素子応用に適しているので、FePt (001)垂直磁化膜を用いた。中間層にはエピタキシ ャル成長が期待される Au を用いた。薄膜の成長には、超高真空スパッタ装置を、スピン注入磁 化反転用の微小素子試料の形成には電子線リソグラフィーを用いた。

Fig. 7 に試料の模式図を、Fig.8 に測定結果を示す。現状では磁場アシストの条件下で、反 平行から平行への磁化反転しか観測されていないが、FePt の磁気異方性が巨大であること、垂 直磁化膜でのスピン注入磁化反転は研究報告がきわめて少ないことを考えると、本データは重 要な結果である。





Fig. 7. Schematic illustration of the sample structure of perpendicularly magnetized FePt/Au/FePt nano-pillars.

Fig.8. Relationship between resistance and injected current for a FePt/Au/FePt.

ナノ粒子配列の評価と制御に関しては、Fe ナノ粒子の HAADF (High-Angle Annular Dark Field) 像の観察による構造評価と FePt ナノ粒子の MgO 層上への形成の実験を行った。Fe ナノ粒子は、 これまでに Fig.9 に示す構造を作製し、スピン依存単一電子トンネル効果という新奇現象の観 測に成功した物質系である。しかし、 Fe と MgO がエピタキシャルに成長しているため、TEM 観 察においてコントラストが生じにくく、MgO に埋め込まれた Fe の構造評価がほとんどできてい なかった。Fig.10 は、Fig.9 に示した構造の試料の断面の HAADF 像である。従来見ることので きなかった Fe ナノ粒子のコントラストが観察される。詳細な構造解析には至っていないが、Fe がナノ粒子形状で成長していることがはっきりと見て取れる。

Fig. 11 は、Mg0 層上に Fe と Pt の同時スパッタによって形成した FePt ナノ粒子の原子間力 顕微鏡像である。FePt のような合金を同時スパッタ法で作製しても、粒径 2-3nm の微小粒子を 得ることができた。

4. まとめ

Co 基フルホイスラー合金や L1<sub>0</sub>構造の高磁気異方性合金等を用いた高品位積層膜・ナノ粒子 膜の作製を、ナノ構造解析と合わせて行なった。Co<sub>2</sub>MnSi/Cr/Co<sub>2</sub>MnSi 系では、下部 Co<sub>2</sub>MnSi 層 は L2<sub>1</sub>規則構造を、上部 Co<sub>2</sub>MnSi 層は B2 規則構造を有していることが分かった。得られた磁気 抵抗効果は Co 等を用いた場合より大きく、Co<sub>2</sub>MnSi 層の規則化に起因していると考えられる。 FePt 合金を用いた単結晶の CPP-GMR ピラー構造を作製し、垂直磁化の FePt 合金のスピン注入 磁化反転を実証した。また、ナノ粒子に関して、HAADF による構造評価や微小 FePt 粒子の作製 を行った。



Fig. 9. Schematic illustration of spindependent single electron tunneling nanostructure of Fe/MgO/Fe-nanoparticles/MgO /Co.



Fig. 10. HAADF image for a Fe/MgO/Fe-nanoparticles/MgO/Co film.



Fig. 11. Atomic force microscopy image for a FePt nanoparticles grown on a thin MgO layer.

5. 発表(投稿)論文

(1) S. Mitani, K. Tsukamoto, T. Seki, T. Shima and K. Takanashi Fabrication and characterization of  $L1_0$ -ordered FePt/Al0/FeCo magnetic tunnel junctions IEEE Trans. Magn., 41, 2606 (2005).

(2) F. Ernult, S. Mitani, K. Takanashi, Y.K. Takahashi, K. Hono, Y. Takahashi and E. Matsubara Self-alignment of Fe nanoparticles on a tunnel barrier Appl. Phys. Lett. 87, 033115 (2005). (3) T. Seki, T. Shima, K. Yakushiji, K. Takanashi, G.-Q. Li and S. Ishio Improvement of hard magnetic properties in microfabricated L1<sub>0</sub>-FePt dot arrays upon post-annealing IEEE Trans. Mag., 41, 3604 (2005).

(4) H. Ito, T. Shima, K. Takanashi, Y.K. Takahashi and K. Hono Control of the size for octahedral FePt nanoparticles and their magnetic properties IEEE Trans. Magn., 41, 3373 (2005).

(5) T. Seki, S.Mitani, K. Yakushiji and K. Takanashi Magnetization switching in nanopillars with FePt alloys by spin-polarized current J. Appl. Phys. in press.

(6) T. Seki, S. Mitani, K. Yakushiji and K. Takanashi Spin-polarized current induced magnetization reversal in perpendicularly magnetized L1<sub>0</sub>-FePt layers Appl. Phys. Lett., in press.

兵庫県立大 福本信次

明野康剛

東北大・金研 横山嘉彦

井上明久

# 1. はじめに

靱性改善の組織学的な研究結果として、金属ガラス材料に非常に微細な数nm径の結晶核を均 ーに分散させることで、従来の金属ガラス材と比べて、室温において優れた弾性伸びを示す実 験結果も得られている。しかし、均一な組織を有しているのでは金属ガラスの亀裂伝播抵抗の 増大は望むことも出来ず、充分な延性や靱性をえるためには加工軟化現象を有益に利用した新 しい組織改善が望まれている。そこで本研究では、金属ガラスの予め塑性変形した領域は変形 し易いという加工軟化現象を利用して、予め冷間圧延を施して均一微細にすべり帯を試験片に 導入して均一な変形が可能になるような加工組織の制御を行った。

# 2. 研究経過

加工軟化現象は、ガラス金属の均一変形を阻害する最も大きな要因の一つであり、微視的に は延性的な変形模様を示しても巨視的には延性的な伸びを示すことが出来ない。加工軟化とは 一度変形したところが未変形領域よりも軟化(変形しやすくなる)する事を言い、一軸応力下 の変形に於いては一度すべり変形をし始めると、そのすべり変形は何ら変形抵抗を受けること なく一気にすべりきってしまい破断に至るのである。そこで本研究では予め冷間圧延によって 金属ガラス材料にすべり線を均一に導入することを試みた。この時、金属ガラスの塑性変形に は大きな弾性歪の蓄積を伴うために、圧延力(ロールに掛かる力)は100トン近くにまで上昇す る。破壊しないように圧下率を調整して徐々に圧延を行う。得られた圧延材の延性改善を確認 するために曲げ試験を行った。また幾つかの試験片についてはシャルピー衝撃試験を行い、衝 撃靭性の改善について検討を行った。

#### 3.研究成果

前年度の研究成果で冷間圧延などにより加工組織を得ることでアモルファス合金が均一な 変形が可能になり靱性と延性を増すことを明らかにした。この冷間圧延の過程においてアモル ファス合金が破断すると言う現象がしばしば見られた。しかし、その破断に至る原因について は言及できていなかった。そこで今年度では、アモルファス合金の靱性に大きく関与している と考えられる自由体積について密度を測定することで見積もれることから限界圧下率と自由体 積の関係を明らかにしようと思う。まず、圧延加工も熱処理をすることで、その加工組織は変 化することが分かった。加工組織で均一にアモルファス合金中に導入されるすべり帯は構造緩 和の進行に伴って直線的になってくる。強靱なアモルファス合金のすべり帯は図1に示すよう に緩やかに湾曲していることが挙げられる。この湾曲の度合いについて曲率を求めることで見 積もり、熱処理に伴う変化を求めた結果を図1に示す。



**図1**. 圧延で導入されたすべり線の写真と、すべり線 の曲率の求め方 図2に熱処理をした圧延組 織の側面のすべり帯模様を示 す。熱処理温度がTg以上の 723Kでは熱処理時間が長い ためか結晶化しており著しく 脆化し、数%圧延しただけで 破損した。それ以外の熱処理 条件の試験片については概ね 冷間圧延加工を施すことが出 来た。こうし得られた圧延加 工組織のすべり帯の密度と曲 率について求め、熱処理温度 に対して整理した物を図3 に示す。このように、すべり 帯の密度については熱処理温

度の上昇に伴い緩やかに増加しやがて減少する傾向が見られた。一方、すべり帯の曲率につい ては、熱処理温度の上昇に伴って直線的に減少している。すべり帯の曲率が減少して直線的に なる原因は不明であるが、鉄の公差すべりとよく似ている。蛇行するすべり線が、温度低下な どで直線的になると鉄は脆化する。すべり線が蛇行する原因についても不明であるが、分子動 力学法におけるシミュレーション結果でも蛇行することが知られており、ランダム構造を有す るアモルファス合金の本質的な変形機構に起因すること



# **Cold Rolled Structure Change by Annealing**

図2. 各熱処理温度で一時間処理したZr50Cu40Al10アモルファス合金の20%圧延組織

— 47 —



図3. 各熱処理温度で一時間処理したZr50Cu40Al10アモルファス合金の20%圧延組織に 見られるすべり帯の密度と曲率の変化。

が考えられる。最近、オークリッジの Mark Miller 氏はアトムプローブ法を用いてバルクアモ ルファス合金の組成が数十ナノレベルで揺らいでいることを明らかにした。これは非常に重要 な問題であり、我々がいくら均一な物を作ろうとしてもナノレベルでは容易に均一な物は作れ ないことを示唆している。また、このような組成の揺らぎは自由体積の分布をも均一に出来な くしており、自由体積は場所により偏った分散形式を取っていると考えられる。例として、す べり帯の蛇行の原因について説明している模式図を図4に示す。



<u>excess free-volume condensed region</u>  $\rightarrow$  <u>enhance local plastic deformation</u>

図4. すべり帯が蛇行することおよび熱処理により直線化するを示す模式図。

**図4**の鋳込みままの模式図のように、熱処理前は自由体積の濃縮された領域が密に分散しているためすべり帯はすべり易い領域を縫うようにして伝播することが考えられる。一方、熱処理をすると自由体積の分散は非常にまばらになるためすべり線は直線的になることが予測される。 圧延するアモルファス合金の自由体積の度合いを見積もることが圧延加工をする上で非常に重 要な意味を持つ。また、圧延組織を制御する有効な方法として非圧延材の表面処理が挙げられる。使用用途に合わせて有効な圧延組織を得るためには、すべり線の入る方向や密度を制御する必要がある。



# Estimation of Cold Rolling-ability by Density

図5. Zr<sub>50</sub>Cu<sub>40</sub>Al<sub>10</sub>アモルファス合金の限界圧下率と密度の関係。

非圧延材の限界圧下率を見積もる目的で、アモルファス合金の密度と限界圧下率の関係を図 5に示す。本実験で用いた圧延機の限界圧下率が80%ほどであるから、この曲線は低密度側 でもっと反った曲線になっていることが予測される。この関係から非圧延材が圧延できるかど うか、どの程度圧延できうるのかを予測することが出来る。

# 4. まとめ

金属ガラスの加工軟化現象を、不均一変形の原因として捉えるだけではなく、均一変形を可 能にする要因として活用することを本研究で試みた。今後、新しい金属ガラスの加工組織制御 として本研究の結果が大いに発展するものとして期待している。

1. Evolution of Mechanical Properties of Cast  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  Glassy Alloys by Structural Relaxation

Y. Y. Akeno, T. Yamasaki, ., R. A. Buchanan, and . Materials Transactions, 46, No12 (2005), 2755-2761.

外部電場印加による非コングルエント物質のコングルエント成長への変換

東北大・金研 宇田 聡、黄 新明、黄 晋二

宇宙航空研究開発機構 栗林一彦、長汐晃輔

1. はじめに

世の中でこれまで研究されてきた単結晶材料の中には非常に優れた特性を有するものの、育成段階で非コン グルエント性を示すため、引き上げ法による融液からの直接育成が適用できないものが少なくない。非コング ルエント性を示す物質では、その組成の融液を冷却しても初晶としてその固相は晶出せず、別の相が最初に出 現する。ほとんどの高温酸化物超伝導体材料は、非コングルエント性を示す。もし、何らかの方法で非コング ルエント性をコングルエント性に変換できれば、酸化物高温超伝導体材料を始め、これまで非コングルエント 性ゆえに育成が困難であった多くの優れた材料に再び息を吹き込むことができる。

我々はこれまで、非コングルエント性を示すランガサイト(La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub>)に対し、その育成システムに 600V/cm程度の外部電場を印加し、相平衡関係を操作し、ランガサイトのコングルエント化に成功している。 LGS組成近傍の状態図を図1に示す。青色部分は無電場下でのLGSの初晶域を示し、LGSの化学量論組成点(図 1の赤点)を含まない。ここで、600V/cmの電場を印加すると、初晶域は赤色部分に移動し、LGS組成点を含 むようになり、LGSは調和融解することがわかる。

本研究では、さらに、この成果を押し進め、非コングルエント物質であるYBCO (YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>), B2212(Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)の高温超伝導体を対象例とし、非コングルエント性物質のコングルエント成長への変 換技術の確立を目指す。同時に、外部電場の成長ダイナミックスに及ぼす影響も検討することにした。 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> (123)を始めとするほとんどの高温酸化物超伝導体材料は、非調和融解性を示す。特に、100K以上

の高い超伝導体臨界温度T<sub>c</sub>を持つBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+d</sub> (2232) 相は、平衡共存する液相の組成範囲と温度範囲が非常に狭 く、これまでに利用されてきたセルフフラックス法やFZ (浮遊帯溶融法)、TSFZ (Traveling Solvent Floating Zone) 法などによる単結晶の育成は、極めて困難であるとされて いる。高品質の超伝導単結晶成長は、超伝導体物質の結晶 性質、超伝導性質およびメカニズムの解明に非常に役立つ と考えられる。実用の面においても、特にYBCO相の臨界 超伝導電流を向上させる研究も盛んに行われている。すな わち、メルトテクスチャー (MT)法で包晶反応による 211相を含むYBCO相の成長を利用し、211相の融解 プロセスおよびYBCO相の成長キネティクスを制御する ことで、YBCO相の組織構造に敏感に依存する臨界超伝導 電流を向上させることができる。

従来、結晶の引き上げ法による融液からの直接育成の可 能性は平衡状態図に支配されてきた。この限界を打破すべ く、外部電場により融液や固相の化学ポテンシャルに新た なエネルギー項を付加し、非コングルエント物質をコング ルエント性に変換する方法は、結晶成長の多様性について 新しい切り口を与えることになる。このように非コングル エント性を示す物質をその融液から直接成長させる方法



図1 電場による初晶域の移動 LGS が非調和融解性であるとは、LGS が初晶と して出現する組成範囲(初晶域:青色部)が LGS の組成点(赤点)を含まない状態をいう。 電場印加で調和融解性になると初晶域(赤色 部)は、LGS の組成点を含むようになる。

が一般化できれば、これまで育成困難として埋もれてきた優れた材料の有効活用化が実現する。また、高温超 伝導体のコングルエント成長が可能になれば、超伝導体材料の開発・応用に対して画期的な進展が期待できる。

### 2. 研究経過

結晶成長における界面電場の影響は、熱力学的な影響と成長ダイナミックスの影響に分けられる。印加した外部電場は、結晶成長に関連する相の化学ポテンシャルを変化させることができ、相平衡関係を操作する事が可能になる。また、結晶成長に必要な駆動力の各要素を変化させることもできる。この駆動力は、物質移動、成長キネティックス、界面形成、欠陥形成の要素に分割される。このような基本的な考えをもとに我々は、表題のテーマを含め、電場が結晶成長に与える影響の研究を行っている。

# ① 電場印加による非コングルエント性融液のコングルエント化

融液や固相を構成する各化学種の化学ポテンシャルには、電場存在下で電場によるエネルギー修飾項が付加 される。これを利用すると非コングルエント物質であるYBCOやB2212の結晶---融液間で化学ポテンシャル、 及び、組成を同時に均しくすることができ、これらの物質のコングルエント化が可能となる。電場印加の効果 を、「その場観察装置」による融液の結晶化プロセスの調査、X線回折、EPMA測定による生成物の同定により 調べている。加熱及び電場印加用の電源は、融液内のイオン性溶質の方向性電場による移動を防ぐため交流を 用いる。垂直電場を印加し、YBCOの初晶域の挙動を調べ、コングルエント化に必要な電場強度を求めことを 考えた。しかしながら、YBCOの誘電率の組成依存性を検討した結果、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poorに向けて増大するため、YBCO のコングルエント化は、困難であると予想している。

## ② 電場下でのYBCO相の浮遊帯溶融炉による育成

電場印加機構付き浮遊帯溶融炉を作製し、YBCOを電場下において育成する。浮遊帯溶融炉による育成では、 原料棒と成長結晶の間に自由表面を持つ溶融帯が存在する。ここに電場を印加し、電場の YBCO 結晶育成に 対する影響を調べる計画である。特に、電場の成長キネティックスに与える影響に着目する。現在、浮遊帯溶 融炉に対して最適な電極印加機構の構築について検討している。

# ③ 非コングルエント物質のコングルエント化メカニズムの解明

非コングルエント物質のコングルエント化を実現する上で、関連する相の自由エネルギー曲線の電場による 相対的変化を解析する必要がある。電場によるエネルギー曲線の変化は、関連する相の誘電率の組成に対する 変化率、構成化学種のモル体積等に依存する。これらから非コングルエント物質のコングルエント化を可能に

する条件と原理を一般化する。また、酸化物融液は一般に電気的導体であるので、外部電場は、融液バルク にかからず、融液表面を通り抜ける。従って、融液内 に存在する電場は、非常に小さい。これについては 実験的に確認した。一方、定量的な解析によれば、非 コングルエント物質のコングルエント化には、10<sup>4</sup>-10<sup>5</sup> V/cmの巨大な電場が必要となる。従って、600V/cmの 外部電場によりコングルエント化が行われた実験事実 を説明するには、例えば、白金容器と融液の境界に存 在する電気二重層に、こうした高電場が存在する可能 性を求めることが妥当であるといえよう。そこで、電 気化学的なアプローチを開始した。



図2電場印加機構付きその場観察装置

1. 研究成果

# ① <u>電場印加による非調和融解性融液の調和融解への変換</u>

電場印加の効果を、その場観察装置(図2)による融液の結晶化プロセスの調査、X線回折、EPMA測定による晶出

物の同定により調べた。電場印加用電源は、電場による融液内のイオン性溶質の一方向性移動を防ぐため交流を用いた。試料の両側に設置された電極から水平方向に電場を印加し、高分解能ズームマイクロスコープにより、結晶化過程を早い段階で観察した。これをもとに電場強度、融液の温度と包晶点との関係を調べた。その結果、結晶形態、包晶温度について電場の影響は見られなかった。YBCO-211相--融液の熱力学的関係に及ぼす電場の影響は小さいと考えられる。

# ② 電場印加機構付き浮遊溶融帯炉の構築

浮遊溶融帯炉法では、成長結晶と原料棒の間に自由表面を持つ溶融帯が存在する。ハロゲンランプによる加熱方 式では、融液近傍において電場を遮蔽する加熱用ヒーターがないために、溶融帯に電場を印加することは比較的に 容易に実現できる。そのための電場印加機構装置の最適設計と装着を行った。

# ③ 電場印加による成長キネティクスの制御と高品質のYBCO単結晶成長法の確立

その場観察装置により、電場が結晶成長キネティクスへの影響を利用し、印加する電場強度、過冷却度などのパラメ ーターを制御し、融液から123相の核発生プロセスから、成長モードまで制御し、より高品質の123相単結晶の成長を 確立することを考えている。図 3 に示すように、我々は電場印加ができるその場観察装置付きの示差熱分析装置 (DTA)を開発した。白金線のヒーターから構成した小型の電気炉に、リファレンス試料と測定する試料に平 行して垂直方向に設置した電極より、外部電場を試料に印加する。電場を印加した状態で DTA の測定を行う と同時に、電気炉の上部に設置した高倍率のマイクロスコープにより測定する試料の状態を観察できる。この 装置を利用して、YBCO 相が 211 相と融液に分解する包晶温度を調べた結果は図4示している。1010 ℃ 近辺 に吸熱ピークが観察され、その温度が包晶温度と対応する。図 4 に示しているように、得られた包晶温度が DTA 測定における昇温速度に依存していることが分かった。これらの吸熱ピークのオンセットの温度を、DTA 測定における昇温速度を"ゼロ"に外挿することにより、約 1012 ℃の平衡状態での包晶温度が得られ、文献 値ともよく一致していることが分かった。



図3 電場印加ができるその場観察装置 付きの示差熱分析装置の模式図



24 電気印加は123 相か211 相と融催に万姓9℃ 包晶温度に与える影響に関する測定結果

このDTA装置の電極に所定の電 圧を印加し、外部電場印加が包 晶温度を含む相転位温度などに 与える影響の測定が実現できる。 一方、メルトテクスチャー(MT) 法を利用し、YBCO相の化学量 論組成の試料から211相と融液と の包晶反応による YBCO 相のバ ルク結晶成長を1000-1009℃



図5 成長した正方形の123相の写真

の温度範囲でその観察により調べた。成長した YBCO 相の模様を図 5 の写真に示す。600V/cm の電場印加した場合

でも、電場印加なしの場合と同様に、ほぼ正方状のバルク結晶が成長する。しかしながら、同じ過冷却度に対する成長 速度は明らかに違うことが分かった。YBCO 相の成長速度と過冷却度との相関関係測定し、成長モードおよび電場印 加の影響を解析した。図6には、ある温度のもとに成長量(a-軸方向への伸びの量)を時間の関数として示すが、同じ 経過時間に対して電場印加を行った場合は、成長量が約 1/2 に減少する、すなわち、成長速度が 1/2 に減少したよう に見える。しかしながら、過冷却度に対して成長速度をとると、これらの関係を示す成長キネティックス(近似直線の傾 き)には電場が影響を与えていないことがわかる。一方、成長速度、V=0 に対する過冷却度を近似外挿線と横軸の交 点からみると、電場印加により、核発生に要する過冷却度が大きくなっていることがわかる。いわゆる核発生のための induction time が大きくなったことを示す。これは、核発生に要する駆動力に電場による静電エネルギーの項が付加さ れたためである。



図6 成長温度 1006 °C における、成長時間と成 長量の関係。成長量は、a-軸方向への成長長をと ってある。電場は、600v/cm。各近似直線の傾きが 成長速度を表すが、電場印加により、ある成長時 間における成長速度は、約 1/2 になることがわか る。

 $(S_{\text{OUT}})_{\text{A}}$   $(S_{$ 

図7 過冷却度と成長速度の関係を示 す。過冷却度は、準安定包晶点(状態図 上でYBCOの液相線を準安定的に211相 領域まで延長し、YBCO組成温度軸と持 つ交点)と融液温度の差をとってある。 同じ過冷却度に対しては、電場を印加し たものは、成長速度が約1/2になるが、 各近似直線の傾きは、ほぼ等しい。すな わち、電場印加により、成長キネティッ クスが変化することはない。一方、V=0 における、近似外挿線の横軸と交わる過 冷却度は、電場印加により大きくなる。

4. まとめ

外部電場の酸化物高温超伝導体の結晶成長に及ぼす影響についてYBCOを対象にして調べた。その結果、 YBCOの誘電率は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poorに向けて増大するため、YBCOの非コングルエント性のコングルエント化が不可 能であることがわかった。また、擬似二成分系においてYBCO-211-融液が共存する包晶点の温度も、少なくと も 600V/cm程度の外部電場の影響は受けないことがわかった。一方、電場の成長キネティックスに与える影響 に関して、過冷却度と成長速度の関係を示すキネティックス係数について調べたところ、電場の影響は認めら れなかったが、核形成について必要なエネルギーは、電場を印加すると増大することがわかった。その結果、 核形成のためのinduction timeは増大する。これは、核発生に要する駆動力に電場による静電エネルギーの項が付加 されたためである。

# 5. 発表(投稿)論文

- 1. "Transformation of the incongruent-melting state to the congruent-melting state via an external electric field for the growth of langasite", S. Uda, X. Huang, S. Koh, *J. Cryst. Growth* **281** (2005) 481-491.
- 2. 「外部電場印加による非調和融解状態の調和融解化—非調和融解ランガサイト結晶の調和融解成長—」、 宇田 聡、黄 新明、黄 晋二、日本結晶成長学会誌、32 (2005) 325-333.
- 3. "In situ observation of crystal growth process of YBCO superconductive oxide with imposition of an external electric field", Xinming Huang, Satoshi Ud, Xin Ya and Shinji Koh, submitted to J. Cryst. Growth
- 4. "The electric field-induced transformation of the melting state of langasite from incongruent into congruent", Satoshi Uda, Shinji Koh and Xinming Huang, submitted to J. Cryst. Growth.

原子力発電プラントの寿命延長に伴う圧力容器鋼の照射脆化評価および予測

における材料課題の抽出と対策に関する研究

京都大学エネルギー理工学研究所 木村晃彦, 笠田竜太, 薮内聖皓 東北大学金属材料研究所 松井秀樹

# 1. はじめに

わが国のエネルギー政策上,軽水炉発電プラントの長寿命化は避けられない。軽水炉発電プラント の長寿命化においては、プラント構造材料、特に圧力容器の健全性を効率的かつ精度よく評価・検査 し、健全であることの材料学的な根拠を示すことが重要である。そのためには、高経年圧力容器の照 射脆化支配因子(メカニズム)を解明し、監視試験や非破壊検査などの健全性検査方法の有効性を材 料工学的に証明し,将来の原子カエネルギーの高効率利用に向けて,万全の安全対策を講じておくこ とが肝要である。

そこで本研究では、先ず、軽水炉圧力容器の長寿命化に伴う照射脆化に関わる材料課題を抽出し、 次に寿命延長時の長期間にわたる照射下における材料挙動予測を高精度で行うための照射脆化支配因 子を解明する。さらに、得られた材料学術基盤に基き、照射脆化予測と非破壊検査法の有効性と在り 方について統合的に検討し、原子炉材料学術基盤を「原子カエネルギーの高効率安全利用」に資する ことを目的とする。本研究は、原子炉発電プラントの長寿命化に対応した高経年軽水炉圧力容器の照 射脆化に関する材料学術基盤の形成と照射脆化予測ならびに非破壊検査法の在り方を研究の対象とす る。研究の内容としては、以下の5項目からなる。研究の流れの順に示す。

- 1) 圧力容器の照射脆化支配因子の解明
- 2) 上記の各要素因子の脆化に対する寄与の度合いの評価
- 3) 長寿命化に伴う支配因子の寄与率変化の検討
- 4) 照射脆化予測のための材料学術基盤形成
- 5) 材料学術基盤に基いた各種非破壊検査方法の有効性と在り方の統合的検討

#### 2. 研究計画

初年度は、中性子照射データのうち中性子量が1x10<sup>19</sup>以上1x10<sup>20</sup>n/cm<sup>2</sup>未満の範囲におけるマンガンの照射 脆化に及ぼす影響を明らかにするとともに、従来、材料試験炉(JMTR)や韓国の試験炉を用いて我々が蓄 積してきた照射脆化データに基づき、圧力容器鋼(A533B[15], cl.1:日本製鋼所作製)における照射脆化 の照射量依存性について検討する。あわせて、不純物銅や格子間型転位ループなどの各要素因子による照 射脆化の照射量依存性を明らかにする。

照射及び照射後焼鈍に伴う材料組織変化を現有設備である最新鋭の分析装置や観察装置を用いて詳細に調べ,照射脆化の各要素因子を特定する。電気抵抗測定に関しては,新たに装置を整備し,高精度の測定を行い,支配因子の特定に利用する。また,次年度以降の照射データ取得のため,高照射領域までの材料照射を行う。以下に具体的な実施項目を示す。

- 1) 原料および材料製造調達(実機模擬材および鉄基モデル合金の作製)
- 2) 照射用試験片の加工(衝撃試験,引張試験,電気抵抗測定,3D-APFIM,TEM,陽電子寿命)
- 3) 中性子照射後実験(東北大学金属材料研究所にて実施。一部は京都大学エネルギー理工学研究所 RI実験室にて実施)
- 4) イオン照射後実験
- 5) 非破壊検査法の原理と実態の調査

次年度は、圧力容器鋼の高照射領域における照射脆化支配因子を抽出する。特に、マンガンおよび不 純物銅の脆化への寄与の程度について調べ、高照射領域における脆化寄与の度合いの照射量依存性を 解明する。平成 16 年度の研究成果(中性子照射量が 1x10<sup>20</sup>n/cm<sup>2</sup>未満のデータ)と比較しながら、照 射脆化予測と非破壊検査法のあり方を検討するための材料学術基盤を形成する。

最終年度までに得られた成果に基き,寿命延長時の照射脆化予測として,従来の予測式にマンガン の寄与を取り入れた新たな予測式の導出を行う。長寿命化の際の照射脆化に関する材料学術基盤に基 づき,各種非破壊検査法の可能性と限界について考察し,検査法の有効性と在り方について材料学と 検査技術の観点からの統合的検討を行う。

#### 3. 研究経過

## 3-1. マンガン影響

これまでに我々は、鉄二元系合金の中性子照射硬化挙 動を調べ、Fe-Mn合金が種々の鉄二元系合金の中でも極 めて顕著な照射硬化を示すことを見出した。Mnは軽水炉 圧力容器鋼の添加元素の中で最も添加量が多く、照射硬 化への寄与が大きいにも関らず、維持基準に不可欠な照 射脆化予測式の対象元素になっていない。また、Mnの影 響は比較的高照射量域(10<sup>19</sup>n/cm<sup>2</sup>以上:運転年数 30 年 以上)において顕著になる傾向を示しているため、長寿 命化に対応する照射量域における照射量依存性を詳細 に調べておく必要があるため、これまでにFe-Mn系合金 の照射硬化挙動およびその照射量依存性を明らかにす る実験を実施してきた。照射硬化量の照射量依存性の結 果を図1に示す。横軸は中性子フルエンスである。Fe-Mn を除くすべての合金元素において、照射硬化の中性子フ ルエンス依存性は確認されなかった。すなわち、Fe-Mn 以外の合金における照射硬化は既に飽和状態にあると 考えられる。特に顕著な照射硬化を示しているのは Fe-Cu合金であるが、実験範囲内の照射量において一定 の値を示しており、Cuの照射促進析出が当該実験の照射 量以下で既に終了していることを示唆している。



図 1:純鉄および鉄合金の中性子照射硬化量の 照射量依存性(JMTR 温度制御照射、290℃)。

表1: JMTR 照射によって純鉄と Fe-Mn 合金中に 形成された転位ループの平均サイズ及び数密度

Material	平均サイズ(nm)	数密度(×10 <sup>20</sup> m <sup>-3</sup> )
pure-Fe	24. 5	3.0
Fe-Mn	5. 3	330

Fe-Mnに関しては、照射硬化量は 5.3×10<sup>19</sup>n/cm<sup>2</sup>付近を境に顕著に増加することが判明した。鉄中のMnの 固溶度は高く、照射後の電気抵抗測定実験結果からはMnの照射誘起析出は考えにくい。そこでTEM観察した 結果、Fe-Mn合金においては極めて高密度で微細な転位ループが形成されており、純鉄と比較すると、平均 直径が 1/5 であり、数密度は 100 倍に及んでいることが判明した(表1参照)。

#### 3-2. マンガン影響と照射脆化予測

日本電気協会が定めている現行の照射脆化予測式を式(1)および(2)に示す。式(1)および(2)はそれぞれ、 圧力容器鋼の母材および溶接金属に対するものである(JEAC 4201-2004:付録)。これらの式においてMn は評価対象外であることがわかる。原子炉圧力容器鋼はいわゆる低合金鋼であり、合金元素の中で最も多 量に含まれている元素はMnであるにも拘らず、その影響は考慮されていない。なお、A533B圧力容器鋼の成 分を表 2 に示す。また、従来のMn影響に関する研究は少ない。その理由の一つにMn影響の発現する中性子 照射量が比較的大きいことが上げられる。これまでのJMTRを用いた照射実験結果は、Mn影響が発現するた めには中性子照射量が 5x10<sup>19</sup> n/cm<sup>2</sup>以上で無ければならないことが判明しており、それ以下の照射量ではMn 影響を観察することはできない。すなわち、通常、我が国の軽水炉圧力容器が 30 年間に蒙る中性子照射量 は最大でおよそ 3 ないし 5x10<sup>19</sup> n/cm<sup>2</sup>であることから、それ以下の照射量領域において中性子照射量 は最大でおよそ 3 ないし 5x10<sup>19</sup> n/cm<sup>2</sup>であることから、それ以下の照射量領域において中性子照射量は最大 1x10<sup>20</sup> n/cm<sup>2</sup>に達することになり、まさにMn影響が発現し、顕著になると予想されることから、マンガン影 響評価のための調査研究が重要になっている。

$$\Delta RT_{NDT} = [CF] \cdot f^{0.29-0.04 \log f} - \dots - \dots - (1)$$
  

$$[CF] = -16 + 1210 \cdot P + 215 \cdot Cu + 77\sqrt{Cu \cdot Ni}$$
  

$$\Delta RT_{NDT} = [CF] \cdot f^{0.25-0.10 \log f} - \dots - \dots - (2)$$
  

$$[CF] = 26 - 24 \cdot Si - 61 \cdot Ni + 301\sqrt{Cu \cdot Ni}$$

Cu, Si, Ni, P: content (wt%) of atoms, f: neutron fluence (x1019n/cm2, E>1MeV)

表2:軽水炉圧力容器鋼の成分元素

element	С	Si	Mn	Ni	Мо	Cu	Р	S
wt%	<0.25	0.15- 0.30	1.15-1.50	0.40- 0.70	0.45- 0.60	<0.12	<0.015	<0.018

図2は、A533B 鋼の材料試験炉及び実機サーベイランスデータである。本研究において観察された Fe-Mn 合金のフルエンス依存性における閾値は圧力容器鋼のそれに一致してはいないが、閾値を超えて急激に増 加する傾向は極めて類似している。閾値の大きさを比較すると、高 Cu 圧力容器鋼(0.02dpa)、低 Cu 圧力容 器鋼(0.04dpa), Fe-Mn 合金(0.08dpa)と合金系が 複雑になるほど, また, 銅濃度が増大するほど小 さくなる傾向がみられる。白抜きの三角で示した データは不純物銅濃度の低い圧力容器鋼の照射 脆化サーベイランス結果である。JEAC 4201-1991 から見積もった値(太い実線)から外れているが、 照射脆化が急激に顕著になる傾向は不純物銅濃 度の高い場合と極めて類似している。すなわち、 JEAC の予測式では、閾線量以上の挙動を精度良 く予測することができない。

△DBTT の値が 50℃程度ならば、予測式からの ずれは大きくないため、実際の運転に支障をきた すことは無いと推測されるが、科学的根拠に基づ いた予測式を開発し、可能な限り高精度で照射脆 化を予測することの意義は大きい。

## 3-3. 当面の課題

2 元系の鉄モデル合金で観察された照射硬化 促進機構が鋼において観察されるかを確認する必要が ある。すなわち、鋼に特有のベイナイト組織や他の溶 質元素や不純物の影響などが対象となる。特に、

1) 炭素の影響(ベイナイト組織、空孔捕獲効果)

2) 不純物銅の影響

3) Niの影響(Mnよりは小さいが同様に鉄の照射硬化を促進する) に関しては、詳細な調査研究が必要である。

#### 4. 研究成果

本研究では Fe-Mn 系合金における照射硬化に及ぼす第3元素の影響を明らかにするとともに、当該合金 における照射硬化機構を解明することを目的として、鉄モデル合金を以下の手順で作製し、JMTR を用いた 照射実験を行った。

#### (実験方法)

Fe-1Mn-X合金を溶体化処理した後、氷水中に急冷した。引張試料およびTEM試料を作製し、JMTRにて 中性子照射を行った。照射温度は290℃である。照射温度は290℃である。 フルエンスモニターやキャプ セル中の試料装填位置から各キャプセルの照射量を見積もった結果、それぞれ、小さい方から、6.5 x 10<sup>19</sup>、 1.0 x 10<sup>20</sup>n/cm<sup>2</sup>である。照射後、室温にて引張試験を引張速度、6.67 x 10<sup>-4</sup>/sで行った。TEMにて照射後の 組織観察を行った。

#### (実験結果)

純鉄および各合金の応力ひずみ曲線に及ぼす中世者の影響を図3に示す。純鉄およびFe-0.1Mn合金においては70MPa程度の照射硬化が観察され、照射量にほとんど依存していない。一方、マンガン量が1.0 および 1.5%のFe-Mn二元系合金やFe-1.5Mn-X三元系合金では、極めて顕著な照射硬化が高照射量(1.0x10<sup>20</sup>n/cm<sup>2</sup>)でのみ観察された。第3元素の影響に着目すると、NiはFe-1.5Mnの照射硬化量を低減するのに対しCuは逆にわずかではあるが増大させる傾向にある。この結果から、NiやCuの存在下においてもMnによる照射硬化促進が生じることが判明した。

鉄中の Mn の固溶度は高く、照射後の電気抵抗測定実験結果からは Mn の照射誘起析出は考えにくい。そ こで TEM 観察した結果、Fe-Mn 合金においては極めて高密度で微細な転位ループが形成されており、純鉄 と比較すると、平均直径が 1/5 であり、数密度は 100 倍に及んでいることが判明した(図 4)。すなわち、 Mn 影響は高密度の微細な転位ループが形成されることによるが、このメカニズムとしては、Mn は鉄中では オーバーサイズ原子であることから、先ず、最初は Mn が空孔の捕獲場所になり、次に Mn-V 対が格子間原 子の有効な捕獲サイトしての機能を果たすことにより、格子間型転位ループの核生成場所を提供するため と解釈することができる。メカニズムに関しては、計算機シミュレーション実験などで可能性を調査する 必要があろう。図 5 は、TEM 観察から Orowan 式を用いて評価した照射硬化量を示す。

また、格子欠陥は転位と相互作用するため、鋼に特有のベイナイト組織が存在する時の Mn 影響を今後調 べる必要がある。

このように、圧力容器鋼の長寿命化の場合の照射硬化・脆化は、当該鋼に最も多量に含まれている Mn の 影響を強く受けている可能性が指摘される。来年度は、Fe-Mn-C 系の合金を作製し、圧力容器鋼の組織と 類似の組織を持つ場合の挙動を調べる。



図 2: A533B 鋼の材料試験炉及び実機サーベイ ランスデータ



— 58 —
# 5. まとめ

11.

Fe-Mn 系モデル合金を用い、中性子照射硬化に及ぼす Mn および第三元素の影響を調べ、以下の結果が得られた。

- 1) Mn 量が増えると、Mn の影響が顕著になる. (Mn 量依存性)
- 2) 高照射量で Mn の影響が顕著になる. (照射量依存性)
- 3) 第3元素(Ni, Cu)の影響について
  - I. Fe-1.5Mn-0.7Ni では Fe-1.5Mn に比べ, Mn の影響が小さい.
    - Fe-1.5Mn では見られなかった析出物が存在.
    - Fe-1.5Mn に比べ照射欠陥が粗大かつ低密度に分散.
    - Fe-1.5Mn-0.04Cu では Cu 添加による影響はほぼなかった.
- 4) 照射欠陥が Mn の影響により高照射領域で微細化かつ高密度化することにより、降伏応力が増加 すると考えられる.
- 5) Fe-1.5Mn-0.7Ni では析出物により, 照射欠陥の微細化, 高密度化が妨げられ, Fe-1.5Mn に比べ 降伏応力の増加が抑制されたと考えられる.
- 6) Mn 影響に及ぼす損傷速度の影響の検討が不可欠.

平成18年度は、Fe-Mn系モデル合金の照射硬化に及ぼす炭素の影響について、以下の視点から調査する。 1) ベイナイト組織の影響

2) セメンタイトなどの炭化物の影響

# 6. 成果発表

# (投稿論文)

- 1) R. Kasada, T. Kudo, A. Kimura, H. Matsui, M. Narui, "Effects of Dose and Dose Rate on the Irradiation Embrittlement of Reactor Pressure vessel Steel", Effects of Radiation on Materials, ASTM STP (in press)
- 2) H. Shibamoto, A. Kimura, H. Matsui, M. Hasegawa, "Proton Irradiation Effects on Irradiation Hardening of Iron Based Model Alloys", Effects of Radiation on Materials, ASTM STP (in press)
- T. Kudo, R. Kasada, A. Kimura, H. Matsui, M. Narui, "Neutron Irradiation Hardening of Iron-Copper Alloys", 12th International Conference of Fusion Reactor Materials (ICFRM-12), December, 2005 (submitted)

#### 学会発表

 A. Kimura, R. Kasada, H. Matsui, M. Narui, "Impact of Manganese on the Evaluation of Irradiation Embritlement of Reactor Pressure vessel Steels", 12th International Group Meeting of Radiation Damage Mechanism, April, 2005 AFMによるナノパターン形成とそれを利用した局所ポテンシャル分布測定

東大・物性研 長谷川幸雄、江口豊明、東北大・金研 藤川安仁、高村由起子、桜井 利夫

1. はじめに(1から5まで10ポイント)

原子間力顕微鏡(AFM)は、探針先端が感じる力を近接プローブとして、材料の、特に、表面での ナノスケールでの形状・原子構造や物性の評価に極めて有効な方法であり、近年のナノサイエンス・ナノ

テクノロジーの基幹技術の一つとなっている。本研究のメンバーは、これまでこの手法の中でも特に高い力検出感度を持つ手法として知られる非接触法の高感度化・高分解能化に取り組み、原子間に働く単一の共有結合力を検出することに成功している。このことを利用して、例えば、当該分野での標準サンプルとされるシリコン表面のAFM観察において世界最高空間分解能と言える表面原子像を撮ることに成功している(図1、Eguchi、Hasegawa, Phys. Rev. Lett., 89, 266105)。



図 1 Si(111)7x7 表面の高分解能 AFM 像

AFM では、探針と試料表面間に働くさまざまな力のうち、

その測定に適した力を選択的に検出することでさまざまな物性値の分布像を得ることができる。そうした 手法のうち、静電気力をファンデルワールス力や共有結合力からうまく分離・検出することにより、表面 における静電ポテンシャル分布を極めて高い空間分解能かつエネルギー分解能で観測することが試みられ ていた。そこで本研究では、これまで開発されてきた高分解能AFMを静電ポテンシャル測定に応用する ことにより、表面上のナノスケールの構造に関連したポテンシャル変化を観測することを目的とした。

また、同研究グループでは、高空間分解能を実現する探針や静電気力検出に適した探針の開発・高機能 化にも取り組んでおり、今回は特に金属探針を有するカンチレバーの開発を試みた。この金属探針カンチ レバーは後でも述べるようにポテンシャル測定手法であるケルビンプローブ法においてそのポテンシャル 測定精度を高めることに大いに貢献している。またこの金属探針カンチレバー作成方法は、探針とする金 属材料を問わないことから、例えば、金の探針を持つカンチレバーを作成することが可能である。このよ うなカンチレバーが作成されれば、適当な電圧を探針に加えることによって電界蒸発により試料表面上に 金のドットを蒸着することができる。今回、金探針カンチレバーを実際に作成し、AFM を用いてパルス電 圧を連続的に印加することによりナノメートルの幅を持つ金ワイヤーパターンを作成を試みた。通常のリ ソグラフィー法ではどうしても汚れの影響や表面の状態の乱れが問題となりうるが、この方法では材料の 表面構造を乱さない状態で電極を作成することができることから、単一分子などナノスケール構造物の電 気伝導測定法の電極作成技術として活用できると期待している。

2. 研究経過

(1) ポテンシャル観測機能の取り付け

AFMによる静電ポテンシャル測定のために、まず は既存の高分解能 AFM 装置にポテンシャル測定用 のケルビンプローブ法と呼ばれる手法を取り付ける ことから始めた。カンチレバーおよび探針と試料表面 間に電圧を印加すると両者間に静電気力が働くが、そ の力は加えた電圧に対して二次の関数すなわち放物 線状に変化することが知られている。その際、放物線 の頂点に相当する電圧では探針先端と試料表面のポ テンシャルがバランスして静電気力が働かない。した がって、この頂点の電圧を試料表面上を走査しながら 各点で測定することにより、表面の各点のポテンシャ ル値やポテンシャル分布が得られることになる。これ がケルビン法と呼ばれる手法である。



実際の測定では、探針・試料間電圧に変調信号を加え検出される力の同相成分すなわち力の電圧に対す る微分値がゼロとなるように電圧をフィードバック制御し、その電圧を読み込むことによってAFMによ るトポグラフ像と同時にポテンシャル分布像を観察することができる。そこで、同相信号測定用のロック インアンプ・変調信号用のファンクションジェネレータ・微分値をゼロに設定するためのフィードバック 回路(自作)を組み込むことにより、ポテンシャル分布測定機能を取り付けることとしている。 (2) タングステン探針付きカンチレバーの作成

ケルビン法では、探針試料表面間に電圧を印加しその間の静 電気力の測定を通じてポテンシャルを測定している。その際印 加された電圧が正しく探針試料間に印加されていることが高 精度な測定において重要となってくる。通常用いられるシリコ ン探針のカンチレバーでは、半導体探針先端への電界侵入の影 響が考えられることから、高精度なポテンシャル測定のために は金属からなる探針が好ましい。そこで、タングステン探針か らなるカンチレバーを作成することとした(図3)。

作成の方法は、まず通常のシリコンカンチレバーの先端に5 μm径のタングステンワイヤーを取り付け、その後、集束イオ ンビーム(FIB)により削り、先端を鋭利にする方法をとっ ている。5μm径のタングステンワイヤーはピンセットなどで は取り扱うことができないため、先端の曲がったガラス 管に挿入することによってワイヤーを保持し、ガラス管 の位置を顕微鏡下でマイクロマニピュレータにより制御 することによって位置を合わせ、銀ペーストを用いて取 り付けている。

ワイヤーを接着した後は、FIB装置内に導入し適当 な長さに切断したのち、探針の軸の方向からドーナツ形 状に削りながらそのサイズを徐々に絞り込むことによっ て最終的にAFMとして十分先端の鋭い探針を作成する (図4)。図3に今回作成したタングステン探針カンチレ バーのSEM像を示しているが、元々のシリコン探針に 比べても十分に鋭い探針が得られていることを確認でき ている。

#### 3. 研究成果

(1) タングステン探針カンチレバーの評価

先に述べた方法で作成されたタングステン探針カンチレバーを TEM など の方法により、評価を行った。図5に TEM 像を示す。この像からタングス テン探針先端においても結晶格子が観察されており、FIB による切削によっ てダメージを受けていないことが確認された。その表面にはごくわずかに格 子をなしていない領域が観察されるが、これは酸化膜であると考えられる。 実際、EDX による元素分析を行ったところ W と O のピークのみしか検出さ れず、FIB で用いられた Ga などは検出されていない。このことから、FIB による Ga の混入や表面への付着もかなり少ないと結論された。先端形状は 像から先端曲率半径が 3.5nm、開き角が 22 度と判明しており、これらの値 は通常のシリコンカンチレバーの探針はもとより、最近注目を集めるカーボ ンナノチューブからなる探針と比較しても遜色のない値である。

この探針およびその作成法の利点の一つは、探針のみが変わるだけでカン チレバーの他の部分は本来のものと変わらない点である。FIBを用いて探針 部分の体積・質量をできるだけ小さくしているため、カンチレバーの特性と







図 5 タングステン探針 先端の TEM 像

して重要である共振周波数やバネ常数・Q 値などがほとんど変化しておらず、シリコン単結晶の特徴であ る高いQ値をそのまま生かすことができる。実際このカンチレバーを用いて、標準試料である Si(111)7x7 表面上で実際にAFM 像観察を行ったところ、問題なく原子分解能を示す像を得ることができた。

(2) Ge/Si(105)表面での原子レベルでのポテンシャル分布測定

開発したケルビンプローブ法の評価を兼ねて、Ge/Si(105)・2x1 表面でのポテンシャル分布測定を行った。この表面はSi(001)表面 上にGeを蒸着した際に格子歪緩和の過程で形成されるドット構 造のファセット面として知られており、表面構造自身に起因する 歪がドット構造形成のプロセスや安定性に寄与している興味深い 系として金研グループによりこれまでも精力的に研究が進められ ている(Y. Fujikawa, T. Sakurai, et al. Phys. Rev. Lett. 88, 176101 (2002), ibid. 94, 086105 (2005))。この表面構造は金研グ ループにより提唱された rebonded step(RS)モデルと呼ばれるモ デルで説明されることが STM と第一原理計算に基づく解析から 確立されており、非接触 AFM を用いた全ての表面原子の観察か らも確認されている(図6、T. Eguchi, Y. Fujikawa, T. Sakurai, Y.



図 6 Ge/Si(105)表面上での AFM 像とその原子モデル(RS モデル)

#### Hasegawa, et al. Phys. Rev. Lett. 93, 266102 (2004)).

これまでの研究から、表面上の原子のうち normal dimer と 呼ばれる原子のダングリングボンドから rebonded atom と呼 ばれる原子のダングリングボンドに電子が移動しそれによっ て系が安定していることがわかっている。そこで、ケルビンプ ローブ法による静電ポテンシャル測定技術を用いて、この電荷 移動に伴うポテンシャル変化が検出されないかと考え、測定を 試みた。ちなみに、ダングリングボンド間の電荷移動があって も他の結合の比重移動により個々の原子の中性は保持されて いる。

今回、Si(105)基板に Ge を蒸着することによって同表面を作 成し、そのポテンシャル測定を進めた。カセンサーであるカン チレバーとしては、先に述べたタングステン探針カンチレバー を用いている。測定を行ったところ図 7 に示されるように原子 レベルでのポテンシャル変化が観察された。同時に測定された AFM による原子像と比較することにより、電子を受けた rebonded atom でのポテンシャルが normal dimer 上のそれに 比べ高くなっていることが明確に示され、さらに、そのポテン

シャル差は約 15meV で(図7)、AFM 測定から予想された高さにおい て第一原理計算から予想されたポテンシャルの差とほぼ等しいことが 確認された。こうしたことから、今回の測定により表面原子間(正確 にはそのダングリングボンド準位間)での電荷移動を直接的に実空間 で検出することができたと言える。

今回行われたポテンシャル測定から、ポテンシャル測定自身のエネ ルギー分解能は約 3meV とされた。これは通常の空間平均的な手法も 含めて同種のポテンシャル測定手法の中でも極めて高い分解能である と言える。このことから今回開発した AFM によるポテンシャル測定法 は、原子レベルの空間分解能で meV レベルのエネルギー分解能でのポ テンシャル測定が可能なこれまでにも例のない優れた測定手法である と言える。

#### (3) AFM 用機能探針の開発

これまで述べてきたタングステン探針カンチレバーが極めて効果的 に機能することが判明したことから、この技術を利用して、新たな機 能を有する AFM 探針開発を行うこととした。一つは、低温での AFM 動作を目的とした長辺振動型水晶振動子を用いた AFM 用力センサー の開発である。

非接触型 AFM では、通常、カン チレバーを共振させ試料表面から 力を受けたことによる共振周波数 の変化を検出している。この周波数 変化が探針・試料間に働く力に相当 しており、これを一定になるように フィードバック制御しながら表面 上を走査することによって表面の 回凸ひいては表面の原子像を得る 手法である。カンチレバーの変位の 測定には光テコ法や光干渉法が用 いられるが、いずれの場合も光の位 置合わせが必要になる。この点、水 晶などピエゾ効果を持つ材料を振



図 9 水晶長辺振動型振動子に取り付けられた探針先端のFIM像

動させるセンサーとして用いると振動変位を電気的信号として取り込むことができることから変位検出さらには力測定を簡便に行うことが可能となる。我々は、低温下で動作するAFMの開発を目



図7 (a)AFM による Ge/Si(105)表 面でのポテンシャル分布像 (b)図中 点線部の断面



図8 長辺型水晶振動子(b) (c)は先端に取り付けた探 針、(d)は観察された Si(111) 表面の室温での AFM 像



図 10 水晶長辺振動型振動子によ る Si(111)表面の低温での AFM 像。 温度は 3.6K, (a)42nm x 42nm、(b) 1nm x 1nm

指しているが、低温下ではスペースが限られることから、自己検出型の力センサーは有利である。 我々は、1MHzの共振周波数を持つ長辺振動型水晶振動子の先端に 5μm 径のタングステンワイヤーを 取り付け、先のタングステン探針カンチレバーの場合と同様に FIB で先端を研磨して AFM 用の力センサ ーとして用いることとした(図8)。長辺振動型水晶振動子では通常のカンチレバーに比べてバネ常数が高 く、したがって振動振幅を小さくしても試料表面からの力に負けてくっついてしまうことがない。振動振 幅を小さくすることは共有結合力など短距離力を検出するのに有利なことから、高分解能 AFM 像観察に も適していると言える。

またもう一つの利点は、その直線的な形状から探針の電界イオン顕微鏡(FIM)像が比較的容易に観察 できる点である。AFM においても STM 同様プローブとして用いる探針先端の形状・原子配置を評価する ことは重要であり、特に AFM の場合、ファンデルワールス力など長距離力を減らすことが高分解能化へ の重要な因子であることから先端原子配置のみならず形状を評価するこ

との意義は高い。図9に示されるような FIM 像からタングステン探針の 先端曲率半径や先端の原子配列を見て取ることができ、さらに電圧を高く して電界蒸発をおこさせることによりその形状・原子配列を制御すること も可能である。

ごく最近、開発した長辺振動型水晶振動子を低温の STM/AFM システムに導入し低温(液体ヘリウム温度)での AFM 観察を試みており、原子 像観察に成功している。図 10 はタングステン探針を持つ長辺振動型水晶 振動子を用いた低温 AFM 像であり、確かに原子像が得られることが確認 されている。今後は、この装置にポテンシャル測定機能を取り付け、低温 でのより高精度なポテンシャル分布測定の実現を目指したいと考えてい る。

(4) 金探針カンチレバーによる AFM ナノリソグラフィ

先に述べたタングステン探針カンチレバーの作成方法は、+ 分に細いワイヤーが手に入る限り、基本的にはいかなる材料に も対応可能である。我々は金ワイヤーからなる探針を持つカン チレバーを作成し、探針先端から試料表面へ電界蒸発により金 原子を移動させることにより、金のナノサイズのドットを作成 し、それを連続的に繰り返すことによってナノスケールのパタ ーニングを行うことを目指している。

AFM によるパターン作成すなわち AFM リソグラフィーに は、これまで陽極酸化法が知られており我々もそれを用いての 文字描画などを行っている(図11)。陽極酸化法の場合、大気中 で探針に負のバイアス電圧を印加することによってシリコン基 板を局所的に酸化することによって作成されるが、金の電界蒸 発による方法は、探針に正のパルス電圧を印加することによっ

てドットを作成する。図 12 に実際に作成した金探針カンチレバーの SEM 像、さらに図 13 にそれを用いてシリコン基板上で AFM リソグ ラフィーを行った後の AFM 像を示す。探針に 10V、500msec の電圧 パルスを印加しつつ探針を縦に移動させて描いており、確かに電界蒸 発により試料表面上に移動した金によるワイヤー構造が確認できる。

このワイヤー構造の太さは数 10nm と現段階ではかなり太いが、こ れは非接触法に比べ力感度の悪いとされるタッピングモードを使用 したためである。これを非接触法で行うことによりさらに細いワイヤ ー構造を作成できるものと考えている。今後、十分に細いワイヤーを 自由に描くことができるようにシステムを整備・構築することによっ て、あらかじめ作成されたマクロスケールの電極と測定対象とするナ ノ構造とを結ぶ電極・導線作成技術としてこの技術を活用していく計 画である。



図 11 AFM の陽極酸化法に より描かれた文字



図 12 金探針カンチレバー



図 13 金探針カンチレバーを用 いて描かれた金ワイヤー

4. まとめ

今回、AFM にポテンシャル測定機能を追加し、原子像とともに高空間分解能・高エネルギー分解能での 表面ポテンシャル測定手法を開発することができた。またそれに伴って、金属探針を有するカンチレバー を作成する技術を開発しポテンシャル測定その他に十分機能を発揮することを確認できた。また、開発し た金属探針作成技術を応用することによって、水晶振動子を利用した低温用のAFM カセンサーを開発し、 低温での原子像を得た。さらに金を探針の材料としたカンチレバーを作成し予備的な実験ながら電界蒸発 による AFM リソグラフィー法によってワイヤー構造を作成できることが確認できた。

本研究は、平成18年度も継続して共同研究として進めていくが、今後の課題としては、金探針カンチレ バーによる AFM リソグラフィーの技術を整備して、さらに微細かつ高精度でのパターニングができる技 術を習得し、例えば、シリコン酸化膜基板上に置かれた有機分子などナノ構造体の電気伝導測定の電極と しての活用を目指している。また、さらにこうした微細電極作成技術とポテンシャル分布測定技術を併用 して、電流が流れている状態でのポテンシャル測定を通じて局所的な電気抵抗分布の測定を目指していき たいと考えている。  発表(投稿)論文 秋山琴音、江口豊明、藤川安仁、安東秀、小野雅紀、橋本保、森川良忠、寺倉清之、櫻井利夫、Max G. Lagally、長谷川幸雄 「Ge/Si (105) 表面の原子間力顕微鏡観察」 表面科学 Vol. 26, No. 8, pp. 486-491, 2005

Kotone Akiyama, T. Eguchi, T. An, Y. Fujikawa, Y. Yamada-Takamura, T. Sakurai, and Y. Hasegawa, "Development of a metal tip cantilever for non-contact atomic force microscopy", Rev. Sci. Instrum. 76, 033705 (2005).

Toshu An, Toyoaki Eguchi, Kotone Akiyama and Yukio Hasegawa "Atomically-resolved imaging by frequency-modulation atomic force microscopy using a quartz length-extension resonator" Applied Physics Letters, 87, 133114 (2005).

J.F. Jia, G.C. Dong, L.L. Wang, X.C. Ma, Q.K. Xue, Y. Hasegawa, and T. Sakurai, "Local work function measurement on Cu(111)-Au and Cu(111)-Pd surfaces," Acta Physica Sinica 54, 1523-1527 (2005).

# 生体用 Ti 合金の形状記憶効果に及ぼす微細組織構造の影響

大阪府立大学・工学研究科 今野 豊彦、千星 聡 東北大学・金属材料研究所 正橋 直哉、花田 修治

# 1. はじめに

一般に体内で用いられる生体材料には強度、機能安定性、耐腐食性、生体親和性などが要求され、さら に、実用化のためには多種多様な用途に適合した機能性を付加することも必要となる。このような背景か ら、金属系生体材料としては、主としてステンレス鋼、Co-Cr 系、さらに近年ではチタン合金などを中心 とした材料開発が盛んに行なわれている。その中で、人体に無害な元素から構成されているβ型(bcc構造) Ti-Nb-Sn 系合金が花田らにより開発された。本合金は Nb, Sn を適量添加することによりヤング率を低減す ることが可能であるため力学的生体適合の実現が期待できるばかりでなく、超弾性効果および形状記憶効 果を有するため、現在最も注目を集めている材料の一つである。

ここで、本合金のヤング率や超弾性効果は合金組成および加工・熱処理プロセスに敏感に影響されるこ とが認識されている。このことは、合金の微細組織および構造が超弾性効果に重要な役割を担うことを示 唆するものである。たとえば、尾崎ら[1]は Nb, Sn の添加量を系統的に変化させた種々の組成の Ti-Nb-Sn 合金のヤング率を示し、ヤング率の低下が非熱的 ω 相および熱的 ω 相と相関があると提案している。また、 松本ら[2]は溶体化処理後の加工・熱処理がマルテンサイト変態温度に敏感に影響を及ぼすことを実験的に 示している。しかしながら、本合金系では温度変化による相変態挙動を実際に観察した例は少なく、どの 金属組織的因子が超弾性特性へ影響を及ぼすのかは十分に実証されていない。したがって、本合金系の形 状記憶効果の出現に関わるメカニズムを微視的観点から理解することは、学術的にも合金開発を行う上で も非常に意義深いと言える。本研究では、種々の加工・熱処理により組織を制御した Ti-Nb-Sn 合金につい て、温度変化による微細組織構造の変化を透過型電子顕微鏡により調査することを目的とする。透過型電 子顕微鏡観察(Transmission electron microscopy; TEM)では低温ホルダーおよび高温ホルダーを用いて、マ ルテンサイト変態およびオーステナイト変態などの微細組織・構造の変化をその場観察し、超弾性効果の 出現のメカニズムを解明することを目指す。

#### 2. 研究経過

Ti-Nb 合金などの  $\beta$  型 Ti 合金は  $\beta$  変態温度以上で熱処理を施した後、そのまま焼き入れすることにより 得られる。また、高温から焼き入れを行う際、合金内部には  $\beta$  相以外にマルテンサイト相や  $\omega$  相などの準 安定相が生成されることが知られている。Ti 合金に出現するマルテンサイト相には六方晶(hexagonal)の  $\alpha$  '相と斜方晶(orthorhombic)の  $\alpha$  ''相の 2 種類があり、 $\beta$  安定化元素が比較的少ない場合には  $\alpha$  '相が、 $\beta$ 安定化元素が比較的多い場合には  $\alpha$  ''相が生成する。また、 $\omega$  相には非熱的  $\omega$  相(athermal  $\omega$  phase)と熱的  $\omega$  相(isothermal  $\omega$  phase)がある。非熱的  $\omega$  相は  $\beta$  領域からの焼き入れの際に  $\beta$  相から変位型変態により 形成される相である。

また、一般的に、超弾性効果の発現およびヤング率の低減にはそれぞれマルテンサイト相およびω相が 重要な役割を果たしていると考えられている。Ti-Nb 系合金におけるマルテンサイト相変態についてはいく つかの報告があり[3]-[5]、β安定化元素である Nb 含有量が減少すると共にマルテンサイト変態開始温度(*Ms* 点)も減少する傾向にある。また、Ti-Nb 系合金における準安定 ω 相が出現するにともなって、ヤング率 は増大することも報告されている。このことから、β 相が室温下で安定化し、かつ、ω 相の出現を抑制する 合金組成域でヤング率が最小になると考える。Ti-Nb 系合金においては、Sn 添加が β 相を安定化し、ω 相 やマルテンサイト相の変態温度を減少させる効果があることが見出されており、このような理由により Ti-Nb に Sn を適切量添加した合金では低ヤング率の超弾性合金を実現できると考えられる。実際に、Ti-Nb 合金に対する Sn 添加の効果は尾崎ら[1]によって実験的に確認されており、本合金系の形状記憶特性、お よびヤング率などの機械的特性は Sn 添加量が非常に敏感に影響を及ぼすことが示されている。

以上のようにマルテンサイト相および ω 相の変態挙動は直接的に超弾性効果およびヤング率の低下に 影響するため、その相変態挙動を明らかにすることが重要となる。しかし、Nb, Sn 添加にともなうマルテ ンサイト相や @ 相の形成形態を金属組織学的に観察したという報告は少なく、構成相の結晶構造や形成形 態、添加元素の分布状況、結晶粒界などが合金特性に及ぼす影響を詳細に把握していないのが現状である。 そのため、Ti-Nb-Sn 合金における加熱、冷却中の相変態を直接観察し、超弾性効果の出現に関わるメカニ ズムを金属組織的な知見から解明することは有意義であると考える。

本研究では、低温ホルダーおよび加熱ホルダーにより、試料温度を種々に制御できる環境に置き、 Ti-Nb-Sn 合金における構成相の結晶構造やその形成形態、相変態などの微細組織を TEM でその場観察する ことを試みた。

# 3. 研究成果

高純度 Ti (99.99%)、Nb (99.99%)、Sn (99.99%)を原料として、Ar アーク溶解法により合金組成が Ti-35 wt. % Nb- (0, 3, 5, 6) wt. %- Sn となる 4 種類の合金を作製した。(以後、それぞれの合金を Ti-Nb-0Sn、 Ti-Nb-3Sn、Ti-Nb-5Sn、Ti-Nb-6Sn と簡略して表記する。)作製した合金を 1323 K で 24 時間の均質化熱処 理に供した後、所定の形状寸法になるように切り出した。その後、真空雰囲気中にて 1223 K で 3 時間保持 し、氷水冷にて焼き入れた。合金の相変態点を調査するため 100 K ~ 523 K の温度範囲において示差走査熱 分析計 (Differential Scanning Calorimetry : DSC) 測定を行った。また、合金の構成相の同定および結晶構造 を解析するため、X 線回折による構造解析を行った。X 線源は Cu 管球による CuKa 線( $\lambda = 0.1541838$  nm) を用いて、加速電圧、電流を 40 kV、30 mA、測定範囲を 2 $\theta = 30^{\circ} ~ 100^{\circ}$ とした。さらに、微細組織を光 学顕微鏡および TEM にて調査した。TEM 観察試料は 3 mm $\phi$  x 80 µm のディスク状試験片を電解研磨法に 供して薄膜化した。電解研磨液はメタノール 95 %/ 硝酸 5 %溶液を用い、温度 243 ~ 253 K, 電圧を 5~ 10 V にて行った。TEM 観察には JEOL 製 JEM-2010 (加速電圧; 200kV)を使用した。冷却ホルダーおよび加 熱ホルダーを用いて、観察時の温度を 100 K ~ 423 K の範囲で変化させたときの合金の微細組織変化をその 場観察した。

Fig. 1 に Ti-Nb-(0, 3, 5, 6)Sn 合金の光学顕微鏡像を示す。Ti-Nb-0Sn 合金では、結晶粒径が 100~500  $\mu$ m 程度の等軸粒が観察され、その全てに結晶粒内で特定方位に配向した針状組織が確認された。Ti-Nb-3Sn 合金では Ti-Nb-0Sn 合金と同程度の大きさの結晶粒が形成され、一部の結晶粒内で針状組織が観察された。 Ti-Nb-5Sn、Ti-Nb-6Sn 合金では結晶粒内に針状組織は見られなかった。X 線回折では、Fig. 2 に示すように Ti-Nb-0Sn 合金および Ti-Nb-3Sn 合金において  $\beta$  相(bcc)とマルテンサイト  $\alpha$ "相(orthorhombic)の回折ピークが確認され、Ti-Nb-5Sn、Ti-Nb-6Sn 合金では  $\beta$  相の回折ピークのみが検出された。以上から、Ti-Nb-0Sn 合金において光学顕微鏡で観察された針状組織はマルテンサイト  $\alpha$ "相であると考える。また、Sn 添加にともない  $\alpha$ "相の形成が抑制されることが確認された。



Fig. 1 Optical microphotos (a) Ti-Nb-0Sn, (b) Ti-Nb-3Sn, (c) Ti-Nb-5Sn and (d) Ti-Nb-6Sn alloys by an optical microscopy.





Fig. 3 に Ti-Nb-(0, 3, 5, 6)Sn 合金の DSC 測定プロファイルを示す。Fig. 3(a) に示すように Ti-Nb-0Sn 合金では昇温 過程で約 448 K~478 K に吸熱ピーク が出現する。これはα"相からβ相への マルテンサイト逆変態に起因するピー クであり、マルテンサイト逆変態の開 始温度(As)が約448 K、変態終了温 度(Af)が約478Kであることを示す。 また、降温過程ではβ相から $\alpha$ "相への マルテンサイト変態によるピークは認 められず、本組成の合金ではマルテン サイト変態は不可逆的であるといえ る。Ti-Nb-3Sn 合金では、昇温過程で マルテンサイト逆変態、降温過程でマ ルテンサイト変態のピークがそれぞれ 確認され、As は 350 K、Af は 402 K、



Fig. 3 DSC profiles of (a) Ti-Nb-0Sn, (b) Ti-Nb-3Sn, (c) Ti-Nb-5Sn and (d) Ti-Nb-6Sn alloys.

マルテンサイト変態開始温度(Ms)は363 K、変態終了温度(Mf)は310 K であった(Fig. 3(b))。また、昇 温-降温のくり返しによりほぼ同じ温度域で変態ピークが出現し、本合金では。マルテンサイト変態は可逆 的に起こることが示される。Ti-Nb-5Sn 合金では、Ti-Nb-3Sn 合金と比較して Ms、 Mf、 As、 Af が低下し、 変態に関与する熱量(ピークの積分強度)も減少するものの、マルテンサイト変態が可逆的に起こること が示される(Fig. 3(c))。Ti-Nb-6Sn 合金では、100 K~523 K の温度範囲で変態ピークは確認されなかった(Fig. 3(d))。このように、Sn 添加により各変態熱量および変態開始、終了温度は降下する傾向にあり、この結果 は尾崎ら[1]による測定とよく一致している。

Fig. 4(a) に室温における Ti-Nb-0Sn 合金の明 視野像および [100]。入射からの電子回折像を示 す。明視野像では幅数 100 nm 程度の針状 α"相 が観察され、{110}<sub>6</sub>面と平行な方位に優先的に 形成される。α"相は2つのバリアントが存在し ており、α"相の内部には積層欠陥や双晶組織も 多数みとめられた。また、電子回折像では $\beta$ ,  $\alpha$ "からの回折スポットに加えて、 $\omega$ 相からの 散漫散乱も見られる。ω 相は電子回折図形に現 れるω相の1つのバリアントの回折斑点を用い て撮影した ω 粒子の暗視野像で観察することが でき、β相内に非常に微細(1~3 nm)に存在し ており、ω相の形成形態は他のβ型 Ti 合金と類 似していた[6][7]。また、[001]<sub>8</sub>入射の制限視野 回折図形に見られる(1/2 1/2 0) に見られるスポ ットの存在は bcc マトリックスの <110> 方向 に単位胞の大きさがほぼ2倍の構造が存在して いることを意味している。Fig.5に室温における β相 / マルテンサイト相(α"相)界面付近で の高分解能像を示す。Fig. 5 上部がβ相であり、 4回対称をもって明瞭に投影されている。また、 下部に二回対称である $\alpha$ "相が見られる。また、 高分解能像から $\alpha$ "相と $\beta$ 相の間には、[100]<sub>a"</sub> // [100]<sub>β</sub>, (010)<sub>α</sub>" // (011)<sub>β</sub>の結晶方位関係があるこ とが示され、Ahmed らの報告と一致する[5]。こ



Fig. 4 Bright field images and selected area diffraction patterns of Ti-Nb-0Sn alloy at 293 K (a), 623 K (b) and 293 K after heating (c), viewed along the  $[001]_{\beta}$  zone axis, (a) and (b), and  $[011]_{\beta}$ , (c).



Fig. 5 High resolution TEM image of Ti-Nb-0Sn alloy at 293 K viewed along [001]β zone axis.

れは基本的には Bain の関係と呼ばれているものである。一般に Bain の関係は bcc 構造の (110) 面と fcc 構造の (100) 面とが平行である場合の基本的な方位関係であるが、本合金におい て観察される 1/2 1/2 0 回折スポットの存在は、この関係から導かれる fcc 構造に何らかの周期 性もしくは歪みが入ることにより、対称性が低下したことを示唆する。すなわち、報告されてい る  $\beta$ 相(bcc) の単位胞定数は a = 0.331 nm であり、(011) $_{\beta}$ の面間隔  $d_{011} = 0.233$  nm である。一方、  $\alpha$ "(orthorhombic) の格子定数は a = 0.490 nm, b = 0.457 nm, c = 0.299 nm であり、[011] $_{\beta}$   $\geq$ [020] $_{\alpha}$ "で格子ひず みが僅かであることが示される。 $\alpha$ "は厳密には空間群 Cmcm の底心斜方晶に属することが報告されている [5]。Fig. 5 の高分解能 TEM 像においてもこの2倍周期構造は明瞭に観察されている。しかし、この周期 性が単に歪みによるものか Nb などの原子の長周期規則によるものかはこの写真からだけでは不明であ る。このマルテンサイト相の構造はX線回折等の巨視的手段によって解明するのは困難であり、今後、分 析電子顕微鏡を用いた原子レベルでの解析が必要である。また、それによりマルテンサイト相の安定性に 関する定量的議論が可能になるものと考えられる。

この合金試料を TEM 内で加熱すると、電子回折像では約 448 K 付近でマルテンサイト相( $\alpha$ "相)に 対応するスポットが消失し、473 K における電子回折図形では $\beta$ からの回折スポットおよび $\omega$  相による散 漫散乱のみ検出された。明視野像ではマルテンサイト相が存在した領域のコントラストは消失する (Fig. 4 (b))。さらに、本試料を 473 K から室温まで冷却したところ、 $\beta$  相による回折スポットと $\omega$  相に対応する diffuse な回折スポットが見られたものの $\alpha$ "の形成は認められず、本合金ではマルテンサイト変態は不可逆 的であるといえる。(Fig. 4(c))。

一方、Ti-Nb-3Sn 合金では、室温においては、明視野像からは  $\beta$  相(bcc)および幅 50 nm 程度の針状マル テンサイト相( $\alpha$ "相)が観察され、電子回折像では  $\beta$ ,  $\alpha$ " からの回折スポットに加えて、 $\omega$  相からの diffuse スポットも見られた (Fig. 6(a))。この試料を TEM 内で加熱すると、電子回折像では約 353K 付近では  $\alpha$ " 相に対応するスポットが消失し  $\beta$  相と微細  $\omega$  相からの回折のみがみられるが、明視野像ではマルテンサイ ト相が存在した箇所のコントラストは弱く残留する (Fig. 6(b))。次に、473 K から室温まで冷却すると電 子回折図形では再び $\alpha$ "相からの回折ピークが出現し、明視野像でもマルテンサイト相が変態前と同一の領 域に出現する (Fig. 6(c))。 以上から Ti-Nb-3Sn 合金では加熱・冷却による相変態挙動は微細組織的にも可 逆的であるといえる。





Fig. 6 Bright field images and selected area diffraction patterns of Ti-Nb-3Sn alloy at 293 K (a), 623 K (b) and 293 K after heating (c), viewed along the  $[001]_{\beta}$  zone axis

Fig. 7 Selected area diffraction patterns of Ti-Nb-5Sn alloy at 293 K (a), 100 K (b) and 300 K after heating (c), viewed along the  $[011]_{\beta}$  zone axis

Fig. 7 に Ti-Nb-5Sn 合金におけるその場冷却 TEM 観察像(電子回折像)を示す。観察温度域は 300 K から 100 K にて行った。冷却前の 300 K では  $\beta$  相の回折スポットと  $\omega$  相による散漫散乱が確認された。ここで  $\omega$  相から散漫散乱の強度は Ti-Nb-0Sn 合金および Ti-Nb-3Sn 合金と比較して微弱であった (Fig. 7(a))。 100 K では  $\beta$  相および  $\omega$  相による回折に加えて、 $\alpha$ "からの回折スポットも確認され、 $\omega$  相による散漫散乱 の強度は冷却前と比較して増大していた (Fig. 7(b))。その後、再び 300 K まで温度を上昇させると、 $\alpha$ "相 の回折スポットは消滅し、 $\omega$  相からの散漫散乱の回折強度も冷却時に比べて著しく弱くなっていた (Fig. 7(c))。以上のことから、Ti-Nb-5Sn 合金では、300K から 100K の温度範囲で、マルテンサイト変態、逆変 態が熱弾性的に起こることが確認された。

Ti-Nb-6Sn 合金では、100 K~423 K のいずれの温度範囲においてもβ相の回折スポットのみが確認され、 加熱・冷却による組織変化はみられなかった。これから、Ti-Nb-6Sn 合金では、100 K~423 K の温度範囲 マルテンサイト変態は起こらないといえる。

4. まとめ

本研究では、Sn 添加量を系統的に変化させた Ti-Nb-Sn 合金を作製し、温度変化にともなう合金組織 の相変態挙動を TEM により直接観察した。TEM 中で昇温-降温した際の Ti-Nb-Sn 合金のマルテンサイト相 の変態挙動は DSC の結果とよく一致し、その場観察によりマルテンサイト相の変態を直接観察することに 成功した。また、Sn 添加により Ti-Nb-Sn 合金におけるβ相は安定化し、β単相の温度領域においてω相 の生成が抑制されることも電子回折図形により示すことができた。特に、Ti-Nb-3Sn 合金では、昇温-降温 により針状マルテンサイト相(α"相)が可逆的に消失-形成し、その形成形態は相変態のくり返しでほとん ど変化せず、同じ領域に形成されることを見出した。

一方、マルテンサイト相の原子配列、位置も考慮に入れた相変態のメカニズム、ω相生成を抑制する ことにともなうヤング率低下の基本的原理などまだ考察すべき事項が残されている。今後も引き続き、合 金組成、熱処理過程、初期組織などを制御した Ti-Nb-Sn 合金について、温度変化にともなうマルテンサイト相変態およびω相生成挙動を透過型電子顕微鏡で詳細に調査することにより、相変態のメカニズムを理解するための有益な知見を把握し、合金の諸特性を最適化するための指針を確立していきたい。

謝辞 本研究の遂行にあたり、試料作製手法や評価方法には東北大学金属材料研究所兼長谷川研究室の渡 邉貞夫氏、松本洋明氏の多大なご指導を賜りましたことに厚く感謝いたします。また、実験遂行には大阪 府立大学工学研究科の白井隆寛氏にご助力いただきましたことを感謝いたします。

# 【参考文献】

- 1. T. Ozaki, H. Matsumoto, S. Watanabe and S. Hanada; Materials Transactions, 2004, vol. 45 (8), pp. 2776-2779.
- 2. H. Matsumoto S. Watanabe, S. Hanada; Materials Transactions, 2005, vol. 46 (5), pp. 1070-1078.
- 3. D.L. Moffat and D.C. Larbalestier; Metallurgical Transactions A, 1988, vol. 19A, pp. 1677-1686.
- 4. I.A. Bagariatskii, G.I. Nosova and T.V. Tagunova; Sov. Phys. Dokl., 1958, vol. 3, pp. 1014-1018.
- 5. T. Ahmed and H.J. Rack; Journal of Materials Science, 1996, vol. 31, 4267-4276.
- 6. S.K. Sikka, Y.k. Vohra and R. Chidambaram; Progress in Materials Science, 1982, vol. 27, pp. 245-310.
- 7. F.A. Sadi and C. Servant; Philosophical Magazine A, 2000, vol. 80(3), pp. 639-658.

# 5. 発表(投稿)論文

- 1. Satoshi Semboshi, Naoya Masahashi, Toyohiko J. Konno, and Shuji Hanada: "*Fracture Behavior of Niobium by Hydrogenation and Its Application for Fine Powder Fabrication*", Metallurgical and Materials Transactions A, accepted on November 4, 2005.
- Satoshi Semboshi, Toyohiko J. Konno, Naoya Masahashi, and Shuji Hanada; "Fracture Behaviors of Niobium Alloys by Hydrogenation and Its Application for Fine Powder Fabrication", THERMEC'2006, International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS, in Vanceburg, Canada, July, 2006.
- Satoshi Semboshi, Toyohiko J. Konno, Naoya Masahashi, and Shuji Hanada; "Powder Fabrication of Nb-Ti Alloys Using Hydrogenation Process", 2006 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, in BEXCO, Busan, Korea, September, 2006.
- 4. Takahiro Shirai, Satoshi Semboshi, Hiroaki Matsumoto, Toyohiko J. Konno, Naoya Masahashi, and Shuji Hanada; *In-situ TEM observation during heating and cooling in Ti-Nb-Sn shape memory alloys*, The 16<sup>th</sup> International of Microscopy Congress (IMC 16), Japanese Society of Microscopy, in Sapporo Conventional Center, Japan, 3-8 September 2006.

熱中性子集光スーパーミラー素子を用いた散乱実験手法の確立

東北大・金研平賀晴弘、大山研司、加藤直樹、山田和芳原研機構・中性子山口泰男理研・イメージ情報研究ユニット池田一昭、清水裕彦

1. はじめに(1から5まで10ポイント)

中性子はスピン1/2の電気的中性な粒子であり、同時に、波の性質としてのエネルギーと波長の両方が固体 の励起状態のそれらに近いという特長がある。このような中性子と結晶内の原子・スピンとの干渉効果を利 用する中性子散乱手法は、今や、材料・物性研究に欠かせない強力な実験手段の一つである。本所は、十年 以上前から日本原子力研究開発機構東海研・改3号炉に熱中性子散乱実験装置を2台(HERMES, KSD [現A KANE])設置し、理学部・東大物性研と共に全国大学共同利用を根底から支えつつ、粉末・単結晶試料を用い た基礎研究をなしてきた。近い将来、大強度パルス中性子源J-PARCが稼働を始めることもあり、これからの 中性子科学に対する本所の大きな役割が期待されている。

中性子は物質中の原子・スピンとの間に働く相互作用が弱いため、散乱断面積の精密決定には、入射中性 子束の増強や測定試料の大型化など、測定データの質を向上させる努力が常に為されている。本研究では、 スーパーミラーを利用し高輝度中性子ビームを実現することで、実効的なビームタイムの増加、ひいては高 品質・高効率なデータ採取システムの構築を目指した。この試みが成功した暁には、微少試料あるいは本質 的に散乱断面積が小さい場合など、これまで微弱信号故に中性子散乱実験が困難だったケースを克服するこ

とが出来、中性子散乱実験の応用範囲を 飛躍的に高めるブレークスルーに成り得 る。具体的には、[1]本所の中性子散乱 装置に集光技術を組み込み、輝度10倍 の増強、[2]他に先駆けた集光熱中性子に よる散乱実験手法の開発、の2点を目指 した(図1参照)。



図1、中性子散乱の模式図。点線の中は、今迄にない組合せ。

2. 研究経過

スーパーミラーは、中性子の全反射と低角のブラッグ反射を利用する鏡で、これまで、原子炉から実験装置のある利用施設まで中性子束を効率良く引き出すのに使われてきた素子である。共同研究者である理研グ ループは、エネルギーの低い冷中性子に対し曲面をつけたスーパーミラーを使って実効的に中性子を曲げる 光学デバイスの開発に成功しており、この分野で世界をリードしている存在である。

#### おおよその研究経過は、次の通りである。

①2005年度中性子ビームタイム(4~11月)において、HERMESとAKANEを使い、集光デバイスの

実験と2次元位置敏感中性子検出系のテスト実験。平賀と大山が各々5回程度、茨城県東海村へ出張。

② 2005年6月、共同研究者である理研の池田氏が、スーパーミラー集光の原理と実際について本所にて講演。討論を交えた後、具体的な新型集光デバイスのモデル検討開始。

③2005年11月、新型デバイスと位置決め治具が完成。

④2006年1月、本研究課題の成果報告会を金研にて開催。講演者9名。

3. 研究成果

[1] 中性子ビームの高輝度化

図2に、理研グループが HERMES の装置サイズに合わせて設計・製作したスーパーミラーを示す。これを 分光器にセットし、試料位置におけるビーム集光の具合を調べた。ここでは、ミラーを配置する曲面に放物 面を選び、その焦点が試料位置になるよう設計されている。図3に、試料位置で測定した入射中性子の強度 分布を示す。強度の強い点が明るい色で表されている。集光デバイスにより、空間的にビームが絞られ、強度 の増加していることが明らかに見て取れる。定量的に解析した結果、中心部で輝度が3倍まで上昇しているこ





とが判った。

この結果を受けて、スーパーミラーデバイス2号機を 2006 年秋までに製作した(図4)。このデバイスは 出口幅を調整することが可能で、更なる高輝度化と、複数装置での可換性を目指している。つまり、金研の2 装置(HERMES+AKANE)に装着できる設計となっている。原子炉長期シャットダウン期間中のため、年 度内にその性能調査を行えなかったが、新年度以降のマシンタイムにて実際に使用する予定である。



■散乱中性子の角度分布

試料位置へ実際にSi粉末(φ3mm)をセットし、回折ピークを中性子検出管で実際に観測した。その散乱 角2θ依存性を図5に示す。ビーム集光前のシャープなシングルピーク(赤色で塗ったピーク:分解能限界) に加えて、その両脇±0.7°程度外れた位置に、強度が半分弱で若干ブロードな散乱が観測された。角度積分 した結果、集光前に比べて2倍以上の強度ゲインがあった。三軸型中性子分光器 AKANE で観測する高エネ ルギー遷移領域の中性子非弾性散乱のように、角度分解能よりも、強い散乱強度を必要とする実験に向いてい る。一方、HERMES で行う結晶・磁気構造解析のように、精密な角度分解能を必要とする実験には、更なる 改良が必要である。

■入射ビームの検討と新しいモデル

以下に、考察を行う。本来1本であるべき散乱ピークが3本に分裂 するのは、試料位置での入射ビームに不連続な角度分布があることを 意味する。この原因は、図6に模式的に示すような、2系統の入射ビ ームにあると考えられる。すなわち、スーパーミラー放物面(赤色) 経由後に焦点(試料位置)に寄ってくる反射ビーム(青色)と、ミラ ーに当たらず試料位置にそのまま到達するダイレクトビーム(緑色) の2成分の存在である。これを解決するには、全ての入射ビームを一 枚のスーパーミラーで一度反射させればよい。図7に、そのようなモ デルを示す。離散的なピーク分裂を防ぐことが主目的であるが、副産 物として、λ/2 のような高調波の混入を抑制する働きがあり、精密な 回折実験にとっては好都合である。スーバーミラー自体の長さ・試料 までの距離・試料がダイレクトビームから外れる距離・試料位置での 発散角などのパラメータが十分実現可能な値である。次年度にこのミ ラーを製作し、実験でその有効性を確かめる予定である。







図8 2次元PSD(緑の楕円内)をセットしたAKANE。 黄色の点線内は、スーパーミラー集光デバイス2号機。

図7 全ての入射中性子をミラーで 反射する、別モデル

■ 二次元位置敏感中性子検出器

これまでの中性子回折実験(特に三軸型中性子分光法)では、1本の検出管を載せたアームを角度スキャン することで、散乱断面積を測定してきた。しかし、散漫散乱のように比較的広い角度分布をもつシグナルや、 多くの Brillouin zone に亘る強度 contour map の対称性を観る時など、この方式では時間的な効率が悪い。 そこで本研究課題では、最近性能が上がっている一次元位置敏感中性子検出管を複数並べることで、擬二次元 位置敏感中性子検出系を形成し、もって測定時間の大幅な短縮(実効的には中性子高輝度化)を目指した。こ の方式では、散乱面上下に広がる二次元的な散乱断面積の観測も可能となり、物理的にも大きな意義がある。 まだ試験運用の段階ではあるが、ほぼ予想通りの性能であることを確認した。スーパーミラー集光デバイス2 号機(図4)と組合せる、新しい測定方式の状況を図8に示す。更に野尻グループとの共同研究で、試料位置 ヘパルス強磁場発生装置をセットすることで、20T以上の強磁場中性子散乱実験を世界に先駆けて実現化した ことも付記しておく。このように、金研2装置のオプションとして、極限環境下での高効率測定機能を備える に至った。

4. まとめ

世界的にも貴重な研究資源である中性子ビームを有効利用するため、他に先駆けて、スーパーミラー集光デ バイスを用いたビーム高輝度化と中性子散乱実験への応用に取り組んだ。現時点で、入射ビーム・散乱ビーム 共に2~3倍の輝度上昇に成功した。更なる高輝度化と複数の装置にも対応可能なflexibilityを取り入れるた め、集光デバイス2号機を製作した。また、入射ビームの角度分散(2成分の存在)という問題点を明らかに し、それを解決するための新たな方策を検討し、具体的な設計段階に入った。さらなる測定効率の向上を目指 し、擬二次元位置敏感中性子検出系を組上げた。これにより、金研が管理する2台の中性子散乱装置(AKANE と HERMES)の付加価値をより高め、世界に先駆けた新しい測定方法の開拓に成功した。

### 5. 発表(投稿)論文·記事

"Versatility of Advanced KINKEN Triple-Axis Neutron Spectrometer, AKANE", H. Hiraka, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, and K. Yamada, abstract submitted to *International Conference on Magnetism* 2006.

"Renewal of Double-axis Neutron Diffractometer, KSD --- Upgrade to Triple-axis Neutron Spectrometer, AKANE ---", H. Hiraka, Y. Yamaguchi, and K. Yamada, *Research Highlights* 2005, pp. 14, Neutron Science Laboratory, Institute for Solid State Physics, University of Tokyo.

"Advanced KINKEN Triple-Axis Neutron Spectrometer, AKANE", H. Hiraka, Y. Yamaguchi, and K. Yamada, 2005 年秋季所内講演会、ポスター発表

以上。

第一原理計算によるナノテクノロジー研究

横浜国大・工 大野かおる、石井 聡、志賀圭一郎

東北大学・金研 川添良幸、佐原亮二、スルイター・マーセル、水関博志

山形大学・理学部 高橋良雄、吉成武久、長坂慎一郎

#### 1. はじめに

小さなクラスターでは、電子励起スペクトルはクラスター・サイズに強く依存し、クラスターのサイ ズ制御が励起スペクトルの周波数チューニングに有用であることが期待される。特に、光吸収や発光は 光デバイス応用に重要な役割を演ずる。最近、芸術的な(state-of-the-art)*GW*近似(GWA)による原子 スケールでの準粒子エネルギー・スペクトルの極めて信頼性の高い理論計算が行われつつある。*GW*近 似とは、多体摂動論に基づいて電子の自己エネルギーを1粒子グリーン関数*G*と動的遮蔽相互作用*W*の 積で表す近似である。さらに、このGWAから出発して2粒子グリーン関数にエキシトン効果を取り入れ る進んだ取り扱いも国外の幾つかのグループでなされるようになってきた[1]。

これまで、我々はGWAをLi<sub>n</sub>, Na<sub>n</sub>, Si<sub>n</sub>などの小さなクラスターの準粒子エネルギー・スペクトル計算 に適用してきた[2,3]。最近、2粒子グリーン関数にエキシトン効果を取り入れるためにBethe-Salpeter方 程式を解き、アルカリ金属原子や小さなナトリウム・クラスターの光吸収スペクトルの計算も行った[4]。 これらの計算には全電子混合基底法を用い、1粒子波動関数を数値原子軌道関数と平面波の線形結合で 表現した。いずれの計算でも、得られた結果は実験値と良く一致している。

本研究において、我々は、この方法を真空中や結晶中の原子の準粒子スペクトルや光吸収スペクトルの計算に応用する。特に、遷移金属元素を取り扱う。この目的のために、まず、我々の全電子混合基底 GWコードをd電子が取り扱えるように改良した。計算対象としては、真空中の孤立原子に亜鉛(Zn)を 選び、結晶中の不純物原子にはNaCl結晶中の銅不純物を取り上げる。

塩化ナトリウム結晶に埋め込まれたCu<sup>+</sup>イオンの計算では2×2×2のスーパーセルを用い、1個のナトリ ウム原子を銅原子に置き換えた計算を行う。銅原子の最安定位置については第一原理構造最適化計算に より既に求めているので[5]、その結果を用いる。

#### 2. 計算方法

現実の原子系の準粒子エネルギーは、GWAにより正確に計算することができる。これは乱雑位相近似 (RPA)で与えられる動的遮蔽クーロン相互作用Wに関して1次の近似で電子の自己エネルギーを評価 する近似である。GWAでは、準粒子エネルギー $\epsilon_n^{\rm QP}$ と準粒子波動関数 $\psi_n(\mathbf{r})$ が

$$(T + V_{\text{ext}} + V_{\text{H}})\psi_n(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \, \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_n^{\text{QP}}) \, \psi_n(\mathbf{r}') = \varepsilon_n^{\text{QP}} \, \psi_n(\mathbf{r}), \tag{1}$$

 $\Sigma(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega) = (i/2\pi) \int d\omega' \ G(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega+\omega') \ W(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega') \ \exp(i\eta\omega'),$ 

で与えられる。ここで *T* は電子の運動エネルギー、*V*<sub>ext</sub> は外部ポテンシャル、*V*<sub>H</sub> は電子のハートリー・ ポテンシャルであり、 $\Sigma(\mathbf{r},\mathbf{r}';\varepsilon_n^{\text{QP}})$  は電子の自己エネルギーである。*G* は電子の1粒子グリーン関数を、 *W* =  $\varepsilon^{-1}U$  はRPA動的遮蔽クーロン相互作用を表す。(ここで、*U* は裸のクーロン相互作用であり、  $\varepsilon$  は誘電関数  $\varepsilon = 1 - 4\pi P$  を表し、*P* は *P* = -*iGG* で表される分極関数である。)

(2)

また、η は無限小の正の量である。GWAでは準粒子エネルギーを1次の摂動論に基づいて

$$\varepsilon_n^{\text{QP}} \sim \varepsilon_n^{\text{LDA}} + \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \ \psi_n^*(\mathbf{r}) \left[ \mathcal{I}(\mathbf{r},\mathbf{r}';\varepsilon_n^{\text{QP}}) - \mu_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \right] \psi_n(\mathbf{r})$$
(3)

から求めるのが一般的である。

これまで、このGWAを用いた結晶や表面の計算が多くなされてきた。我々は、独自開発の全電子混合 基底GWコードを用いて、アルカリ金属クラスター[2]やシリコン・クラスター[3]にGWAを適用してきた。 GWAは1粒子スペクトルについては大きな成功を収めてきたものの、2粒子励起スペクトルについて は、GWAを超えて2粒子グリーン関数を正確に評価しなければいけないことが指摘されてきた。特に、 光吸収におけるエキシトン効果は2粒子グリーン関数に電子・正孔梯子図形の無限和を取り入れること

で正しく評価されることが知られており、これはBethe-Salpeter(BS)方程式を解くことで計算できる。 2粒子グリーン関数  $S(1,1';2,2') = S(r_1,t_1,r_1',t_1'; r_2,t_2,r_2',t_2')$ に対するBS方程式は

 $S(1,1';2,2') = S_0(1,1';2,2') + S_0(1,1';3,3') \Xi(3,3';4,4') S(4,4';2,2')$ (4)

と表される。ここで  $S_0(1,1';2,2') = G(1',2')G(2,1)$  は図形が2つに分断される項 -G(1,1')G(2,2') を除いた 0次の2粒子グリーン関数である(1粒子グリーン関数に対して記法  $G(1,2) = G(r_1,r_2;t_1-t_2)$  を用いた)。 相互作用核  $\subseteq$  は既約な電子・正孔相互作用を表し、電子自己エネルギー  $V_{\rm H} + \Sigma^{\rm GW}$  を1粒子グリーン 関数Gで汎関数微分することにより求められ、

$$\Xi(1,1';2,2') = -i\delta(1,1')\delta(2,2')U(1,2) + i\delta(1,2)\delta(1',2')W'(1,1'),$$
(5)

で与えられる。ここで W は、 $\Sigma^{GW}$  をG で汎関数微分して得られる遮蔽相互作用を表す(正確には W は W とは異なるが、この違いは結果に殆ど影響しないことを確かめた[4])。

(4)式を解くために、我々は各関数をLDA固有状態でサンドイッチし、(4)式を行列方程式に焼き直す。 我々は静的近似を用いず、正エネギー項のみを扱う(論文[3]では負エネルギー項まで取り扱っている)。 この場合、基本的な方程式は

$$(\varepsilon_{c}^{QP} - \varepsilon_{v}^{QP})A_{vc} + \Sigma_{vc'} [2X_{vc;vc'}\delta_{M,0} - W_{vc;vc'}(\Omega)]A_{vc'} = \Omega A_{vc}.$$
(6)

となる。 $\Omega$  が光吸収エネルギー・スペクトルを与える。交換項 X は M=0 の1重項エキシトンに対し てのみ存在する。もしここで v=v'=HOMO と c=c'=LUMO からの寄与だけを取り扱うことにすると、光 吸収ピークにおける1重項・3重項分裂の大きさは  $2X_{vc,vc}$  になり、これは良く知られた結果である。

Zn の計算では立方体の一辺の長さが30a.u.に相当するfccスーパーセルを用い、8.7Ryのカットオフ・ エネルギーに対応する2975個の平面波と1s,2s,2p,3s,3p,3d,4s の原子軌道関数を用いた。 $\Sigma_{c}(\omega)$  と W - Uの行列要素の計算でも8.7 Ryのカットオフ・エネルギーを持つ2975個の G, G' ベクトルを用いた。一方  $\Sigma_{x}$  の計算では、50 Ryのカットオフ・エネルギーを持つ40857個の G ベクトルを用いた。 $\Sigma_{x}$  の行列要 素のうち、同一サイトの4つの原子軌道関数でサンドイッチされた部分についてはより正確に実空間で 動径方向の数値積分として評価した。

一方、塩化ナトリウム結晶中の銅不純物の計算では、2×2×2単純立方スーパーセルを用い、Γ点のみの 計算を行った。Cu原子の最適化された位置に関する我々の研究[5]にしたがって、Cu原子位置を格子点に 置いた場合と、格子点から(111)方向に(0.07,0.07,0.07)だけずらした場合の2通りの計算を行った(この ことによる周りの結晶の緩和も考慮した)。 3. 研究成果

はじめに、我々はZnの結果を示す。表1に、HOMO(4*s*)とLUMO(4*p*)のGW準粒子エネルギーに寄与す る各項の値をまとめる。'exact'と書かれた行は孤立原子に対してHerman-Skillman原子コードで計算され た厳密なLDA値を表す。HOMOに対する実験値はイオン化ポテンシャルに負符合をつけたものである。 我々のGW計算結果と実験値は非常に良く一致している。

表1 Zn の4s準位(HOMO)と4p準位(LUMO)のGWA計算結果(各寄与の値)と実験値(eV)

	$\mathcal{E}n^{\mathrm{LDA}}$	$\mu_{\rm xc, n}^{\rm LDA}$	$\Sigma_{\mathbf{x},n}$	$\Sigma_{\mathrm{c},n}$	$\mathcal{E}_n^{\mathrm{GWA}}$	$\mathcal{E}n^{\mathrm{EXP}}$
4s	-6.07	- 9.91	- 12.11	-1.40	-9.41	- 9.39
`exact'	- 6.06	- 9.93	-12.36			
4p	-1.32	-5.39	-2.38	-0.62	+ 0.96	(0.00)
`exact'	-1.28	-5.56	-12.51			

孤立Zn原子に対して、BS方程式を解いて得られた光吸収ピーク・エネルギーを表2に示す。表には実験値も並べて示してある。エネルギーは1重項エキシトン( $^{1}S\rightarrow^{1}P$ )か3重項エキシトン( $^{1}S\rightarrow^{3}P$ )かによって異なり、ともに実験値と良く一致していると言えるが、1重項・3重項(交換)分裂の大きさは僅かに実験値よりも大きい。これは、GW近似に基づくBS方程式を用いる計算方法による一般的な傾向であり、交換分裂がLDA波動関数でサンドイッチされた交換積分で直接評価されていることによる。つ、まり、1重項と3重項のそれぞれのエネルギーにはBS方程式を解いたことによる効果が含まれているが、それらのエネルギー差の交換分裂にはその効果が入らないのである。将来、さらに進んだ近似により、この問題が解決されることが望まれるところである。

表2 Zn の光吸収ピーク・エネルギー (eV)

Transition	Present result	Experiment	
singlet	6.17	5.78	
triplet	3.84	4.01	

次に、塩化ナトリウム結晶について述べる。表3に純粋な塩化ナトリウム結晶と銅不純物を含む塩化 ナトリウム結晶のLDAおよびGWAでのバンド・ギャップ・エネルギー(価電子バンドの頂点と伝導電子 バンドの底点の準粒子エネルギーの差)の計算結果を示す。比較のために、純粋な塩化ナトリウム結晶 に対する実験値も示してある。

表3 バンド・ギャップ・エネルギー (eV)

	$E_{\rm g}^{\rm \ LDA}$	$E_{\rm g}^{\rm ~GWA}$	$E_{\rm g}^{\rm EXP}$
NaCl	4.82	9.02	8.5
NaCl:Cu	2.98	8.00	_

図1に銅不純物を含む塩化ナトリウム結晶と純粋な塩化ナトリウム結晶の光吸収スペクトルの計算結 果を示す。Cu<sup>+</sup>イオンの初めの吸収ピークは純粋な塩化ナトリウム結晶の吸収ピークよりも僅かに低い位 置にある。二つの曲線(実線と破線)はそれぞれ銅原子が格子点にある場合と格子点から離れた位置に ある場合に相当する。光吸収スペクトルのピーク位置はこの空間的は銅原子の位置には依存しないが、 吸収ピークの高さはこの空間的な銅原子の位置に依存する。これは、3d<sup>10</sup>から3d<sup>9</sup>4s<sup>1</sup>への電子遷移が孤立 Cu<sup>+</sup>イオンの場合には非許容双極子遷移であることに起因する。銅イオンが配位子場中に置かれると、球 対称性が破れ、遷移が僅かに許容となる。銅イオンの位置が格子点位置からずれるとこの傾向が強まり、



図1 銅不純物を含んだ塩化ナトリウム結晶と純粋な塩化ナトリウム結晶の光吸収スペクトル

4. まとめ

本研究において、我々は孤立亜鉛原子と塩化ナトリウム結晶中のCu<sup>+</sup>イオンの光吸収スペクトルの計算 を行った。準粒子エネルギーはGWAにより計算され、光吸収スペクトルはGWAから出発してエキシト ン効果を取り入れるためにBS方程式を解いて計算された。我々の計算結果は実験と大変良く一致し、こ の計算方法の妥当性が示された。「点のみの計算ではあるが、Cu<sup>+</sup>イオンによる光吸収スペクトル強度は、 結晶中の銅原子の位置に大きく依存し、この傾向は実験から予測される振る舞いと合致した。CI法のよ うな伝統的な量子化学計算手法に比べて、本計算方法は1粒子(準粒子)エネルギー・スペクトルと電 子・正孔(光吸収)エネルギー・スペクトルを1度に、しかも励起状態の波動関数の対称性などの予備 知識を一切使用せずに計算することができるという点で優れている。本計算によれば、励起状態の波動 関数の対称性も励起エネルギーとともに決まるので、本計算方法は結果を予測し難い複雑な系や大きな 系を扱うのに便利である。本計算の計算量は電子数をNとするとN<sup>6</sup>に比例するが、これはCI計算のN<sup>7</sup>に 比べても大きいものではない。

参考文献

- K. Ohno, K. Esfarjani, Y. Kawazoe, "Computational Materials Science: From Ab Initio to Monte Carlo Methods", Springer Series on Solid-State Sciences, 129 (Springer, Heidelberg, 1999) pp.1-325.
- [2] S. Ishii, K. Ohno, Y. Kawazoe, S. G. Louie, Phys. Rev. B 63 (2001) 155104; 65 (2002) 245109.
- [3] S. Ishii, K. Ohno, V. Kumar, Y. Kawazoe, Phys. Rev. B 68 (2003) 195412.
- [4] K. Ohno, Sci. Tech. Adv. Mater. 5 (2004) 603.
- [5] M. Furuya, S. Ishii, Y. Takahashi, S. Nagasaka, T. Yoshinari, Y. Kawazoe, K. Ohno, Mater. Trans. 45 (2004) 1450.
- [6] S. Nagasaka, J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 1570; 51 (1982) 898.

5. 発表(投稿)論文

"First Principles Calculations of Optical Absorption Spectra of Atoms in the Vacuum and Crystals", K. Ohno, M. Furuya, S. Ishii, Y. Noguchi, S. Iwata, Y. Kawazoe, S. Nagasaka, T. Yoshinari, and Y. Takahashi, *Comp. Mater. Sci.*, in press;

(on-line, abstract available : http://www.sciencedirect.com/science/journal/09270256).

"Thermodynamic Properties of Transition Metals Using Face-Centered-Cubic Lattice Model with Renormalized Potentials", R. Sahara, H. Mizuseki, K. Ohno, and Y. Kawazoe, *Mater. Trans.* **46** (6) 1127-1130 (2005).

# 平成17年度東北大学金属材料研究所ワークショップ

「ナノクラスター機能活用新物質開発研究」報告

計算材料学研究部門 川添良幸

コンポン研近藤研究室と本所川添研究室が共同主催するナノクラスターに関する研 究会も10年以上の開催実績を積み、今年度も5月11日と12日に本所講堂におい て、本所のワークショップとナノ学会のポストコンファレンスの共同で、60名程の 参加を得て開かれました。化学と物理の統合が喧伝される遥か以前から、我々のグル ープは、お互いの研究方法の本格的な理解を目指して様々な機会を捉えては集まり、 具体的な共同研究を実施し、研究会を共同開催して来ました。理論と実験の枠も取り 払い、本グループからは実質的共同研究が次々と生まれています。主催する2研究室 では、単なる実験と理論の共同研究ではなく、川添研開発の全電子混合基底法第一原 理シミュレーションプログラムTOMBOを用いて近藤研の研究者が本所の材料設計 専用スーパーコンピューターで超大規模シミュレーション計算を実行し、その結果を 双方で検討して今回も2件発表しています。本研究グループは、ナノ学会員の一部分 から構成されていることもあり、今回の仙台におけるナノ学会第3回大会の直後、よ り親密な議論の場として本ワークショップを設定しました。

以下に示すプログラムの様に、25件の発表と時間を忘れた熱心な議論があり、会場は皆顔見知りのこともあって和気藹々の雰囲気でした。ナノクラスターの構造と電子状態計算という定番の研究に始まり、化学と物理の融合ならではの第一原理シミュレーション計算による触媒反応過程の詳細解析や、最近注目されているナノデバイスの実験と理論に関する発表も多く見られるようになりました。新機能を発揮するナノ粒子を組織化して構築するナノテクノロジー用デバイスが射程距離に入って来たことを受け、長年の蓄積を基盤に、いよいよ本研究グループは活性化しています。

# **5月11日(水)** 金属材料研究所2号館1階講堂 I 13:00-14:50

座長:本郷 研太

- 開会の挨拶 豊田工大 近藤 保
- Free standing で支持されたカーボンナノチューブ単一本化 根城均、川添良幸、Amir Farajian、Olga Pupysheva
- 3. BNナノ物質の構造と物性

奥健夫、小井成弘、菅沼克昭

 ワイドギャップフッ化物ヘテロ構造体の深紫外光学デバイスとしての可能性 小野晋吾、村上英利、R. El Ouenzerfi、G. Diwa、A. Quema、猿倉信彦、西松 毅、寺久保憲昭、水関博志、川添良幸、佐藤浩樹、D. Ehrentraut、吉川彰、 福田承生

- 5. The nanoscience of borane and carborane clusters PICHIERRI FABIO
- 基板上の導電性高分子の電子状態 諏訪雄二、寺田康彦、藤森正成、平家誠嗣、橋詰富博
- 7. 4 d 遷移金属クラスターの非稠密構造と磁性 裵栄造、長内弘喜、Vijay Kumar、川添良幸
- II 15:10-16:50

座長:佐原 亮二

- 8. マンガンクラスターイオンの酸化による電子構造と結合エネルギーの変化 登野健介、寺嵜亨、太田俊明、近藤保
- 9. 光解離分光によるCr<sub>3</sub>+の電子構造研究 間嶋拓也、登野健介、寺嵜亨、川添良幸、近藤保
- 10. コバルトクラスターイオン上への一酸化窒素分子の吸着-吸着分子の反応及びコ バルト原子脱離 半村哲、市橋正彦、渡邊佳英、磯村典武、近藤保
- 11. 金属クラスターの衝突反応過程の解明 市橋正彦、半村哲、M. Sluiter、川添良幸、近藤保
- 12. クラスターの電子励起状態の第一原理計算とシミュレーション
   大野かおる、石井聡、野口良史、菊地彫、横井敏宏、工藤洋平、児玉泰
   伸
- 13. 高飽和磁化・高抵抗 Fe 合金クラスター集合軟磁性体 隅山兼治、彭棟梁、山田博久、日原岳彦

# 5月12日(木)

Ⅲ 10:00-12:20

座長:大野 かおる

- 14. 分子ナノワイヤー1本鎖における電気特性評価 下村武史、佐光貞樹、市原秀紀、飯田恭宏、猪野又葵、岡本祐也、伊藤 耕三、藤森正成、平家誠嗣、橋詰富博
- 15. 単一分子エレクトロニクスの展望 和田恭雄
- 16. 帯状金属単原子吸着層に生ずる低次元プラズモン:エネルギー損失スペクトル 稲岡 毅
- 17. フラーレンに内包された軌道電子崩壊核種<sup>7</sup>Beの半減期 大槻 勤
- カーボンナノチューブおよびナノグラファイト、BNナノチューブ、BCNナノ チューブ等における電気容量の計算 針谷 喜久雄
- 19. 酸化鉄・炭素ナノリアクターの反応挙動と活性状態を考慮した速度解析 柏谷悦章、石井邦宜
- 20. 単一次元鎖量子磁石の創製と物性 山下正廣、宮坂等、梶原孝志、中田一称、中澤康浩、美藤正樹
- IV 13:30-15:40

座長:高橋 まさえ

- 21. In situ光電子分光および第一原理計算によるC<sub>60</sub>表面上におけるシリコン原子の 吸着に関する研究 尾上順、中尾愛子、原寿樹
- 22. クラスレート化合物の電子構造と熱電特性 古賀健治、赤井光治、趙国軍、松浦満
- 23. 層状コバルト酸化物 NaxCo02 の電子構造と熱電特性 趙国軍、赤井光治、古賀健治、松浦満
- 24. 遷移金属を含まない強磁性物性の探索 下司雅章、草部浩一、塚本秀一、鈴木直
- 25. Stabilizing the silicon fullerene  $Si_{20}$  by thorium encapsulation

26. 半導体ナノ粒子

粕谷厚生

27. 閉会の挨拶 東北大学金研 川添 良幸

# 第 2 部

# 研究部 萌芽研究

パルス強磁場における形状記憶合金の磁場誘起歪みの研究

秋田大・工資 左近 拓男 大阪大・工 福田 隆, 掛下 知行 東北大・金研 野尻 浩之

#### 1. はじめに

現在、高機能材料として Ni-Ti 合金などの形状記憶合金の利用が盛んになされている。これらの物質 は、応力や温度変化による変形/歪み効果を利用して、各種バネやワイヤーなどの電気/機械部品として広 範囲に使用されている。これらの機器の小型化、省エネルギー化に伴い、より小さく高機能な材料の開発 が求められている。いくつかの形状記憶合金は応力や熱のみならず磁場を印加することによっても磁場誘 起歪みが発生する。最近では金属や合金でも Ni2MnGa,Fe-Pt,Fe-Pd 系でマルテンサイト変態を起こす物質 が多数見つかっており、これらは数%もの巨大な磁場誘起歪みを生じる。Fe-Pt 系形状記憶合金の磁化/磁 歪の高速磁場応答性の実験的研究を行い、磁性材料、機械材料として高機能な物質を探索することを目的 とする。

#### 2. 研究経過

本研究では磁気物理学研究部門(野尻研究室)のパルス磁石を用いて磁化/磁歪の高速磁場応答性の実験的研究を行なった。パルス磁石は最高 30T を発生し、発生磁場の周波数は 160Hz である。実験に用いた 試料は、阪大掛下グループにより作成された Fe3Pt 単結晶を用いた。この物質は 100K 以下でマルテンサ イト変態を起こすので、ヘリウム 4 冷凍機を用いて、転移温度より充分低い 4.2 K から 70K の範囲で磁場 誘起歪みと磁化の観測を行なった。磁場誘起歪みは三端子静電容量法(キャパシタンス法)で測定し、磁 化は誘導法で行なった。

#### 3. 研究成果

まず、磁場を加えない状態で室温(300K)から 4.2K まで冷却し、パルス磁場を印加した(図1)。0.5T 以上の磁場で磁場と平行に縮む方向 1.6%の歪みが発生した。さらに同じ温度で磁場を加えると 0.6%程度 の歪みが圧縮方向に繰り返し現れた。1回目の初期歪みと 2回目以降の可逆歪みの大きさは、定常磁場と ほぼ同等であった。磁場印加時の転移磁場は定常磁場よりも若干高磁場側で発生したが、その差は 0.2T 程 度と小さいので、160Hzの交流磁場でも磁場誘起歪みが得られると結論できた。さらに、70K までの複数 の温度で可逆歪みの測定を行なった(図2)。歪みの大きさは 20K 付近で最大の約 0.9%となる結果が得ら れた。この傾向も定常磁場と同様であった。磁化は 4.2K と 70K で測定した。4.2K では磁場の上昇ととも にほぼ直線的に磁化が増加し、0.5T で折れ曲がりが生じた。これは磁場誘起歪みに対応するものと思われ る。また、ヒステリシスも観測されたが、これは磁場印加によるバリアント変換によるものであると考え られる。パルス磁場の発生後の残留磁化が生じないことから、磁場掃引による磁化は磁場誘起によるもの であると考えられる。

#### 4. まとめ

形状記憶合金 FesPt 単結晶の磁場誘起歪みをパルス磁石を用いて測定したところ、1%を超える巨大歪 みが観測された。可逆歪みも 1%程度発生した。160Hz での歪みが観測されたことから、交流磁場でも歪 みが発生することが分かった。この結果を、他の Fe-Pd 系や Ni-Mn-Ga 系と比較することで、磁場誘起歪 みの物性や磁性がさらに詳細に明確になると考える。

5. 発表(投稿)論文

"Investigation of the field-induced strain of shape memory alloy in a pulsed magnetic field" T. Sakon, A. Takaha, T. Fukuda, M. Motokawa, T. Kakeshita, International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics 2006, in press (4 pages)



# マルチフェロイクスの材料科学と設計

弘前大・理工 古屋泰文 東北大・金研 井上明久

1. はじめに

状況検知(センサ)→情報処理・判断(プロセッサ)→応答・駆動(アクチュエータ)機能を有する知 的構造では、構成材料自体もしくは構造システム全体として、環境(情報)変化などに対応した形態をと りうる能動応答型の機能発現が求められる。

このような次世代的な機械構造物を実現させるためには、リアルタイムで機械部品や構造物に加わる環境要素(外部応力・温度など)の変化を検知し、かつその内部で進む構造変化や損傷劣化状態を外部に知らせることが出来る、さらには構造物の形状変化や損傷・き裂の修復機能を有するようなセンサ・アクチュエータ機能を併せ持つインテリジェント/スマート機能素子の開発が必要であり盛んに進められている。

センサ・アクチュエータ材料の要素材料に期待されているキーテクノロジの一例として TiNi などに代表 される変形後にある一定の温度以上に加熱すると元の形状に回復する性質をもつ形状記憶合金(Shape Memory Alloy)がある。

TiNi 系形状記憶合金の高性能化に関する研究において、Kajiwara(NIMS:2002 年)らは、スパッタ蒸着 Ti 過剰 TiNiCu アモルファス薄膜を低温熱処理することで、TiNiCu 薄膜内に bct 板析出物を生成し、機械的特 性および形状記憶特性に優れた形状記憶合金薄膜を作製できることを報告した[1]。

これまでに本研究室では医療などになどへの応用を考え、同様の金属組織形態を有するアモルファス急 冷凝固薄帯を作製した。アクチュエータ材料の高性能化を目的とした場合、急冷凝固法を用いた工業材料 は薄膜よりも大きな出力が取り出せるので非常に魅力的である。

2. 研究経過

これまでに単ロール型急冷凝固法を用い、スパッタ法とほぼ同じ程度の引張り強度が得ることが可能な Ti 過剰な TiNiCu 系合金アモルファス薄帯の作製に成功している[2]。

Ti<sub>54</sub>Ni<sub>40</sub>Cu<sub>6</sub> [at.%]の組成の薄帯を作成し、諸特性を調べたところ、アモルファス化を確認できたが、低温 熱処理後の試料は非常に脆かった。X線構造解析結果より、脆さの原因と考えられる結晶Ti<sub>2</sub>Niの結晶ピー クを確認した。この結晶の発生を制御するためには、合金組成のTi濃度を減少させることにより可能であ る。よって今回の研究では、Cu添加率を一定にした状態でTi組成を 1.0 at.%ずつ添加量を変化させ、Ti過剰 形状記憶合金の組成依存について調査することを目的としている。

3. 研究成果

Ti51-Ni43-Cu6[at.%]、Ti52-Ni42-Cu6[at.%]とTi53-Ni41-Cu6[at%]の組成になるよう3種類の試料を秤量し、 アルゴン雰囲気中でプラズマアーク溶解装置〔東栄科学産業社製: TIG400F〕を用いて合金インゴットを 作製した。これを、石英管内に入れ、アルゴンガス雰囲気中で液体急冷凝固装置を用いて、試料を高周波 溶解し、アルゴンガス圧力でロールの回転数 5000rpm の回転銅ロール上に吹き付けて、各組成の急冷凝固 薄帯試料(厚さ=13µm~15µm,幅=1mm,長さ=数m)を作製した。その後 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)により定性・定量分析を行い組成を確認した。

結晶構造については、粉末X線回折装置〔マック・サイエンス社製: M18XHF-SRA〕用いて、作製した 薄帯試料のアモルファス化と熱処理後の薄帯の結晶化について検証した。

示差走査型熱量計[セイコーインスツルメンツ社製: DSC6200](以下 DSC と記す)を用いて、試料の結 晶化温度(Tc)と、熱処理後の薄帯の変態点について調べ、比較した。DSC の変態点の測定温度範囲は 423[K]→203[K](冷却)→423[K](加熱)で測定し,温度上昇率=10K/min とした。熱処理は、Tc-40[K]の 温度で 2.5h をおこなった。

また一定温度下(Af+10[K])において,小型引張試験機[米倉製作所社製:高温小型引張試験装置]を用いて引張破断試験を行い、機械的特性について評価した。

Fig.1 に熱処理前の急冷凝固薄帯のX線構造解析結果を示す。全ての試料で一部結晶化が見られた。しかしTi濃度が上昇するにつれ結晶ピークは減少していき、アモルファス化が進行していることがわかる。

次に Fig.2 に DSC による結晶化温度の測定結果を示す。Ti51Ni43Cu6[at.%]で 784[K]、Ti52Ni42Cu6[at.%] では 758[K]、Ti53Ni41Cu6[at.%]では 741[K]となり、Ti 過剰になるにつれて、結晶化温度の低温化傾向が見られた。

Table 1 に各試料の変態点を示す。それぞれに吸発熱ピークが見られることにより形状記憶特性を確認した。Ti量増加に伴い、温度ヒステリシスの減少が見られた。

Fig.2 に各試料の一定温度下 (Af+15K) での引張試験結果を示す。グラフは破断強度および破断伸びをプロットしている。3 つすべての試料が約 1000MPaを越える強度を示し、Ti52Ni42Cu6[at.%]とTi53Ni41Cu6[at.%]では 1400MPaを超えた。特にTi53Ni41Cu6[at.%]では、歪が 10%を超え、高強度を示した。 去年の研究データより、Ti54Ni40Cu6[at.%]では 5%で約 1000MPaであり、低くなっている。これは、脆さの原因になっているTi<sub>2</sub>Niの析出によるものと考えられる。



	1				
	As[K]	Af[K]	Ms[K]	Mf[K]	⊿t[K]
Ti50.8Ni43.1Cu6[at.%]	262	285	260	244	41
Ti52.3Ni41.6Cu6[at.%]	292	299	285	268	31
Ti53.3Ni40.6Cu6[at.%]	280	288	269	260	28

Table 1: DSC measurement of samples.

Fig.1: X-ray diffraction patterns of as-spun samples.



Fig.2: Tensile stress and elongation of annealed samples, experiment temperature is Af+15[K],

4. まとめ

Ti 過剰形状記憶合金の研究において、Ti,Ni 含有量が異なる 3 種類の合金 (Ti51-Ni43-Cu6[at.%],Ti52-Ni42-Cu6[at.%],Ti53-Ni41-Cu6[at%])で液体急冷凝固法を用いて薄帯を作製し, 諸特性を調査した。以下にまとめを示す。

(1)Ti 濃度が上昇するにつれ結晶ピークは減少していき、アモルファス化が進行していることを確認したが、 Ti 濃度が 51~53 [at.%]では完全なアモルファス薄帯を得ることはできなかった。完全にアモルファス化す るには Ti 濃度が 54 [at.%]以上必要となる。

(2)各試料とも 1000MPa 以上の高い破断強度を確認した。特に Ti53-Ni41-Cu6[at%]に関しては破断強度が 1400MPa、破断伸びが約 10%と非常に高い機械的特性を確認した。

5. 参考文献

[1] K.Yamazaki, S.Kajiwara, T.Kikuchi, Kogawa and S.Miyazaki: ICOMAT-2002, Jun

[2] 横山雅則: 平成 16 年度弘前大学大学院理工学研究科知能機械システム工学専攻課程修士論文, 2004.

6. 発表(投稿)論文 未発表(日本金属学会2006年秋期大会発表予定) 水素吸脱蔵特性に及ぼす巨大ひずみの影響

九州大・工 草留裕一朗 東北大・金研 池田 一貴、中森 裕子、折茂 慎一 九州大・工 堀田善治

1. はじめに

近年、断面形状が変化せずに大量にひずみが導入できる巨大ひずみ加工プロセスが考案され、既存材料の力 学特性が向上できることが示されている。このような形状不変加工プロセス法としてECAP (Equal-Channel Angular Pressing) 法やHPT (High Pressure Torsion)法がある。いずれも、バルク状でひずみが導入できる こと、また導入ひずみ量が厳密に制御できることが特徴として挙げられる。本研究では、代表的な水素貯蔵合 金として知られるMg-Ni系合金にこれら形状不変加工プロセス法を適用して巨大ひずみを付与し、水素貯蔵性 に及ぼす巨大ひずみの影響を調べる。本年度は、MgNi2合金の水素貯蔵性に対する巨大ひずみの効果について 調べた。

2. 研究経過

約 0.35 gのMgNi<sub>2</sub>合金粉末を直径 10 mm、深さ 0.5 mmの凹型アンビルに盛り、 図 1 に示す要領でHPT加工を施した。ねじり加工は室温大気中で行い、2.8 GPaの もとに 30 s加圧しそのまま 1 rpmの速度で行った。これより、2,5,10 回転のHPT 加工を施した 3 種類の円盤状試料を作製した。未加工粉末も含めてX線回折装置で 調べた結果を図 2 に示す。回転数に伴ってピーク幅が広がり、合金内にひずみが生 じていることが知られる。なお、HPT試料は中心部にひずみが入りにくい状態にあ ることから中心部近傍を除いて測定を行った。

水素化処理はいずれの試料も1.0 MPaの水素雰囲気のもと、373 Kの温度で10 h 行った。図3に水素分析装置で水素含有量を調べた結果をまとめる。いずれの試料 も水素化処理をしない場合と比較した。回転数の増加に伴って水素含有量が増大 し、5回転で約0.1 mass%の飽和状態に達することが知られる。

本研究では、MgNi2合金粉末を純アルミニウムで作ったカプセルに封入し、 ECAP加工でひずみを付与し、さらにHPT加工を施して巨大ひずみ試料を作製し たが、試料切断時の切削水の影響で再現性のある結果が得られず、今後の検討課 題とした。



3. 研究成果・まとめ

Mg-Ni系合金の中でMgNi<sub>2</sub>は水素貯蔵性を示さないことが示されている。本研究では、このMgNi<sub>2</sub>合金に巨大ひずみを付与することで、一定の水素貯蔵性が出現することを確認できたことは重要なことと言える。今後はHPTによる加工条件や水素化処理の条件の最適化が必要である。



4 族半導体混晶による低温多結晶膜形成とその電気伝導特性に関する研究

東北大・金研 中嶋 一雄、宇佐美 徳隆 山梨大・大学院医工総合 中川 清和、有元 圭介

1. はじめに

軟化温度の低い安価なガラス上に、高移動度を有する多結晶4族半導体を低温で形成する技術が開発できれば、大面積のガラス基板上に平面ディスプレイ用の薄膜トランジスタのみならず、その駆動 回路や論理回路、メモリ、さらには太陽電池など極めて広範な応用が開ける。

2. 研究経過

半導体薄膜低温形成技術開発を目指して、ガラス基板上に固体ソース分子線成長法で堆積した非晶 質4族半導体の固相成長に関する研究を行い、現在までに以下のことを明らかにしてきている。

1. 融点が低いGeをSiと同時にガラス基板上に堆積させ、非晶質SiGe膜を形成することで、固相成長 温度は低下する。

2. ホール移動度、電界効果移動度はGe濃度と共に増加し、Ge濃度30%程度で最大となり、これ以上のGe濃度増加は急激な移動度低下となる。

3. SiGe薄膜上のpn接合のリーク電流はGe濃度と共に増加する。

3. 研究成果

(a)

固体ソースMBE法を用いてSi0<sub>2</sub>上に堆積した非晶質SiGeを窒素雰囲気中でアニールし多結晶化させた半導体膜(SPC-Poly-SiGe)と、東北大学金属材料研究所 中嶋・宇佐美研のガスソースMBEでSi0<sub>2</sub>上に堆積した多結晶膜(GSMBE-Poly-SiGe)の電気的、構造的比較を行った。その結果、

SiGe 薄膜上の pn 接合のリーク電流は Ge 濃度と共に増加するが、SPC-Poly-SiGe に比べ GSMBE-Poly-SiGe では増加量は少なく、高濃度 Ge 薄膜でも良好な特性を保っている。リーク電流の違いは、電顕観察から粒径の違い、すなわち粒界領域の質・量の違いによるものと理解される。



図 断面STEM観察結果。 (a)SPC(固相成長法)によ る多結晶Si<sub>0.75</sub>Ge<sub>0.25</sub>膜。 (b)GSMBE(ガスソース MBE)による多結晶 Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub>膜。

(a) SPC-Si<sub>0.75</sub>Ge<sub>0.25</sub>

SiO<sub>2</sub>

(b) GSMBE-Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub>

- 4. まとめ
  - SPC-SiGe では結晶核がランダムに発生し、膜中にランダムな結晶粒が形成されている。
  - GSMBE-SiGeではSiO<sub>2</sub>上に結晶核が発生し、そこから結晶成長するためコラム状の結晶粒が形成されている。
  - 結晶粒径は SPC-SiGe では極めて小さいが、GSMBE-SiGe では 50nm 以上の結晶粒が形成されている。
  - 以上の粒の形状、粒径の違いに FET のドレーンリーク電流が依存していると考えられる。
  - GSMBE 膜の成長条件を最適化し一層の低温膜形成を行い、表面荒れを CMP 法で平坦化することで、 高移動度 TFT 用薄膜形成技術へと発展させる。
- 5. 発表(投稿)論文

(1) "Transport Properties of SPC-Poly SiGe Crystallized at 700C and GSMBE-Poly SiGe Grown at 600C." M. Mitsui, K. Arimoto, J. Yamanaka, K. Nakagawa, K. Sawano, N.Usami, Y. Shiraki, 4th International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures 2005/5/23-26, Awaji Lsland, Hyogo, Japan.

# 太陽電池用加工半導体結晶のX線による評価手法の検討

京都大・国際融合創造センター 奥田 浩司 東北大・金研 中嶋 一雄

1. はじめに

本研究は太陽電池をはじめとする種々の応用が期待される、Si加工単結晶ウエハの結晶性を X線回折によって明らかにすることを目的とした共同研究である。型押し加工によってSiの単結 晶ウエハを半球状に塑性加工することが可能であることは中嶋らによって昨年度に示されている。 このような加工結晶を太陽電池に応用することにより、反射光の2次利用を容易にするなどの効率化 を図ることが期待される。しかしながら、Siウエハのようなほぼ無転位の材料について開発され た太陽電池技術が、相当量の転位が蓄積される塑性加工された結晶でも十分利用可能であるのか、と いう観点からは、加工プロセスによる湾曲結晶の結晶性など、加工結晶の特性を定量的に評価してお くことが検討の前提条件として必要である。

このような背景から、本申請ではX線回折法を用い、球面加工を施したSi単結晶ウエハの結 晶性やX線的な結晶面の曲率を評価した。 試料としては片面鏡面仕上げのSiウエハの加工によ り、半径が数cmから10cmの球面に塑性変形された試料を用いた。

2. 研究経過

S i 単結晶単結晶の球状塑性変形が高温加圧変形で実現されていることはこれまでの形状観 察から明らかにされている。 しかし球面形状が微視的な組織としてどのような特徴を持つかについ ては不明であった。 例えばマクロ形状として球面状の塑性変形が実現されていても、それが単結晶 状態を保ったまま、均一な転位分布によって曲げ歪が緩和されたことによるのか、セル組織を形成し ているのか、あるいは再結晶により集合組織を持つような形態かを実証するデータがなかった。 転

位分布や内部のひずみ、再結晶粒の存在など は直接電子のモビリティーに影響する重要な 因子であり、応用を目指したSiウエハの加 エプロセス設計には必須の情報である。 ま ず加工結晶が単結晶状態を維持しているかど うか、またその結晶性についてチャネルカッ トモノクロメータを用いた平行X線光学系に よる評価を行った。ビームサイズは 0.1 x 0.5 mmにスリットで整形し、ωスキャンにより 回折角度シフトと半値幅を測定した。

3. 研究成果

図1はこのようにして得られたSi333 回折ピークのωスキャンによるシフトと、回 折半値幅を示している。回折ピーク位置が結 晶中心からビームの当たる位置Xがずれるに



つれて規則的にシフトしていることから、球面加工した試料は常に 111 面を球面の面垂直方向に向けた「単結晶」状態を維持しており、その回折半値幅が約 0.1 度程度と比較的良好な結晶性を維持していることが明らかとなった。 しかしながら、これは理想的なSiウエハの回折半値幅と比べると 10倍以上の値であり、そのまま無転位ウエハの電子デバイスで想定される応用に転用できるとは考えられない。 今回は試料の供給の問題で残留応力測定にまでは至らなかったが、これらの測定を含めた解析により、変形を担っているひずみ成分の詳細な理解が可能になると期待される。

4. まとめ

高温加圧球面加工Siの格子面曲率/結晶性のX線による評価をおこなった。残留ひずみを含めた定 量解析が今後の課題である。

5. 発表(投稿)論文

"Si wafers having one- and two-dimensionally curved (111) planes examined by X-ray diffraction" H.Okuda, K.Nakajima, K.Fujiwara and S.Ochiai, J. Appl. Cryst., accepted for publication. (2006.)

単層カーボンナノチューブなどを用いた電子およびスピンデバイスの研究

大阪大学大学院基礎工学研究科 白石誠司 東北大金研 竹延大志

#### 1. はじめに

単層カーボンナノチューブ(SWNT)はその特異な擬1次元構造や電子物性などから、将来の分子エレクトロニクス・分子スピントロニクス分野における枢軸的役割を担うと期待されている分子材料である。報告者らはこれまでにSWNT内部空間への有機分子内包による極性制御の成功(Nature Mat.2,633(2003).)、 SWNT 薄膜を FET のチャネルに用いた新奇高性能 FET の開発(CPL394,110(2004).)、SWNT への水素分子吸着現象の物理化学的解明(CPL など3件)など数多くの業績を上げることに成功してきた。今回、その共同研究を発展的に進めるために、SWNT 薄膜 FET 技術と SWNT の極性制御技術とを融合し SWNT 電子素子の高機能・高性能化を実現しながら、その知見を分子スピン素子作製に応用することで分子スピン物理という新領域を開拓・創成することを研究の目的とした。

#### 2. 研究経過

白石は金属材料研究所を何回か訪問し、共同研究者である金研・竹延博士との綿密な研究計画のディスカッションを重ねた。特に阪大・東北大・北陸先端大3グループ共同によるSWNT電子素子・スピン 素子テーマの議論を通じて、下記のような大きな成果を挙げることに成功した。また東北大グループの 所有する装置利用を通じて分子スピン素子向け磁性材料の検討やSWNT-FET特性向上に向けたプロセス 検討など広範な領域において共同研究を遂行し有益な知見を多くえることができた。

#### 3. 研究成果

以下に今年度の成果を記す。達成した成果は以下の通りとなり、(A)金属的 SWNT の選択的除去による SWNT 薄膜 FET の高性能化において他の有機 FET と同等ないし凌駕する素子特性を達成(T.Fukao et al,JJAP 投稿中)、さらに竹延は flexible 素子の試作にも成功(T. Takenobu et al., Appl. Phys. Lett. accepted.)、 (B)キャリア制御された SWNT-FET の創成と動作特性の解析(M.Shiraishi et al. Appl. Phys. Lett. 87, 93107 (2005)., T. Takenobu et al., Adv. Mater. 17, 2430(2005)., S. Nakamura, M. Shiraishi, T. Takenobu et al., Appl. Phys. Lett. 投稿中)、(C)laser 蒸発で作製された高品質高純度 SWNT のキャリア散乱長の見積もり(K. Matsuoka, M. Shiraishi et al. Chem. Phys. Lett. accepted)の3つの大きな成果をあげることができた。特に③は SWNT スピン素子創成に必要な SWNT の品質評価の成功と素子サイズの最適化の両面でスピン素子研究にも大 きく貢献できる成果であった。さらに現在進行中のテーマでありかつ近未来に成果がまとめられると思 われるものに、(D)分子内包などでキャリア制御した SWNT の電子構造変調の表面電位法による解析、(E) ドープ量の制御による金属/SWNT 界面のショットキー障壁の変調効果、(F)熱アニール処理による SWNT-FET 素子の特性向上などがあるが、これらの成果は来年度への継続テーマとした。また成果発表 には至っていないもののスピン素子向けの電極材料の評価などスピン関連の研究も着実に進められてい る。

#### 4. まとめ

本共同研究を通じて SWNT 電子素子の面では報告者らの提案する新奇 SWNT-FET は依然として世界一の特性・性能を維持している。さらに極性制御やデバイス物理など当該分野における広範かつ有益な知見を得ることに成功した。また SWNT における電子散乱長の見積もりからスピン素子に必要な素子構造の決定にも成功した。

#### 5. 発表(投稿)論文

K. Matsuoka, H. Kataura and <u>M. Shiraishi</u>, "Ambipolar single electron transistors using side-contacted single-walled carbon nanotubes", Chem. Phys. Lett. 417 (2006), 540.

<u>M. Shiraishi</u>, S. Nakamura, T. Fukao, H. Kataura, T. Takenobu and Y. Iwasa, "Carrier injection control in Tetracyano-p-quinodimethane encapsulated carbon nanotube transistors", Appl. Phys. Lett 87 (2005) 93107.

T. Takenobu, T. Kanbara, N. Akima, T. Takahashi, <u>M. Shiraishi</u>, K. Tsukagoshi, H. Kataura, Y. Aoyagi and Y. Iwasa, "Solution processed control of carrier density in carbon nanotube transistors", Adv. Mater. 17 (2005) 2430.

S. Nakamura, M. Ohishi, T. Takenobu, Y. Iwasa, H. Kataura and <u>M. Shiraishi</u>, "Band structure modulation of carrier doped random-network nanotube transistors", Appl. Phys. Lett. in submission.

<u>M. Shiraishi</u>, T. Takenobu, Y. Iwasa and H. Kataura, "Recent progress in solution-processed random network single-walled carbon nanotube transistors", J. Nanosci. and Nanotech., (invited article) in submission.

# 凝縮系中のナノ構造制御による機能発現

山口大・工 松浦満、山口大・メディア 赤井光治、山口大 VBL 趙国軍、古賀健治

#### 1. はじめに

高効率熱電変換材料の探索は半世紀以上の歴史を持つ研究であるが、いくつかの材料で実用化が実現しているものの中高温領域において実用化されていないなど、今後の高効率熱電材料の発展が不可欠な状況にある。90年代に熱電材料指針として「フォノングラス・エレクトロンクリスタル」が提唱され、熱電材料開発は新たな段階を迎えつつある。この概念では主に熱伝導を担うフォノン伝導と電気伝導、熱電能を決めるキャリア伝導を独立した制御パラメーターと捉える。我々は、このような伝導制御の分離を行うためにナノ構造制御が有効であると考えている。

本研究では、ナノサイズのカゴ構造を持つクラスレート化合物を重点的に電子構造および熱電特性の解明 と高性能化について第一原理計算に基づく物質設計を目標として調べている。IV 族クラスレート化合物はダ イヤモンド構造系と同様に IV 族元素の共有結合ネットワークを持つ。このネットワークはナノサイズの多面体 が互いに面を共有してできており、中にアルカリ土類金属やアルカリ金属ハロゲンなどを包含している。このた め、共有結合ネットワークがキャリア伝導を担い、包含イオンがフォノン散乱体として機能することが期待され、 「フォノングラス・エレクトロンクリスタル」の可能性を持つ。

今年度の研究ではIV族タイプIクラスレートに対する貴金属置換が電子構造および熱電特性に及ぼす効果 を調べたので報告する。なお、その他のクラスレートおよび層状 Co 酸化物の熱電特性についても研究を行っ たが、これらについては割愛させて頂く。

#### 2. 研究経過

タイプ I クラスレートに貴金属元素の添加を行った場合、図1に示 すように特定の IV 族サイトが置換されることが知られている。本研 究ではタイプ I クラスレート Ba<sub>8</sub>Si(Ge)<sub>46</sub>に対し、図1のように貴金属 元素が充填された場合、更に Ba サイトが図のように La で置換され た場合について、電子構造計算および熱電特性計算を行った。電 子構造計算では密度汎関数法に基づく FLAPW-GGA 法を用いた WIEN2k コードを利用した。

熱電能は線形化 Boltzmann 方程式を緩和時間近似の元で解くと 以下のように示される。

$$\alpha = \left(\frac{1}{e T}\right) \frac{\sum_{\mathbf{k}} \sum_{n} v(n, \mathbf{k})^2 \tau \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon = E(n, \mathbf{k})}}{\sum_{\mathbf{k}} \sum_{n} v(n, \mathbf{k})^2 \tau \left[E(n, \mathbf{k}) - \mu\right] \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon = E(n, \mathbf{k})}}$$

ここにおいて、v(nk)は速度、E(nk)はエネルギーf はフェルミ分布、T



図 1: 貴金属置換クラスレートの単 位格子

は緩和時間、µは化学ポテンシャルを表す。緩和時間を定数で近似すれば、熱電能はバンド情報のみで表され、これらのバンド情報は電子構造計算から求める。

#### 3. 研究成果

図 2 は貴金属置換を行った Ge クラスレート化合物の状態密度(DOS) についての計算結果を示している。 Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub> は金属置換が行われていないクラスレートの計算結果であり、比較のため示している。これから 分かるように、貴金属置換が価電子帯のバンド端付近に及ぼす影響は小さい。これは貴金属元素の d-バンド はバンド端より数 eV 下に位置しているためである。一方、伝導帯のバンド端については貴金属元素の軌道が バンド端に現れ DOS の増大と共に、バンドギャップを半分程度あるいはそれ以上に減少させることがわかる。 DOS 増大は熱電能の向上をもたらすが、熱電変換材料の特性は温度に比例するファクターを含み、バンド ギャップの減少は高温側での性能特性の低下につながる。表 1 に示されるように、La を Ba と置換することに より、バンドギャップが 10%以上向上する計算結果を得た。図 3 は La<sub>2</sub>Ba<sub>6</sub>Au<sub>6</sub>Ge<sub>40</sub> について計算を行った熱電 能のキャリアー依存性を示す。計算から、n 型 p 型共に  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup> このオーダーで  $200 \mu$  V/K<sup>2</sup> 以上の比較的高 に熱電能を示す結果が得られている。これにより、希土類充填を行った遷移金属クラスレートが熱電変換材 料として有望であることが分かった。



#### 表 1: バンドギャップおよびバンド質量

	E <sub>g</sub> (meV)	m <sub>M-Γ</sub>	m <sub>M-X</sub>
$La_2Ba_6Au_6Si_{40}$	159	0.92	1.41
La <sub>2</sub> Ba <sub>6</sub> Au <sub>6</sub> Ge <sub>40</sub>	353	0.80	1.42
Ba <sub>8</sub> Au <sub>6</sub> Si <sub>40</sub>	144	0.92	1.26
Ba <sub>8</sub> Au <sub>6</sub> Ge <sub>40</sub>	302	0.72	1.12

#### 4. まとめ

ナノサイズのカゴ状共有結合ネットワークを持つ Ba 充填タイプ I クラスレートの電子構造計算および熱電能の計算を行い、希土類 充填を行った貴金属クラスレートが高効率熱電材料の有望な候 補となることが分かった。なお、クラスレートに対する希土類充填 では Eu のみで充填が確認されており、実際にどのような希土類 が充填されるかは今後明らかにして行く必要がある。

#### 5. 発表(投稿)論文

(1) "Thermoelectric properties of Sn-based clathrates", T. Kamei,
 K. Koga, K. Akai, K Oshiro, M. Matshuura, in Proc. of 24<sup>th</sup> Int.
 Conf. on Thermoelectrics, Clemson, USA (2005) 215.

(2) "Electronic structure and thermoelectric properties on transition-element-doped clathrates", K. Akai, K. Koga, K Oshiro, M. Matshuura, in Proc. of 24<sup>th</sup> Int. Conf. on Thermoelectrics, Clemson, USA (2005) 207.



#### 学会発表等

1. 古賀健治、亀井達也、赤井光治、松浦満、"Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Sn<sub>30</sub>クラスレートの電子構造と熱電特性",第3回ナノ学 会予稿集 (2005)、p189.

2. 趙国軍、古賀健治、赤井光治、松浦満、"2次元層状化合物 Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>の電子構造と熱電特性",第3回ナノ 学会予稿集(2005)、p256.

3. 赤井光治、趙国軍、古賀健治、大城和宣、松浦満、"IV 族クラスレート化合物に対する元素置換が電子構造に及ぼす効果",第3回ナノ学会予稿集 (2005)、p305.

4. 古賀健治、趙国軍、植村、赤井光治、松浦満" Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Sn<sub>30</sub> クラスレートの Ga 配置安定性と電子構造"第 2回熱電学会論文集 (2005), p.98.

5. 趙国軍、古賀健治、赤井光治、松浦満、"電子構造計算による Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> の電子構造と熱電特性"、第2回 熱電学会論文集(2005),p100.

6. 赤井光治、古賀健治、松浦満、"Ba 充填タイプ III クラスレートの電子構造"、第 61 回日本物理学会予稿 集第4分冊 (2006).
山梨大院・医工 松本 俊、鍋谷 暢一、 東北大・金研 八百 隆文

### 1. はじめに

ZnO をはじめとする酸化物半導体は、禁制帯幅が他のIII-V族およびII-VI族化合物半導体に比べて大きいため可視 から紫外域で動作する光デバイス材料に適している。本課題では酸化物半導体である ZnO をベースとして多機能性を 創造することを目的とし、透明・希薄磁性半導体の作製とその電気・光学・磁気特性の評価、および ZnOTe 混晶半導 体の作製と多重バンド間遷移の制御に関する研究を行う。

### 2. 研究経過

II-VI-O 型混晶の特長として、微量のO を添加することでバンド構造を大きく変化させることが挙げられる。これ までに ZnSeO や ZnSSeO 、ZnTeO 混晶を GaAs 基板上に成長し、その構造、光学特性評価から、電気陰性度の大 きなO が母体結晶のバンド構造に与える影響を調べてきた。ZnTe/GaAs は約 8%の格子不整合度があるため、ZnTeO 成長層の結晶性は基板との界面に発生する欠陥によって支配される。本報告では ZnTe 基板上に ZnTeO を成長し、 GaAs 基板上の場合と比較を行い、ZnTe 結晶格子中の孤立酸素および酸素クラスタに起因する発光帯を調べた。

### 3. 研究成果

MBEにより成長を行った。基板にはZnTe(001)および GaAs(001)面を用いた。成長温度は300℃とし、ZnTeO成長層の厚 さはおよそ700nmである。RHEEDにより相分離が起きていないこ とを確認した。図1は異なるO2流量でGaAsおよびZnTe基板上に 成長した試料をHe-Cdレーザ(325nm)で励起したPLスペクトルで ある。O組成は0.3%以下である。すべてのO2流量で、GaAs基板 上の試料に比較してZnTe基板上の試料のPL強度は大きく、ZnTe 基板を用いることによりホモエピタキシーに近い状態になって成長 層の結晶性が向上したと考えられる。1.90eVと1.75eV付近に二つ の発光帯が見られる。前者は孤立酸素に捕らえられた励起子による 発光(NPL)とそのフォノンレプリカから成る発光帯(single-O band) である。後者はO2流量の増加とともに増大することから酸素クラスタ に捕らえられた励起子による発光とそのファノンレプリカによる発光 帯(OC band)と考えられる。single-O bandのゼロフォノン線より低エ ネルギーのレーザ光による励起に対してもOC bandは観測された。



### 4. まとめ

ZnTe 基板上に高品質 ZnTeO エピタキシャル結晶を成長し、ZnTe 結晶中の孤立酸素および酸素クラスタに捕らえ られた励起子とそのフォノンレプリカの発光を観測した。PL 励起波長を変えて孤立酸素および酸素クラスタの発光を 分離できた。

### 5. 発表(投稿)論文

"Epitaxial growth and optical investigation of ZnTeO alloys", Y. Nabetani, T. Okuno, K. Aoki, T. Kato, T. Matsumoto and T. Hirai, psys. stat. sol. 投稿中

# GaInNAs/GaAs 量子井戸構造の GaAs 基板方位による効果

弘前大・理工 高橋大介、真下正夫 東北大・金研 森貴洋、八百隆文

### 1 はじめに

現在光通信用レーザーダイオード(LD)はInP基板に活性層としてInGaAsPが使われているが、 伝導帯のバンドオフセットが小さいため高温動作時に特性が大きく劣化する問題がある。最近 その温度特性を改善するため、GaAs基板を用いたGaInNAs/GaAs系の量子井戸(QW)活性層による 長波長LDの開発が進められている。本研究ではGaInNAs/GaAs系LD開発のための基礎的検討とし てGaNAs/GaAs系を取り上げ、GaAs/GaNas/GaAs単量子井戸(SQW)構造をMBEにより作製し、光学特 性を評価した。一般にGaAs(111)A極性面成長は通常用いられる(001)面成長とは異なる特徴を もち、GaNAs/GaAs系でもGaAs(001)基板と比べてGaAs(111)Aでは窒素が多く混入できると言わ れ<sup>1)</sup>、本研究でも両基板を用いて比較検討を行った。

### 2 研究経過

MBE 装置を用いて GaAs 基板に 2, 4, 6ML-GaNAs/GaAs (111) A SQW 構造と 2ML-GaNAs/GaAs (001) SQW 構造を作製した。GaNAs 層成長時は RF プラズマセルを用いて窒素を添加した。GaAs 基板に GaNAs/GaAs SQW構造を成長するにあたっては、RHEED 観察により最適な成長条件のもとで良好な 結晶性や表面平坦性を維持することができた。得られた GaNAs 層中の窒素成分は XRD 測定によ り推定した。その結果、窒素成分は GaAs (111) A 基板の場合 2.77%であり、GaAs (001) 基板では 2.43%であった。GaNAs/GaAs SQW 構造の光学特性は PL 測定により評価した。また、SQW 試料は成 長後 600℃で 1 分間のアニール (Rapid Thermal Annealing:RTA) を行い、それによる SQW 構造 の光学特性の変化を調べた。

### 3 研究成果

図1は2,4,6ML-GaNAs/GaAs(111)A SQW構造の低温(10K)PLスペクトルを示す。図の中で2ML-GaNAs/GaAs SQWのPLピーク強度は1/100で示してあり、層厚とともに著しく強度が減少することがわかる。この強度減少は窒素添加によって導入された各種欠陥に起因すると考えられる。図2は2ML-GaNAs/GaAs(111)A SQW構造からのPLスペクトルの温度依存性である。測定温度の上昇とともに急激な発光強度の減少を示し、量子井戸内の励起子による発光と考えられる。図3は2ML-GaNAs/GaAs(001)SQW構造からのPLスペクトルの温度依存性である。図2と同様な温度依存性を示し、励起子発光と考えられる。ただし、主ピークの低エネルギー側に小さいピークが観察される。これは窒素添加によって発生した欠陥による準位に束縛された励起子による発光<sup>2)</sup>と考えられる。

SQW構造のRTAに対し、(001) SQWからの発光強度はほとんど変化しなかったのに対し、(111)A SQWからの発光強度はRTA後に100倍近く強度が増大した。一方、(001) SQWでは束縛励起子から の発光は減少した。これは GaNAs 層を成長させたときに導入される窒素由来の欠陥が、 GaAs(111)A 基板では非発光再結合中心となりやすく、GaAs(001)基板では励起子を束縛する準 位になりやすいことを示していると考えられる。

図4はRTA後の2ML-GaNAs/GaAs(111) A SQW と2ML-GaNAs/GaAs(001)SQW とのPL 強度の比較を 示す。RTAによりいずれのSQWも欠陥を回復するが結果的に(111) A SQW が(001)SQW よりPL 強 度において優位性を示した。



図3 2ML-GaNAs/GaAs(001) SQW 構造からの PL スペクトルの温度依存性



### 4 まとめ

GaNAs/GaAs SQW 構造の低温(10K) PL 測定では量子井戸からの励起子発光が観測され、
 GaAs(001) 基板よりも GaAs(111) A 基板の上の SQW のほうがアニール(RTA) による発光強度の改善は著しく大きいことが判明した。その結果、RTA 後の PL 強度は後者が優位となった。

### 文献

1)S.Blanc, et al: Solid State Electronics 47,395(2003)

2)S.Z.Wang, et al: J.Cryst.Growth 255, 258 (2003)

# 蛍光X線ホログラフィーによる希薄磁性半導体Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Teの局所構造解析

広島市大・情報 八方 直久、藤原 真、堀居 賢樹、 広島工大・工 細川 伸也、尾崎徹 東北大・金研 林 好一

### 1.はじめに

三元系の混晶Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Teは、特異な磁気的・磁気光学的な性質によって古くから精力的に研究されてきた、いわゆる希薄磁性半導体のうちの一つである。磁性体と半導体の中間相とされるこの物質群のさまざまな物性は、組成を変化させることにより制御することが可能である。このZn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Teの原子配列は、閃亜鉛鉱構造の中で、磁性イオンである $Mn^{2+}$ がランダムにZn<sup>2+</sup>イオンと置き変わっていると考えられていた。この推論は、格子定数がMn濃度に比例して変化する(Vegard則)というX線回折実験 [1] に基づいている。しかしながら、X線吸収微細構造(XAFS)の測定からは、x = 0.65までの広い組成範囲で、Mn-Te (0.272 nm)、Zn-Te (0.264 nm) 結合の長さは組成にほとんど依存しない (Pauling則)という結果が導かれた [2]。この一見矛盾する結果から生まれる新たな疑問は、大きなMnTe<sub>4</sub>四面体がどうやって小さなZnTe<sub>4</sub>四面体でできた格子のなかに入り込んでいるのだろうか?という自己秩序化についてである。

この疑問を解決するために、我々は、これまでにSPring-8のBL37XUにてZn<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>TeのMn- $K_{\alpha}$ 蛍光X線ホログラフィー(XFH)の実験を実施した。XFHは、特定元素のまわりの三次元的な原子配列を決定することのできる新しい局所構造解析法である。せいぜい第2、3近接原子までの一次元的な情報しか得られないXAFSと比較すると、大きな距離範囲(最近では最大第7近接まで)での原子配列を三次元的に明らかにすることができるという特色を持つ[3]。このSPring-8のXFH実験の結果から、最近接、および第三近接に位置するTe元素のイメージが、おおよそ関亜鉛鉱構造で推測される位置にはっきりと認められた[4]。これはTe陰イオンが、ゆがまずに非常にしっかりとした副格子を形成していることを示している。しかしながら、第二近接に存在するはずのZnあるいはMn原子像は認められなかった[4]。このことからZn、Mn陽イオンの副格子に非常に大きな歪みがあることが推測されるが、断定するためにはZnおよびTeの周りの情報が不可欠となる。そこで本年度は、まず、その内のZnの周りの局所的な原子配置を定量的に明らかにするためにZn<sub>1.x</sub>Mn<sub>x</sub>Te単結晶のZn-K<sub>α</sub>XFHの測定を行った。

[1] D. R. Yorder-Short *et al.*, J. Appl. Phys. 58, 4056 (1985).
[2] N. Happo *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter 8, 4315 (1996).
[3] K. Hayashi *et al.*, Nucl. Instrum. Met. Phys. Res. B 196, 180 (2002).
[4] S. Hosokawa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 44, 1011 (2005).

### 2. 研究経過

Zn- $K_{\alpha}$ 蛍光X線ホログラフィーの測定は、2005 年 10 月に高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研 究所・Photon Factory(KEK-PF)のサジタル集光2結晶分光ラインBL-3Aに設置されている3軸4円X線回 折計を使って行った。測定に用いた試料はブリッジマン法により作製したZn<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>Teで、単結晶の(110)表 面を切り出し、そこにX線を入射した。入射X線のエネルギーは11.0~13.0 keVの範囲を0.5 keV刻みで変 化させた。放出されるZn- $K_{\alpha}$ 蛍光X線は、円筒形グラファイト分光器を用いて分光・集光し、高速のアバラ ンシェ・フォトダイオードで検出した。 $0^{\circ} \le \theta \le 70^{\circ}$ 、 $0^{\circ} \le \phi \le 360^{\circ}$ の角度範囲を、それぞれ  $1^{\circ} \ge 0.5^{\circ}$ 刻みでホログラムパターンを得た。一つの照射X線エネルギーでのホログラムの測定には、約8時間を要 した。2005 年 12 月と2006 年 2 月に東北大学・金属材料研究所にて、林好一助教授との共同作業で、生デ ータからのホログラム信号の抽出、原子像の再生などの解析を行った。

### 3. 研究成果

図1に入射X線のエネルギーが11.0keVの際に測定したZn<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>TeのZn-K<sub>a</sub> XFHパターンを示す。X線定在波線が鮮明に観測されており、良質なデータであることが分かる。Bartonのアルゴリズムを使った3次元フーリエ変換

的データ処理を施して再生したZnの周りの(110)面内の原子イ メージを図2に示す。着色部分は、見いだされた原子位置を 示す。+印で示したのは中央のZn元素の位置、○印は母体の ZnTe(閃亜鉛鉱構造)の、(110)面内のZnの周りの原子位置を 示す。この原子像は、図1のものをそのまま単純にフーリエ 変換しただけでは再生できず、ホログラムに対称操作を行い 完全球面体まで拡張したことによって現れた。いくつか虚像 と思われる信号が見られるが、最近接、および第三近接に位 置するTe元素のイメージが、おおよそ母体のZnTeで推測される 位置(〇印)にはっきりと認められた。このことはMnの周りと同様 にZnの周りから見た場合もTe陰イオンが歪まずに非常にしっかり とした副格子を形成していることを示している。しかし、第二近接 として存在するはずのZnあるいはMn原子像は、やはり認められ なかった。このことからMn-K。XFHの実験と同様に、陽イオンの 副格子に非常に大きな歪みがあることが推測される。この内容は、 2006 年春季応用物理学関係学術講演会にて発表した [5]。今 後、シミュレーション結果との比較検討などの詳細な解析を行い、 J. Appl. Phys.に投稿する予定である。

[5]「希薄磁性半導体Zn<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>TeのZn-K<sub>α</sub>蛍光X線ホログラフィー」、広島市大・情報<sup>1</sup>、広島工大・工<sup>2</sup>、東北大・金研<sup>3</sup>、八方直久<sup>1</sup>、木室潤一<sup>1</sup>、堀居賢樹<sup>1</sup>、尾崎徹<sup>2</sup>、細川伸也<sup>2</sup>、林好一<sup>3</sup>、(22p-ZH-16).

### 4. まとめ

希薄磁性半導体Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>TeのZnの周りの局所的な原子配置 を定量的に明らかにするためにZn<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>TeのZn-K<sub>a</sub> XFHの測 定を行った。解析の結果から、Mn-K<sub>a</sub> XFHの実験と同様に、Te 陰イオンが歪まずに非常にしっかりとした副格子を形成している こと、陽イオンの副格子に非常に大きな歪みがあることが推測さ れた。この予測を更に確かなものにして、このような混晶系のX線 回折とXAFSの矛盾の解消に終止符を打つためにはTeの周りの 情報を得るための実験が不可欠となると思われる。



図 1.  $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te \mathcal{O} Zn - K_{\alpha} XFH パタ$ ーン。入射X線は 11.0keV



図 2.  $Zn_{0.4}Mn_{0.6}TeornK_{\alpha}$  XFHより 再生したZnの周りの(110)面内の原 子イメージ。+印は中央のZn原子。 〇印は、母体の閃亜鉛鉱型構造の ZnTeの原子位置。

### 5. 発表(投稿)論文

- <sup>1</sup> "Three-dimensional atomic image in diluted magnetic semiconducor Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te obtained by X-ray fluorescence holography", S. Hosokawa, N. Happo, K. Hayashi, T. Ozaki, Acta Cryst. A61, C387 (2005).
- 2 "Atomic Image around Mn Atoms in Diluted Magnetic Semiconductor Zn<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>Te Obtained by X-ray Fluorescence Holography", N. Happo, S. Hosokawa, K. Hayashi, T. Ozaki, K. Horii, Proc. Int. Conf. on X-ray Microscopy (26-30 July 2005, Himeji), Conf. Proc. Ser. of Institute of Pure and Applied Physics, Japan (2006), in press.

## 次世代シリコン系ナノ材料の構造評価と機能解析

物材機構(NIMS) 関口隆史、深田 直樹、袁 暁利 東北大金研 伊藤 俊、高田九二雄

1. はじめに

シリコンは、半導体産業を支える基盤材料であるが、近年の加工技術の発展により、将来の可能性が大 きく広がっている。次世代 CMOS 材料として注目されている歪シリコンは、バルクシリコンのキャリア移動 度の壁を凌駕し、90nm プロセスに応用され始めている。また SGOI, SSOI といった酸化膜を介した薄膜シリ コン系材料は、新しい素子設計を可能にしている。一方、シリコンナノ材料は、2010 年以降の新奇電子デ バイスとして研究が行われている。また、シリコンは、電子応用以外にも、MEMS やフォトニック結晶の材 料としても用いられている。これらのシリコン材料の構造と機能の評価は、上記技術の発展には必要不可 欠のものであるが、対象がナノサイズになると、適当な評価方法が開発されていない。そこで、多様なシ リコン材料を的確に評価する技術を確立することを目的として、電子顕微鏡による構造解析と、電子線誘 起電流による電気的機能評価を組み合わせて、現実の材料を評価する。さらに格子欠陥の発生や増殖を制 御するための、材料開発の指針を得る。

### 2. 研究経過

研究対象を、(1) 歪 Si/SiGe 薄膜、(2)Si ナノ細線、(3)太陽電池用多結晶 Si、とし、物質・材料研究機構で、試料の成長あるいは調達を行い、電子線誘起電流(EBIC)、顕微ラマン、原子間力顕微鏡(AFM)など、電気的光学的機能測定を行った。東北大金研では、透過電子顕微鏡(TEM)によって試料の結晶構造を評価して、機能が発現する原因を調べた。

3. 研究成果

(1) 歪 Si/SiGe 薄膜/欠陥発生のメカニズム

キャリア濃度や歪シリコン層の厚みを変えた試料を用意し、EBIC 像におけるミスフィット転位の見えや すさを議論した。欠陥発生のメカニズムに関しては、TEM 観察によって Si ウエハ/SiGe 界面における転位 密度のばらつきを調べ、この不均一が歪 Si/SiGe 界面のミスフィット転位と貫通転位の大きな原因になっ ているとの結論を得た。

Si ナノ細線

レーザーアブレーションを用いた VLS 成長法で、多様な Si ナノ細線を成長させた。ラマン分光により格子振動を調べ、TEM 観察により細線のサイズを測定した。これらの結果より、ナノ細線におけるフォノンの閉じ込め効果を議論した。

(3) 太陽電池用多結晶 Si

EBIC 法により、多結晶 Si の粒界の中では、小傾角粒界(亜粒界)がキャリアの再結合中心として最も強く 作用することを見出し、TEM 観察から、小傾角粒界が刃状転位の集合体であることを明らかにした。さら に、小傾角粒界の成長要因について考察した。

4. まとめと今後の課題

歪 Si/SiGe 薄膜の研究は、ミスフィット転位の発生のメカニズムを明らかにし、その回避法を提唱した ことで完結した。Siナノ細線は、応用に向けて、現在よりも均一性の良い試料で研究を行っていく必要が ある。物質・材料研究機構では、平成18年度にCVD装置を立ち上げ、形状や位置およびドーピング制御を 行った試料を作製することを予定している。今後は、個々のナノ細線において機能測定と構造測定を行う ことを計画したい。

### 5. 謝 辞

材料の作製に協力していただいた、三菱住友シリコン(歪Si/SiGe薄膜)ならびにJFEスチール(多結晶Si) に感謝いたします。

6. 発表論文

平成 18 年に開催される国際Workshop、EDS2006(Halle,Germany)において、"Electron-beam-induced current study of dislocations at the interface of strained Si/Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>"および、"Small-angle grain boundaries in multicrystalline silicon"の発表を計画している。

### 研究課題名 原子層堆積法により製膜した酸化物半導体薄膜の物性評価

### 所属機関 高知工科大学総合研究所 名前 牧野 久雄

### 1 はじめに

酸化物半導体 Zn0 は、原料の枯渇問題を抱える ITO 透明導電膜の代替や、透明トランジスタ、 励起子発光を利用した高効率発光素子など、次世代の半導体電子材料・発光素子材料として期待 されている。原子層堆積法(ALD法)は、原料ガスを交互に供給することにより膜を原子層単位 で積層させていく製膜法であり、膜厚制御性や膜の緻密性に優れ、大面積化も容易である。また、 ALD 法による Zn0 ドーピング技術が確立されれば、デバイス応用上の鍵となる価電子制御におい て威力を発揮する可能性がある。本研究では、ALD 法による Zn0 薄膜作製プロセス、および、ド ーピング技術の確立を目指している。

### 2 研究経過

本年度は、ガラス基板上に無添加Zn0薄膜の作製を行った。Zn0製膜の原料としては、液体有機 金属(ジエチルZn)とH<sub>2</sub>0を用い、キャリアガスでバブリングして原料ガスをプロセスチャンバ 内に交互に導入した。基板としては、4インチガラス基板を用い、基板温度、原料供給量等の製 膜パラメータを変化させながら一連のZn0薄膜試料を作製した。試料は、室温でのX線回折測定、 シート抵抗測定、ホール測定によって、結晶構造、電気的特性の評価を行った。

### 3 研究成果

H<sub>2</sub>0の供給量および成長サイクル数を固定し、ジエチルZn原料供給量を変化させると、供給量 の増加とともに膜厚が増加した。基板温度は140℃である。この領域では、原料供給の上流側か ら下流側に向けて基板上で膜厚が連続的に減少する。これは、成長表面の被覆率が十分でないこ と、つまり供給される原料不足によると説明できる。さらに供給量を増加させると膜厚が変化し なくなる領域が現れた。また、この条件下ではH<sub>2</sub>0の供給量を増加させても膜厚が増加しないこ とから、ALD成長に特有な自己停止機構によると考えられる。それを示唆するように膜厚・シー ト抵抗ともに4インチ基板上で均一な膜が得られた。このときの成長速度は、1サイクルあたり ~1.5Åの成長速度を示す。また、薄膜の結晶構造は、結晶方位がランダムな多結晶膜である。

次に、無添加 Zn0 製膜の基板温度依存性では、基板温度約 140℃~170℃の範囲内で成長速度 が一定となった。その温度範囲以外では、成長速度は低下する台形型の変化を示す。高温度側の 成長速度の低下は、ジェチル Zn 原料の基板上での熱分解が影響している可能性があることが分 かった。

### 4 まとめ

本年度は、ALD法により4インチガラス基板上へ無添加ZnO薄膜の成長を行った。その結果、 4インチ基板上で膜厚、シート抵抗ともに均一なZnO薄膜成長が実現された。しかし、そのとき の抵抗率は 10<sup>-3</sup>Ω cm台と無添加ZnOとしては低抵抗であり(残留キャリアが多く)、今後、原料 およびプロセスを検討し、最適な製膜条件を追求していく。 一次元構造を有するコバルト系酸化物の高温熱特性

東北大・多元研 高橋 純一 東北大・金研 木村 禎一 東北大・金研 後藤 孝

1. はじめに

 $Ca_3Co_2O_6$ は、 $CoO_6$ 八面体と $CoO_6$ プリズムが c 軸方向に面共有で交互積層した $[Co_2O_6]_{\infty}$ 鎖とそれらに平行 な Ca 原子列とで構成された擬一次元結晶構造を有する.そのため、例えば c 軸方向における電気抵抗率 が a-b 面内方向に比べて  $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 程度低いように、 $Ca_3Co_2O_6$ の特性は極めて高い異方性を示す.我々は フラックス法により  $Ca_3Co_2O_6$ 単結晶を作製し、室温から約 900℃における出力因子 ( $S^2 \rho^{-1}$ , S:ゼーベッ ク係数、 $\rho$ :電気抵抗率)を評価した.その結果、 $Ca_3Co_2O_6$ 単結晶 (c 軸方向)では、多結晶体と比べて 電気抵抗率が約一桁低く、高い出力因子値を示すことを明らかにした.

本研究では  $Ca_3Co_2O_6$ の高温度領域における熱伝導度,相変化・相分解挙動などの高温熱特性を調査し, 熱電特性の指標である無次元性能指数 ZT (Z:性能指数 (= $S^2 \rho^{-1} \kappa^{-1}$ ,  $\kappa$ : 熱伝導度), T:絶対温度), および,相関係を評価した.

2. 研究経過

 $Ca_3Co_2O_6$ 多結晶焼結体試料は、あらかじめ空気中、950℃、24 h 焼成・反応したペレット状  $Ca_3Co_2O_6$ 多結晶焼結体試料は、あらかじめ空気中、950℃、24 h 焼成・反応したペレット状  $Ca_3Co_2O_6$ 多結晶体を必要量粉砕し、プラズマ放電焼結 (SPS:Spark Plasma Sintering) 装置を用いて作製した.  $Ca_3Co_2O_6$ 単結晶試料は以下に示すフラックス法により作製した. モル比 20:3.5:1 に秤量した無水  $K_2CO_3$ 、CaCO<sub>3</sub>、および、 $Co_3O_4$ の混合粉末をアルミナルツボに入れ、空気中、室温から 920℃まで 100 Kh<sup>-1</sup>の速度で昇温し、48 h 保持した. その後、577℃まで-100 Kh<sup>-1</sup>の速度で降温し、電気炉の電源を切った. 電気炉内で室温まで冷却後、ルツボの内容物を水洗し、結晶を取り出した.

3. 研究成果

Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>多結晶焼結体の相対密度は 95%程度であった. TG/DTA 測定から,約 890℃に重量減少を伴う不可逆な発熱ピークが認められ,試料内に若干量の CaO などが存在していることが推察された.室温における熱伝導度は約 0.9 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> (300 K) であった.電気抵抗率 (83900 Ω cm at 315 K) とゼーベック係数 (243  $\mu$  VK<sup>-1</sup> at 324 K) の値から,室温における ZT 値は約 2×10<sup>-8</sup>と求められた. Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>単結晶 (c 軸方向) の電気抵抗率は 2.0 (300 K) ~0.013 Ω cm (1000 K), ゼーベック係数は 165 (at 300 K) ~169  $\mu$  VK<sup>-1</sup> (1000 K), 熱伝導度は 8 (300 K) ~3 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> (1000 K) であり, ZT 値は 5.1×10<sup>-5</sup> ~ 0.07 と算出され た.

Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 多結晶焼結体熱電特性を空気中,および,Ar ガス中で繰り返し測定したところ,室温~400℃ 付近の電気抵抗率,ゼーベック係数が大きく変化し.出力因子はAr 中よりも空気中で高くなることが認 められた.キャリア特性の変化については明らかではないが,粒界部分に Ca0 だけでなく Co0 (Co0 系固 溶体),ないし,Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> などの結晶相が存在すると思われ,雰囲気(酸素分圧)が Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>結晶相,粒界相 ともに影響を及ぼしていると考えられる.TEM などによる粒界部分の調査が必要と考えられる.

4. まとめ

Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>単結晶,および,多結晶焼結体の高温熱特性を調査し,室温~1000 K の範囲における熱電特性 を評価した.雰囲気を変えた熱電測定から,室温~400℃の範囲で特性が大きく変化するという特徴的な 現象が見出された.相関係については更なる調査が必要であるものの,この現象は,従来,熱電特性の低 かった温度領域の性能向上に繋がるものと考えられる.

5. 発表(投稿)論文

"Influences of Bi and Cu Substitutions on the Power Factor of  $Ca_3Co_2O_6$ ", Kouta Iwasaki, Hisanori Yamane, Junichi Takahashi, Shunichi Kubota, Takanori Nagasaki, Yuji Arita, Yoshimasa Nishi, Tsuneo Matsui and Masahiko Shimada, J. Phys. Chem. Solids., vol. 66 (2005) pp. 303-307. 希土類-カルシウム-ゲルマニウム-酸素4元系新規化合物の探索と特性評価 東北大·金研 後藤 孝, 增本 博, 木村禎一, 塗 溶 東北大・学際セ 山根久典

はじめに 1.

希土類元素を含む多成分系酸化物は、蛍光発光材料や機能性光学材料になる可能性があり、新たな化 合物の探索が望まれている。本研究では、Y-Ca-Ge-O系における新規化合物の探索を行った。その 結果、CaY2Ge4O12とCaY2Ge3O10、Ca1.2Y2.8Ge2O9.4新規化合物が見い出されたため、単結晶を用いてX線 構造解析を行うとともに、この系で生成する結晶相の相関係を明らかにした。また、新規化合物 CaY2Ge4O12とCaY2Ge3O10の希土類サイトをEu、Tbで置換した化合物の合成を試み、その特性を評価し た。

### 2. 研究経過

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>の粉末を出発原料として用い た。これらを様々なモル比に秤量し、瑪瑙乳鉢で湿式 混合した。この混合粉末をペレット状に成形し、白金 板上で電気炉を用いて空気中で加熱した。CaY2Ge4O12 とCaY2Ge3O10の単結晶は共にCa:Y:Ge=1:2:8 組成の 出発原料を 1573K、20h加熱して得られた試料から取 り出された。 Ca1.2Y2.8Ge2O9.4 の単結晶は Ca:Y:Ge=6:16:11 組成の出発原料を 2073K、0.5hの条 件下で焼成して得られた試料に含まれていた。これら の単結晶を用いて、単結晶X線回折法とエネルギー分 散型X線分析(EDX)により、結晶の構造解析と組成 分析を行った。また分光蛍光光度計を用いてYのEuお よびTb置換固溶体の励起・発光スペクトルを測定した。

### 3. 研究成果

Fig.1 にCaO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>系で生成する結晶相の相関系 を示す。X線構造解析の結果、CaY2Ge4O12は正方晶系の空 間群P4/nbmで、CeMn2Ge4O12やSrNa2P4O12と同形構造で あることが明らかになった。精密化した格子定数はa = 9.9951(3)、c=5.0679(2)Å、Z=2であった。サイト占有率 を考慮した構造式はY(Y<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>12</sub>で表される。GeO<sub>4</sub> は頂点酸素原子を共有してGe4O12四員環を形成している。 (Fig.2)

CaY<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub>の単結晶は、無色透明の板状結晶であった。



Fig.1 1473Kで生成したCaO-Y2O3-GeO2系化合物 の生成相系化合物の相関系



Fig.2 CaY2Ge4O12の結晶構造

この結晶は、単斜晶系で空間群はP21/c、格子定数はa=6.9060(8)、b=6.8329(8)、c=18.752(2)Å、β= 109.14(3)。、Z=4 であった。Geはすべて酸素原子により4 配位されており、3 つのGeO4四面体が酸素 を共有してGe<sub>3</sub>O<sub>10</sub>基を形成している。

Ca1.2Y2.8Ge2O9.4は、斜方晶系で空間群がPnma、格子定数はa=10.490(3)、b=3.743(2)、c=10.69(2) Aであった。GeおよびGeと結合するO原子が原子サイトを統計的に占有するスプリットモデルで解析を 行った。結晶中、多くのGeO4四面体は酸素を共有してGe2O7基を形成しているが、局所的に孤立したGeO4 四面体が存在している場合もある。この結晶と類縁構造としてシリケートのCa2Y2Si2O9が報告されてい る。

蛍光特性を評価したところ、Ca(Y1-xEux)2Ge4O12では、238nmの励起光でx=0.16のときにEu<sup>3+</sup>から赤 色 615nmの赤色光の発光強度が最大になった。

まとめ 4

希土類-カルシウム-ゲルマニウム-酸素の4元系において生成する酸化物を調べ、新規物質について その組成と結晶構造を明らかにし、結晶化学的な特徴を考察行うとともに、それらの発光・蛍光特性を評 価した。

発表(投稿)論文 5.

"Synthesis and crystal structures of CaY<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub> and CaY<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>12</sub>", H. Yamanea, R. Tanimura, T.Yamada, J. Takahashi, T. Kajiwara, M. Shimada J. Solid State Chem. 179 (2006) 289-295.

# 新規熱電変換遷移金属酸化物の合成

(名古屋大、東北大金研\*) 岩崎航太、後藤孝\*、木村禎一\*\* Synthesis of Thermoelectric Transition-Metal Oxide

Kouta Iwasaki, Takashi Goto<sup>\*\*</sup> and Teiichi Kimura<sup>\*\*</sup>

Department of Materials, Physics and Energy Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603

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

Key Words: Thermoelectric, Oxide, Single Crystal, Sr<sub>6</sub>Co<sub>5</sub>O<sub>15</sub>, Co-O chain,

<u>Abstract</u>: Rod-like single crystals of  $Sr_6Co_5O_{14.3}$  were grown by the flux method, and the electrical conductivity ( $\sigma$ ), Seebeck coefficient (S) and power factor ( $\sigma S^{\circ}$ ) were investigated in 300-900 K in air to explore the potential as thermoelectric materials. The electrical conductivity of the  $Sr_6Co_5O_{14.3}$  single crystal showed semiconducting behavior (260-9600 Sm<sup>-1</sup> in 300-900 K). The Seebeck coefficient was positive, and decreased with increasing temperature (280-140  $\mu$ VK<sup>-1</sup> in 300-900 K). The power factor increased with increasing temperature (0.  $20x10^{-4}$ -1.  $9x10^{-4}$  Wm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup> in 300-900 K), which was larger than that of other compounds in  $(A_3Co_2O_6)_m(A'_3Co_3O_9)_n$  series.

### <u>1. はじめに</u>

CoO<sub>6</sub>八面体が稜共有で配列したCo-0三角格子を有するNa<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>や Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>などの酸化物は高い熱電特性を示すことが知られている。こ れらの化合物における高い導電率とゼーベック係数の発現はCo-0三 角格子に起因しており、Co-0間の結合が熱電特性に及ぼす影響に注目 が集まっている。

 $(A_3Co_2O_6)_m (A'_3Co_3O_9)_n [A, A':Ca, Sr, Ba]はCa_3Co_2O_6構造と 2H-BaCoO_3$  $構造とから構成されるホモロガス化合物であり、CoO_6八面体とCoO_6三$ 角プリズムが面共有で配列したCo-O一次元鎖を有する。このシリーズにおいては、<math>m/n比によりCoO\_6八面体とCoO\_6三角プリズムの配列様式や Coイオンの平均原子価を制御することが可能である。本研究では、  $(A_3Co_2O_6)_m (A'_3Co_3O_9)_n シリーズの一つであるSr_6Co_5O_{15} (m=1, n=1, 空$ 間群 R32 [1])(Fig. 1)の単結晶、及び多結晶試料を合成し、その導 $電率(<math>\sigma$ )、ゼーベック係数(S)、出力因子( $\sigma S$ )を評価した。

# CoO<sub>6</sub> triangular prism

Fig. 1. Crystal structure of Sr6Co5O15.

### 2. 実験方法

単結晶の育成はフラックス法により行った。 $K_2CO_3$ 、SrCl<sub>2</sub>をフラッ クスとして用い、これに $Co_3O_4$ とSrCO<sub>3</sub>を加え、アルミナ坩堝を反応容 器とした。大気中において 1243 Kで1時間加熱後、0.3 K/hの速度で 1153 Kまで冷却し、単結晶を得た。多結晶試料は固相反応法により合 成を行った。SrCO<sub>3</sub>,  $Co_3O_4$ を原料に用い、Sr: Co=6:5の組成で混合 した試料を、1123 Kで 210時間大気中で焼成を行うことでSr<sub>6</sub>Co<sub>5</sub>O<sub>15</sub>の 単一相を得た。導電率の測定(直流四端子法)、及びゼーベック係数 の測定は大気中 300-900 Kの範囲で行った。



Fig. 2. Optical micrograph of Sr6Co5O14.3 single crystal.

### 3. 実験方法

得られた単結晶は黒色、柱状で、最大 3×0.3×0.3 mm<sup>3</sup>程のサイズ であった(Fig. 2)。この単結晶はSr<sub>6</sub>Co<sub>5</sub>0<sub>15</sub>構造を有しており、また、 単結晶がCo-O鎖(c 軸)方向に成長していることが試料のX線回折パ ターンから明らかとなった。また、試料の格子定数と酸素量の関係か ら、試料組成はSr<sub>6</sub>Co<sub>5</sub>0<sub>14.3</sub>と見積もられた[2]。

Fig. 3 に得られたSr<sub>6</sub>Co<sub>5</sub>O<sub>14.3</sub>単結晶のCo-O鎖(*c*軸)方向の導電率 を示す。Sr<sub>6</sub>Co<sub>5</sub>O<sub>14.3</sub>の導電率は半導体的な挙動を示した。また、400 K 以上ではlog  $\sigma$ は 1/Tに比例する傾向を示し、log  $\sigma$  = A•exp(E/kT)

( $E_a$ :活性化エネルギー、k:ボルツマン定数、A:定数)の関係から 求めた活性化エネルギーは $E_a$ =0.11 eVであった。一方、Sr<sub>6</sub>Co<sub>5</sub>0<sub>15</sub>多結 晶試料も半導体的な温度依存性を示したが、その値は単結晶試料と比 較し一桁程度低い値であった。

 $Sr_6Co_5O_{14.3}$ 単結晶のゼーベック係数は正の値であり、温度に反比例 する傾向を示した(Fig. 4)。導電率とゼーベック係数の温度依存性 の結果から熱活性によるキャリア濃度の増加が示唆される。 $Sr_6Co_5O_{15}$ 多結晶試料のゼーベック係数も正の値であったが、 $Sr_6Co_5O_{14.3}$ 単結晶 と比較して特に低温域で小さな値を示した。

Fig. 5 にSr<sub>6</sub>Co<sub>5</sub>O<sub>14.3</sub>単結晶の出力因子を示す。Sr<sub>6</sub>Co<sub>5</sub>O<sub>14.3</sub>の出力因子 は温度の上昇に伴い増加し、900 Kにおける値は 1.9×10<sup>-4</sup> Wm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup>であ った。Sr<sub>6</sub>Co<sub>5</sub>O<sub>14.3</sub>の電気的性質においてはバンド伝導が支配的である と仮定すると、そのゼーベック係数は 900 Kの測定データを用いて、 S=(-198×10<sup>-6</sup>) log  $\sigma$  +928.5×10<sup>-6</sup> [VK<sup>-1</sup>]と表される[3]。この式か ら $\sigma$ Sの最大値を見積もると 2.0x10<sup>-4</sup> Wm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup> (900 K) (log  $\sigma$  = 3.82、 S=172×10<sup>-6</sup> VK<sup>-1</sup>)となり、Sr<sub>6</sub>Co<sub>5</sub>O<sub>14.3</sub>のキャリア濃度を制御しても出 力因子の増加はわずかであることが示唆された。Sr<sub>6</sub>Co<sub>5</sub>O<sub>15</sub>多結晶試料 の出力因子も温度の上昇に伴い増加する傾向を示したが、900 Kにお いてもSr<sub>6</sub>Co<sub>5</sub>O<sub>14.3</sub>単結晶と比較して一桁程小さい値であった。

### <u>4. まとめ</u>

Co-0一次元鎖を有するSr<sub>6</sub>Co<sub>5</sub>O<sub>14.3</sub>はこれまでに報告されている (*A*<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>*m*</sub>(*A*'<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>*n*</sub>化合物の中で、300-900 Kの温度域で最も大きな 出力因子を示した。しかしながら、その出力因子はCo-0三角格子を有 するNa<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>と比較しまだ一桁程度小さな値であった。

### <u>引用文献</u>

W.T.A. Harrison *et al*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 1953-1954.
 K.Iwasaki *et al*, *Mat. Res. Bull.* **41**, (2006) 732-739.
 G.H. Jonker, *Philips Res. Repts.* **23** (1968) 131-138.

### 利用機器名

電界放射走査電子顕微鏡 電子線励起固体表面イメージング分析システム フーリエ変換赤外線分光光度計



Fig. 3. Electrical conductivity for Sr6Co5O14.3 single crystal along the Co-O chains (*c*-axis) (black circle) and polycrystalline Sr6Co5O15 (white circle).



Fig. 4. Seebeck coefficient for Sr6Co5O14.3 single crystal along the Co-O chains (*c*-axis) (black circle) and polycrystalline Sr6Co5O15 (white circle).



Fig. 5. Power factor for Sr6Co5O14.3 single crystal along the Co-O chains (*c*-axis) (black circle) and polycrystalline Sr6Co5O15 (white circle).

●学会発表リスト

Kouta Iwasaki, Tsuyoshi Ito, Masahito Yoshino, Tsuneo Matsui, Takanori Nagasaki, Yuji Arita (Nagoya U) "Power Factor of Sr doped LaCoO<sub>3</sub>" 2005 MRS Fall Meeting, December 1, 2005, Boston, USA

Tamotsu Murase, Kouta Iwasaki, Tsuneo Matsui, Takanori Nagasaki and Yuji Arita (Nagoya U.) "Electrical Conductivity and Seebeck Coefficient of Sr-Co-O Single Crystal" International Symposium on EcoTopia Science 2005, ISET 2005, August 8, 2005, Nagoya, Japan

村瀬有、岩崎航太、松井恒雄、長崎正雅、有田裕二(名古屋大) 「Sr-Ba-Co-O系単結晶の育成と出力因子」 日本セラミックス協会 2006 年年会(東京大学)、2006.3.14

岩崎航太、松井恒雄、長崎正雅、有田裕二(名古屋大) 「(La,Sr)CoO<sub>3</sub>の合成と出力因子」 日本セラミックス協会第18回秋期シンポジウム(大阪)、2005.9.27

岩崎航太、村瀬有、松井恒雄、長崎正雅、有田裕二(名古屋大) 「Co-O一次元鎖を有する Sr-Co-O系単結晶の育成と出力因子」 第2回日本熱電学会学術講演会(神奈川)、2005.8.22

# 微小超伝導複合体と超伝導ネットワークの数値 シミュレーション

# 大阪府立大工、JST-CREST 加藤勝、末松久孝、平山昌樹 日本原子力機構、JST-CREST 町田昌彦 東北大工、JST-CREST 林正彦 東北大金研、JST-CREST 小山富男

# 1. はじめに

ナノスケールの微細加工技術の発展とともに、微細加工された物質の特異な性質に関心が集まってい る。例えば、微細加工された超伝導体においては、サブミクロンスケールの超伝導体に磁場を印可し た場合に、バルクで現れる単一量子の磁束とは異なる磁束が現れることが、理論的に予測され、実験 的にも傍証が得られている。

この研究では、微細加工された超伝導体の性質を調べるため、現象論的、微視的な方程式を数値的に 解いた。主に対象とした系は、d-dotと呼んでいる、d-波超伝導体である高温超伝導体と従来のs-波 超伝導体を組み合わせた構造、超伝導細線からなる超伝導ネットワークおよび超伝導微小板である。

### 2. 研究経過

超伝導複合体d-dotに関しては、2成分 Landau-Ginzburg方程式を解くことでd-波超伝導の異方性 を取り入れた。このとき生じる半整数量子磁束の発生とそれに伴う安定状態の2重縮退を利用して、 2状態デバイスや人工スピン系を作ることが可能であるが、さらに、そのため必要と思われる、d-dot の2体の相互作用について、d-dotが正方形の場合に、方向依存性と距離依存性を調べた。

微小s-波超伝導体に対しては、連続モデルのBogoliubov-de Gennes方程式を、有限要素法を用いて 離散化し、固有値固有状態を数値的に求め、自己無撞着方程式を解いた。

また、微小な異方的超伝導体の場合には、s-波超伝導体の場合と異なり、Cooper対の対称性という 内部自由度を持っており、さらに異方的超伝導は表面に敏感である。微小な超伝導体はまわりがすべ て表面なので、表面の効果が、超伝導体全体に及ぶことがあり、このとき、超伝導体全体でCooper 対の対称性が変化することがありうる。このような対称性の実空間での変化を取り入れるために、タ イトバインディングモデルに同一格子点上の電子間と最近接格子点上の電子間に引力相互作用を取 り入れたモデルを考え、実空間での超伝導秩序変数を考えた平均場近似の下での Bogoliubov-de Gennes方程式を解いた。

また超伝導ネットワークについては、これまでに有限サイズのネットワークについてその磁束構造を 調べてきたが、低温における磁束構造、その温度変化を調べるために、Ginzburg-Landau方程式を数 値的に解いた。

### 3. 研究成果

図1に相互作用の結果を示す。これは2つの正方形d-dotに対し て、一つを固定した位置におき、もう一つをそのまわりのいろ いるな位置において、2つの安定な状態すなわち強磁性状態と 反強磁性状態を求め、自由エネルギーの差をd-dotの位置に関し てプロットしたものである。図の座標(0,0)にはじめの正方形 d-dotの右上の角がある。もう一つのd-dotの左下の角を座標とし て自由エネルギーの等高線図が描かれている。x=0もしくは y=0の近くでは反強磁性が安定になり、それより遠方では強磁性 が安定になっている。また、遠方での強磁性はx方向やy方向に 行った方が安定になっている。このように、d-dot間の相互作用 は、距離と方向に強く依存するものであることが分かった。こ れは今後 d-dotをデバイスや人工スピン系として応用していく 際に重要となる性質である。 次に、微小s-波超伝導体の磁場下での準粒子構造を図2に示す。





これは、2本の渦糸が入った場 合に、そのまわりの束縛状態 が干渉している様子を表して いる。束縛状態はそれぞれ、 結合軌道 (a) と反結合軌道 (b) を成している。

図3には、異方的超伝導体に おける超伝導状態における超 伝導秩序変数の空間分布を示 している。

(a)は周期境界条件を課したバルク系、(b)は有限な正方形の板の場合、(c)は形状を菱形に変えたものである。



図3で最近接格子点間の秩序変数をその位置の線で、同一格子点上の秩序変数を格子点上のドット で、大きさと位相を表している。無限系では、この状態が d-波超伝導を表している。有限の系では 正方形と菱形では、秩序変数の表面と内部とで逆になっており、特に菱形の場合には、格子点上の超 伝導秩序変数が現れ、これは s-波超伝導の出現を表している。すなわち、菱形においては、超伝導対 称性が、形状によって変化したことを意味している。

# 4. まとめ

各種の超伝導微細系のシミュレーションを行った。特に、半磁束量子系では、特異な相互作用を見出 すことができた。微小超伝導系では、渦糸分子の様なものを見出した。微小異方的超伝導体では、形 状により超伝導対称性が変化することを見出した。今後は、これらの特異な性質のデバイス等の応用 へ利用するよう、具体的かつ現実的なシミュレーションを行っていきたい。

# 5. 発表(投稿)論文

"Quasi-particle Spectrum of Nano-scale Conventional and Unconventional Superconductors under magnetic field", M. Kato, H. Suematsu, M. Machida, T. Koyama and Takekazu Ishida, Physica C, 426-431 (2005) 41-45.

"Quasi-particle Spectrum in Nano-Scale Superconducting Plates", M. Kato, H. Suematsu, M. Machida, T. Koyama, Takekazu Ishida, J. Phys. Chem. Solids, 67 (2006) 369-372.

"Ginzburg-Landau Approach for Vortex States of Micro-Superconducting Plates with Antidots", O. Sato, M. Kato, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 67 (2006) pp. 476-478.

"Nano-scaled anistropic superconductors", M. Kato, M. Machida, T. Koyama, T. Ishida, Physica C, to be published.

"The interaction between square d-dot's", M. Hirayama, M. Kato, M. Machida, T. Koyama, T. Ishida, Physica C, to be published.

"Phase Transition and Fluctuations in Superconducting Nanostructures", M. Hayashi, Hiromichi Ebisawa , M. Kato, Physica C, to be published.

"Nano-scaled anistropic superconductors", M. Kato, M. Machida, T. Koyama, T. Ishida, Physica C, to be published.

"d-dot: as an Element of Superconducting Device"

M. Kato, Masaki Hirayama, H. Suematsu, M. Machida, T. Koyama and Takekazu Ishida ,Journal of the Korean Physical Society, to be published.

"Non-equilibrium vortex states of superconducting inhomogeneous micro-plate with external current", O. Sato, M. Kato, Physica C, to be published.

### 異方的超伝導体の新しいトポロジー効果

北海道大学・工学研究科 浅野泰寛

1. はじめに(1から5まで10ポイント)

超伝導の対称性を特徴付ける秩序関数の振幅は準粒子の励起エネルギーに現れるギャップに相 当し、その位相(符号)の変化の仕方によって様々な対称性が分類される.超伝導の対称性として p波に属する一群の超伝導体のクーパー対はスピン自由度を持っており、ジョセフソン接合を作っ た場合スピンが流れる可能性がある.この事実は 80 年代の初めから指摘され、超流動へリウム3 における実験によって検証されていた.しかしながら、スピン流の性質やその特性は非常に素朴な 現象論の理解を超える事はなかった.

2. 研究経過

我々は, BCS 平均場近似に基づいて微視的にスピン流を計算する公式を導出し, それをジョ セフソン接合に適用しスピン流の性質を微視的に理解する枠組みを構築してきた. 何らかの理由で スピンを反転させるポテンシャルがない場合にはスピン流は一義的に定義され, その基本的な性質 を理解する事が出来た.

3. 研究成果

以前から指摘されてきたように、二つのスピン3重項超伝導体の、dベクトルが互いに平行 に揃っていない場合にスピン流が流れる事を、微視的な理論から確認した.それと同時に我々の研 究によってスピン流の振る舞いを定量的に予測する事が出来た.さらにトポロジカルな実空間構造 を持つ p 波超伝導体に導いた公式を適用したところ,スピン流の方向を外的パラメータによって変 えることが出来ない事がわかった.この事実は、dベクトルの空間変化を特徴付けるトポロジカル 数によって、スピン流のおおきさと方向が決まってしまうからである.

4. まとめ

我々の研究によって超伝導体を流れるスピン流の微視的理解が可能になった.また指向性 をもつスピン流は、電流とは異なり、超伝導体の空間構造に敏感である事がわかった.スピン流を 観測するためには、何らかの形でスピンを反転させる過程を含む観測系を構築する事が必要であ る.観測を考慮したうえでスピン流を改めて定義しなおし、スピン流を直接観測する実験を提案す るのが今後の課題である.

発表(投稿) 論文
 " Spin Current in p-wave Superconducting Ring

" Spin Current in p-wave Superconducting Rings", Y. Asano, Physical Review B Vol.72, pp.~092508(1)-(4) (2005).

# 低温走査型トンネル顕微分光法による酸化物高温超伝導体の元素置換効果の研究

佐賀大理工	真木 一	
東北大金研	西嵜照和、	小林典男

# 1. はじめに

走査型トンネル顕微分光法(STM/STS)とは、物質表面の電子状態を原子サイズの空間分解能で知る ことができる実験手法である。不純物を混入した酸化物高温超伝導体でSTM/STSの測定を行うと、不 純物によるクーパー対破壊の効果や準粒子の不純物散乱の効果が直接観察でき、超伝導ギャップの波 数空間対称性、ひいてはクーパー対の形成メカニズムに関して有力な情報がもたらされる。ただ、酸 化物高温超伝導体は電子状態の異なる原子面が積層した構造をもち、通常は超伝導の舞台であるCuO<sub>2</sub> 面は終端面(測定表面)にならない。そのため、今後のSTM/STS研究の指針として、①現在研究が先行 しているBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub>以外の物質でさらなる知見を得ること、②それぞれの物質で終端となる原子 面とその電子構造を正しく把握すること、③測定表面とCuO<sub>2</sub>面とを結ぶ面間方向の電子輸送機構を理 解すること、が重要である。以上を踏まえ、本研究ではYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>(YBCO)単結晶の低温STM/STS測 定を行った。YBCOでは(破断により)BaO面とCuO鎖面が終端面を構成することが既に判っている。本 研究ではCuO<sub>2</sub>面にZnを混入した試料を準備して、それぞれの原子面にZn置換効果がどのように現れる かに着目した。

# 2. 研究経過

CuO<sub>2</sub>面のCuを一部Znで置換したYBCO単結晶は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>坩堝を用いたSelf-flux法により作製した。結 晶中の酸素含有量は1気圧の酸素雰囲気中における熱処理によって調整した。STM/STSの測定は約4.2 Kの低温、10<sup>-10</sup> Torr以下の超高真空環境下で行った。YBCOは約40 K以上の温度で高真空環境に晒す と表面が劣化するため、20 K以下の低温で試料を破断して清浄な測定表面を準備した。

# 3. 研究成果

CuO鎖面ではその一次元的なフェルミ面を反映して電荷密度波(CDW)像が観測されるが、CDWに対しての顕著なZnの影響は認められなかった。これはCuO2面における準粒子散乱の影響がCuO鎖にまでは及ばないことを示唆している。一方、Znを混入した試料では鎖間方向のCDW相関が僅かに強まる傾向があった。Znの一部がCuO鎖面にも混入し、一次元性を弱めている可能性が考えられる。

CuO<sub>2</sub>面の直上に位置するBaO面では、不純物の混入に伴い鮮明な原子像が得られ難くなる傾向があった。現在、Zn周りの局所電子構造と断定できるSTM像の撮影には成功していないが、Zn置換と何らかの関係が予想される輝点の分布が観測できている。また、Znの混入と共に低バイアスで一次元的な電荷変調が出現すること、Ni置換体で4回対称の局所電子状態像が得られること等の測定結果も併せて得られている。今後は、引き続きこれらの実験結果間の整合性を検証しYBCOにおける不純物置換効果を微視的な観点から明らかにしたい。

# 4. まとめ

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$ </sub>のZn置換効果をLT-STM/STS測定した結果、CuO鎖面のCDWに対しての顕著なZn混入の 影響は認められなかった。BaO面では原子スケールの局所的な電子状態変化こそ未だ観測できていな いが、直下のCuO<sub>2</sub>面に含まれるZnの影響と思われるSTM像を観測した。Ni置換体におけるSTM像との 対応関係、他の物質における測定結果との比較は今後の課題である。

# 5. 発表(投稿)論文

- (1) "Layered charge-density waves with nanoscale coherence in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ",
- M. Maki, T. Nishizaki, K. Shibata and N. Kobayashi, Phys. Rev. B72 (2005) 024536 1-6.
   "Vortex matter in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>v</sub> single crystals investigated by scanning tunneling spectroscopy",
- K. Shibata, T. Nishizaki, M. Maki and N. Kobayashi, Phys. Rev. B72 (2005) 014525 1-6.
  (3) "STM/STS studies on vortex and electronic state in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>",
  - T. Nishizaki, K. Shibata, M. Maki and N. Kobayashi, to be published in Physica C.

酸化物超伝導体におけるジョセフソン磁束のピン止め機構と超伝導ギャップの相関

# 北陸先端大・材料 内藤智之、岩崎秀夫 東北大・金研 西嵜照和、小林典男

### 1. はじめに

我々のグループでは、これまで代表的な酸化物高温超伝導体であるLa2<sub>x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>(LSCO)とYBa2Cu<sub>3</sub>Oy (YBCO)を用いてそれらのCuO<sub>2</sub>面内の異方性をジョセフソン磁束状態(磁場をCuO<sub>2</sub>面に対して平行印加し た状態)における電気抵抗率を測定し調べてきた。LSCOの場合、電気抵抗率の面内異方性は基本的には 4 回および 2 回対称性成分の重ね合わせで記述されることが分かった。前者の 4 回対称性はクーパー対が*d*彼 対称性を有することに、後者の 2 回対称性は超伝導揺らぎにそれぞれ起因する。中でも特徴的なことは磁 場と面内結晶軸が平行になったときに電気抵抗率が急激に減少するディップ構造が現れることにあり、こ れはジョセフソン磁束のピン止めがそれらの方向で強くなっていることを意味する。一方、YBCOの場合も ほぼLSCOの場合と同様の振る舞いが観測されるが、最適ドープ試料では 2 回対称性のみが観測された(測 定磁場は 1.5Tのみ)。そこで本研究では、YBCO最適ドープ試料における電気抵抗率の面内異方性を磁場の 関数として測定した。

### 2. 実験方法

YBCO単結晶はイットリアるつぼを用いた自己溶媒法で育成された。その後、as-grown単結晶を1気圧の酸素気流中で480°C、1週間熱処理することで最適ドープ試料を用意した。測定に用いた試料の超伝導転移温度は93.8Kであった。電気抵抗率は通常の直流四端子法で測定した。実験は強磁場センターの20T超伝導マグネットおよび北陸先端大の17T超伝導マグネットを使用して行った。

### 3. 実験結果

右図にYBCO 最適ドープ試料の15T および1Tにお ける電気抵抗率の面内異方性を示す。15T のデー タは2回対称性で記述され、ディップ構造も観測 されない。一方、1T のデータは4回+2回対称性 で記述されディップ構造も観測された。両者の違 いはジョセフソン磁束系の相転移と関連がありそ うに見える。15T の相転移は1次、1T の相転移は 2次であった。つまり、ディップ構造が現れて磁束 ピン止めが強い場合には磁束系相転移が2次にな り、そうでない場合は1次になる。

### 4. まとめ

本研究からドープ量に関係なく *d* 波超伝導の超 伝導ギャップとジョセフソン磁束の間に強い相関 があることを確認した。一方、ジョセフソン磁束 系の相転移と面内異方性の振る舞いに強い相関が あり、磁場領域によっては 4 回対称性成分が強く 抑制(もしくは消失)することが明らかになった。



### 5. 発表(投稿)論文

Seiya. Haraguchi, <u>Tomoyuki Naito</u>, Hideo Iwasaki: Important role of Josephson-vortex pinning in the mixed state properties in oxygen-content controlled YBCO single crystals, J. Phys. Soc. Jpn. 74, 3365-3369 (2005).
Tomoyuki Naito, Seiya. Haraguchi, Hideo Iwasaki, Terukazu Nishizaki, and Norio Kobayashi: Phase transition

of the Josephson vortices in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$ </sub> single crystals with various oxygen deficiencies, Physica C 426-431, 46-50 (2005).

Si および Ge からなる新規クラスレート化合物とラマン分光による物性測定 東北大・理 谷 垣 勝 己、熊 代 良 太 郎 東北大・金研 岩 佐 義 宏、竹 延 大 志

### 1. はじめに

電子とフォノンの相互作用(e-ph相互作用)は、金属絶縁体転移や超伝導などを発現させる重要な相互 作用として知られている。この現象に関係するフォノンとし

ては、これまで結晶全体の格子振動に関係するフォノンがその研究対象とされてきた。しかし最近の研究により、多面体 クラスタを基本構造とする結晶では、結晶全体ではなくクラ スタ内に局在するクラスタフォノンが重要な働きをすること が判明してきた。例えばC<sub>60</sub>やSi<sub>20</sub>多面体クラスタを結晶の基 本構成単位とする固体では、クラスタに局在するクラスタ内 フォノンが超伝導などの基本機構において、e-ph相互作用と して重要な働きをする。この物質では、フォノンは通常の物 質のフォノンとは異なり、エネルギーポテンシャルの中の等 価な位置を自由に動き回る特殊なラットリングフォノンモー ドを有している。本研究では、結晶学的に等価なSi<sub>100</sub>ならび にGe<sub>100</sub>(図1)においてラットリングフォノンが存在するた めに物性が大きく異なる事を示すことを目的とする。本物質 系により、理論的にも非常に興味があった研究内容を、実験 的に検証できる可能性がある事を示すことを試みる。



図1. SiおよびGe多面体クラスレート構造

### 2. 研究経過

Ba<sub>24</sub>Si<sub>100</sub> は室温から低温まで電子相転移は示さず、そのまま1.45K で超伝導となる。一方、Ba<sub>24</sub>Ge<sub>100</sub> は、 以前報告されているように、200Kで低抵抗の金属から高抵抗の金属へと電子相転移を生じ、その後さらに 温度を下げていくと、270mKという極低温で超伝導となることを新しく見出した。Ba<sub>24</sub>Ge<sub>100</sub> で発現する超伝 導は、既にこの物質に本質的なものであることが確かめられている。そこで、Ba<sub>24</sub>Si<sub>100</sub> で観測された超伝 導がバルク試料全体から観測される本質的な超伝導であるかどうかを確認するために、交流帯磁率の実験 を行なった。この結果から、Ba<sub>24</sub>Si<sub>100</sub> で観測された超伝導は、本質的なものである事を確認した。

このように、Si<sub>100</sub> 骨格とGe<sub>100</sub> 骨格は、同じIV 族元素で形成される同等のネットワーク構造であるが、 電子物性は大きく異なる事を実験により確証することができた。そこで、この二種類の物質物性の比較を、 さらに電気抵抗の圧力効果の実験から確認する事を試みた。その結果、Ba<sub>24</sub>Ge<sub>100</sub> は圧力を加えるとTc が急 激に上昇する。そして、1.5GPa でTc は3.2K 程度にまでなる。一方、Ba24Si100 は、圧力を加えるとその Tc は逆に低下することがわかった。このように、電気抵抗の圧力効果は、同じ骨格構造を有するBa<sub>24</sub>IV<sub>100</sub>で あっても、構成元素がGe であるかSiかに依存してその物性は大きく変化する事を示す、可能性を示唆する 研究結果を得ることに初めて成功するに至った。

### 3. 研究成果

図2 に、 $Ba_{24}Si_{100}$ の電気抵抗率の温度依存性を示した。 $Ba_{24}Si_{100}$ は室温から低温まで電子相転移は示さ ず、そのまま1.45K で超伝導となる。一方、 $Ba_{24}Ge_{100}$ は、以前報告されているように、200Kで低抵抗の金 属から高抵抗の金属へと電子相転移を生じ、その後さらに温度を下げていくと、270mKという極低温で超伝 導となる。 $Ba_{24}Ge_{100}$ で発現する超伝導は、既にこの物質に本質的なものであることが確かめられている。 このように、 $Si_{100}$  骨格と $Ge_{100}$  骨格は、同じIV 族元素で形成される同等のネットワーク構造であるが、電 子物性は大きく異なる。この違いは、さらに電気抵抗の圧力効果の実験結果を見ると顕著である。図2に同 時に電気抵抗の圧力効果を示した。 $Ba_{24}Ge_{100}$ は、圧力を加えるとTcが急激に上昇する。そして、1.5GPaで Tc は3.2K 程度にまでなる。一方、 $Ba_{24}Si_{100}$ は、圧力を加えるとそのTc は逆に低下することがわかった。 このように、電気抵抗の圧力効果は、同じ骨格構造を有する $Ba_{24}IV_{100}$ であっても、構成元素がGe かSi かに 依存してその物性は大きく変化する。

この物性の違いを説明する鍵を握ると考えられるのが、Baのラットリング運動である。籠の形成するポ テンシャルの中のBa原子の状態を見る一つの方法としてX線回折による電子密度分布を調べる方法が有効 である。そこで、高エネルギー施設(SPring-8、BL02B2)で測定されたX線回折の実験結果MEM/Rietveld法 を用いて解析した。IV<sub>100</sub>物質には3種類の籠状空間がある。すなわち、Ba原子は、正12面体の閉鎖籠空 間[Ba(1)]疑似4面体空間[Ba(2)]および開放籠空間[Ba(3)]の3種類の空間に内包される。電子密度分 布をみると、この3種類の籠ポテンシャルの中にあるBa原子の中で、Ba(3)の電子密度分布が、Ba<sub>24</sub>Ge<sub>100</sub>に おいて、電子相転移200Kの前後で特に大きく変化することがわかった。同様の変化は、電子相転移の観測 されないBa<sub>24</sub>Si<sub>100</sub>では、室温から20Kまでの温度範囲では存在しない。この結果を考えると、観測された200K における電子相転移にBaのフォノンが関係していると思われる

超伝導臨界温度Tc は、Ba<sub>24</sub>Ge<sub>100</sub>では、圧力を加えていくと、急激に上昇して1.5GPa の圧力でTc=3.2K まで上昇する。一方同様の実験をBa<sub>24</sub>Si<sub>100</sub>に対して行うと、圧力を加えるに従ってT*c* は逆に低下していくことは述べた。Ba<sub>24</sub>Ge<sub>100</sub>で観測される加圧する場合の効果は、金属(低抵抗)-金属(高抵抗)の電子相転移を抑制する効果である事はわかっている。従って、圧力の効果はBa のラットリングフォノンによって引き起こされる結晶格子の歪みを抑制し、フェルミ面を元の状態に戻す効果である考えると、Ba<sub>24</sub>Ge<sub>100</sub>で観測されたTc の上昇は、加圧下で復活したフェルミ準位の状態密度の増加により理解できる。そこで、加圧状態におけるBa<sub>24</sub>Ge<sub>100</sub> とBa<sub>24</sub>Si<sub>100</sub>の電子状態を比較してスケーリングしてみる事は興味深いと考えられる。この場合、容易に想像されるようにデバイ温度はBa<sub>24</sub>Si<sub>100</sub>の方が高い。また、観測されるパウリ帯磁率から、Ba<sub>24</sub>Ge<sub>100</sub>ではフェルミ準位における状態密度N<sub>EF</sub>はほぼ同程度であるので、Tc はBa<sub>24</sub>Si<sub>100</sub>の方がBa<sub>24</sub>Ge<sub>100</sub>よりも高くなる事になる。しかし、実験結果はその逆になっている。この事実は、同様の形状をした籠内のBa のラットリングフォノンではあるが、大きな空間を有するGe 原子から作られる籠の中でBa がより大きくラットリング運動を行っている点にその理由を求める事が理にかなっているように思

われる。すなわち、ラットリングフォノンがより 顕著なGe<sub>100</sub> 骨格においてより大きな電子格子結合 定数が得られ、これがBa<sub>24</sub>Ge<sub>100</sub> の高いTc の要因で あると解釈する立場である。

 $\begin{array}{ll} < \theta_{\rm D} >= 430 {\rm K} & < \theta_{\rm D} >= 370 {\rm K} \\ {\rm N}_{\rm EF} = 0.148 \ {\rm states} \ {\rm Si-atom^{-1}} & {\rm N}_{\rm EF} = 0.149 \ {\rm states} \ {\rm Ge-atom^{-1}} \\ {\rm T}_{\rm c} = 1.4 {\rm K} & {\rm V} = 29.8 \ {\rm meV} & {\rm T}_{\rm c} = 3.5 {\rm K} \ {\rm V} = 72.9 \ {\rm meV} \end{array}$ 

4. まとめ

C、Si、Ge などのIV 族元素は多くの種類の多面 体クラスタを形成する。このような多面体には、 IV<sub>20</sub>、IV<sub>24</sub>、IV<sub>28</sub>、IV<sub>60</sub> ならびにナノチューブ(CNT) などがある。この中で特に開殻系の電子構造を有



するIV<sub>20</sub>、IV<sub>24</sub>、IV<sub>28</sub>多面体クラスタは、面を共有した共有結合性のネットワークからなる結晶を構成する。 このような多面体クラスタ結晶は、その内部空間に他の異元素を取り込むことができ、取り込まれた元素 はクラスタネットワークが作るポテンシャルの中に閉じ込められた状態で特有のフォノン状態を示す。ク ラスタが作るポテンシャル中で、よい広い自由度を有する動的な挙動を示す原子のフォノンは、エネルギ ーポテンシャルを構成する電子と電子格子相互作用を介して、そのエネルギーポテンシャルを歪め、エネ ルギー障壁を有するポテンシャルである多重ポテンシャルを新たに形成することがある。このような場合 には、ポテンシャルに閉じ込められた元素は、幾つかのエネルギーポテンシャルをある時間スケールで障 壁を飛び越えて相互に移動することができる。あるいは、エネルギー障壁が小さい場合には、トンネリン グ現象により相互移動することが可能となる。このような原子の運動は、結晶の対称性とは異なる自由度 の電子相転移を結晶の電子状態に誘起する可能性が生じる。物質の電子状態が結晶の周期性に基づいたブ ロッホ状態を示す波動状態を有するのに対して、このような特有のフォノンは、結晶の対称性とは異なる ラットリングフォノンとして存在する事が考えられる。このフォノンと電子系の相互作用は、基礎的観点 からも応用的な観点からも次世代材料設計へ向けて多くの可能性を秘めている。

# 1. 発表(投稿)論文

"Preparation and electronic states of Na16Ba8Si136 clathrate", T. Rachi, K. Tanigaki, R. Kumashiro, J.Winter, and H. Kuzmany, Chem. Phys. Lett., 409, 48 (2005).

"Soft x-ray spectroscopy of Ba24Ge100: Electronic phase transition and Ba-atom rattling", Takeshi Rachi, Masaki Kitajima, Kensuke Kobayashi, FangZhun Guo, Takehito Nakano, Yuka Ikemoto, Keisuke Kobayashi and Katsumi Tanigaki, J. Chem. Phys., **123**, 18359225 (2005).

"Superconductivity and physical properties of Ba24Si100 determined from electric transport, specific-heat capacity, and magnetic susceptibility measurements", Takeshi Rachi, Harukazu Yoshino, Ryotaro Kumashiro, Masaki Kitajima, Kensuke Kobayashi, Keiichi Yokogawa, Keizo Murata, Noriaki Kimura, Haruyoshi Aoki, Hiroshi Fukuoka, Syoji Yamanaka, Hidekazu Shimotani, Taishi Takenobu, Yoshihiro Iwasa, Takahiko Sasaki, Norio Kobayashi, Yuji Miyazaki, Kazuya Saito, FangZhun Guo, Keisuke Kobayashi, Keiichi Osaka, Kenichi Kato, Masaki Takata, and Katsumi Tanigaki, Phys. Rev. B, **72**, 144504 (2005).

# 2色パルス ESR によるスピンのコヒーレンス時間測定

### 岡山大·院自然 松 田 康 弘\*、 井 上 真 邦

### 東北大·金研 野 尻 浩 之

### 1. はじめに

ナノ分子クラスターにおけるスピンのコヒーレントな制御は、分子メモリや量子演算への応用から興味 を集めている。量子演算等のコヒーレントなスピン操作の実現には、スピン系のエネルギーの格子系への 緩和およびスピン間の位相緩和:コヒーレンスの緩和を調べる事が必要である。本研究では、緩和時間が比 較的遅いと期待されるナノクラスター磁性体や孤立磁性イオンを取り上げ、2つの異なる周波数の電磁波 を組み合わせたポンププローブ型 ESR や高速掃引磁場による時分解磁化測定により、これらの緩和時間や 量子力学的なスピントンネル現象を調べる。核スピン系ではこれらの緩和時間の評価は NMR 等でなされ ているが、応用上重要な電子スピン系では実験が難しいためこれまでコヒーレンス緩和の評価はなされて おらず、これが実現すれば画期的である。

### 2. 研究経過

Mn分子磁性クラスターとリン酸ガラス中のCuイオンについて研究を行った。カルシノトロンとガンダ イオードによるサブミリ波、ミリ波の2 色光源とパルス磁場を用いたESR測定技術を開発し、 RbMg0.7Mn0.3F3中のMnイオンのESR予備実験をサブミリ秒程度の時間分解で行った。また、リン酸ガラ ス中Cuイオンについて精密に時間制御した磁場波形を用いた磁化測定も<sup>3</sup>Heによる極低温で行い、スピン の量子トンネル現象の観測を行った。

### 3. 研究成果

2 色ESR実験より、Mnクラスターの緩和時間 はマイクロ秒以下程度であることが示唆される結 果が得られた。しかしながら現段階では励起光源 の強度が十分ではない可能性もあり、今後さらに 検討と追試が必要である。また、ガラス中のCuイ オン(S=1/2)の極低温実験からは、ゼロ磁場でのス ピンの高速反転が観測でき、時間に依存する現象 としてスピンの量子トンネルが孤立イオン系で起 きていることを初めて示した。図は濃度1%のCu<sup>2+</sup> 不純物を混入したCa(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ガラス試料の0.4 Kにお けるパルス磁場での典型的な磁化測定の結果を示 した。今後、量子トンネルとスピンコヒーレンス のダイナミクスの研究に発展すると期待される。



4. まとめ

本研究におけるパルス磁場と組み合わせたミリ波、サブミリ波領域での2 色磁気分光測定技術の開発に より、励起状態のスピン緩和、コヒーレンスの測定が可能になった。この技術は、磁性クラスターだけで はなく、スピン格子結合の強い系などにおける、時間スケールがマイクロ秒以上のスピン緩和現象の研究 に威力を発揮すると期待できる。また、意図的に格子との結合を弱くしたガラス中の S=1/2 スピンの高速 磁場掃引によるスピンダイナミクスの測定からは量子スピントンネルによるゼロ磁場での明瞭なスピン反 転を観測できた。トンネル特徴付けるトンネルギャップの大きさやその起源の決定についても現在検討中 である。

### \*現所属 東北大学金属材料研究所

有機低次元化合物におけるスピンフラストレーションの効果

大阪府立大学・理 細越 裕子、神澤 恒毅 東北大・金研 野尻 浩之

### 1. はじめに

我々は、軽元素から構成される有機ラジカルが量子スピン系の研究に適した素材であることに注目し、 様々なスピン空間構造を持つ磁性体の構築及び磁性研究を行っている。ここでは、分子内に S=1 と S=1/2 の反強磁性スピン対を含むトリラジカル BIPNNBNO を取り上げる。分子内および分子間反強磁性相互作 用により S=1 と S=1/2 が交互に配列したフェリ磁性鎖が b 軸方向に形成され、a 軸方向に鎖間相互作用を 持つ二次元磁性体である。c 軸方向は分子長軸の方向であり磁気相互作用は無視できる。最近接鎖間には S=1/2 ユニットの間に反強磁性相互作用が、次近接鎖間には S=1 ユニット間に反強磁性相互作用が働き、 これらを全て考慮しようとするとスピンフラストレーションが誘起される。磁化率の温度依存性は 20 K に なだらかなピークを示し、4.5 K 付近で鋭いピークを示した後、急激にゼロに向かって減少する。

### 2. 研究経過

単結晶試料について、パルスマグネットとヘリウム冷凍機あるいは 3He 冷凍機を組み合わせ 0.5~50K の温度範囲、95~761.6GHz の周波数範囲(磁場範囲 28.6T)で電子スピン共鳴の実験を行った。磁場の校正 には DPPH あるいはルビーを用いた。

なお、0.5Kの磁化過程の測定において、4.5Tのスピンギャップ、6~23T で 1/3 磁化プラトー、26T 近傍に 2/3 磁化プラトーが存在することが明らかになっている。

### 3. 研究成果

いずれの周波数においても H//a で負の g-shift が、H//b で正の g-shift が観測された。この傾向は X バン ド ESR の結果と同様である。また、4K 以下で g-shift の顕著な変化が見られた。H//a の実験では、周波 数が高くなるにつれシフトが大きくなるものの、線形な変化ではない。ギャップ相やプラトー相で g 因子 の周波数依存性が変化しており、今後より詳しく検討してゆく必要がある。また、H//a および b では、20K 以下でピークの分裂が観測された。ピークの分裂幅は温度低下に伴い増大した。X バンドの実験において はピークの分裂は観測されていないものの、20K 以下で線幅の増大が観測されている。H//c では、ピーク 分裂は観測されなかった。20K 以下では線幅の増大がみられた。

4. まとめ

S=1 と S=1/2 の混合スピン系物質 BIPNNBNO 単結晶について、磁場を各結晶軸方向に加え、電子スピン共鳴実験を行った。X バンドと同様の g shift が観測され、さらに H//a,b では 20K 以下でピークが分裂 すること、磁化過程の各領域で g 因子の値が変化することが明らかになった。今後、H//b,c についても g 因子の正確な決定を行い、また、周波数変化など詳しい実験・解析を進め、この物質の特異な磁気構造を 明らかにしてゆきたいと考えている。

5. 発表(投稿)論文

「二次元スピンフラストレーション系 BIPNNBNO の強磁場 ESR」、 神澤恒毅、細越裕子、西原禎文、野尻浩之、日本物理学会第 61 回年次大会、27pPSB-38 (2005). 単一分子磁石の磁気構造と量子ダイナミクスの研究

### 筑波大·数理物質 大塩 寛紀

### 1. はじめに

高い基底スピン多重度と負のゼロ磁場分裂定数をもつ錯体分子は、比較的低い磁場で分子内のスピンが 揃う超常磁性を示し、単分子磁石(ナノ磁性分子)と呼ばれ、量子スピントンネル効果、量子スイッチな どメゾスコピック系特有の量子物性を示す。このような量子力学的な効果に関する研究では、クラスター 分子のもつ離散エネルギー準位を利用した物性制御が重要である。しかし、これまでの研究成果は偶発的 に発見された系によっているのが現状であり、量子スピン現象の機構解明やコヒーレントな量子スピン系 の開発など問題点も多い。すなわち、無機化合物では実現不可能なサイズ制御に基づく新しい系の創出と その系統的基礎研究が重要である。本研究では、金属イオンと有機配位子からなる金属錯体を自在に設 計・合成することにより、ナノ磁性分子の磁気構造を系統的に評価・制御することを目的とした。

### 2. 研究経過

我々はこれまで、金属錯体の長所を活用することにより、配位子のサイズやタイプを系統的に変えなが ら新しいナノサイズのスピンクラスターを合成してきた。本研究では、その結果得られた混合原子価多核 錯体や異核金属多核錯体の磁気構造について、野尻浩之担当教授との共同研究により明らかにした。具体 的には、次の研究を行った。(1)異核金属錯体の合成法の確立、(2)混合原子価単分子磁石の合成、(3) 単分子磁石の磁気構造の評価および量子スピントンネリングの制御

### 3. 研究成果

1) 異核金属錯体の合成法の確立

シッフ塩基と金属イオンの僅かな錯形成定数の違いを利用し、一つの配位環境で異なった金属イオンを 含む錯体合成法を確立した。この方法により、異核金属二核錯体[Mn<sup>III</sup>Cu<sup>II</sup>]<sup>1)</sup>や四核錯体[Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>Ni<sup>II</sup><sub>2</sub>]<sup>2)</sup>を合成 し、それらが単分子磁石であることを明らかにした。

2) 混合原子価単分子磁石の合成

フェノキソ基およびアルコキソ基をもつ四座配位子をもちい、マンガンイオンとの反応により [Mn<sup>II</sup><sub>3</sub>Mn<sup>III</sup><sub>4</sub>]混合原子価七核錯体を合成した。この七核錯体は分子内の強磁性的相互作用により*S* = 19/2 を 基底状態にもつ基底高スピン分子であり、Mn(III)イオンの磁気異方性により負の一軸性磁気異方性をもつ ことをパルス磁場をもちいた High-Field ESR 測定により明らかにした。さらに、極低温での磁気ヒステリ シス測定により、本錯体が単分子磁石であることを明らかにした。

3) 単分子磁石の磁気構造の評価および量子スピントンネリングの制御

量子スピンクラスターにおける量子スピントンネリングは、準位交差におけるトンネルギャップの大き さと磁場の掃引速度に依存することが理論的に知られている。そこで、高速磁場掃引によるトンネル確立 の制御の可能性を検討する為、混合原子価七核錯体について、パルス磁場をもちいた磁気ヒステリシス測 定を行った。その結果、静磁場測定では明確に観測された量子スピントンネリングによる磁気ヒステリシ スのステップが、パルス磁場を用いることで消滅することが明らかとなった。

4. まとめ

単一分子磁石の磁気構造と量子ダイナミクスの解明を目的とし、多様な単一分子磁石を合成する方法論 を確立した。さらに、混合原子価マンガン七核錯体について静磁場およびパルス磁場をもちいた磁気ヒス テリシス測定を行うことにより、磁場の掃引速度に依存した量子スピントンネル現象の観測に成功した。 本研究成果は、量子スピンダイナミクスの制御に関する研究を今後行う上で、非常に重要な知見を与える ものである。

- 5. 発表(投稿)論文
- 1) A Dinuclear Single Molecule Magnet, H. Oshio, Masayki Nihei, Ayano Yoshida, Hiroyuki Nojiri, Motohiro Nakano, Akira Yamaguchi, Yoshitomo Karaki, Hidehiko Ishimoto, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 843-849.
- A Heterometal Single-Molecule Magnet of [Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>Ni<sup>II</sup><sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(salpa)<sub>2</sub>], Hiroki Oshio, Masayuki Nihei, Satoshi Koizumi, Takuya Shiga, Hiroyuki Nojiri, Motohiro Nakano, Naoki Shirakawa, and Mitsuhiro Akatsu, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 4568-4569.

磁性半導体材料のコンビナトリアル物性評価

東大院・理 長谷川 哲也、一杉 太郎 東北大・金研 福村知昭、川崎雅司

1. はじめに

スピンエレクトロニクスは次世代を担う基盤技術として脚光を浴びているは周知の通りであり、磁性半 導体はその中心に位置する材料である。また今日では、電荷とスピンとの相互作用だけでなく、スピンと 光や格子など様々な相互作用を積極的に活用しようとする試みも盛んであり、機能面でのバリエーション も急速に広がりつつある。

我々は、鉄を添加した二酸化チタン薄膜が室温で強磁性を示すことを見出したが、その発現機構、とり わけ、磁性とキャリア量との関係は不明である。本共同研究では、コンビナトリアル手法に注目し、磁性 がキャリア量に応じてどのように変化するかを系統的に調べた。

### 2. 研究経過

ニ酸化チタンのキャリア密度は、通常、酸素欠損の量で制御する。すなわち、高いキャリア密度を得る ためには、より還元雰囲気下(高温、低酸素分圧)で薄膜を合成する必要がある。しかし、雰囲気を変え ると鉄の酸化状態が変化してしまう可能性が高い。そこで本研究では、ニオブを共添加することによりキ ャリア制御を試みた。

鉄およびニオブを共添加したに酸化チタン薄膜は、パルスレーザー蒸着法により合成した。合成した薄膜の物性は、走査型 SQUID 顕微鏡、マイクロ波顕微鏡などを用い、高速に評価した。また、鉄の電子状態は、X線光電子分光(XPS)やX線磁気円二色性(XMCD)により評価した。

### 3. 研究成果

種々の合成条件(基板温度、酸素分圧など)を系統的に変化させ、磁性が発現する条件を調べたところ、 基板温度>550 ℃、酸素分圧~10<sup>-8</sup> Torrの強い還元雰囲気下で合成した試料のみが室温強磁性を示すこと がわかった。この結果は、キャリア誘起による強磁性発現を強く示唆する。

次に、合成条件を基板温度 550 ℃、酸素分圧 10<sup>-8</sup> Torrに固定し、ニオブ量を変化させることで、キャリ ア量を制御した。その結果、キャリア量>10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>の試料で強磁性を確認した。すなわち、本系は、キャ リア量の増加に従い、常磁性→強磁性の転移を示す。

XPS 測定より、鉄の価数は3価であることが判明した。この結果は、鉄や四三酸化鉄のクラスター析出を明確に排除する。また XMCD スペクトルは、ニオブ添加に従いエネルギーの低い鉄の準位が占有されていく様子を示しており、キャリア誘起強磁性に矛盾しない。

ホール測定からは、異常ホールが観測された。これは、伝導電子がスピン分極していることを強く示唆する。

4. まとめ

鉄とニオブを共添加した二酸化チタン系で、強磁性と伝導キャリアとの関係を系統的に調べた。その結果、強磁性発現には 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>以上のキャリアが必要であることがわかった。また、XPSやXMCDなどの分 光測定、異常ホール効果などの結果も、キャリア誘起強磁性を強く支持する。

### 5. 発表(投稿)論文

"Carrier Induced Ferromagnetism in Ti<sub>1-x-y</sub>Nb<sub>x</sub>M<sub>y</sub>O<sub>2</sub> (M = Co, Fe) Epitaxial Thin Films", T. Hitosugi et al., J. Appl. Phys., in press.

## FePt 細線における電流駆動による磁壁移動

京大・化研 谷川博信、矢野邦明、山口明啓、小野輝男 東北大・金研 関 剛斎、三谷誠司、高梨弘毅

# <u>1. はじめに</u>

Magnetoresistive Random Access Memory (MRAM)等のスピントロニクスデバイスでは、磁化状態を制御することがキーテクノロジーとなる。1996年にSlonczewski によって理論的に示唆されたスピン注入磁化反転<sup>1</sup>は、微細助田技術で作製された多層膜ピラー構造の試料を用いた実験的によって確認された<sup>3</sup>。高集積度のMRAM等の微小デバイスではスピン注入による磁化反転が通常の外部磁場による磁化反転より有利になるとされている。

外部磁場ではなくスピン偏極電流によって磁化状態を制御するもう一つの方法として、強磁性体の磁区の間に存在する磁気モーメ ントの選移領域である磁壁を電流による移動ささる(磁壁の電流層動)ことが可能であることが報告されている<sup>3</sup>。磁壁の電流層動 のメカニズムとして、以下に説明するスピントランスファーとモーメンタムトランスファーが理論的に提案されている<sup>4</sup>。強磁性体 中のスピン偏極した伝導電子が磁壁に入射すると、伝導電子は磁壁を透過するか、あるいは磁壁によって散乱される。伝導電子が磁 壁を通過する場合、透過の前後で伝導電子のスピン方向が変化する。この際、系の角運動量保存則を考慮すれば、伝導電子のスピン 角運動量は磁壁に与えられことになり、伝導電子から磁壁にスピントランスファーが起き磁壁が移動する。伝導電子が磁壁に散乱さ れる場合には、伝導電子の運動量が変化する。この場合は運動量保存則より、磁壁に運動量が移り(モーメンタムトランスファー) 磁壁移動が起こる。

### 2. 研究経過

我々は、磁区構造が特御された強磁性細線における磁壁の電流履動について 磁気力顕微鏡を用いて研究している<sup>3</sup>。磁気力顕微鏡を用いることで、パルス 電流による磁壁移動の直接聴勢が可能となり、この現象の定量的議論が可能と なった。Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> 細線中の磁壁は伝導電子のフェルミ波長と比較して十 分に大きいために、伝導電子の磁壁による散乱は小さく、スピントラン スファー効果によって磁壁が移動すると考えられる。しかし、これまでの実験 から、Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> 細線中の磁壁を電流で動かすために必要な電流密度は非 常に高い(10<sup>12</sup> A/m<sup>2</sup>) ことがわかってきた。応用の観点からは、磁壁の電流 駆動に必要な電流密度を低減することが必須である。

FePt 規則合金は磁壁の電流駆動の観点から以下に記す特徴を持つ強磁性体である。単結晶成料であるために磁壁移動を阻害する欠陥が少ない。強い垂直磁気異力性を持つために磁壁か薄く伝導電子の磁壁による散乱確率が大きいため、モーメンタムトランスファー効果による磁壁移動が期待できる。本研究では、これら特徴を持つ高品質 FePt 規則合金を用いることで、磁壁の電流駆動に必要な電流密度の低減を目指して研究を行った。

# 3. 研究成果

本年度は伝導電子と FePt 細線中の磁壁の相互作用の大きさを検討 するために、単一磁壁の電気抵抗測定を行った。図1に試料概念図を 示す。FePt 細線は、Mg0 (001) 基板上にエピタキシャル成長させた厚 み18 nm の FePt 薄膜 (001) を電子線描画とイオンミリング法を用い て微細加工することで作製した。電極部分は銅で作製した。中央2つ の端子間の FePt 細線は、くびれが入った構造になっている。くびれ部 分の幅は 0.4 µm である。

FePt 細線中の磁化を単磁区状態にするために、基板面直方向に4Tの磁場をかけた。その直後のMFM 観察像を図2(a)に示す。FePt 細線の磁区構造は単磁区状態になっていることがわかる。磁化の方向は、







図2. パルス電流による磁壁導入

基板面垂直方向に下から上である。MFM 観察はすべて無磁場・室温 下で行われた。図2(a)の状態から、図1に示す電圧端子間に電流 *I*=80 mA、パルス幅5 μsの方形パルス電流を印加した後のMFM 観察 像を図2(b)に示す。細線くびれ部分に他の細線領域とは逆向きの磁 区が現れ、磁壁が2つ生成していることがわかる。図2(b)磁区構 造の概略図を図2(c)に示す。パルス電流により発生したジュール 熱で線幅の細い部分がキュリー温度を超え、細線の側面部分から漏 れている細線中の磁化とは逆向きの磁極の影響を受けて、くびれ部 分に逆向きの磁区が生成されたと考えられる。

磁壁の有無による電気抵抗変化から磁壁抵抗を求めた結果を図3 に示す。4 Tの磁場をかけて FePt 細線を単磁区化した後、電圧端 子間に電流 *I*=80 mA、パルス幅5 µsの方形パルス電流を印加して磁 壁を図2(b)のように導入した。このときの抵抗をR<sub>1</sub>とする。0.4 T 付近で電気抵抗が急激に減少しているのは、くびれ付近に生成して



図3. I=80mA, 5µsのパルス電流を印加した後の抵抗( $R_1$ )と4Tの磁場をかけて細線を単磁区化した後の抵抗( $R_2$ )。0.4Tでくびれ部分の逆向きの磁区が磁化反転して細線が単磁区状態になった。磁壁の抵抗は、( $R_1$ - $R_2$ )/2で表される。

いた逆向きの磁区が磁化反転して単磁区状態になったことに対応している。したがって、無磁場に戻った細線の磁化 は単磁区状態であり、この場合の試料抵抗を  $R_2$ とすると、磁壁一つあたりの抵抗は、 $R_{DV}$ = ( $R_1$ - $R_2$ ) /2 で表される。実 験から、 $R_{DV}$ = 0.016  $\Omega$  = 2.6 × 10<sup>-16</sup>  $\Omega$ m<sup>2</sup>と求まった<sup>50</sup>。この値は金属強磁性体中の磁壁としては大きい方であり、 FePt 規則合金中の磁壁は伝導電子との相互作用が大きいことを示唆している。

# <u>4. まとめ</u>

電子線描画法とイオンミリングを使った微細加工によって FePt 規則合金薄膜を細線形状に加工し、パルス電流で局 所加熱を行うことで、所望の位置に磁壁を導入することが可能であることがわかった。この手法によって、FePt 規則 合金中の単一磁壁の電気抵抗を測定することに成功した。

# 引用文献

1) J. Slonczewski: J. Magn. Magn. Mater., 159, (1996) L1.

- 2) J. A. Katine et al.: Phys. Rev. Lett., 84 (2000) 3149.
- 3) A. Yamaguchi et al.: Phys. Rev. Lett., 92 (2004) 77205.

4) G. Tatara and H. Kohno: Phys. Rev. Lett., 92 (2004) 086601.

5) H. Tanigawa, A. Yamaguchi, S. Kasai, T. Ono, T. Seki, T. Shima, and K. Takanashi: *J. Magn. Magn. Mater.*, in press.

### 5. 発表論文

"Domain wall resistance in FePt wire with perpendicular magnetic anisotropy", H. Tanigawa, A. Yamaguchi, S. Kasai, T. Ono, T. Seki, T. Shima, and K. Takanashi: *J. Magn. Magn. Mater.*, in press.

# 三元磁性半導体MnGeP2の磁気的評価

農工大・工 佐藤勝昭、石橋隆幸、Alexei Bouravleuv 東北大・金研 高梨弘毅、三谷誠司

1. はじめに

本研究は、2003年に代表者らが創成した新しい三元磁性半導体MnGeP<sub>2</sub>についてSQUIDを用いて精密 な磁化の温度変化について測定を行い、磁性の起源に迫ることを目的としている。

2. 研究経過

MBE装置を用い、MnGeP₂薄膜の作製を行った。Mn,GeのソースとしてはKセルを、Pソースとして は、TBPガスを使った。基板はGaAsおよびInPを用いた。作製条件を制御することにより、ほぼ単相の MnGeP₂薄膜のエピタキシャル成長に成功した。しかし、低基板温度では、第2相としてMnPが、高基 板温度ではGePが析出する傾向にあった。基板としてGaAsを用い435℃付近でGeバッファー層の上に作 製した薄膜は非常に平坦であったが、TEMの観察よりMnPの第2相が存在した。基板温度580℃で作製 した膜のX線回折にはMnPの析出は見られなかった。SEMによる詳細な表面観察の結果、低温製膜の薄 膜には、ナノサイズの直径をもつウィスカーが多数観測された。高温製膜の場合には、このようなウィ スカー結晶は見られなかった。得られた薄膜及びウィスカーについてSQUIDによる磁気測定を行った。

### 3. 研究成果

SQUID 測定の結果、基板温度 435℃で作製した膜は、キュリー温度 Tc=320K の強磁性を示したが、 基板温度 580℃で作製した膜には低温まで磁気ヒステリシスは見られなかった。低温製膜の場合、MnP の第2相が見られたが、バルク MnP 単結晶に見られる 49K の反強磁性・強磁性転移が観測されなかっ た。また、この膜の Tc はバルク MnP の Tc=290K に比べかなり高かった。一方、MnP 相が見られない 高温製膜の薄膜においては、磁化 vs 磁界の関係は低温までほぼ直線で常磁性と考えられた。

ナノウィスカーの成長した膜について、TEM 付属の EDX 測定による結果、ウィスカーには Ge:Mn の 組成のものと MnP の組成をもつものがあることがわかった。また、Ge:Mn ウィスカーの先端には MnP のナノ粒子が存在することも明らかになった。Ge:Mn ウィスカーを表面から引きはがした試料の SQUID 測定の結果、キュリー温度 Tc=300K の強磁性を示すことが明らかになった。

### 4. まとめ

MnGeP₂薄膜の磁気特性は成長時の基板温度によって異なり、435℃で作製したものではTc=320Kの強磁 性、580℃で作製したものは常磁性であった。また、Ge:MnウィスカーがTc=300Kの強磁性を示すことが わかった。

### 5. 発表(投稿)論文

"Self-assembled magnetic semiconductor nanowiskers on InP(001) surface", Bouravleuv, A..D., Minami, K., Ishibashi, T., Sato, K., Spintech III International Conference, Awaji Island, Japan, August 2005.

"MBE growth and TEM analyses in Mn-Ge-P compounds", K. Minami, A. D. Bouravleuv, Y. Sato, T. Ishibashi and N. Kuwano, 15<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Kyoto, Japan March 2006.

"Self-assembled nanowhiskers growm by MBE on InP(001) surface" A. D. Bouravleuv, K. Minami, T. Ishibashi and K. Sato, 15<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Kyoto, Japan March 2006.

# 層状構造をもつ R-Ni-Ge 三元化合物の単結晶育成

九大・理 大 橋 政 司、 巨 海 玄 道 東北大・金研 佐 藤 伊 佐 務、 塩 川 佳 伸

### 1. はじめに

層状構造をもつ希土類化合物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ことで知られ、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。このような強相関電子系物質について、圧力を制御することによる新しい電子相や、圧力誘起量子相転移の探索が現在国内外で活発に行われている。我々はその中でCeNiGe<sub>2</sub>に注目し、高圧下で巨大磁気抵抗や巨大磁歪測定をおこなうために大型単結晶の育成に取り組んでいる。

### 2. 研究経過

単結晶育成は 3N の Ce、5N の Ge,及び 5N の Ni を使い東北大学金属材料研究所のテトラアーク炉にてお こなった。化学量論的に秤量されたものをはじめアーク溶解した。その後チョクラルスキー法を用いて単 結晶を育成した。引き上げ速度は約 0.2mm/min.であった。できあがった単結晶はサイズが約 3.5~4.0mm φの円柱形をしていた。高圧物性測定はピストンシリンダー法にて行なった。

### 3. 研究成果

住込み量の違う数種の単結晶について粉末X線回折をおこなったところ、全て斜方晶Cmcmの空間群に属 し、CeNiGe2型のb軸方向に長い結晶構造である事がわかった。格子定数には違いは見られなかったが、SEM 分析を試みたところ、結晶の組成に違いが見られた。この系は一般にNiが欠損する傾向が強いようである。 これらの結果から得られた単結晶はCeNi<sub>x</sub>Ge2と決定し、xの値はNiの欠損量から見積もった。一方、このNi の欠損量は、系の磁性に大きく影響を及ぼすようである。CeNiGe2はT<sub>N1</sub> =4.0 K, T<sub>N2</sub> = 3.2 Kであることが 知られているが、xの減少とともにT<sub>N1</sub>, T<sub>N2</sub>ともに減少し、CeNi<sub>0.55</sub>Ge2はT<sub>N1</sub> =2.4 Kとなった。

得られたCeNiGe2単結晶について、低温高圧下で交流帯磁率および電気抵抗測定をおこなった。T<sub>N</sub>は加圧とともに減少し、3GPaで1.6Kとなった。

4. まとめ

CeNiGe<sub>2</sub>は組成のわずかなずれが磁性に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。このことは構造と磁性が密接に関与していることを示唆している。今後組成だけでなく圧力や磁場といった外場を制御する事により新奇な電子相や相転移が期待できる。今後より高圧下での測定を試み、T=0Kとなる圧力誘起量子相転移の探索をおこなう。.

### 5. 発表(投稿)論文

" Single-crystal growth of layered structure Ce-Ni-Ge ternary compounds"

Masashi Ohashi, Gendo Oomi, Kiyotaka Ishida, Takemi Komatsubara, Isamu Satoh, Tatsuya Kawae, , Kazuyoshi Takeda, Journal of alloys and compounds, **408-412** (2006) 84-87

" Pressure-induced quantum critical point in the heavy fermion compound CeAl2"

Gendo Oomi, Masashi Ohashi, Takemi Komatsubara, Isamu Satoh, Yoshiya Uwatoko, Physica B **359-361** (2006) 65-67

"Pressure induced topological phase transition in the heavy fermion compound CeAl2",

H. Miyagawa, M. Ohashi, G. Oomi, I. Satoh, T. Komatsubara, N. Miyajima, Y. Yagi, to be published in Proc. Topology in ordered phases.

"Single crystal growth of RNiX<sub>2</sub> (R= U and Ce, X= Si and Ge) ternary compounds."

Masashi Ohashi, Gendo Oomi, Kiyotaka Ishida, Takemi Komatsubara, Isamu Satoh, to be published in Japanese physical society of Japan.

LiFeO2とその類縁化合物の化学状態と磁気特性

九工大	古曵	重美,	出口	博之
物材機構	三留	正則,	板東	義雄
東北大金研	奥正	E興		

1. はじめに

LiFeO<sub>2</sub>は4つの結晶構造(α型, β型, γ型, 層状)をとる. 立方晶系α-LiFeO<sub>2</sub>はNaCl型構造をとり, Li<sup>+</sup>イオンとFe<sup>3+</sup>イオンがO<sup>2-</sup>最密充填構造の八面体位置を確率1/2で不規則に占有すると言われている. このα-LiFeO<sub>2</sub>の磁性は単純ではなく,約90 Kと約40 Kのいずれか一方,または両方で磁気異常が報告されている.40 Kのそれは長距離反強磁性秩序の発現とも言われている.また,Li<sup>+</sup>イオンとFe<sup>3+</sup>イオンが各々別々の(111)面に集まる傾向があるとも言われているが,まだその物性の起源が詳しく調べられている訳ではない.我々はこのLiFeO<sub>2</sub>とその類縁化合物を合成し,結晶構造と化学状態,磁気特性の相関を磁性体のナノ構造の観点から解析することを発想した.

### 2. 研究経過

先ず $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>を合成し、主に透過電子顕微鏡を用いて微小な構造解析を行うとともに、これまで報告されていない直流磁化測定における印加磁場依存性、冷却履歴依存性、交流磁化測定における周波数依存性、非線形磁化率等を調べることにした.これはこれまでに報告されている $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>の磁性がナノサイズの強磁性スピンクラスターの存在を反映しているものと考えたためである[1-3].さらに、 $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>の磁性がナノ-スピンクラスターによるものであれば非磁性元素で磁性元素を置換してやれば磁気的希釈効果を観測できるものと考え、 $\alpha$ -Li(Fe<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>を合成してその微細構造と磁気特性を調べることにした.また、 $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>に長時間の熱処理を加えて $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub>相へ構造を転化させ、その磁気特性も併せて調べることにした.

### 3. 研究成果

α-Li(Fe<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> (x=0-0.1)は Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> とα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合粉末の焼成 により合成した.α-LiFeO<sub>2</sub>に約 200 時間の熱処理を施し, γ-LiFeO<sub>2</sub>相 へ構造を転化させた. 我々が合成したα-LiFeO<sub>2</sub>は fig.1 に示す直流磁 化率の温度依存性を示した.零磁場冷却磁化率の温度依存性はこれま での報告のいくつかと一致しており,約 90 K と約 40 K の両方で磁気 異常が観測された.微細構造解析では主に散漫散乱を伴う立方晶に起 因する電子線回折図形が得られたが, fig.2 に示す散漫散乱を伴う 2 倍 構造の回折図形も観測された.α-Li(Fe<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> (x=0-0.1)試料はX線 回折で何ら異相を示さず,各ピークはドープ量の増大とともに順次低 角側へシフトした.x=0 試料で観測された約 90 K と約 40 K の磁気異 常はドープ量の増大とともに低温側へシフトした.x=0.1 試料の微細 構造解析では,散漫散乱を伴う 2 倍構造の電子線回折図形を観測でき なかった.γ-LiFeO<sub>2</sub>相へ構造転化した試料では,磁気異常は高温側へ シフトした. X線光電子分光より,いずれの結晶相でも Fe は 6 配位 の酸素に囲まれて 3+の化学状態に在ることが分かった.

4. まとめ

α-Li(Fe<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> (x= 0-0.1)の磁気特性が強磁性ナノ-スピンクラスタ ーの存在を反映していることを直流および交流の磁気測定と透過電子 顕微鏡による微細構造解析により明らかにした.ナノ-スピンクラスタ ーのサイズを制御できれば磁気異常が生じる温度の制御も可能と考え られ,応用への途が拓けるものと期待される.

S.Kohiki *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) L1232.
 M.Mitome *et al.*: Acta Cryst B **60** (2004) 698.
 S.Kohiki *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) L1620.

5. 発表(投稿)論文

M.Mitome *et al.*: "Simulation study of diffuse scattering arising from short-range order in  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>", *Ultramicroscopy* [submitted].







FIG. 2 ED pattern from doubled unit cell structure. Incident direction of the electrons is [110].

# 強相関 f 電子系化合物における幾何学的スピンフラストレーション現象の研究 Geometrical Spin Frustration Behavior in f Electronic Compounds

東北大·金研 李 徳新、塩川佳伸、山村 朝雄、青木 大 Dexin Li, Yoshinobu Shiokawa, Tomoo Yamamura and Dai Aoki Institute for Materials Research, Tohoku University

### (1) Introduction

Ternary cerium intermetallic CePdAl crystallizing in the hexagonal ZrNiAl-type with space group  $P\overline{6}2m$  is a typical geometrically frustrated magnetic system. Strong anisotropy and frustration of the magnetic interactions are expected for this compound due to the distinct layered character and the triangular coordination symmetry of Ce atoms on its lattice. Indeed, CePdAl has been experimentally investigated using different techniques and unusual magnetic properties were found. The temperature dependences of electrical resistivity and specific heat show an antiferromagnetic (AF) order below  $T_N=2.7$  K with heavy-fermion behavior. The existence of strong magnetic anisotropy with easy *c*-axis has been confirmed by susceptibility study. Moreover, neutron diffraction measurements suggest that the AF structure in CePdAl is incommensurate; one third frustrated Ce moments coexist with two third magnetically ordered moments below  $T_N$ . We are interested in metastable magnetic behavior in such a geometrically frustrated system. Here, we report the results of ac susceptibility  $\chi_{ac}(T)$ , field-cooled (FC) and zero-field-cooled (ZFC) dc magnetization M(T) and magnetic relaxation M(t) measurements on a polycrystalline CePdAl sample.

# (2) Experimental

The sample was prepared by arc melting stoichiometric amounts of the constituent elements under purified argon atmosphere. X-ray diffraction measurements showed only a single phase with hexagonal ZrNiAl-type structure for the as-cast sample, while several additional lines attributable to impurity phase were observed for the sample annealed at 750 °C for 10 days. Thus the as-cast samples of CePdAl were used in this work. Magnetic properties were measured using a SQUID magnetometer<sub>o</sub>

### (3) Results

The temperature dependencies of FC and ZFC dc magnetization of CePdAl were measured in various magnetic fields. The low-temperature data in a field of H=0.01 T is shown in Fig. 1 plotted as M(T)/H vs. T. The ZFC curve exhibits an evident peak at  $T_m=2.4$  K. This peak signifies the occurrence of AF ordering in the sample though the  $T_m$  value is slightly smaller than the Néel temperature defined as the peak point in specific heat curve. Below  $T_m$ , magnetic irreversibility manifesting as a bifurcation between the FC and ZFC curves is observed suggesting the metastable character of the magnetically ordered state, which is further confirmed by the magnetic relaxation measurement. To measure M(t), the sample was first cooled in zero-field from 50 K (far above  $T_m$ ) to 1.8 K, then a magnetic field of 0.1 T was applied for 5 min and switched off at t=0. As illustrated in Fig.2, the decay of M(t) is remarkably slow. After waiting for one hour, M(t) drops from the initial zero-field value by about 50%. Frustrated magnetic moments may be related to



Fig. 1 Comparison of the low-temperature FC (open symbols) and ZFC (filled symbols) susceptibilities (M/H) for CePdA1 measured in H=0.01T.



Fig. 2 Magnetic relaxation behavior plotted as M(t)/M(0) vs. t, measured at 1.8 K for CePdAl

the irreversible magnetism and the long-time magnetic relaxation effect. Note that metastable magnetic behavior has also been observed in some other long-range AF ordered systems.

In order to explore the possible spin-glass effect, ac susceptibility measurement on the CePdAl sample was also performed at frequency range 0.1 Hz  $\leq \omega/2\pi \leq 1000$  Hz. As shown in Fig. 3, the in-phase component  $\chi'_{ac}(T,\omega)$  of the ac susceptibility exhibits a pronounced maximum at  $T_m$ , which shifts to high temperature with increasing the frequency like that usually observed for a spin glass. It is well known that the initial frequency shift of the peak position in  $\chi'_{\omega}(T, \omega)$  calculated as  $\delta T_m = \Delta T_m / (T_m \Delta \log \omega)$  is usually used to distinguish a spin glass from a spin-glass-like material [5]. In the present case,  $\delta T_m$ =0.012 is estimated for the CePdAl sample comparable to the typical values (from a few thousandths to a few hundredths) for most spin glasses [5]. Assuming the characteristic frequency  $\omega_0/2\pi = 10^{13}$  Hz as typically taken in the spin glass systems [6], our experimental data for CePdAl could also be fitted well using the empirical Vogel-Fulcher law,  $\omega = \omega_0 \exp[-E_a/k_B(T_m - T_0)]$ , with two fitting parameters: Vogel-Fulcher temperature  $T_0 = 2.1$  K and activation energy  $E_a = 4.5 k_B T_m$  (solid line in Fig. 4). Clearly, the CePdAl sample shows the "spin-glass" ac susceptibility behavior.

However, since one of the necessary conditions, random structure, for the formation of spin glass state is impossible in an ideal hexagonal ZrNiAl-type compound, and a long-range AF



Fig. 3 Temperature dependence of the real component of ac susceptibility for CePdAl at different frequencies.



Fig. 4 The frequency dependencies of the peak temperature  $T_m$  plotted as  $T_m$  vs.  $100/\ln(10^{13}/\omega)$ .

ordering near  $T_m$  has been confirmed by neutron diffraction and both electrical and specific heat measurements, the observed frequency dependent ac susceptibility behavior for CePdAl cannot, at least at present, be ascribed to spin glass effect.

# (4) Conclusion

In conclusion, geometrically frustrated compound CePdAl is confirmed to show metastable magnetic properties at low temperatures mainly manifesting as the irreversible magnetism, long-time magnetic relaxation effect and frequency dependent ac susceptibility behavior. Whether some type of randomness exists in the CePdAl sample and whether the frustrated spins can be frozen in the AF ordered state at low temperature are interesting questions and call for further studies.

### (5) Publications

- "Spin-glass Behavior in CeCu<sub>2</sub>-type Uranium Compound U<sub>2</sub>AuGa<sub>3</sub>", D. X. Li, T. Yamamura, S. Nimori, K. Yubuta, and Y. Shiokawa, *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005) 142505 1-3.
- [2] "Short-range Magnetic Correlation with Kondo-lattice Behavior in Ce<sub>3</sub>Ir<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> and Superconductivity in La<sub>3</sub>Ir<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>", D. X. Li, S.Nimori, Y.Homma, Y.Shiokawa, A.Tobo, H. Onodera, Y. Haga, and Y. Onuki, *J. Appl. Phys.*, 97 (2005) 073903 1-6.
- [3] "AC Susceptibility and Specific Heat of UAuAl", D. X. Li, S. Nimori, Y. Shiokawa, *Physica B*, 359-361, (2005) 1114-1116.
- [4] "Magnetic Ordering in Ternary Germanide Nd<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub>", D. X. Li, S. Nimori, Y. X. Li, Y. Shiokawa, J. Alloys and Compounds, 408-412 (2006) 122-126.
- [5] "Magnetization Study on Ce<sub>3</sub>Rh<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> in Low Magnetic fields", S. Nimori, D.X. Li, *Physica B*, 359-361, (2005) 275-277.
- [6] "La-NQR Study of Superconductivity in La<sub>3</sub>Ir2Ge<sub>2</sub>", Yutaka Kishimoto, Yu Kawasaki, Takashi Ohno, Dexin. Li, Yoshiya Homma, and Yoshinobu Shiokawa, *Physica B*, 359-361, (2005) 503-505.
- [7] "Crystal Structure and Magnetic State of U<sub>2</sub>XSi<sub>3</sub> (X= Fe, Pt)", T. Yamamura, D. X. Li, K. Yubuta, Y. Shiokawa, J. Alloys and Compounds, 408-412 (2006) 1324-1328.

秋田高専 環境都市工学科 桜田良治

University of Texas M. D. Anderson Cancer Center Tina Marie Briere 東北大学 金属材料研究所 Abhishek Kumar Singh, 川添良幸

# 1. はじめに

セメントの主要な水和物であるケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) には, Hillebrandite や Tobermorite など多数存在し,その構造は低結晶性で組成がはっきりしない。このため, 結晶構造は未解明な部分が多く,成分とする鉱物 Ca/Si に依存した結晶構造の変化に関す る原子レベルでの解明はほとんど行われていない。

さらに、MgOやP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などのセメント原材料中の微量成分が、エーライトC<sub>3</sub>Sやビーライトβ-C<sub>2</sub>Sなどのセメントクリンカー化合物の水和反応性やセメントの強度発現に及ぼす 影響のメカニズムの理論的解明は殆ど行われておらず、従来の経験に基づいた製造によっている。

本研究ではこれまで、セメント水和物である 11 Å tobermoriteのCa/Si比の違いが結晶構造の変化に及ぼす影響について解析を行った。これを受けて今年度は、ビーライト β-C<sub>2</sub>S の水和活性の向上に係わる、微量金属イオンのCaやSiとの置換による結晶構造の変化について、計算機シミュレーションにより解析する。

# 2. 研究経過および計算方法

2.1 セメント鉱物の水和反応: セメントの主要鉱物であるエーライトC<sub>3</sub>Sや石膏Cs共存下でのアルミネート相C<sub>3</sub>Aの水和反応性について,Gibbsの自由エネルギーの変化より検討した。その結果,Tobermorite(C<sub>5</sub>S<sub>6</sub>H<sub>5.5</sub>)は,Fosfagite(C<sub>4</sub>S<sub>3</sub>H<sub>1.5</sub>)より水和反応性は高いが,Xonotlite (C<sub>6</sub>S<sub>6</sub>H)やGyrolite (C<sub>2</sub>S<sub>3</sub>H<sub>2.5</sub>)よりは小さく,Xonotlite (C<sub>6</sub>S<sub>6</sub>H)とGyrolite (C<sub>2</sub>S<sub>3</sub>H<sub>2.5</sub>)は 273Kと 373Kでは,自由エネルギーの値が逆転することを明らかにした。

2.2 11Å tobermoriteの第一原理計算:セメントの水和物の中では結晶性の高い,11Å tobermorite ( $Ca_{4+x}$ [ $Si_6O_{14+2x}$ (OH)<sub>4-2x</sub>]·( $H_2O_{2}$ ( $0 \le x \le 1$ ))の構造特性を第一原理分子動力 学計算により解析した。その結果、Ca/Si比が 0.667 では、SiO<sub>3</sub> 鎖ーCa-O層ーSiO<sub>3</sub> 鎖の三 重層構造を示すが、Ca/S<sub>i</sub>比が 0.833 に増加した場合には、SiO<sub>3</sub> 鎖ーCa-O層の二重層構造 に近い構造を示すことを数値解析により実証した。

2.3 計算方法: 2.1 および 2.2 の結果を基に,セメント鉱物の一つであるビーライト β-C<sub>2</sub>Sの水和活性の向上に係わる,微量金属イオン置換による結晶構造の変化とその特性 について,数値シミュレーションにより理論的に解析する。

その基礎解析として、密度汎関数法に基づく第一原理分子動力学計算により、ビーラ イトβ-C<sub>2</sub>Sの基底状態での構造特性を理論的に解明する。計算には、第一原理計算プログ ラムVASPを使用した。この中で、交換相関エネルギーの算定には一般化密度勾配近似法 GGAを採用し、結晶系にはウルトラソフト擬ポテンシャルと平面波展開による密度汎関 数法を用いた。 3. 結果

ビーライトC<sub>2</sub>Sには、セメントクリンカーの焼成・冷却工程での転移により、高温側か ら $\alpha$ ,  $\alpha$ '、 $\beta$ ,  $\gamma$ の4種の変態がある(図-1)。1450°Cでの焼成時には、高温安定形の $\alpha$ -C<sub>2</sub>Sを生じるが、 $\alpha$ '-C<sub>2</sub>Sを経て $\gamma$ -C<sub>2</sub>Sに転移する。 $\gamma$ -C<sub>2</sub>Sは、対称性の高い結晶配列で安 定しているため、水和活性は低い。一方、セメントで利用されているビーライト $\beta$ -C<sub>2</sub>S は、示性式ではCa<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>で表され単斜晶に属する。

このビーライト $\beta$ -C<sub>2</sub>S (a = 5.502 Å, b = 6.745Å, c = 9.297Å,  $\beta$  = 94.59°, monoclinic cell ) における,第一原理分子動力学計算後の構造を図-2 に示す。Ca<sup>2+</sup>は,SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>の両側 に分かれて配置するものとSiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>の間に存在するものがある。基底状態での HOMO-LUMOギャップは 5.77 eVで,価電子帯の最高被占準位の上にもバンドギャップが 存在し、典型的な絶縁体としての性質を示す。また、フェルミ準位*E*<sub>f</sub>は 5.52 eVで、絶縁 体の理想的な状態でのバンドの中間位置から価電子帯の方に移動している。今後は、対

称性の高い結晶配列で水和活性の低いγ-C<sub>2</sub>Sと対比して,水和活性に係わるCa-Oの原子間距離の差異など,結晶構造の詳細について解析を進めていく。



図-1 ビーライトC₂Sの転移



図-2 β-C<sub>2</sub>Sの結晶構造

# 謝辞

本研究を遂行するにあたりまして,東北大学金属材料研究所計算材料学センターのス ーパーコンピューティングシステム HITACHI SR8000-G1/64 を利用させていただきまし た。ここに記して,関係各位に厚く感謝の意を表します。

# 4. 発表論文

- <u>Ryoji Sakurada</u>, Kazaru Hirata, Seiji Kawashima, Takumi Shimomura and <u>Yoshiyuki</u> <u>Kawazoe</u>: Durability of Sprayed Mortar in Cold Region, 30th Conference on Our World in Concrete and Structures, Singapore, Vol.24. pp.385-390, 2005.
- [2] Akihiro Ishii, <u>Ryoji Sakurada</u>, Kyu-ichi Maruyama, Khim Chye Gary Ong and <u>Yoshiyuki Kawazoe</u>: Recovery Technique of Unhydrated Cement Grains from Waste Fresh Concrete by Lime Stabilization, 30th Conference on Our World in Concrete and Structures, Singapore, Vol.24. pp.287-292, 2005.
- [3] <u>桜田良治</u>, <u>Tina M. Briere</u>, <u>Abhishek Kumar Singh</u>, <u>川添良幸</u>:セメント水和物の原子構造 の第一原理計算, ナノ学会第3回大会, pp.38, 2005.
- [4] <u>桜田良治</u>,石井昭浩,丸山久一,<u>川添良幸</u>:石灰処理による廃棄コンクリート中の未 水和セメント回収の試み,第59回セメント技術大会講演要旨,145, pp.290-291, 2005.

酸化物系メゾスコピック材料の創出と機能発現

東北大院・エ 滝沢博胤、林 大和

東北大·金研 後藤 孝、增本 博、木村禎一、塗 溶

1. はじめに

近年、マイクロ波を利用した化学反応プロセスの研究が、有機合成、無機合成、セラミックプロセッシング、触媒化学、環境化学分野で急速に展開され始めた。内部加熱や急速加熱、選択加熱といった自己発 熱現象を活かし、反応速度・収率の著しい向上や立体・位置選択合成の促進、高効率転換・合成が効果的 に実現されつつある。これらの特徴は資源・エネルギー多消費型の産業プロセスの形態を刷新するととも に、マイクロ波交番電磁界中での非平衡反応としての特徴は、ナノ・メソスケールでの非平衡組織・構造 を有する革新的新素材創製につながる。本研究では、マイクロ波照射による非平衡反応下でのナノ・メソ スケール構造体を形成し、電気的、磁気的、光学的物性制御・機能発現を狙う。

### 2. 研究経過

出発物質にはTiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>粉末を用いた。ドーパントとしてEu<sup>3+</sup>を導入するとともに、相分離の制御を目 的に各種カチオンの添加も試みた。マイクロ波照射には、富士電波工業(株)製の電磁波加熱焼結装置 (FMS-10-28)を使用した。発振周波数は28 GHz、最大出力は10 kWである。TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>系では、マイク ロ波照射により急速に固溶が進行し、さらに照射後の試料では(*h k l*): *l*≠0 の回折線に分裂が観測された。 これはスピノーダル分解において典型的な現象であり、カチオン濃度が*c*軸方向に揺動していることを示 している。TEM観察からはFig.1 に示すような約 20 nmの変調周期をもつメゾスコピック層状組織が観測 された。

### 3. 研究成果

本系はスピノーダル分解により相分離を示す系であるが、マイクロ波照射下では平衡状態図における二 相分離領域においても短時間で固溶体形成が確認された。このような平衡状態図からの逸脱は、マイクロ 波照射下での選択加熱現象に起因し、マイクロ波吸収の強いSn成分が、吸収の弱いTiO2粒子に向かって一 方向拡散する反応メカニズムによるものと考えられる。異種原子価カチオンであるAl3+の添加によって

相分離は促進され、数分程度の短時間のマイクロ波照射によってメ ゾスコピック組織形成が可能であることが明らかとなった。メゾス コピック組織形成は、2.45 GHz、28 GHzのどちらの周波数を利用し ても形成可能であった。紫外ー可視拡散反射スペクトルの解析結果 から、相分離の変調組織の発達に伴い、試料の吸収スペクトルが連 続的に変化することが見出された。このことから、希土類イオンの 添加による光学特性の発現の母体として、メゾスコピック組織形成 の有効性が示された。

4. まとめ

以上より、マイクロ波照射によるTiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>系メゾスコピック組織の形成が確認され、希土類賦活試料では発光も認められた。スピノーダル相分離においては、微視的領域での濃度変動が組織形成に深く関与することから、マイクロ波照射下での選択加熱現象による微視領域での熱的非平衡状態の実現が鍵となっていると思われる。



Fig. 1 TEM image of  $TiO_2$ -SnO<sub>2</sub> composite obtained by microwave irradiation.

# 生体埋入後の多孔質インプラントにおける機械的特性変化予測

### 岩大・エ 野村直之,千葉晶彦 岩大・エ (院) 馬場由美 東北大金研 正橋直哉,花田修治

1. はじめに

これまでに我々の研究グループは、金属材料の弾性率を低減させることを目的とした多孔質金属の作製を 行ってきた.その中で、金属チタンを多孔質化することにより骨と同等の弾性率を示すことを明らかにして いる.その時の気孔率は約 30%程度であり、そのサイズは約 100 ミクロンであることから、ポア内部への毛 細血管の進展および骨の成長が期待できる.このことから、多孔質チタンインプラントは骨との複合体とな って生体中で機能するものと考えられる.

その一方で、多孔質金属へ骨組織が侵入した場合には多孔質材料の機械的特性は経時的に変化すると推測 される.元々空隙であった場所に異種材料が侵入するため、特に弾性率や強度の変化が予想される.しかし ながら、多孔質体の特異な気孔の構造からその変化を見積もることは困難であり、これらの特性変化を実験 的に明らかにする必要がある.

そこで本研究では、多孔質金属に比較的複合化が容易な高分子材料を侵入させ、その複合材の特性変化(特に弾性率、強度)を実験的に明らかにする.本実験を基に、異種材料が侵入した場合の多孔質金属の特性変化を予測することを本研究の目的とする.

### 2. 研究経過

プラズマ回転電極法(Plasma Rotating Electrode Process, PREP)により作製された純チタンのビーズを出発原料 とした.このビーズを ZrO<sub>2</sub>製のチューブに封入し,真空(1x10<sup>3</sup> Pa 以下)にて無加圧焼結を行った.焼結温 度は 1573 K とした.得られた多孔質チタン焼結体の気孔率を見掛けの体積と重量によって算出した.焼結し た多孔質チタンを,超高分子ポリエチレン(UHMWPE)粉末中に埋入し,真空中にて加圧することにより多孔 質チタンと UHMWPE との複合化を行った.多孔質チタン焼結体および複合材の組織観察は,走査型電子顕 微鏡(SEM)を用いて行った.多孔質体および複合材の弾性率は共振周波数により算出した.強度特性は3 点曲げ試験により評価した.試験片の大きさは\$3 x 40 mm とした.

### 3. 研究成果

気孔率約40%の多孔質チタンに対して,その気孔中に92.6%の充填率にて超高分子ポリエチレンの複合化 が可能であった.この複合材のヤング率は約13 GPaであり,多孔質チタン(11 GPa)と比べ約1.2倍に上昇 する傾向があった.3点曲げによる強度試験では降伏応力が32 MPaから42 MPaへ,曲げ強度が47 MPaから 64 MPaへ変化し,両者とも1.3倍に上昇した.これは複合化によって多孔質チタンがUHMWPEによって補 強され,チタンビーズ接合部であるネック部周辺の応力が緩和されたことを示している.このように,弾性 率が2 GPaである UHMWPE を多孔質チタンと複合化させた場合,複合材の機械的特性は上昇することが明 らかになった.このことから,多孔質チタンに硬組織が侵入した場合には,その弾性率が20 GPaと報告され ていることから,より大きな機械的特性の上昇が起こることが示唆される.

### 4. 結論

(1)高気孔率を有する多孔質チタンに、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)を高い充填率で複合化した多孔 質チタン/UHMWPE 複合材の作製に成功した.

(2)複合材の弾性率は多孔質チタンと比べて、高いヤング率を示した. (3)複合化によりネック部への応力集中が緩和され、強度特性が向上した.

# 5. その他

(口頭発表)

(1) 馬場由美,野村直之,藤沼重雄,川村淳,千葉晶彦,正橋直哉,花田修治,"生体用多孔質チタン/超高分 子ポリエチレン複合材料の作製",日本金属学会2005年秋季大会,2005.9.29(広島大学)

(2)野村直之,馬場由美,六槍英人,菅野良弘,藤沼重雄,川村淳,千葉晶彦,正橋直哉,花田修治

"生体用超高分子材料/多孔質チタン複合材料の機械的特性評価",日本金属学会 2006 年春季大会,2006.3.23 (早稲田大学) Si-Te-Metal 三元系ガラスの局所構造と構造安定性の研究

# 新潟工科大学 柿 沼 藤 雄 東北大·金 研 櫻 井 雅 樹

1. はじめに(1から5まで10ポイント)

カルヨゲンを含むガラスは機能性材料として、特に光デバイスへの応用材料として多くの研究がなされ ている。Si-Te 二元系は、共晶組成である 15at.%Si から 30at.%Si の組成範囲でガラス化することが知ら れている。これまで構造解析により、Si15Tess ガラスでは SiTe4 の四面体構造が基本ユニットとして存在す ることを明らかにしてきた。また構造因子にプレピークが存在することから、中距離秩序構造の存在が示 唆され、(SiTe42) nネットワークが物性と深いかかわりを持つと考えられる。Si-Te 系はガラス化するもの の DSC は複雑な曲線を示し、不安定なガラス構造を持つ。本研究では Si-Te 系に第三元素を添加すること で、SiTe42 構造の安定化をはかり、添加金属の組成を変えることで、添加金属と母体元素との結合の性質 によるガラス形性能や構造安定性などへの影響を調べ、Si-Te-Metal 三元系ガラスの物性と原子構造との関 係を明らかにすることを目的とする。

### 2. 研究経過

Si15Tes5-cMc (M=Ag,In, c=0, 3, 5,7) 三元系アモルファス試料の作成をメカニカル・グラインディング (MG)法と液体急冷法で作成を試みた。純度 6 N の Si、Te と Ag あるいは In をそれぞれの原子組成になる ように秤量し、石英カプセルに真空封入した試料容器を電気炉で 900℃に 24 時間保持し、その後、自然冷却で、結晶試料を、また、食塩を溶かした氷水 (約-5℃) で急令してガラス試料を作成した。この結果、液体急冷法ではすべての組成試料がガラス化していたことを X 線で確認した。徐冷して作成した試料は、Ag 3 %の試料を除いて結晶化していた。Ag5%の試料は結晶のピークがあるもののかなり部分がガラス化していた。これらの結晶試料を MG 法にかけるため、乳鉢で粉砕して粉末状にしている過程で、Ag および In の5%組成の試料以外では合金試料は粉砕の過程で乳棒がコーティングされるほどの揮発性を示した。このため5%Ag, In の組成以外の試料の MG は行わなかった。急冷法で作成した試料はすべてガラス 化していたので、示差走査熱量測定 (DSC) でガラス転移温度 (Tg)、結晶化温度 (TC)、融解温度 (Tm) を求めた。また、昇温速度を 10、15、20、25 と 30 ℃/min の速度で測定を行い、活性化エネルギーを求めた。

### 3. 研究成果

MG 法によるアモルファス化過程の観察は、遊星型ボールミルを用いて行った。回転速度を 300rpm で 合計 50 時間までのミリング時間で 10 時間ごとに粉末試料をX線回折でアモルファス化過程を観察した。 Si15TesoAg5 試料は作成時でかなりの部分ガラス化していたが、ミリングすることにより次第にピークがシ ャープになっていき今回のミリング条件ではオーバーミリングとなった。アモルファス化するためにはよ り弱いパワーでミリングする必要があると思われる。これに対して、Si15TesoIn5 試料では、300rpm での ミリングでピークが幾分ブロードになるものの 50 時間までのミリングでは顕著な変化は見られなかった。 この試料ではより長時間かより強いパワーでのミリングが必要と考えられる。Te を 5 % Ag あるいは In で 置換した試料のミリングに対する応答はかなり異なっており、Ag と Te、In と Te の結合の性質の違いを反 映しており、これによる Si15Teso の原子構造への Ag と In の影響の違いを反映していると考えられる。現 在、アモルファス化のための条件をミリングのパワーを変えて調べているところである。

液体急冷法で作成した試料についての X 線回折測定で、Ag の組成を変えた試料では、第1ピーク の第2ピークに対する強度比の組成変化を見ると5%で極大を示すのに対して、In では In 濃度の増加に 伴い大きくなる変化を示した。このことは徐冷したときの試料状態の違いと関係するように思われる。図 1のDSCのスペクトルを見ると Ag では、3%組成の融解ではピークが2つに分かれているが、組成が 増加するにつれてその温度差は小さくなり、7%ではひとつになっている。これは Ag 濃度の増加により より均質なガラス状態になっていることを示している。これに対し、In では3%組成で融点がひとつのピ



### 図1 Si<sub>15</sub>Tess-cAgc と Si<sub>15</sub>Tess-cInc (c=3,5,7)の DSC 曲線

ークであるのに7%組成ではピークが分離する傾向を示している。また、ガラス転移温度と結晶化温度の 間でブロードなピークが存在し、過冷却状態で何らかの構造変化があることを示している。この温度は添 加金属濃度の増加に伴い高温側に移動している。また、Agに比べて In では結晶化温度に近く、構造安定 性の違いを反映していると思われる。

DSC 曲線からガラス転移温度とガラス形成能Kg=(Tc-Tg)/(Tm-Tc)を求めた結果を表1に示した。ガラス 転移温度はAgとInの濃度の増加とともに高いほうに移動した。一方、ガラス形成能はAgやIn濃度の 増加とともに減少し、原子構造の安定化の機構と関係すると考えられる。

·····	Tg(K)	Kg		Tg(K)	Kg	
Si15Te82Ag3	395.3	1.32	Si15Te82In3	395.2	1.26	
Si15Te80Ag5	403.0	1.18	$\mathrm{Si}_{15}\mathrm{Te}_{80}\mathrm{In}_5$	426.7	0.97	
Si15Te78Ag7	406.1	1.08	Si15Te78In7	435.4	0.88	

表1 Si15Tess-cMc のガラス転移温度とガラス形成能

4. まとめ

Si15Tes5-cMc (M = Ag, In, c = 3, 5, 7) 三元系について、液体急冷法によりガラス試料を作成し、X線回 折と示差走査熱量測定を行った。ごれらの合金のガラス形成能は 0.8-1.35 の間にあり、かなり大きな値 を持ち、容易にガラス化する系であることが得られた。Ge15Tes5-cAgc ガラスに見られるガラス形成能が 5 at.%Ag で極大を持つ振る舞いは見られないが、ガラス形成能は Ge-Te-Metal 系に比して、Si-Te-Metal 系の方が大きい結果が得られた。今後、より詳細な構造解析を行い、添加金属元素周辺の原子構造や結合 の性質と構造安定性について検討する。
金属ガラス形成合金の液体から過冷却液体領域における粘度の連続測定法の開発

### 兵庫県立大学大学院工学研究科 山崎 徹、前田 悟(院生)、深見 武 東北大学金属材料研究所 横山嘉彦、木村久道、井上明久 ROMCOF 東北大 西山信行

#### 1. はじめに

近年、Zr 基合金を始めとして、多くの多元系合金においてバルク状金属ガラスの形成が可能となり、こ れらの合金の最適作製条件の探索や大過冷却能に由来する液体構造の解明が重要とされている。このため、 これら合金の過冷却液体状態での粘性の温度依存性に関する正確なデータが必要とされている。しかしな がら、Zr 基金属ガラス合金は Tg 以上の温度での酸化の影響が大きく、従来の振動法や回転法等の比較的 長い測定時間を要する粘度測定法の採用は困難である。筆者らは、これまでに、Tg 以上の高温度雰囲気に おいて酸化の影響を軽減するため、加熱速度を 20 K/min から最高 400 K/min まで高速化し、試料への一定 荷重条件でのマイクロ圧子の貫入深さを精密に計測することで、過冷却温度領域における粘度の温度依存 性を短期間で計測できる測定方法を開発してきた。本研究では、この貫入式粘度測定法を用いて、 Zr55Cu30Al10Ni5金属ガラスの過冷却液体の粘性の温度依存性と、DSC 測定との相関性について検討した。

#### 研究経過 2.

金属ガラスの形成能を有する Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> 系合金を用いて、試料への一定荷重条件でのマイクロ圧子 の押し込み深さを精密に計測し、ガラス転移温度以上の過冷却液体粘度と温度との関係を検討してきた。 昨年度までの研究において、ガラス転移温度以上においては雰囲気による酸化の影響が著しいが、200 K/min 以上の高速加熱条件下では酸化の影響を除去できることを示した。しかしながら、このような高速 加熱条件下における試料温度の追随生について検証する必要がある。本年度は、DSC 測定を、同様に高速 加熱条件下で実施し、過冷却状態から結晶化開始時までの粘度を測定することにより、試料温度を検証す るとともに、結晶化挙動と粘度変化との相関性を検討した。

#### 研究成果 3

Fig. 1 に Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>金属ガラス合金の過冷却液体温度領域における粘度の温度依存性とDSC測定 結果を示す。ここでは、加熱速度を 20 K/min から最高 400 K/min までの範囲で変化させて測定した。加熱 速度の増加とともに、測定粘度は低下し、結晶化温度が高温度側へのシフトすることにより粘度測定範囲 は拡大した。DSC 測定結果と比較すると、測定温度の上昇とともに、一旦、粘度が極小値を示し、その後、 粘度の上昇が開始した後に結晶化が開始しており、結晶化開始以前に、大きな粘度の上昇が観察されるこ とが明らかとなった。Fig. 2に400 K/minで加熱したときの圧子貫入挙動と粘度変化挙動を比較した結果 を示す。Tg 以上の約 440℃付近から圧子は温度の上昇とともに加速度的に貫入速度を増し、粘度が低下す るが、505.7℃から粘度の上昇が観察されるようになる。また、534.5℃から圧子の貫入は停止し始め、こ の温度は DSC 測定から求めた結晶化開始温度と良く一致していた。これらの結果から、加熱速度が 400℃ /minの高速加熱条件下においても、粘度と DSC 曲線の変化とが良く一致しており、試料温度は良く追随し ていると判断される。Fig. 3 に Tg (ガラス転位温度:粘度計、DSC), Txo(粘度上昇開始温度:粘度計), Tx1(結 晶化開始温度:粘度計、DSC)および、ΔTx0=(Tx0-Tg),ΔTx1=(Tx1-Tg),を比較して示した。加熱速度が増 加するとともに、 ΔTx1 は大きく増加したが、 ΔTx0の増加は非常に小さくいことがわかる。

#### まとめ 4.

上記の研究において、高速加熱条件下での粘度測定法がほぼ確立し、Zr 基の活性な合金系の粘度測定が 可能になった。今後は過冷却液体領域での構造緩和挙動、添加元素の粘度に及ぼす影響等を系統的に検討 し、優れた特性を有する金属ガラスの安定した作製条件を確立する。

#### 発表(投稿)論文 5.

- 1. T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue Journal of Intermetallics, (2006) in press.
- 2. T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue; Viscosity Measurements of  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  and  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  Supercooled Liquid Alloys by using a Penetration Viscometer, Mater. Trans. Vol. 46 (2005), 2746-2750.
- Y. Yokoyama, Y. Akeno, T. Yamasaki, P. K. Lian, R. A. Buchanan, A. Inoue; Evolution of Mechanical Properties 3. of Cast Zr50Cu40Al10 Glassy Alloys by Structural Relaxation, Mater. Trans. Vol. 46 (2005), 2755-2761.
- 4. T. Yamasaki, H. Ushio, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura, K. Sasamori and A. Inoue, Viscosity of Some Fe-Ni Based Liquid Alloys and Their Rapid Solidification,
  - J. Metastable & Nanocrystalline Materials, 24-25 (2005), 267-274.



Figure 1 Viscosity-temperature relationships and DSC measurements of the  $\rm Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  bulk metallic glasses at various heating rates between 20°C/min and 400°C/min.



Figure 2 Displacement behaviors of the indentation probe of the viscometer and their corresponding viscosity of the  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  bulk metallic glasses at a heating rate of  $400^{\circ}C/min$ .



Figure 3 Glass transition temperature (Tg), starting temperature of crystallization (Tx1), starting temperature of viscosity-increase (Tx0), supercooled liquid region,  $\Delta Tx = (Tx1-Tg)$ and  $\Delta Tx0 = (Tx0-Tg)$ , of the Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> bulk metallic glasses as a function of heating rates between 20 and 400°C/min.

### 超伝導性金属ガラスの機械的特性

兵庫県立大院工 岡井大祐、深見 武、山崎 徹 東北大金研 加藤秀実、笹森賢一郎、高橋利次、木村久道、井上明久

1. はじめに

金属ガラス中に超伝導相を分散させることで実現できる超伝導性金属ガラスは、高強度な超伝導線材の 可能性がある。超伝導性金属ガラス作製方法としては、(1)金属ガラス作製の鋳造過程で、金属ガラス への超伝導相の導入、(2)熱処理による金属ガラスへの超伝導相の導入などが考えられる。また、金属 ガラスの特徴は、ガラス転移温度(Tg)以上から結晶化温度(Tx)以下の温度領域での過冷却液体状態に おいて、高易加工性を発現することが挙げられる。この過冷却液体状態領域の超粘性流動を利用すること で、金属ガラスは比較的容易に線材化が可能である。過冷却液体領域温度で熱処理による金属ガラスの超 伝導化、そして超粘性流動を利用した延性加工を組み合わせることで、超伝導金属ガラス線材は一熱処理 プロセスで作製が可能であり、製造工程の簡略化と製造コストの面で応用の観点から魅力的な材料であ る。

#### 2. 研究経過

本研究では、過冷却液体領域温度で熱処理による Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub> バルク金属ガラスの超伝導化と延性加 工を行い、その機械的特性を調べることとした。Ar 雰囲気中でアーク溶解した母合金から銅鋳型鋳造法 を用いて Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub> 金属ガラスを作製した。金属ガラスの超伝導化と延性加工プロセスでは、試料を 過冷却液体温度の範囲内(415~420℃)で 20~40min 間プレアニール(金属ガラス中に超伝導相の導入) を行い、連続工程として引張試験装置を用いて 5×10<sup>4</sup>~1×10<sup>3</sup>/s で試料の延性加工を試みた。試料の機 械的特性をビッカース硬度計(圧子荷重 1Kg、15sec 間)により調べた。試料の電気抵抗測定には四端子 法を用いた。また、四端子法を用いた電気抵抗測定は約 2K~300K の温度範囲で行った。

### 3. 研究成果

図1に ZrssAl10Cu30Nis 金属ガラスのプレアニールと延性加工後の試料を示す。As-cast 試料と延性加工 した試料を比較すると、約2倍の伸びを示すことがわかった。ここでの伸びは試料を引っ張るためのショ ルダー部分を除いた領域として評価を行った。また、試料①、②は延性加工中に切断した。本実験では、 全ての試料がプレアニール後でも金属ガラスの熱的特性を失うことなく、超粘性流動を利用した延性加工 ができた。図2に ZrssAl10Cu30Nisのプレアニールと延性加工後の試料のX線回折パターンを示す。As-cast 試料と試料①、③のX線回折パターンを比較すると、試料①、③においては結晶化による回折ピークを確 認することができなかった。一方、試料②は、プレアニールで結晶化が進んでいることがわかった。表1 に試料のビッカース硬さ Hv を示す。ビッカース硬さ Hv は結晶化が進んでいる試料②が最も大きい値を 示すことがわかった。

衣1に成れのビジル へ後で TV				
	As-cast 試料	試料①	試料②	試料③
Hv	492	516	604	512

### 表1に試料のビッカース硬さ Hv

図3に Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub>のプレアニールと延性加工後の試料の電気抵抗特性を示す。結晶化が最も進んで いた試料②は約2.7Kで電気抵抗が急激に減少し、2.6Kゼロ抵抗を示した。本実験より、試料②では、プ レアニールで、金属ガラス中に臨界温度Tc=2.7kの超伝導相の導入を効果的に行うことができた。一方、 試料①、③に関してはプレアニールの時間が短かったため、金属ガラス中に超伝導相の導入されていない ことがわかった。プレアニールの条件が、Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub>の加工後の超伝導特性と機械的特性に大きな影 響を与えていることがわかった。Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub>の超伝導特性と機械的特性のそれぞれの特性を考慮して、 プレアニールの条件を最適化する必要がある。

4. まとめ

過冷却液体領域温度領域で  $Z_{r_{55}}AI_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスの超伝導化と延性加工を行った。この一連のプロセス(プレアニール条件:415℃・40min 間保持一引っ張り条件:1×10<sup>-3</sup>/s)で  $Z_{r_{55}}AI_{10}Cu_{30}Ni_5$ の超伝導化と約2倍の長さに延ばすことができた。また、超伝導化と延性加工後の試料のビッカース硬さ Hv は、As-cast 試料と比較して 1.2 倍大きい値を示した。

- 5. 発表論文
- (1) Temperature Dependence of Elastic Constant of Zr-Cu-Al-Ni Bulk Glasses Measured by Ultrasonic-Wave Resonance, D. Okai, K. Kakei, T. Fukami, T. Yamasaki, T. Zhang and A. Inoue, Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, 24-25, 81-84 (2005).
- (2) Temperature dependence of linear expansion coefficient for Zr based glassy metals in low temperatures, T. Fukami, H. Yamamoto, S. Sonobe, D. Okai, T. Yamasaki, T. Zhang and A. Inoue, Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, 24-25, 487-490 (2005).



図1 Zr55Al10Cu30Ni5金属ガラスのプレアニールと延性加工後の試料



図2 Zr55Al10Cu30Nisのプレアニールと延性加工後の試料のX線回折パターン



図3 Zr55Al10Cu30Ni5のプレアニールと延性加工後の試料の電気抵抗特性

# 構造不規則型強相関合金における超伝導の研究

室蘭工大工 村山茂幸、雨海有佑、岡田宜正 東北大金研 小尾俶久

1. はじめに

代表的な強相関電子系を形成するCe金属を基とした金属化合物には、近藤格子、重い電子、反強 磁性、スピン密度波(SDW)、非フェルミ液体状態、電気4重極秩序、エキゾティック超伝導など、 様々な磁性と伝導が出現する。この原因として、セリウムの4f電子と伝導電子との相関や4f電子同士 の相互作用、およびこれらの競合など強相関4f電子の存在が重要であると考えられる。一方、構造不 規則性合金に関しては、磁性材料の観点から、3d遷移金属あるいは4f局在モーメントを持つ希土類系 が主な研究対象とされて来たが、構造不規則性を有する強相関4f電子系物質については、その存在さ えほとんど知られていない。最近我々は、構造不規則合金Ce-Mnをスパッタリング法で初めて作製 し、電気抵抗、熱膨張、比熱等を測定した。その結果、熱膨張測定において常温付近では巨大な熱 膨張係数が出現し、低温領域では、電気抵抗に重い電子系の特徴であるT<sup>2</sup>依存性が現れ、電子比熱 係数 $\gamma$ が、 $\gamma > 200 \text{ mJ/molK}^2$ /Ceと非常に大きく、構造不規則性合金系(非晶質物質)ではほとんど 初めてコヒーレントな重い電子状態を観測した。しかし我々がこれまで研究をしてきたCe-Mn 系に おいては、Ce元素の高濃度Kondo効果の振る舞いの構造不規則性によって及ぼされる影響を見るため には相手元素としてのMnは反強磁性的志向及びlocalize的志向が強いためCeの振る舞いを見る上では 適切な元素とは言い難い。そこで我々は、今年度新たにCeを基とし相手元素としてlocalize moment を持ちにくい元素を選んだいくつかの構造不規則性合金(アモルファス合金)系を作製し、これら について重い電子的振る舞いを示すかどうかを電気抵抗測定、比熱測定、磁化測定等により調べて いる。

最近、非晶質合金Ce-Ruにおいて超伝導転移(Tc=3.6K)も確認した(この系についてはSumiyama 等が既に超伝導を見だしている)。これまで重い電子状態の多様な磁性と伝導は純良単結晶におい て観測されてきたが、構造不規則系においても存在しうる可能性が出てきた。そこで、Ce-Ge、Ce-Al、Ce-B、Ce-Ru、Ce-Rh、Ce-Pd、Ce-In 等を中心とする構造不規則性合金を系統的に作製し、イン コヒーレントな強相関4f電子が関与する異常な熱的性質および輸送現象を明らかにして行く。特に超 伝導出現の有無を確認し系統的な研究を行うとともにそのメカニズムを追求する。超伝導の出現に 際しては、それが従来のBCS型超伝導か重い電子系特有の超伝導かを判断する。かようにして得ら れた結果を重い電子系の理論や遷移金属非晶質系の遍歴電子モデル等と比較検討し、新たな強相関 電子相とその発現機構に迫る。

#### 2. 研究経過

昨年度に引き続いて今年度もこれまで以下に示すような試料を作製した。作製はアーク溶解して 作った母合金ターゲットを直流高速スパッタ装置を用いCu基板上にスパッタして作製した。スパッ タ条件は、初期真空度が凡そ2×10<sup>-7</sup> torr、スパッタ中はAr圧がおよそ4×10<sup>-2</sup> torrでsputter rateはお よそ1000Å/min である。現在までに作製した試料は、Ce<sub>x</sub>Ge<sub>100-x</sub> (x=33, 50, 67)、 Ce<sub>x</sub>Al<sub>100-x</sub> (x=25, 50)、Ce<sub>x</sub>B<sub>100-x</sub> (x=20, 50, 75)、Ce<sub>x</sub>Rh<sub>100-x</sub> (x=20, 33, 80)、Ce<sub>x</sub>Pd<sub>100-x</sub> (x=20, 80)等である。またCe-Ru についてはCe<sub>x</sub>Ru<sub>100-x</sub>においてxを15から80迄変えた一連の試料を作製した。出来た試料はXRDによ りアモルファス単相である事を確かめた。電気抵抗測定は通常の4端子測定法により2KからRT迄行っ た。また磁化測定はSQUID磁束計により行った。熱膨張測定、比熱測定は現在実験が進行中である。

#### 3. 研究成果

前年度に得られた結果も加味して以下に示す。Ce-Ge, Al, B系については全ての試料で低温で孤立

系Kondo効果を表していると見られる電気抵抗のlogTの振る舞いが見られたが、極低温度領域におい てT<sup>2</sup>に従う抵抗の減少は見られなかった。これらの系及びCe-Rhでは、低温でspin glassを示す磁化の 振る舞いがCe<sub>50</sub>Ge<sub>50</sub>、Ce<sub>67</sub>Ge<sub>33</sub>で見られた他はいずれも磁化率は低温で急上昇しており、いずれの系 においてもCeのlocal momentが現れていると思われる。ただCe<sub>25</sub>Al<sub>75</sub>では低温で自発磁化の発生によ ると思われる強磁性的振る舞いがみられるがこの理由はまだ解らない。Fig.1に磁化測定より得られ たeffective local moment p<sub>eff</sub>を示す。図で見られるようにCe-Ru系ではlocal momentがRu-sideで消失 し、Fig.2で見られるようにこの領域で超伝導が現れる。TcはCe量の増加に従い急激に下がる事が分 かる。斯様に超伝導の発生はCeのlocal momentの消失と関係しておりlocal momentを消失したCe-ion が超伝導の出現に関与している可能性もある。このCe-Ruの超伝導に関しては結晶においてはCeRu<sub>2</sub> に現れた超伝導がBCSで説明できるのか、それとも重い電子系特有のものか現在もまだ確定してお らず議論のあるところであり、アモルファスCe-Ruで現れた超伝導に関しても今後更に考察が必要で ある。また一方同じようにlocal momentの非常に小さいCe-Rh系に於いては1.7Kまで超伝導は現れて いない。これに就いては今後更に低温における測定を準備している。現在Ce系構造不規則性合金に おいて超伝導の出現はCe-Ru系にしか見られておらず更なる探索が必要である。またCe-Ruにおいて Ce-rich側では低温での電気抵抗にT<sup>2</sup>に乗る傾向があらわれcoherentなKondo状態に移行していく事が 認められた。いずれにせよ、Ce-Ru系を除いて低温においてCeは一部Kondo効果を起こしてはいるも ののcoherentな状態にはなっておらず、かなりのf電子はlocalizeしているものと思われる。

4. まとめ

前年度に引き続いてCeを基とした構造不規則性合金についての重い電子的性質の考察を行ってい る。Ce-Xアモルファス合金(XはB、AI、Ge、Ru、Pd、Rh等)のかなりにおいて孤立系のKondo効果 に特徴的なlogTの振る舞いが電気抵抗の温度変化に現れたが、Ce-Ru合金ではCe側において電気抵抗 の温度依存性にT<sup>2</sup>に依存する係数Aの大きな値が現れた。この事はCe-Ru系ではcoherent Kondo state が低温で実現していると言える。またRu側においては低温でRu組成の比較的広い範囲(60at%以上) で超伝導が現れる。この超伝導状態はCeのlocal momentがRu-sideで殆ど消失する事と関係している ように見え重い電子の特徴の現れと見る事もできるが、通常のBCS状態なのかまたは重い電子系に 特徴的なものなのかは現在まだ断定できず今後研究していく予定である。同じようにlocal moment が殆ど消失するCe-Rh系での超伝導の出現の有無もこれから調べていく。



Fig.1 Effective Bohr magneton number  $p_{eff}$  per Ce-ion as a function of Ce-concentration of present Ce-X amorphous alloys. Fig.2 Superconducting transition temperature Tc as a function of Ce-concentration of Ce-Ru alloy.

### 新物質開発に向けた遷移金属クラスターの物性と反応性の解明

豊田工大・クラスター研 近藤 保、寺嵜 亨、市橋正彦、安松久登 東北大・金研 川添良幸

#### 1. はじめに

粒径が 1 nm以下の超微粒子であるクラスターでは、その構成原子数(サイズ)が 100 程度以下に なる。特に構成原子数が 20 以下になるようなサイズ領域では、物性および反応性が構成原子の 関数として特徴的に変化することが様々な実験や理論によって見出されている。このようなサ イズ領域でのクラスターの物性・反応性の解明は、ナノメートルスケールでの機能性物質設計 の指針として重要であり、かつ、物性および反応性の発現機構の解明という目標にとっても重 要性を持っている。我々はサイズ選別した気相クラスターおよび担持クラスターの物性・反応 性を実験的に研究するとともに、その実験結果を説明するために電子密度汎関数法を用いた理 論的考察を行なった。ここでは特に、(1) Cr<sub>3</sub><sup>+</sup>の光解離分光による幾何・電子構造解明、および (2) Ti<sub>4</sub><sup>+</sup>とN<sub>2</sub>分子との反応に関して報告する。

#### 2. 研究経過

実験は豊田工大・クラスター研の装置を用いて行ない、計算は東北大・金研のスーパーコンピ ューターを用いて行なった。

(1) レーザー蒸発法により、真空中に $Cr_n^+$ を生成し、飛行時間法により $Cr_3^+$ のみを選別した。この $Cr_3^+$ に波長可変レーザー(光子エネルギー1.3-4.0 eV)を照射し、光吸収による解離生成イオン ( $Cr^+$ ,  $Cr_2^+$ )および未解離の $Cr_3^+$ を飛行時間法により質量分析し、強度比を測定した。この強度比 から光解離断面積を算出し、 $Cr_3^+$ の光(吸収)解離スペクトルを求めた。一方、計算では、(時間 依存)電子密度汎関数法(Gaussian03)を用いて、 $Cr_3^+$ の安定構造および振動子強度を求めた。基底 関数には 6-311+G\*を用い、交換・相関汎関数にはBLYPを用いた。

(2) レーザー蒸発法を用いて、真空中にTi<sub>n</sub><sup>+</sup>を生成し、ある特定のサイズのみを四重極質量選別 器によって選別した。このようにしてサイズのそろったクラスターイオンを、一回衝突の条件 下で窒素分子と衝突させた(衝突エネルギー 0.4 eV)。生成イオンおよび未反応の親イオンを高 分解能の磁場・電場二重収束型質量分析器で質量分析し、この質量スペクトルから反応断面積 を求めた。一方、計算では、反応の初期段階である衝突過程の特徴を見出すために、全電子混 合基底第一原理計算(TOMBO)を用いて、構造最適化されたTi<sub>4</sub><sup>+</sup>に様々な衝突径数でN<sub>2</sub>を入射し、 シミュレーションを行なった。

### 3. 研究成果

(1) 計算結果を図 1 に示す。構造最適化の結 果、C<sub>2v</sub>の対称性を持つ安定構造が得られた。 このクラスターは、原子当たり 4 µB以上の大 きな局在スピンモーメントを持ち、強磁性的 な底辺の 2 つのCr原子は長い結合距離をとる ことにより安定化し、かつ、残りのCr原子と の反強磁性結合を維持している。この構造に 対して振動子強度を計算し、光吸収スペクト ルを求めた。計算結果は実験結果の傾向をよ く再現しており、計算によって得られた構造 の妥当性を示唆している。

(2) 実験においては、Ti<sup>+</sup>へのN<sub>2</sub>の吸着およ



図 1: 計算によって求めた光吸収スペクトルと実 験によって求めた光解離断面積。

びTi原子の脱離によるTi<sub>n-1</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>がの生成が観測 され、反応断面積は 0.3 Å<sup>2</sup>であった。このとき の反応時間(衝突から生成物検出までの時間) は 100  $\mu$ s程度である。一方、シミュレーショ ンでは図 2 に示すような初期配置を出発点と して、Ti<sub>4</sub><sup>+</sup>とN<sub>2</sub>との衝突過程(反応時間 300 fs 程度)のシミュレーションを行なった。Ti<sub>4</sub><sup>+</sup>と N<sub>2</sub>との重心間距離の時間変化およびN=N結合 距離の時間変化を図 3 に表す。衝突径数が 1.2, 1.5, 2.0, 2.5 Åの場合には、Ti<sub>4</sub><sup>+</sup>へのN<sub>2</sub>の解離吸 着が観測された。すなわち、反応の初期にお いて、N<sub>2</sub>の解離吸着が起こり、その後、Ti<sub>4</sub>NN<sup>+</sup> からのTiの脱離が進行することを示唆してい る。一方、衝突径数が 1.3, 3.0 Åの場合にはN<sub>2</sub>は



図2: 時刻0における $Ti_4^+$ と $N_2$ との相対的な配置。 紙面が対称面となるように配置され、Ti(2)は Ti(4)の陰に、N(6)はN(5)の陰に置かれている。

吸着せず、衝突によりN<sub>2</sub>が散乱された。この衝突において、N2 はクラスターのTi(1), Ti(2), Ti(4) で構成される面から強い引力を受け、その方向に曲がっていくことが観測された。このため衝 突径数が比較的大きな場合にも、N2 の解離吸着が起こるものと考えられる。これまでのところ シミュレーションで観測された衝突の様式は以下の4つに分類できる。

①非解離吸着を経由する解離吸着 (衝突径数 1.2 Å および 2.5 Å)。

②非解離吸着を経由しない解離吸着 (衝突径数 1.5 Å および 2.0 Å)。

③N2の振動励起を伴う非弾性散乱 (衝突径数 1.3 Å)。

④N2の振動励起を伴わない弾性散乱 (衝突径数 3.0 Å)。



図 2: Ti<sub>4</sub><sup>+</sup>とN<sub>2</sub>との重心間距離の時間変 化(a)、および、N<sub>2</sub>の核間距離の時間変 化(b)。衝突径数は 1.2 Å (細破線)、1.3 Å (細点線)、1.5 Å (細実線)、2.0 Å (太破線)、 2.5 Å (太点線)、3.0 Å (太実線)。

### 4. まとめ

実験で得られた結果を、計算結果と比較することによって、 $Cr_3^+$ の幾何・電子構造を明らかにした。これにより、金属クラスターの複雑な磁気構造の一端を明らかにした。また、 $Ti_n^+$ と $N_2$ との反応のシミュレーションでは、衝突径数の違いに対して、反応過程が敏感に変化することが明らかとなった。

### 5. 発表(投稿)論文

[1] "Weak Metal-Metal Bonding in Small Manganese Cluster Ions,  $Mn_N^+$  ( $N \le 7$ )", K. Tono, A. Terasaki, T. Ohta and T. Kondow, J. Chem. Phys. **123**, 174314/1-174314/6 (2005).

[2] "Size-Specific Reactions of Copper Cluster Ions with a Methanol Molecule", M. Ichihashi, C.A. Corbett, T. Hanmura, J.M. Lisy and T. Kondow, J. Phys. Chem. A **109**, 7872-7880 (2005).

[3] "Polymerization of Ethylene Molecules Chemisorbed on CrOH<sup>+</sup> as a Model System of Chromium-Containing Catalyst", T. Hanmura, M. Ichihashi, T. Monoi, K. Matsuura and T. Kondow, J. Phys. Chem. A **109**, 6465-6470 (2005).

### 窒化鉄/窒化クロム多層膜の RBS 法による研究

山口大・工 中山則昭・芳野正治 東北大・金研 永田晋二

1. はじめに

遷移金属窒化物は一般に侵入型窒化物と呼ばれ、金属的伝導性を示す。しかし、TiN, CrN などの岩塩型構 造を有する4,5,6 属元素(M)の窒化物においては、正規組成 MN より窒素が過剰な M<sub>3</sub>N<sub>4</sub> あるいは M<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 相 が生成され、これらは半導体的あるいは絶縁体的な電気伝導性を示すことが知られている。特に、反応スパ ッタリング法で作成した薄膜では、岩塩型を保った窒素過剰相が生成されることが明らかになっている。以 前の研究で、窒化クロム薄膜において反応スパッタリング法によって窒素過剰岩塩型相が生成されることを 明らかにしている。(Tsuchiya et al., 1996 Materials Trans., JIM, 37(2), 121-129) 本研究では、強磁性窒化鉄と これら窒素組成過剰岩塩型相からなる多層膜を反応スパッタリング法により作成し、その磁気的性質と電気 伝導性の検討を進めている。製膜条件により窒素組成をコントロールし、スペーサー層の電気伝導性を変化 させ、多層膜の物性に対する効果を検討することを目的としている。

#### 2. 研究経過

山口大学工学部において、高周波マグネトロンスパッタ装置を用いて作製した試料(FeNx 単層膜および FeNx/CrN 多層膜)について、東北大学金属材料研究所において、RBS スペクトルの測定を行なった。

#### 3. 研究成果

窒化鉄単層膜については、Glassy Carbon 基板上に製膜した試料について測定を行い、スパッタガス (Ar/N<sub>2</sub> 混合ガス)中のN<sub>2</sub>流量による組成の違いを評価した。図1では総流量 20sccm,窒素流量 4sccm で製膜した 試料のRSBスペクトルを示した。組成 x=0.33 であった。X線回折法により、この条件下で生成される試料 は hcp 構造を有することが明らかになっているが、格子定数から求めた組成とほぼ一致した。この条件で作 成した FeNx/CrN 多層膜のスペクトルも示した。X線回折では、小角域の超格子反射だけが見られるノンエ ピタクシャルな周期多層膜が得られた。RBS スペクトルからは設計膜厚との実際の膜厚に幾分差が見られた ので、製膜条件の再検討を行なっている。磁気的には、図2のように、5Kにおける磁場中冷却磁化曲線は CrN の反強磁性に起因すると考えられる交換バイアスシフトを示した。

### 4. まとめ

RBS 法を用いて、窒化鉄単層 膜および窒化鉄/窒化クロム多層 膜の組成分析を行い、X線回折 法など他の評価手法による結果 と比較検討した。今後、本研究 による研究に基づき、製膜法の 最適化を行なっていく計画であ る。

5. 発表(投稿)論文 なし



# 単結晶基板中にイオン注入された原子のクラスター形成過程

-X線光電子分光による粒子サイズ評価 Ⅱ-

東北大・金研永田 晋二, 土屋 文京都工繊大・工芸高廣 克己, 大泉 信之助, 川面 澄

1. はじめに

透明誘電体中に埋め込まれた金属および半導体ナノ粒子は、優れた光学非線形性を示すことから光 スイッチ等光学デバイスへの応用が期待されている。これまで、ナノ粒子作製法としてゾルゲル法、 イオン交換法、溶融法、スパッタリング同時蒸着法、イオン注入法が用いられてきたが、どの作製法 においても粒子サイズの制御が最大の課題である。その課題を克服するためには、ナノ粒子形成過程 (核生成およびクラスター成長)を明らかにする必要がある。本研究では、濃度の制御が比較的容易 で、マトリックスが制限されないイオン注入法を用いて、単結晶基板に注入された原子の拡散、濃度 分布、粒子サイズ等を系統的に調べ、粒子サイズと濃度を制御するための最適な条件を見出すことを 目的とする。前年度と本年度は、X線光電子分光法 (XPS)を用いて誘電体中のナノ粒子のサイズを測 定する方法を確立することを目標にした。ナノ粒子に対する XPS では、内殻準位結合エネルギーのシ フト量、および価電子帯スペクトルの電子スピン-軌道分裂幅が粒子サイズに依存することが知られて いる。したがって、スパッタエッチングを用いて深さ方向に XPS スペクトルを計測することで、粒子 サイズの深さ分布を得ることが可能である。

#### 2. 研究経過

前年度は、導電性のガラス状炭素GC 中にAuイオン注入を行い、生成されたAuナノ粒子に対してXPS を用いて粒子サイズを評価した。その際、Au 4f内殻準位結合エネルギーのシフト量から粒子サイズを 見積もった。本年度は絶縁体であるサファイアα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および石英ガラスSiO<sub>2</sub>基板中に生成されたAuナ ノ粒子に対して粒子サイズ評価を行った。絶縁体中のナノ粒子のXPSでは、結合エネルギーを正確に求 めることが困難であるため、Au 5d価電子帯スペクトルの電子スピン-軌道分裂幅から粒子サイズを評 価した。

1.7 MVタンデム加速器を用いて、単結晶サファイアα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および石英ガラスSiO<sub>2</sub>に 500 keV Au<sup>+</sup>イオ ンを注入した。注入温度は室温,注入量は 4×10<sup>16</sup> ions/cm<sup>2</sup>である。α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびSiO<sub>2</sub>に対してAuは非 固溶元素であり、イオン注入されたAuはクラスターやナノ粒子を形成するものと考えられる。実際、 Auイオン注入されたα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびSiO<sub>2</sub>の可視光領域における光吸収測定では、Auナノ粒子の存在を示 すAu表面プラズモン共鳴吸収が観測された。XPSはX線光電子分光装置JPS-9010 を用いて測定した。 励起X線源には非単色Mg Kα線 (*h*v=1253.6 eV)を用いた。また、0.8 keV Arイオンを用いたスパッタ エッチングにより、深さ方向の分析を行った。さらに、Auイオン注入試料に対して断面TEM観察も行 った。TEM観察には透過型電子顕微鏡JEM-2000EX (加速電圧 200 kV)を用いた。

#### 3. 研究成果

Fig. 1は、Auイオン注入 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>について、Au 5d<sub>5/2</sub>と5d<sub>3/2</sub>価電子帯準位間の分裂幅( $\bigcirc$ ) とAu濃度( $\triangle$ ) を深さ (スパッタリング時間)に対してプロットしたグラフである。Au濃度が高いほど 5d分裂幅は広 くなり、バルクAuの分裂幅 2.7 eVに近づいた。例えばAu濃度 3 at. %程度となる深さ 60 および 150 nm 近傍では分裂幅 1.6 ±0.2 eVが得られ, Au濃度 6~7 at. %となる深さ 100 nm近傍では分裂幅は 2.4 ±0.1 eV となった。このように、5d分裂幅においてAu濃度との強い相関が見出された。次に、文献値[1,2]から 5d分裂幅とAuナノ粒子サイズの関係を導出し、それを用いて深さ方向のサイズ分布を求め、断面TEM 観察の結果と比較した(Fig. 2)。サイズ 1 ~2 nmのAuナノ粒子に対して、XPSとTEMから得られたサ イズ分布の結果は良く一致した。また、深さ 60~70 nmおよび 130~150 nmにおいては、TEMではAu ナノ粒子は観察されなかったが、価電子帯スペクトルでは、そのサイズを 0.8 ±0.1 nmと評価すること ができた。

Auイオン注入SiO<sub>2</sub>では、サイズ 1.5~5 nmのAuナノ粒子が観察された。サイズ 2 nm以下については、 XPSとTEMの結果は誤差の範囲内で良い一致を示した。一方、サイズ 2~5 nmについては、サイズ評価 の精度が低くなった。これは導出した 5d分裂幅-サイズの関係において、サイズ 2 nm以上では、分裂 幅に対してサイズが急激に変化するため、分裂幅の測定誤差が微少であってもサイズ評価に大きな不 確定性を伴うことに起因する。



Fig.1. Au 5*d* spin-orbit splitting and Au concentration as a function of sputtering time (or depth in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Fig. 2. Mean diameters of Au nanoparticles obtained by XPS and TEM as a function of depth in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 4. まとめ

イオン注入で形成されるナノ粒子・クラスターのサイズ評価法としてX線光電子分光を適用し、その有用性を検討した。5d 分裂幅と粒子サイズの関係を導出することにより、光電子スペクトルから粒子サイズを見積もることができた。また本研究により、XPS 5d 分裂幅測定によるサイズ評価法は2 nm 以下の Au ナノ粒子、特に TEM では観察が困難となるサブナノメートルサイズの Au ナノ粒子・クラスターに対して有用であることが分かった。

参考文献 [1] S. B. DiCenzo et al., Phys. Rev. B 38 (1988) 8465. [2] H.-G. Boyen et al., Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 016804.

### 5. 発表(投稿)論文

"Core-level and valence-band photoemission spectra of Au clusters embedded in carbon",

K. Takahiro, S. Oizumi, A. Terai, K. Kawatsura, B. Tsuchiya, S. Nagata, S. Yamamoto, H. Naramoto, K. Narumi, M. Sasase, J. Appl. Phys. 投稿中

# 酸化物ヘテロ界面における電気伝導特性

東北大・金 研 川崎雅司、 東京大学・物性研究所 Lippmaa, Mikk

### 1. はじめに

The collaboration between Lippmaa group at ISSP and Kawasaki group at IMR has continued as scheduled. The support from this collaborative research program has been used to organize several joint research seminars at IMR and at ISSP to discuss details of oxide heteroepitaxy, thin film growth control and thin film and device characterization. This has provided an excellent open path for scientific exchange between our groups. The main research subjects are related to the analysis of the electronic structure of thin heterointerface layers, probed by transport measurements of superlattices and in field-effect transistor geometries.

### 2. 研究経過

Our work is progressing on several fronts. The most important aspects has been the exchange of results, since we work on similar issues, but using different material systems. While the ISSP groups has characterized field-effect transistors built of SrTiO<sub>3</sub>/CaHfO<sub>3</sub> heterostructures, The IMR group has focused on ZnO, and a ternary SrTiO<sub>3</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> system. Sample characterization has been done using three-terminal device measurements, to determine parameters like field-effect mobility and by more traditional techniques, like measuring carrier concentrations and mobilities in Hall-bar setups. We are also collaborating on developing methods for performing thin film growth and characterization experiments more efficiently. For this purpose we are developing software that allows us to share and distribute experimental data results on line using a Web-based data management system. The software development is done at ISSP, with installations also operating in IMR.

### 3. 研究成果

As a result of this collaboration we have developed a variety of novel field-effect device structures. While some of these junctions may be useful for transparent electronics, the main advantage is that these devices can be used to probe the interface states in heterostructures. Since the layers that we are probing are only one or two unit cells thick, and the density of defect or trap states is very low, traditional electronic state analysis methods, like optical absorption or photoemission spectroscopy, cannot be directly applied. We have shown, however, that transport measurements of heterjunctions are useful for characterizing defect and trap states at oxide heterointerfaces.

We have also installed and are using a software package for performing distributed materials science research. A web-based database system has been developed that lets our, and other, research groups quickly share raw measurement data

### 4. まとめ

We are thankful for the support granted by IMR and believe that this type of collaborative research is an excellent mechanism for building and maintaining collaborative research between laboratories. We will continue our joint projects in the area of oxide heterostructures and will likely tighten our links in the area of developing software tools to support distributed research projects.

### 5. 発表(投稿)論文

1. "Sr surface segregation and water cleaning for atomically controlled SrTiO<sub>3</sub> (001) substrates studied by photoemission spectroscopy", D. Kobayashi, R. Hashimoto, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Ohnishi, **M. Lippmaa**, K. Ono, **M. Kawasaki**, H. Koinuma, J. Electron Spec. Rel. Phenom., 144-147, 2005, 443.

2. "Spectral evidence for inherent "dead layer" formation at La<sub>1-x</sub>Sr<sub>y</sub>FeO<sub>3</sub>/ La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> heterointerface", R. Hashimoto, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, N. Nakagawa, T. Ohnishi, **M. Lippmaa**, H. Wadati, A. Fujimori, K. Ono, **M. Kawasaki**, H. Koinuma, J. Electron Spec. Rel. Phenom., 144-147, 2005, 479.

3. "In situ angle-resolved photoemission study on La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> thin films grown by laser MBE", A. Chikamatsu, H. Wadati, M. Takizawa, R. Hashimoto, H. Kumigashira, M. Oshima, A. Fujimori, N. Hamada, T. Ohnishi, **M. Lippmaa**, K. Ono, **M. Kawasaki**, H. Koinuma, J. Electron Spec. Rel. Phenom., 144-147, 2005, 511.

4. "Hard X-ray photoemission study of Mn 2p core-levels of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> thin films", K. Horiba, M. Taguchi, N. Kamakura, K. Yamamoto, A. Chainai, Y. Takata, E. Ikenaga, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Awaji, A. Takeuchi, D. Miwa, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, H. Kumigashira, M. Oshima, **M. Lippmaa**, **M. Kawasaki**, H. Koinuma, K. Kobayashi, S. Shin, J. Electron Spec. Rel. Phenom., 144-147, 2005, 557.

5. " In situ photoemission study of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> epitaxial thin films", H. Wadati, D. Kobayashi, A. Chikamatsu, R. Hashimoto, M. Takizawa, K. Horiba, H. Kumigashira, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Oshima, **M. Lippmaa, M. Kawasaki**, H. Koinuma, J. Electron Spec. Rel. Phenom., 144-147, 2005, 877.

6. "Manifestation of correlation effects in the photoemission spectra of Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub>", M. Takizawa, D. Toyota, H. Wadati, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, A. Fujimori, M. Oshima, Z. Fang, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma, Phys. Rev. B, 72, 2005, 060404.

7. " In vacuo photoemission study of atomically controlled La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> thin films: Composition dependence of the electronic structure", K. Horiba, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, N. Nakagawa, **M. Lippmaa**, K. Ono, **M. Kawasaki**, H. Koinuma, Phys. Rev. B, 71, 2005, 155420.

8. "Hole-doping-induced changes in the electronic structure of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>: Soft x-ray photoemission and absorption study of epitaxial thin films", H. Wadati, D. Kobayashi, H. Kumigashira, K. Okazaki, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Horiba, M. Oshima, N. Hamada, **M. Lippmaa**, **M. Kawasaki**, H. Koinuma, Phys. Rev. B, 71, 2005, 035108.

9. "Thickness-dependent electronic structure of ultrathin SrRuO<sub>3</sub> films studied by in situ photoemission spectroscopy", D. Toyota, I. Ohkubo, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Ohnishi, **M.** Lippmaa, M. Takizawa and A. Fujimori, K. Ono, **M. Kawasaki**, H. Koinuma, Phys. Rev. Lett., 87, 2005, 162508.

# 未来型磁気記録メディア PtFe 薄膜のフォノン

### 早大理工 角 田 頼 彦、 秀 島 真 舟 東北大金研 嶋 敏 之、 高 梨 弘 毅

### 1. はじめに

L10(CuAu I)型構造の PtFe 合金は、高いキュリー温度と強い磁気異方性を持ち、スピンが C 軸を向 いているため、次世代の超高密度垂直磁気記録媒体として注目されており、応用分野で多くの研究がな されている。磁気異方性に重大な影響を及ぼす格子歪との関係を調べる目的で、フォノンの状態密度を 調べることを試みた。特に、応用材としての薄膜試料についての情報を得ることが目的である。これま での実験で、薄膜のフォノン状態密度をバルクのそれと比較し、次のような特徴があることが判明した。 1)薄膜のフォノンはバルクに比べて全体にソフトである。2) Pt と Fe の質量差から生じるフォノン バンドギャップにも、薄膜では有限の状態密度が存在する。 今回は2)の原因を解明するため、原子 秩序度の低い、粉末試料を用いて測定し、薄膜試料と比較した。

#### 2. 研究経過

PtFe 合金は秩序化しやすく、バルクでは熱処理だけでは無秩序の試料は作成できないためバルクの試料をダイヤモンドやすりでファイルして粉末試料を作成した。X線回折から、この粉末試料は無秩序系であることを確かめた。散乱効率を高めるために<sup>57</sup>Fe を30%に enrich した PtFe 合金を用いた。 フォノン状態密度を測定する核共鳴非弾性散乱実験は BL11XU ビームラインにおいて、高温用電気炉を用いて300K から750K の数点の温度で測定を行った。

#### 3. 研究成果

無秩序粉末による核共鳴フォノンスペクトルから、多重散乱の補正をして得られたフォノンの状態密度曲線を実験で求めた。 原子秩序度の低い粉末試料のフォノン状態密度をバルク試料のそれとくらべて次のような特徴が認められる。1)高エネルギー領域に観測される Fe のフォノンのバンド幅が粉末の方が広い。2)バルクの試料で観測された 13meV 付近の顕著なフォノンバンドギャップがほとんど見えず、台地状になっている。

これらの特徴は Pt<sub>3</sub>Fe 合金で報告されている原子秩序による影響と定性的に一致している。また、2) の結果は薄膜試料でギャップの領域にも状態密度が存在する原因が、原子秩序度がバルクに比べて低い ことに由来していることを証明している。しかし、薄膜では高エネルギー側のバンド幅はバルクのそれ よりも狭く、粉末のそれとは更にその違いが顕著である。これは、薄膜試料は全領域にわたって C 面が 揃っており、multi-domain のバルク試料や粉末とは異なって、ある方向(実験条件から C 面内)のフ ォノンが優先的に観測されたためと考えられる。

4. まとめ

PtFe 薄膜は磁気記録材料として重要な物質であるが、製作法によっては原子秩序度が十分でなく、記 憶素子としての性能を良くするためには原子秩序度の高い薄膜を作成し、磁気異方性を向上させること が重要であると考えられる。 核共鳴非弾性散乱法によるフォノン DOS の測定はこの原子秩序度に敏感 であるため試料の状態を調べるのに適している。

5. 発表(投稿)論文

M.Hideshima: "Phonons in PtFe thin films as a high-density magnetic recording media" SPring-8 Research Frontiers 2005 in printing.

### 貴金属に挟まれた鉄単原子層の磁化過程と磁区構造の温度変化

阪大基礎工 今田 真、渡辺智健、菅 滋正、 東北学院大工 嶋 敏之、 東北大金研, 高梨 弘毅

#### 1. はじめに

層状規則合金FePtの薄膜ならびに微粒子は、高密度記録媒体への応用が有望視されている磁性ナノ材料である。FePtの結晶構造はFeとPtが1原子層ずつ積層したL1<sub>0</sub>構造である。磁化容易方向が積層面に 垂直である(垂直磁気異方性)ことが高密度記録媒体の有力な候補と考えられる理由のひとつである。

Pt に挟まれた Fe 単原子層は、大気中でも安定である。さらに Fe 層の上下が対称であるので比較的 理想的な 2 次元磁性体と見ることができ、基礎的観点からも重要な知見が期待される。本研究ではさ らに Fe 単原子層を二種類の貴金属 Pt と Au で挟んだ際の特性の違いも解明することを目指す。

本研究では、Fe 3d 電子のスピン及び軌道角運動量状態を探るために Fe の 2p 内殻から 3d 軌道への 光吸収を、円偏光のスピンと試料にかける磁場の向きが同じときと逆のときについて測定する「軟 X 線磁気円二色性測定(XMCD)」を行う。この手法は試料の表面(あるいは表面付近)にある Fe が 1 原子 層の数分の 1 でも、1 原子あたりの磁気モーメントを検出できるので、磁化の絶対値が小さいため検 出が困難な鉄単原子層の磁気モーメントの測定に適用できる。

2. 研究経過

前年度までに、Ptで挟まれたFePt 薄膜の磁性の膜厚依存性を調べることを目的に、Pt基板上にFe,Pt 単原子層交互蒸着n周期膜を成長しPt保護膜を施した試料 (PtPt / [Fe 1ML / Pt 1ML]<sub>n</sub> / Pt)を作製して、 XMCDを用いたスピン・軌道磁気モーメントの見積もり並びに磁場中磁化と残留磁化の温度依存性測 定を行ってきた。その結果、周期数nを小さくしていったときに、n = 3 以上では室温で磁場中磁化、 残留磁化ともにバルクのFePtからの減少が見られなかったが、n = 2 では磁場中磁化は室温で 3 割程度 減少し残留磁化は室温以上で消失することが分かった。n = 1 ではさらに磁場中磁化も 100 Kから室温 にかけて緩やかに消失し、残留磁化は 170 K 以上で消失することが分かった。

#### 3. 研究成果

以上を踏まえて本研究では、Ptに挟まれたFe単原子層の磁化過程の温度依存性を調べて強磁性転移 温度(T<sub>c</sub>)を見積もること、さらにAuに挟まれたFe単原子層でも同様の研究を行って両者を比較するこ とを目指した。

磁化過程の解明は、XMCDスペクトルのピーク強度の磁場依存性を測定して磁化曲線を求めること で行った。なお、FePtの垂直磁気異方性から、貴金属で挟まれたFe単原子層も垂直磁気異方性を持つ と予想されるので、まず垂直磁場下での磁化過程調べた。低温の25Kにおいては、PtおよびAuに挟ま れたFe単原子層は2.8および2.7μBの大きな飽和磁化を持ち、いずれも顕著な残留磁化を持って0.3T 程度の低磁場で飽和磁化するヒステリシスを示した。

次に、25Kと室温の間で磁化曲線の温度依存性を測定した。温度を上昇させると、飽和磁気モーメントが減少するとともに、低磁場領域の磁化曲線の傾きが小さくなった。このことから強磁性状態から常磁性状態への変化が起こっていることがわかる。磁場Hに対する磁化Mの変化からH/Mに対するM<sup>2</sup>の変化を求めた図(アロットプロット)を作り、これより各温度での自発磁化を見積もった。自発磁

化は昇温とともにほぼ直線的に減少し、自発磁化が消失する温度(キューリー温度)はPtで挟まれたFe 単原子層の場合は 245 K付近で、Auで挟まれたそれの場合は 290 K付近でゼロになることが明らかに なった。

### 4. まとめ

貴金属(PtならびにAu)に挟まれた鉄単原子層について、他の手法では検出が困難な磁気モーメント を、軟X線磁気円二色性測定を用いて測定することに成功し、磁化曲線の温度依存性を実験的に明ら かにした。低温では単体の鉄を大きく上回りバルクのFePtに匹敵する大きな磁気モーメントを示し、 顕著な垂直残留磁化を持った。磁化曲線は昇温とともに強磁性的な振る舞いから常磁性的な振る舞い に変化し、アロットプロットを用いて見積もった自発磁化は昇温とともに直線的に減少した。また、 自発磁化が消失する温度からキュリー温度(T<sub>c</sub>)を見積もり、Fe単原子層を挟む貴金属がPtとAuとでは 50 K程度後者のT<sub>c</sub>が高いという結果を得た。もしこの違いが本質的であれば、PtとAuの電子状態の違 いに起因している可能性がある。

### 5. 発表論文

"Ferromagnetism of a few atomic layers thick  $L1_0$  FePt films" S. Imada, T. Shima, K. Takanashi, S. Suga, in preparation.

"Ferromagnetism of Fe atomic layers sandwiched by noble metals" S. Imada, T. Shima, K. Takanashi, S. Suga, in preparation.

反強磁性結合による超伝導/強磁性多層膜のTcの増大とスピンスイッチング素子の開発

岩手大工	池部	学、	藤代博之
東北大金研	小尾伸	驭久	

1. はじめに

現在磁性体薄膜系に於いては巨大磁気抵抗効果(GMR)を応用した所謂スピンバルブ型膜(則ち反 強磁性体(AF)/強磁性体(F)/非磁性体(N)/強磁性体(F)の4層構造)においてMRヘッドやセンサー等 の素子としての開発が盛んに行われている。その開発ポイントとして(1)S/N比が良い事、(2) 応答性、リニアリティの良い事、(3)低磁場応答性の良い事、等の因子を満たす事が必要である。 上記の場合に於いて、非磁性体を超伝導体に変えれば、更にS/N比の高いスイッチングの出来る可能 性のあることを1999年Tagirov(Phys. Rev. Lett. 1999)またBuzdin等(Europhys. Lett 1999)は理論的に予 測した。即ち、スピンバルブ膜と同様にAF/F/S/Fの4層構造膜を作成した場合、ある条件下では両層 の強磁性体のスピンが互いに反平行状態(AP)を取った時の方が平行状態(P)を取った時よりも高いTc を持つ可能性がある事を示唆した。そのような場合、ある条件のもとではフリーF層の磁化の反転に 伴いS層は常伝導状態から超伝導状態へと転移し、従ってその場合磁気抵抗は有限の値から零へと変 化し実際上非常に小さい磁場変化に対して高いS/N比を持った素子が実現される事になる。我々はこ れについて2001年頃から色々研究を行って来たが結局実現しなかった。現在まで実験的にはGu等の 報告(Phys, Rev. Lett. 2002, J. Appl. Phys. 2003)が有るのみである。しかし彼らのデータもP状態と AP状態とで僅か6mKのTcの違いを見いだしたにすぎない。しかし理論的には1999年以降かなり研究 されてきた。例えばKhusainov等(JETP Lett. 2001)、Proshin等(Phys. Rev 2001)、Bozovic等(Phys. Rev. 2002)、 Baladie等(Phys. Rev. 2003)、Fominov等(JETP Lett. 2003)、Krunavakarn等(Physica C 2004)、 Tollis等(Phys. Rev. 2004)等でありその結果実験的にも押さえるべきパラメータが段々分かってきた。 例えば、F層磁化の強さ及び層厚、S層厚のコントロール、interface transparency、S層のcoherence length等々である。中でも最も重要な因子はF層の厚さ制御でありTcの違いの大きい試料を作るため には、TcのdF(F層厚)依存性においてS/F二層膜に現れるTc異常の最も顕著な時のdFの値付近を用 いることが必要である。叉dSに関してもdFの変化により、より大きなminをもたらすdSを選ぶ必要が ある。これらのことより作製試料に課すべき条件のより深い吟味をすることによって我々は今年度 新たにAF/F/S/F 4層膜においてフリーF 層のスピン反転によって惹き起こされるTcの変化を見出し、 それによる巨大磁気抵抗の出現、即ち超伝導スピンスイッチの可能性を見極めるべく研究を進める。 従来より我々は超伝導/強磁性多層膜(数層膜も含む)の超伝導臨界温度(Tc)の強磁性層層厚 (dF)に依存した振動現象について系統的に研究を行ってきた。これまでRadovicやTagirovの理論に もあるように基本的には振動は隣接する超伝導対関数の間の位相が0-phaseであってもπ-phaseであっ ても生ずるが、振動の山、谷の位置が異なってくる。我々が行ってきた三層膜Co/Nb/Coと五層膜 Co/Nb/Co/Nb/Coにおいて興味ある結果を得ることができた。即ちdNbを300Åに固定した両者の系に 於いて、dCo~26Å辺りで五層膜ではTcにピークを生じ一方三層膜では極少を取るという結果が得ら れた。この事はまさに隣接する超伝導対関数の間の位相が0-phaseであるか(三層膜の場合) π-phase であるか(五層膜の場合)を反映しており、Tcの振動の0-phase及びπ-phaseの違いを初めて見いだし たと言える。この結果を踏まえるとAF/F/S/Fからなるスピンバルブ膜ではS層は一層なので0-phase しか取り得ないため、その時Tcの制御に本質的に関わってくるdFの大きさが本質的に重要になって くるのである。

2. 研究経過

四層構造AF/F/S/Fスイッチング素子の作成には、昨年度に引き続いて片方のF層の磁化方向を固定 するAF層として先ずFeMnを選び、F層としては保磁力の小さいパーマロイFeNiCoを選び、 FeMn/FeNiCo/Nb/FeNiCoからなる四層構造膜(スピンバルブ膜)を作製した。まずスピンバルブ膜に 於いてはF層に一軸異方性をつける必要がある。そのため基板治具を加工し基板両側にNdFeB磁石を 取り付ける。これにより基板には数100Oeの磁場が印加される。その上でAF/F/S/F 4層膜の作製を行っ た。各層厚の選択としてはdAF=500Å、dSに関しては先に述べた条件によりdS=200~300Å程度を選び、dFとしては0-phaseでのTcの変動を考慮して20~40Å程度に選んだ。また基板としては石英並びにSi基板を用いた。磁化測定はTcの上、10Kに於いてSQUIDにより行い両F層のP、AP状態を確認しその磁場の値をチェックした。その上で今確認したP、AP状態においてその磁場下での磁化測定および電気抵抗測定を行いそれによりTcの差が出るかどうかを調べた。

3. 研究成果

前に述べたように四層膜(AF/F/S/F)におけるスピンスイッチについては実験的に是迄余り報告がな く現在までGu等によってP状態とAP状態とで僅か6mKのTcの違いを見いだしたと言う報告があるの みである。我々のこれまでの結果の一部をここに示す。我々はdSとして200、250、275、300Åを選択 したが、dS=200Åでは1.8K迄超伝導転移は起こらず、dS=275Åの試料において僅かながらTcの違いが 認められた結果をFeMn(500Å)/FeNiCo(30Å)/Nb(275Å)/FeNiCo(30Å)四層膜についてFig.1に示す。Fig.1a にT=10Kにおける磁気ヒステレシスを、Fig.1bにP状態(H=50Oe)及びAP状態(H=-50Oe)における磁化の 温度変化を示した。Fig.1aに示したように磁化は飽和状態(H>1000Oe)から下げてくるとH=0Oe辺りで 落ち始めH=-20Oe辺りからH=-80Oe辺りまでおおよそ0状態を保つ。即ち両F層の磁化は平行(P)状態か ら反平行(AP)状態に切り替わる。Fig.1aに矢印で示したこの両状態における磁化の温度変化を見たの がFig.1bである。図で見られるようにP、AP両者でTcは僅かの差(△Tc=100mK程度)が見られる。 しかし磁化測定ではTc近傍で曖昧さが残り厳密には電気抵抗の測定を行う必要があり現在準備中で ある。

4. まとめ

超伝導/強磁性体多層膜ではRadovicやTagirov等によって理論的に予言されたように隣接した超伝 導体の波動関数の位相のずれによりTcの磁性層厚依存性に振動が現れるという非常に興味ある現象 の生ずる可能性があり、我々も三層膜、五層膜に於いて0-phase、π-phase を反映したと見られる振 動を見いだした。一方四層膜におけるスピンスイッチングの問題は、これまでの研究から試料作製 が重要なポイントであることを痛感した。理論的には差が明確に現れるためにはS、F両層界面にお ける電子のtransparencyの高い事が重要である事を示唆しているが、実験的には先ずNb層の厚さの選 択、それに加えてdFの変化に最もTcの敏感なdFの値の選択が重要であると考えられる。今回現れた P状態とAP状態におけるTcの差が確実なものかどうかをより厳密な実験により更に検討する必要が あり今準備中である。



Fig.1 (a) Magnetization curve at 10K, and (b) temperature dependence of magnetization under the applied field of  $\pm 800e$  of the present AF/F/S/F layer.

### 高圧力下におけるグルコースイソメラーゼ結晶表面の超微細構造変化の速度論的研究

徳島大・工 鈴木良尚、東北大・金研 佐崎元、中嶋一雄

### 1. はじめに

タンパク質の分子構造解明には結晶構造解析が必要であるが、タンパク質は結晶化が困難な物質であり、新規タンパク質の結晶化はいまだに試行錯誤で行われている。一方、グルコースイソメラーゼ(以下 GI)は高圧力下で顕著に結晶化が進むタンパク質であり、この促進機構の解明は、未結晶化タンパク質の 結晶化に役立つと期待される。

我々は H16 年度の共同研究の成果として、AFM による表面ステップ高さの観察により、GI 結晶の成長 単位が四量体であると推定した。また、成長単位の特定により、結晶面の成長速度の速度論的解析によっ て得られた表面自由エネルギーとマクロボンドとを直接議論することができるようになった。しかし、面 成長速度のみでは、二次元核生成頻度とステップ前進速度の結晶化促進への寄与を分離できなかった。そ こで、今年度は佐崎らが開発したレーザー共焦点微分干渉顕微鏡システム(LCM-DIM)とその場観察用 高圧光学セルを組み合わせて、<u>高圧力下における結晶表面の微細構造の直接観察</u>を行い、加圧による結晶 化促進における二次元核生成頻度とステップ前進速度の寄与を分離することを目的とした。

### 2. 研究経過

まず高圧力下で共焦点微分干渉顕微鏡が使用出来る高圧その場観察セルをテラメックス(株)とともに 共同開発し、高圧力下における結晶表面の単位ステップ観察を行った。また、より正確な値を求めるべく、 速度論的解析に必要不可欠な溶解度データを、ステップの前進・後退速度の温度依存性によって取り直す こととした。また、その値を使って、ステップ前進速度、二次元核生成頻度の速度論的解析を試みた。

### 3. 研究成果

高圧セルの観察窓となる 1.0 mm のサファイヤ窓上に GI 結晶を成長させた後、50 MPa において{101}面上の単位ステップの観察に世界ではじめて成功した。観察された結晶ステップは直線的で、{101}面上で 菱形の二次元 island を形成しており、高圧力下でもその形状に変化はなかった。また、ステップ前進・後 退速度の温度依存性から、0.1, 25, 50 MPa における溶解平衡温度を、昨年度よりも精密に決定できた。

高圧力下における上記の溶解度データを用い、ステップ前進速度および二次元核生成頻度の速度論的解 析を行った。具体的には、両方とも濃度 5 mgml<sup>-1</sup>、26.4 ℃で 0.1, 25, 50 MPa の 3 つの圧力下で測定した。 その結果、ステップ前進速度、二次元核生成頻度共に、加圧により速度論的に増加した。このことから GI 結晶の加圧による結晶化促進は、ステップ前進速度および二次元核生成頻度の両者の速度論的な促進によ るものである事が明らかになった。

更なる解析の結果、加圧によるステップ前進速度の増加から、ステップ上のキンク位置への分子取込みの活性化エネルギーの加圧に伴う減少が示された。一方、加圧による二次元核生成頻度の増加には、活性化エネルギーと表面エネルギーの寄与が混在しており、現段階では両者の分離には成功していない。それらの分離の為には、各圧力下における二次元核生成頻度の過飽和度依存性の詳細な測定が必要である。

### 4.まとめ

- 1) 世界ではじめて、高圧力下(50 MPa)のタンパク質結晶表面の単位ステップのその場観察に成功した。
- 2) 高圧力下のステップ前進・後退速度の温度変化から溶解平衡温度を求める事で、従来の手法よりもより精密な高圧力下のタンパク質の溶解度を測定できた。
- 3) ステップ前進速度と二次元核生成頻度をそれぞれ直接測定した結果、ともに加圧により速度論的に増加した。このことから、加圧による GI の結晶化の速度論的な促進が、ステップ前進速度・二次元核生成頻度両方の速度論的な促進による事が明らかになった。
- 4) ステップの前進速度の解析結果から、キンクへの分子取込みの活性化エネルギーの加圧よる減少が明 らかになった。

今後は、各圧力下での二次元核生成頻度の過飽和度依存性をより詳細に明らかにする予定である。これ により、二次元核生成に関係する活性化エネルギーおよび表面エネルギーの寄与をはっきりと分離でき る。更にステップ前進速度・二次元核生成頻度の一定過飽和度における温度依存性から活性化エネルギー の絶対値を求め、その絶対値の圧力変化からより詳細な結晶化メカニズムの解明を行う予定である。 ここまでの結果は、現在原著論文として投稿準備中である。

5. 発表(投稿)論文

1) 鈴木良尚、佐崎元、松本雅光、永澤眞、中嶋一雄、田村勝弘、高圧力下の生物科学、さんえい出版、 印刷中

### 結晶成長にともなう粒界生成の機構解明とその制御

名大・理 上羽牧夫 慶応大・理工 齋藤幸夫 東北大・金研 中嶋一雄、宇佐美徳隆、藤原航三

1. はじめに

通常の結晶成長では無欠陥単結晶が目的とされるが、近年、太陽電池の効率化の追求のため、意識的 にマイクロメーターあるいはそれ以下のサイズでの非一様な構造や多結晶構造を作り、その特性を活 用することが試みられている。われわれはこれをミクロ分散構造と名づけたが、このような構造を制 御しようと思えば、核生成や拡散を含む多結晶生成の機構を深く理解することが不可欠である。 われわれは太陽電池材料として重要な SiGe 系を中心に、その構造形成のメカニズムを理論的に解明す るため研究を行ってきた。結晶粒界制御のための具体的な問題として、Si 結晶成長での粒界分裂機構 の解明と粒界と界面形状の決定機構の解明を行う。

2. 研究経過

1) Si 結晶の融液成長のその場観察実験により、Si 結晶の(111)面と(001)面が成長方向となるよう種結 晶を接合して融液中で成長させると、(001)面は分裂して成長の遅い(111)面の段丘構造に変わり、すべ ての面が(111)面で囲まれた形になるように見える。また二つの結晶の粒界には V 字型の谷が生まれ、 粒界面は成長方向にある角度をなして進む。この(001)面の分裂と段丘構造発達の機構を研究した。ま た粒界面の進む方位が決定される機構と、それが過冷却度によってどのように変化するかを調べた。 2) Si 単結晶を(001)面に垂直な面で切断し一方を回転させて張り合わせたのち、これを種として[001] 方向に成長させると、 $\Sigma5$ 粒界を持った結晶が成長する。この張り合わせる角度をずらすと生成される 人工粒界は成長に伴って $\Sigma3$ 粒界を生成する。この粒界生成の機構を検討し、成長速度と $\Sigma3$ 粒界生成 率の関係を調べた。

3. 研究成果

1) Si 結晶の融液成長のその場観察実験により、結晶成長時の過冷度を変化させることによって、ファ セットーデンドライト成長機構が発現する条件を見出した。このファセットーデンドライト結晶は成 長方向が特定の方向([112]方向または[110]方向)に限定されることが判った。また、これらのデン ドライト結晶の中央部にはΣ3 双晶が存在し、この双晶がデンドライト結晶の成長機構に大きく影響を 及ぼしていることが示唆された。

2) この知見を実際の太陽電池用の Si バルク多結晶の成長に応用し、バルク多結晶の組織制御を成長 に取り入れるという斬新なデンドライト利用キャスト成長法を開発し、Si バルク単結晶に近い品質の Si バルク多結晶を初めて実現した。

4. まとめ

本共同研究における実験および実験結果の解析・討論により、太陽電池用の高品質 Si 系バルク多結晶 の成長に有効な結晶成長メカニズムを見出すことができた。この知見により、新たな成長方法が考案・ 開発され、実際に高品質 Si バルク多結晶を実現できた。ファセットーデンドライト結晶の成長シミュ レーションや成長機構の解明は今後の課題である。

- 5. 発表論文
  - "Growth of Structure-Controlled Polycrystalline Silicon Ingot for Solar Cells by Casting", K. Fujiwara, W. Pan, N. Usami, K. Sawada, M. Tokairin, Y. Nose, A. Nomura, T. Shishido and K. Nakajima, Acta Materialia, in press
  - 関連論文
  - "Growth Modes in Two-Dimensional Heteroepitaxy on an Elastic Substrate",
     H. Katsuno, H. Uemura, M. Uwaha and Y. Saito, J. Cryst. Growth 275 (2005) e-283-288.
  - [2] "Drift-induced step instabilities due to the gap in the diffusion coefficient M. Sato, M. Uwaha and Y. Saito, J. Cryst. Growth 275 (2005) e129–e134.
  - [3] "Step interaction on a 3D elastic substrate"
     Y. Saito, J. Cryst. Growth 275 (2005) e61–e66
  - [4] "Fractal aggregation growth and the surrounding diffusion field"
    S. Miyashita, Y. Saito, M. Uwaha, J. Cryst. Growth 283 (2005) 533–539
  - [5] "Three-dimensional elastic lattice model of heteroepitaxy",
    - Y. Saito, Surf. Sci. 586 (2005) 83–95
  - [6] "Evaporation and impingement effects on drift-induced step instabilities on a Si(001) vicinal face"

M. Sato, M. Uwaha and Y. Saito, Phys. Rev. B 72, (2005) 045401-1-9

(110) 面基板上 Si/Ge 薄膜の歪み解析

東北大・金研宇佐美徳隆、中嶋一雄山梨大・大学院医工総合有元圭介、中川清和

1. はじめに

IV 族半導体デバイスは、素子サイズを微細化することにより性能を向上させてきた。しかしながら、 MOSFET(金属-酸化膜-半導体電界効果トランジスタ)においては、ゲート長が 50nm を下回るレベルの 素子が作製されており、これ以上の微細化が困難となってきている。また、短チャネル効果(ゲート長が 短くなることによって起こる特性劣化)を防ぐ為には SOI(Si on Insulator) 基板や、マルチゲート・ト ランジスタ構造の利用が必要となりつつある。このように、微細化の進行によって素子構造の根本的な変 更が必要となってきている。

一方、ヘテロ構造を利用して Si 薄膜に応力を印加し、キャリア移動度を向上させる歪み Si 技術につい ての研究も精力的に進められている。この方法を用いると、微細化によらず性能向上を図ることができる ので、現行のプロセス技術との整合性が良い、という利点がある。また、最近 Si(110)面をチャネルに用い ると、正孔移動度が従来の約2倍まで向上することが分かり、注目を集めている。前述のマルチゲート・ トランジスタにおいても、チャネルを(110)面すると、より高い電流駆動力が得られる、という報告もある。 以上のことから、歪みの効果と面方位の最適化を融合した(110)面上 IV 族半導体歪みヘテロ構造が次世代 の電子デバイス用材料として有力であると考えられる。これを実現するためには、Si(110)面上への Si/Ge 層の形成過程および歪み緩和機構に関する知見が欠かせない。特に、歪み率・緩和率が面内異方性を持つ と、電気伝導特性に大きな影響を及ぼすことが予想される。そこで我々は、Si(110)基板上に形成された歪 み Si/SiGe 構造における結晶構造の異方性と電気伝導特性との関係を明らかにすることを目的として研究 を行っている。平成17年度の共同研究では、ガスソース MBE 法を用いて作製した試料について、X 線回 折逆格子マッピングおよびラマン分光測定を用いて結晶構造の異方性や空間分布を調べた。

#### 2. 研究経過

試料は金属材料研究所のガスソース分子線エピタキシー(MBE)装置を用いて作 製した。図1に試料構造を示す。バッファ層には傾斜組成バッファを用いた。結晶構 造の解析は次のようにして行った。まず、X線回折逆格子マッピングによって SiGe 層の組成および歪み緩和率を求めた。次に、偏光を制御した空間分解ラマン分光法に よって最表面 Si 層の歪み率の異方性および空間分布を調べた。

歪み Si
SiGe
バッファ層
0.(110) 甘仁
S1(110) 奉权

3. 研究成果

図 2・図 3 に、ガスソース MBE 法で作製した試料の逆格子マップを示す。図 2 か 図 1 試料構造 ら、SiGe 層の結晶格子は[110]方向の弾性歪みを緩和している事が分かる。ところが、

図3ではSiGe 層からの回折X線強度は逆格子空間中で[001]/[001]方向に帯状に分布しており、そのピークは帯状回折強度分布の両端付近に分裂していることが分かった。これらの実験結果から、図4のようにSiGe 層の結晶格子が[001]/[001]方向に約0.5°回転したような構造を持っていることが分かった。このような構造が発現するメカニズムに関しては今のところ不明である。図3のような現象は高温で成膜した場合にしか見られないことから、高温下でglideによる転位の導入が容易になることと関連していると推測されるが、これについては今後電子顕微鏡を用いた詳細な研究を行う予定である。逆格子マップとEDX 測定の結果から、この試料のGe組成は37%、歪み緩和率は[10]方向・[001]方向ともほぼ100%であることが分かった。

次に、空間分解ラマン分光法を用いて最表面 Si 層の格子歪みを測定した。図5は、測定されたラマン・ スペクトルからフィッティングによって最表面歪みSi層からのラマン散乱ピーク波数の分布を視覚化した ものである。この図から、歪み率の空間分布が顕著であり、[001] 方向の歪み率の変動が[10]方向のそれ

と比較して大きい事が分かる。さらに、偏光を制御して異なる光学フォノン・モードによる散乱スペクト ルを観測することにより、[110]方向と[001]方向の歪み率を求めた。このうち[110]方向の歪み率の解析結 果を図6に示す。図5に対応して、歪み率が特に[001]方向に大きく変動している事が分かる。この結果は、 SiGe 層の結晶格子の回転と対応している。歪みの異方性や空間分布の起源に関しては、電子顕微鏡を用い た今後の実験で明らかにしていく考えである。また、今回ラマン分光法の解析で用いた手法は、波数分解 能・空間分解能、測定系の機械的安定性、フィッティングの成否によって大きく影響されるため、現段階 では誤差が大きく、さらなる測定精度の向上が必要である。この点も今後の課題となっている。

\_m

ð



まとめ 4.

ガスソース MBE 法により作製した歪み Si/SiGe/Si(110)構 造に関して、XRD 回折逆格子マップおよびラマン分光法を用 いて歪みパラメータ解析を行った。その結果、SiGe 層の結晶 格子は[001]/[001]方向に回転した構造を有しており、これに 対応して最表面 Si 層の歪み分布が[001]方向に大きく変動し ている事を明らかにした。

#### 発表(投稿)論文 5.

"Determination of lattice parameters of SiGe/Si(110) heterostructures", Keisuke Arimoto, Junji Yamanaka, Kiyokazu Nakagawa, Kentarou Sawano, Yasuhiro Shiraki, Shinji Koh and Noritaka Usami, Thin Solid Films (to be published)



### 高品質・低欠陥密度単結晶育成に向けた結晶中の欠陥分布・転位挙動・各種特性評価

信州大学教育学部	干川圭吾、太子敏則
東北大学金属材料研究所	米永一郎

#### <u>1. はじめに</u>

携帯電話や自動車、コンピュータ機器など我々の生活の至るところに、ニオブ酸リチウム(LiNbO<sub>3</sub>)、タ ンタル酸リチウム(LiTaO<sub>3</sub>)、サファイア(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)等の機能的酸化物単結晶が用いられている。これらの 結晶の主な成長方法は引き上げ(CZ)法であるが、結晶の需要や結晶直径、デバイスとして使う際の形状 によっては垂直ブリッジマン(VB)法や EFG 法等の別の方法で結晶を成長し、低コスト化を図ることが 想定される。一般的にマクロな欠陥のない酸化物単結晶の成長速度は数 mm/h であり、成長速度を速くす ると結晶中に気泡、異相などの欠陥が現れることが知られているが、結晶成長方法が変わっても高品質で 低欠陥の結晶が求められることには変わりはない。

本研究では、SAW デバイス用圧電結晶として、また近年高温燃焼圧センサー用結晶として注目されているランガサイト(La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub>)について、CZ 法よりも低コストな VB 法で成長し、結晶中の欠陥分布を X線トポグラフィにより評価した。今回は、結晶が高抵抗となるよう酸素を含まない Ar 雰囲気で成長を試み、Ga 成分の蒸発や結晶中の組成ずれに伴う異相の晶出や欠陥の発生について検討した。

#### 2. 研究経過

結晶育成は高周波誘導加熱式 VB 炉にてカーボン発熱体を用いて Ar 雰囲気で行った。白金るつぼを使用 し、成長方位は X 方位(100)、実験炉内の固液界面近傍の温度勾配は 10~12℃/cm、成長速度 1mm/h、るつ ぼ回転 2rpm として結晶成長を行った。成長した結晶を成長面と平行に切断し、両面研磨後の厚さ 0.3mm のウェハを X 線トポグラフィにより評価した。

#### 3. 研究成果

VB法で成長して得られた結晶は、一般的に知られている橙色ではなく無色透明であった。図1は、成長した結晶の種子づけ界面に近い部分から切り出したウェハのX線トポグラフ写真である。回折ベクトルはg=300とした。トポグラフにはウェハ研磨によるスクラッチが見られるが、同一の回折条件でウェハ全体を撮影することができたことから、ウェハ面内での結晶面の大きな傾きがなく、異相や析出物などを含まない良質な単結晶が今回実施した成長条件で得られることが確認できた。また、最終固化部を含む結晶全体に異相やクラックを生じていないことから、Ar雰囲気での成長による組成ずれは起こらず、VB法がランガサイト単結晶を低コストで成長するための有効な手段であることを示すことができた。

### 4. まとめ

低コスト化、高抵抗化を目標に、VB 法により Ar 雰囲気 でランガサイト単結晶を成長し、X 線トポグラフィにより 評価した結果、異相等を含まない良質な単結晶であること を確認した。今後、ランガサイト以外の酸化物単結晶を VB 法で成長して同様の評価を行い、VB 法が安価で良質 な酸化物単結晶を成長するために適する方法であるかを 検討する予定である。



図1 VB法によりAr雰囲気で成長した ランガサイト結晶から得た(100)ウェ ハのX線トポグラフ写真

(MoK<sub>*α*1</sub> 47.5kV, 250mA)

### II-VI 族化合物半導体中の格子欠陥に関する研究

宮崎大・工 松尾整、吉野賢二、東北大・金研 米永一郎

1. はじめに

半導体デバイスを作成する上で、エピタキシャル成長技術は必要不可欠な技術の1つである。エピタキシャル成長表面には、特徴的な形状の欠陥がしばしば観察され、それらの欠陥は、構造的に特定の結晶方位としてなんらかの相関を持つことが多い。さらに、エピタキシャル結晶の完全性は、その成長方法と技術および材料の組み合わせに大きく依存し、評価の対象は、薄膜とヘテロ接合、基板との格子整合の度合いなどであり、それぞれに合わせた工夫が必要になる。

本研究では、青・紫色発光素子あるいは光検出器として期待される II-VI 族化合物半導体基板(特に Zn0) において、X線トポグラフにより基板中の転位や積層欠陥を調べ、基板からの発生か新たな発生かを判別し、 良質なエピタキシャル膜の成長の最適化条件を得ることを目的とする。

#### 2. 研究経過

X線トポグラフの測定に用いた試料は、水熱合成法で育成したZn0単結晶である。試料は、高抵抗であり、エッチピット密度は、100 cm<sup>2</sup>以下である。測定は透過法で、単結晶の(0001)面からX線を照射した。また本実験では、異常透過現象(ボルマン)効果を利用し、厚さ 0.3 mmの単結晶を測定した。さらに、試料の一部にインデントをつけ、酸素雰囲気中で熱処理を行い、フォトルミネッセンス(PL)との関係を調べた。

### 3. 研究成果

図1に測定したX線トポグラフの写真を 示す。インデントは、0.5 mm 間隔で500g 重の プレスで試料の上半分につけた。異常透過現象 (ボルマン)効果を利用しているので、転位は 黒っぽく観察される。熱処理温度を大きくする につれて、転位が広がっているのが確認でき る。図2に、低温でのPLスペクトを示す。2.4 eV付近に観察されたピークが、熱処理温度とと もに減少している。このことは、インデントさ れていない試料でも観察されるが、発光強度は 小さく、2.8 eV付近に新しいピークが観察され



ている。この2.8 eVの発光の起源は、あきらかではないが、インデントをつけた試料では観察されていない。 転位によって、この発光センターが減少し、非輻射遷移が増加したと推測される。



-153 -

フラックスエピタキシー法による機能性単結晶基板の開発

# 東工大・応セラ研 松本祐司、 東工大・総理工 小畑拓真、阿部孝寿 東北大・金研 川崎雅司

1. はじめに(1から5まで10ポイント)

シリコン、GaAs をはじめ、ナノテクノロジーをベースにした電子・光機能デバイスの開発に、高品質 単結晶基板材料は不可欠である。新しい電子材料として、基礎的にも応用的にも急速に関心が高まってい る窒化物(GaN 等)や酸化物(ZnO、ペロブスカイト)薄膜、デバイス開発についても基板の重要性は強く 認識されている。しかし、未だ満足すべき結果が得られていないのが現状である。本共同利用研究では、 フラックスエピタキシーという新しい方法を提案し、本手法を用いた高機能性単結晶基板製造プロセスの 確立を目的とした。

結晶成長を促進するフラックスとともに、目的とする薄膜材料を気相法、もしくは固相法により基板に 堆積することで、一致溶融・分解溶融を問わず、単結晶薄膜を育成できる。バルクプロセスでは、育成が 困難な単結晶や原料コストのかかる結晶材料を、既存の商品化された単結晶基板上に安価に育成できる画 期的な方法である。

2. 研究経過

そこで、本共同利用では、p型ZnO薄膜の実現へのカギとなった格子整合基板材料である ScAlMgO4(SCAM)に注目した。SCAMはバルク単結晶の育成が困難で、かつ希少なScを含むためコスト 高である。それに対し、薄膜ではそのようなコストの問題は解決できるが、これまでにSCAMを薄膜化で きた、という報告例は皆無である。実際、パルスレーザー堆積(PLD)法により、800~900℃で薄膜化を 試みても多結晶的なものすらできないことがこれまでに分かっている。我々は、この原因として反応のた めの活性化エネルギーが高いためであり、フラックスを触媒的に機能させれば、SCAM合成反応を進行さ せることができるのではないかと考え、フラックスエピタキシー法による薄膜化について検討を行った。 SCAM 薄膜堆積にはパルスレーザー堆積法を用い、基板はc面サファイア基板、フラックスはBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用い、 SCAMターゲットに混合することで同時供給を行った。

3. 研究成果

図1に、基板温度840℃、酸素圧6Torrの条件で 堆積したときのXRDパターンを示す。通常のSCAM ターゲットを用いて堆積すると、(a)のようにまった く不純物のX線回折ピークすら検出されない。それ に対し、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むSCAMターゲットで薄膜を堆 積すると、わずかながらスピネルの不純物相に帰属 される回折ピークが観測されるが、それよりも強度 の強いc軸配向したSCAMに帰属される回折ピーク が高次まで観測された。このことからBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は SCAMとスピネル相、両方の生成に触媒的に作用し ているものと考えられる。またスピネルとSCAMの 生成の割合の基板温度依存性は、成長温度が低くな るにつれて、速度論的にスピネルの生成が優勢とな る傾向が見られた。SCAM (0003) ピークのロッ キング半値幅は 0.052°と結晶性は比較的良好であ った。4軸X線回折による φ スキャンの結果を図2 (a)に示す。サファイア基板に対して、c軸配向した SCAM薄膜が2ドメイン構造でエピタキシャル成 長していることが分かる。



図1:c面サファイア基板上への SCAM 薄膜 の堆積。(a)SCAM ターゲットを用いて堆積、 (b)Bi2O3 を含む SCAM ターゲットで堆積し た SCAM 薄膜の XRD パターン



図2:SCAM 薄膜の4軸X線回折による φスキャンと配向関係模式図

その配向関係は、図2(b)に示すように、

SCAM[10-10]//sapphire[11-20] と

SCAM[11-20]//sapphire[11-20]

である。この関係は、サファイア基板上の ZnO 薄膜のそれとまったく同じである。これら2つの配向の起りやすさの違いは、基板と薄膜との格子不整合性で説明できる。すなわち、前者では18%であるのに対し、後者は31.8%と大きく、熱力学的に不安定な配向であり、そのため前者の配向関係が優勢となるものと考えられる。

4. まとめ

フラックスエピタキシーにより、世界で初めてSCAMエピタキシャル薄膜の成長に成功した。本研究で 用いたBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>フラックスは、SCAM薄膜成長に対し触媒的に作用していると考えられる。今後は、フラック スの組成のさらなる改良、製膜条件の最適化により、高品質な単結晶性のSCAM薄膜の作製を目指す。

5. 発表(投稿)論文

"Epitaxial ScAlMgO<sub>4</sub>(0001) films grown on sapphire substrates by flux-mediated epitaxy", T. Obata, R. Takahashi, I. Ohkubo, M. Oshima, K. Nakajima, T. Chikyow, H. Koinuma and Y. Matsumotoi: Jpn. J. Appl. Phys. To be submitted

## 多元・複雑組成系酸化物単結晶の成長機構に関する研究

信州大学教育学部	千川目	も吾、	太子	P敏則
東北大学金属材料研究所	宇田	聡、	黄	新明

### <u>1. はじめに</u>

ランガサイト(La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub>:以下 LGS)は融点が約 1470℃の橙色の圧電結晶であり、この温度まで相転移点 を持たない。近年、SAW デバイスなどのフィルタ材料に広く用いられるとともに、高温用圧力センサ材料 としても期待されている。LGS を用いた自動車エンジン用燃焼圧センサの開発も進んでおり、相転移点が 高く、高抵抗な LGS はこのセンサ材料としての条件を概ね満たしているが、高温でも温度によらずさらに 高抵抗である圧電材料が要求されている。LGS 結晶の成長は一般的にチョクラルスキー(CZ)法で行われて おり、融液からの Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の蒸発およびるつぼ材として用いる Ir の酸化を防ぐために Ar に数%の酸素を混合 した雰囲気で育成されることが通例となっている。それに対して本研究では、CZ 法よりも低コストな結晶 成長を目指して垂直ブリッジマン(VB)法にて LGS 単結晶の成長を試み、大気中および Ar 雰囲気で成長し た結晶の抵抗率の評価を行った。

#### 2. 研究経過

内径1インチの茶筒型白金るつぼにX方位のLGS種子結晶と、固相反応させた原料棒を充填した。原料 となるLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>の組成は、LGSの化学量論組成近傍のVB法に適した比[1]とした。大気中では 抵抗加熱式VB炉を用い、Ar雰囲気中ではカーボン発熱体を用いた高周波加熱式VB炉を用いた。固液界 面近傍の温度勾配は10~12℃/cmとし、引き下げ速度1mm/h、るつぼ回転2rpmとして育成を行った。得ら れた結晶から5×7×0.5mmの試料を切り出して両面研磨し、大気中1000℃でアニールを行った後に、白金 電極をつけて絶縁抵抗計により100℃および300℃で抵抗率を測定した。

### 3. 研究成果

大気中および Ar 雰囲気中で成長した結晶を図 1(a)、(b) に示す。ともにクラックフリーであり最終固化部以外に 異相を含まない単結晶が得られた。結晶の色は大気中成 長では橙色に対して、Ar 雰囲気では無色透明となった。 図2は得られた結晶の大気中 1000℃でのアニール時間と 抵抗率の関係を示している。as-grown での抵抗率は Ar 雰囲気成長結晶の方が 10~50 倍大きいが、大気中 1000℃ のアニールを 5 時間以上行うことにより Ar 雰囲気成長 結晶は橙色を呈し抵抗率はほぼ一定になった。この結果 から、ランガサイトは酸素含有雰囲気での成長やアニー ルにより酸素過剰となって橙色を呈し、抵抗率が低下す ることが示唆された。同時に、Ar 雰囲気での成長により 過剰酸素が少ない高抵抗の結晶が得られることが示され た。

### <u>4.まとめ</u>

VB 法にて大気中および Ar 雰囲気で LGS 単結晶の成 長を行い、大気中では橙色、Ar 雰囲気では無色透明の LGS 単結晶を得ることに成功した。as-grown では、Ar 雰囲気で成長した結晶の抵抗率は大気中で成長した結晶 に比べて高く、過剰酸素が少ないことが考えられる。

#### 参考文献

[1] S. Uda, H. Inaba, J. Harada and K. Hoshikawa: "Growth of langasite via Bridgman technique along [0001], [2110] and [0111] for piezoelectric applications" J. Cryst. Growth **271** (2004) 229-237.



図 2 大気中1000℃での熱処理時間によるLGS の抵抗率の変化 周期双晶四ホウ酸リチウム結晶の育成と真空紫外域波長変換への応用

東京大学	大学院工学系研究科	近藤高志
中央大学	理工学部	庄司一郎
東北大学	金研	黄晋二 宇田聡

1. はじめに

近年、波長 200nm以下の真空紫外域全固体レーザ光源開発への強い要望がある。これは、電気・光エネル ギー変換効率が低く、煩雑なメンテナンスを必要とするエキシマレーザの代替として、高エネルギー効率・小 型・メンテナンスフリー・優れたコヒーレンスを有する全固体レーザが望まれているためであり、中でも、YAG レーザ(1.064µm)の第6高調波光源(波長177nm)の実現が期待されている。波長177nmの全固体レーザ は、極微細化が進む半導体リソグラフィーやレーザ検査・加工、および、高分解の原子・分子分光測定におい て極めて重要な光源となる。この第6高調波光は、第2高調波発生などの2次非線形光学効果を利用した波 長変換で発生させるが、177nmで透明な2次非線形光学結晶(ボレート系結晶や水晶)のうち、第6高調波 波長において複屈折位相整合を達成することができる実用的な結晶は無い。よって、第6高調波発生における 位相整合を達成するためには、結晶の対称性を周期的に反転させた構造による擬似位相整合(QPM)を行う 必要がある。しかし、ボレート系結晶は常誘電体であるために、強誘電体のLiNbO3で行われている、電圧印 加による分極反転(ポーリング)を利用したQPM構造の作製ができない。そこで、本研究では、QPMボレー ト結晶を作製するために、融液から結晶を育成する際に成長界面へ外部電場を印加し、周期的な双晶を内包す る結晶を作製する手法を提案する。本研究では、ボレート系結晶として、四ホウ酸リチウム(Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:以後 LB4 と記す)を使用する。LB4 結晶は、吸収端が 160nmであり、かつ一致融解する(コングルエント)結晶 であるためチョクラルスキー(CZ)法などの結晶育成法によって大型結晶を育成することができる。 本研究の目的は、「結晶育成時に成長界面へ外部電場を印加することによって四ホウ酸リチウム(LB4)結晶 内に周期的双晶構造を形成する技術を開発し、真空紫外光発生用波長変換素子に応用する」ことである。本研 究では、外部電場印加による双晶形成技術について基礎的な実験を行い、高い制御性を有する双晶結晶形成技 術の開発を目標としている.

2. 研究経過

本年度は、結晶成長界面への外部電場印加に先立ち、まず、結晶成長自体が有する内部電場について詳しく 調べることを第一目標とした.イオン性融液からの酸化物結晶成長では、イオンの分配によって結晶成長界面 にイオンチャージが蓄積し、結晶化電場が形成されることが報告されている.実際、我々は、マイクロ引き下 げ成長法を用いた内部電場測定によって、LiNbO3 (LN)結晶成長界面に~5mV程度の結晶化電場が存在し ていることを確認している.今回は、同様の実験手法を用いてLB4 結晶成長界面における内部電場について 詳しく調べた.

#### 3. 研究成果

成長速度を変化させた内部電場測定実験をLB4 について行ったところ、LNにおいて観測された結晶 化電場が、すべての成長速度についてLB4 では観測 されなかった(図 1). これは、LB4 の結晶成長で は、イオンを含めたすべての融液構成要素について 平衡分配係数koが1に等しいことを示す結果であ る. すべての融液構成要素についてkoが1となるこ とによって、LB4の結晶成長においては、LNで見 られるような成長界面におけるイオンの蓄積が形成 されないため、結晶化電場が生じないのである.

4. まとめ

上記の結果は、調和融解組成と化学量論組成が一 致する LB4 の相関係が深く関与する現象であり、イ

図1:LB4結晶成長界面近傍のポテンシャル分布.

オン性融液からの結晶成長における成長メカニズムを考える上で,非常に重要な結果であると考えている.また,結晶化電場が存在しないLB4の結晶成長に対して,何らかの形で数mV程度の外部電場を印加できれば,結晶成長自体が大きく変化する可能性があることを示唆する結果でもあると考えている.

5. 発表(投稿)論文

第53回応用物理学関係連合講演会

「マイクロ引き下げ法を用いた結晶成長界面における内部電場の測定」 23p-ZD-9, 黄晋二,西田雅宏,我妻幸長,国吉幸浩,黄新明,宇田聡 產総研 奥谷 猛、永井秀明、間宮幹人 東北大·金研 後藤 孝

#### 1. はじめに

53ZrF₄-20BaF₂-5LaF₃-3AlF₃-20NaFの組成を持つ ZBLAN ガラスに代表されるフッ化物ガラスは、紫外から中赤外(波長 0.3µm から 6µm)の広い波長領域での高透光性および低屈折率を示し、現在使用されているシリカガラス光ファイバーの1/100の損失の10<sup>-2</sup>~10<sup>-3</sup>dB/km 超低損失の光伝送ファイバー材料として期待されている。しかし、ガラス転移温度 256℃、結晶化開始温度 360℃と結晶化しやすいため散乱体である微結晶の低減が困難である。本研究では、微結晶を含まないフッ化物ガラスバルク材およびファイバーを不均一核生成が抑制される非接触凝固法および微小重力環境を利用して合成するための装置について検討した。

### 2. 研究経過

ZBLAN ガラス試料は Nd 添加 ZBLAN ガラスを用いた。 ガス浮遊装置は図1に示した装置を作製した。ガス浮遊部 は石英ガラス製で大口径14mm、小口径2mmのロート状で、 アルゴンガスは小口径のガラス管から流れている。この装 置では径5mm 長さ5mmの円柱状のZBLAN ガラスをアル ゴンガス3l/minの流量で浮遊させながら赤外線炉で加熱で きる。試料は溶融後、長径5mmの先端が丸くなったコー ン状になり浮遊する。

ZBLAN ガラス融液からファイバー形状に引き上げる時 もファイバー内に微結晶が生成することが考えられる。フ ァイバー引き上げでは非接触で行うことは不可能なので、

融液内に対流がなく、その結果核生成が起こりにくい微小重力環境 下でファイバー引きを行うための装置を作製した。ZBLAN ガラス 融液を反応系内に設置した白金容器内で赤外線炉で作製し、融液内 にシース熱電対の先端を浸し、この熱電対を一定速度で融液から引 き上げることができ、同時に温度測定も可能である。移動距離は 1 秒間に 45mm である。ファイバー引きの実験は 10m の自由落下が行 える落下塔を使用する。10m 落下塔では 10<sup>-3</sup>g、1.43s の微小重力環 境を得ることができる。

3. 研究成果

図3にNdイオン添加ZBLANガラス試料のDTA、TG曲線を示した。Ndイオン添加ZBLANガラスのガラス転移点は265.7℃、結晶化開始温度は360.6℃、融点は約420℃、分解開始温度は453℃である。結晶化開始温度とガラス転移点の温度差は100度近くあり、結晶化温度がガラス転移よりも高温にあり、過冷却状態の試料は粘性が高く、微結晶が生成しやすいことを示している。これらの結果を

基にガス浮遊に よる ZBLAN ガ ラスプレフォー ムの作製、微小 重力下でのファ イバー引き上げ 実験を行う。







Gas Levitator

Fig.1. Schematic diagram of gas levitator used for synthesis and levitation of ZBLAN glass preform.



Fig.2. Schematic diagram of the fiber pulling apparatus of ZBLAN glass for the 10m drop tower.

### 高温プラズマ・壁相互作用による再堆積層の形成挙動とその特性

九大応力研 時谷政行,吉田直亮,徳永和俊,藤原 正
 島根大総理工 宮本光貴
 核融合研 増崎 貴,芦川直子,森崎友宏,庄司 主,小森彰夫,LHD 実験グループ
 東北大金研 永田晋二,土屋 文

#### 1. はじめに

高温プラズマ閉じ込め装置において、プラズマと壁との相互作用(PWI)は材料損耗だけでなく、プラズマ制御と直結する問題である。その中でも粒子バランスの研究はトリチウムインベントリーなどの安全面からも重要な位置づけであり、それにはプラズマ対向材料表面に捕捉されるプラズマ粒子の定量評価が必要である。本研究では、東北大金研のタンデム加速器を用いたイオンビーム分析(RBS&ERD)から、対向材中の捕捉粒子量を評価した。

### 2. 研究経過

昨年度までの共同研究において, TRIAM-1M 再堆積層中に捕捉された水素量を RBS&ERD によって定 量化し, TRIAM-1M で発生している大きな壁排気は共堆積層中に保持される水素が要因であることが材料 学的な知見から証明された.本年度は,核融合科学研究所の LHD における粒子バランスの研究に着目し, LHD マテリアルプローブシステムを用いてダイバータプラズマに曝露した材料[タングステン(W)や等方 性黒鉛(IG430U)]における捕捉粒子の定量評価を実施した.現在の LHD ダイバータタイルには IG430U が 採用されているが, ITER やその後の核融合装置を視野に入れた場合には W を用いた実機における照射研 究が求められる.本報告では,主に LHD ダイバータプラズマ照射された W におけるプラズマ粒子の捕捉 特性について述べる.

#### 3. 研究成果

LHD マテリアルプローブシステムを用い,W 試料をダイバータレグ位置まで挿入し,ヘリウムのダイ バータプラズマに 30 秒間曝露させた.照射後の試料に捕捉されたヘリウム粒子を,RBS&ERD の同時測 定法により定量評価した.プローブビームには 5MeV-O<sup>4+</sup>を使用した.図にヘリウムダイバータプラズマ曝 露後のWにおける捕捉ヘリウムの深さ分布を示す.

ダイバータプラズマの Strike point を基点として Omm 側が真空容器側(Private side), 70mm 側がプラ ズマ側に対応する. Strike point に近いほどヘリウ ムの保持量とその深さ方向への分布が高く,そこから 離れるに従って指数関数的に減少する傾向を示した. 総保持量の分布はダイバータレグ磁力線の接続長分 布にほぼ一致するものである.また,深さ方向への分 布は最も深い領域で 20~25nm にも及び, 200eV のエ ネルギーにより TRIM-code で算出した飛程を大きく 超えていた.この理由には,ダイバータプラズマに高 エネルギー成分が存在することと,注入された He の 自己拡散が考えられる.このような深部への He 捕捉 は材料損耗の観点からだけでなく,プラズマ制御へ予 期せぬ影響をもたらすことも懸念される.



図 ヘリウムダイバータプラズマ曝露後の W における捕捉ヘリウムの深さ分布

### 4. まとめ

低エネルギーのダイバータプラズマ照射において 25nm という深部までヘリウムが存在していることは 予想外の結果である. ヘリウムにより形成された欠陥層には欠陥の存在しない領域と比較すると水素同位 体を多く保持することが報告されており,トリチウムインベントリーの観点においても重要な結果である.

### 5. 発表(投稿)論文

Hydrogen Retention Properties of Co-Deposition under High-Density Plasmas in TRIAM-1M M. Tokitani, M. Miyamoto, K. Tokunaga, T. Fujiwara, N. Yoshida, M. Sakamoto, H. Zushi, K. Hanada, TRIAM group to be published in J. Nucl. Mater.

# バナジウム合金の溶接性に及ぼす不純物及び溶接後熱処理の影響 核融合科学研究所 室賀健夫、西村新、長坂琢也、田中照也 東北大学金属材料研究所 二田伸康、松井秀樹

### <u>1. はじめに</u>

バナジウム合金は低放射化特性、高温強度特性及び照射特性に優れることから、核融合炉ブランケ ット構造材料として期待されている。バナジウム合金を用いた先進ブランケットではエネルギー変換 効率を大きくするため、液体金属リチウムを冷却材に用いている。一方で、原子炉照射試験では、照 射場の温度均一性を保つため液体金属ナトリウムが熱媒体として使用される場合がある。このような 液体金属環境下では、炭素、窒素、酸素などの不純物の移動が液体金属とバナジウム合金との間で起 こり、その変化量は無視できないレベルである。このような液体金属中での不純物移行とそれに伴う 組織・強度・照射特性変化の機構を解明することが本研究の目的である。

### <u>2. 研究経過</u>

高純度低放射化バナジウム合金の共通材料 NIFS-HEAT-2 を試料として用いた。0.25 (厚さ)×5 (幅) ×25 (長さ) mmの板状試験片を 973 K または 1073 K の液体 Li に 250~2000 hr 浸漬した。浸漬後の 試験片から、微小引張試験片 (0.25×4×16 mm)、電子顕微鏡試料 (0.25× φ3 mm)を打ち抜き、残材 を化学分析用の試料とした。微小引張試験片のゲージサイズは 0.25×1.2×5 mm である。引張試験は 室温~1073 K で真空中(真空度 10-4 Pa 以上)で行った。他に浸漬試験片断面の硬さ試験、電子顕微 鏡 (SEM, TEM) による微細組織観察を行った。

### 3. 研究成果

表1に液体Li浸漬前後の不純物濃度を示 す。浸漬試験ごとに使用したLiの純度が異 なったためバッチのIDも示した。Liのバ ッチが異なるとバナジウム合金の不純物 濃度変化も異なったが、全体として図1に 示すような傾向が得られた。浸漬温度973 K,1073 K ともに数100から1000 wppm以 上の非常に大きなC,N 混入が起こった。O 濃度は973 K では低下しなかったが、1073 K では半分以下まで低下した。

図2に1073 KでLi 浸漬したバナジウム 合金の引張強度の試験温度依存性を示す。 C, N, O はバナジウムにおいて浸入型に固 溶した場合、顕著な固溶硬化を示す。しか し、本研究では大きな C, N 混入にもかかわ らず、試験温度室温、773 K では強度の上 昇は見られず、むしろ 973, 1073 K の高温 で O 濃度低下によると考えられる強度低 下の影響が強いことが明らかとなった。

図2に1073 KでLi 浸漬したバナジウム 合金の引張試験における伸びを示す。伸び はLi 浸漬により低下するものの、全ての条 件において一様伸びで 6.5 %、全伸びで 表1 液体 Li 浸漬したバナジウム合金の不純物濃度

(t <sub>Li</sub> =0hr が浸漬前、	t <sub>Li</sub> >0 hr が浸漬後の濃度)
-----------------------------	--------------------------------

C-LI -		• · L1 ·			
Exposure	Exposure	С,	N,	0,	Li
temperature,	time,	C <sub>C</sub> /	$C_N/$	C <sub>0</sub> /	batch
$T_{Li} / K$	t <sub>Li</sub> / hr	wppm	wppm	wppm	ID
	0	62	84	158	
973	255	142	342	142	#5
	499	280	1000	171	#6
1073	260	238	884	51	#2
	428	130	143	66	#1
	943	477	2273	29	#2
	1443	505	2317	79	#3
	1963	797	3420	47	#4



図1Li 浸漬による不純物濃度変化



図 4 Li 浸漬後の Ti-C-N 型析出物分布(D は観察位置の試験片表面からの深さを示す)

13%以上であった。これは構造材料としては十分な値であり、バナジウム合金と液体リチウムの良好 な共存性が示された。

図4に SEM による微細組織観察の結果を示す。図で観察されているのは、Ti, C, N を主成分とする fcc 構造の析出物(Ti-C-N型)であり、この数密度、サイズが Li 浸漬により大きくなった。TEM 観察 によると、さらに微細な Ti-C-O 型の析出物も観察されたが、もともと数密度が小さいため、分布の変 化は小さく不明瞭であった。

以上から、液体リチウムからバナジウム合金に移行した C, N は Ti 析出物として固定されるために、 引張強度に大きな影響を及ぼさないと考えられる。一方、973 K 以上での強度低下は O 濃度の低下が 原因と考えられるが、これが固溶 O の低下によるものか、Ti-C-O 型析出物が関与しているのかを明ら かにしていくのが今後の課題である。

### 4. まとめと今後の予定

液体 Li 中ではバナジウム合金に比較的大量の C, N 不純物混入が起こるが Ti 析出物として固定され るために引張特性への影響は小さい。一方、不純物 O 濃度は減少し、これが高温での強度低下を招い ていると考えられる。今後は、液体リチウム浸漬試料の他に、熱処理で Ti-C-O 型析出量を調整した試 料を作製し、同様の引張試験をする。さらにクリープ試験も行い、O 不純物の固溶、析出が高温での 変形に及ぼす影響を明らかにしていく予定である。

### <u>5. 発表(投稿) 論文</u>

[1] T. Nagasaka, T. Muroga, M. M. Li, D. T. Hoelzer, S. J. Zinkle, M. L. Grossbeck, H. Matsui, Tensile property of low activation vanadium alloy after liquid lithium exposure, Fusion Eng. Des. 81 (2006) 307-313. バナジウム合金の低温照射脆性要因としての転位チャネリング発生機構の解明

### 福井大 福元謙一、 東北大金研 二田伸康 松井秀樹

### 1. はじめに

バナジウム合金で比較的低温領域(<200-300℃)での中性子照射による低温脆化を引き起こす原因と して高密度欠陥集合体形成によって生じる転位チャネルの形成が挙げられる。転位チャネル形成に関 しては多くの研究例があるが、欠陥集合体の掃去過程に関する十分な説明は未だなく、転位チャネル 形成過程を直接とらえた報告例は全くない。本研究では著しい照射硬化と転位チャネリングが報告さ れている中性子照射した V-Cr-Ti 合金のすべり帯の表面ステップに関する測定と内部組織観察を行 う。またイオン照射材に超微小硬さ試験を行い、変形試験後表面粗さ測定からチャネリング形成臨界 条件について調査する。これらの測定実験から転位チャネルの発生成長過程を詳細に調べ低温脆化の 機構を解明することを目的とする。

#### 2. 研究経過

【中性子照射試験】V-4Cr-4Ti合金とV-3Fe-4Ti-0.1Si合金の微小引張試験片(SSJ)を用い、照射はATR (228℃、4.7dpa)で行った。照射後焼鈍試験は大洗センターホットラボ棟内の真空焼鈍炉を用いた。 焼鈍温度は500,600,700℃にて各1時間、<1x10<sup>-4</sup>Paの真空度で行った。焼鈍後引張試験を行い、破断 部近傍と未変形部のTEM組織観察を東北大金研大洗センターおよび東北大金研アルファ放射体実験室 で行った。

【イオン照射試験】V-4Cr-4Ti 合金の TEM 試料(1000°C、2 時間焼鈍)を用いて、若狭湾エネルギー 研究センターのマイクロ波イオン源イオン注入装置にて 190keV He イオン照射を行った。損傷量とし て試料表面から深さ約 600nm でおよそ 0.1dpa(dpa:格子原子あたりのはじき出し原子数)であった。 照射温度は 100, 200, 300°C で行った。照射後試験として原子力安全システム研究所の超微小硬度装 置エリオニクス社製 ENT-1100を用い、超微小硬度測定を行った。また硬さ試験後の変形表面観察を 福井大学地域共同センター内の走査型プローブ顕微鏡およびレーザー共焦点顕微鏡で行った。

#### 3. 研究成果

【中性子照射試験】V-Fe-Ti合金は 500℃焼鈍から照射硬化の低下が観察された。一方均一伸びの回復は 600℃以上の焼鈍温度でないと生じないことがわかった。700℃でV-Fe-Ti合金で完全に回復したが V-Cr-Ti合金は若干の照射硬化が認められるものの大きく強度は回復していた。TEM観察から 600℃以上 での欠陥集合体数密度の極端な低下と緩やかな成長が見られた。200℃照射材で観察される高密度黒点状 の組織から転位ループおよび粗大な転位網組織へと変化していった。しかしながら 500℃では損傷組織 は焼鈍によっても大きく変化せず、破断部位では転位チャネルと思われる変形組織観察が見られた。ま た欠陥集合体数密度、サイズと転位チャネル発生の有無について整理したところ、10<sup>23</sup>/m<sup>3</sup>の数密度以上、 4nm以下の平均サイズの欠陥集合体形成の場合に転位チャネリングの発生が認められた。この結果から損 傷組織変化から転位チャネリング発生の有無の臨界条件が得られたと考えられ、バナジウム合金の脆化 挙動を予測する上で一つの指針として利用が可能であると考えられる。

【イオン照射試験】超微小硬度試験から全ての照射条件で照射硬化が見られたが最大で 50%程度の照 射硬化であり、バナジウム合金で見られる著しい照射硬化程硬度の増大は認められなかった。照射表 面への硬さ試験後の圧痕観察ではレーザー共焦点顕微鏡では表面に変形時に形成されるすべり帯と思 われる表面段差形状が観察された。このすべり帯の拡がりは照射材と比べて非照射材で圧痕から離れ た領域で広く形成されていた。照射材では圧痕の稜面からすべり帯が形成され大きな拡がりを示さな かった。このすべり帯の形状を AFM で詳細に観察したところ、非照射材では段差が 10nm 以下であった のに対し、照射材では 50nm 程度の段差であった。この傾向は 100-300℃の照射材全てで認められた。 この段差の存在は転位チャネリングの発生を示していると考えられるが局所領域 TEM 観察を行ってい ないためステップ発生要因の同定はなされていない。重照射材での同様の試験を継続して行い TEM 観 察による転位チャネリングの有無と表面形状の関係について明らかにしてゆく。

### 4. まとめ

核融合炉構造材料としての低放射化バナジウム合金の低温照射脆化の発生要因となる転位チャネリン グ発生機構を解明するため中性子照射を行い、照射後焼鈍後の機械的性質試験からの引張試験と内部 組織観察を行った。またイオン照射後の超微小硬度試験と原子管力顕微鏡による表面形状観察を行っ た。中性子照射後焼鈍試験から転位チャネル発生のための欠陥集合体分布による形成臨界条件が明ら かになった。イオン照射後試験から転位チャネルによる表面粗大すべり帯形成を示すステップが照射 材表面に観察され、転位チャネル形成研究に対してイオン照射試験が有効であることを見いだした。

5. 発表(投稿)論文

Inner structure of dislocation channels in neutron-irradiated V-(Fe, Cr)-Ti alloy, K. Fukumoto, M. Sugiyama and H. Matsui, ICFRM-12 (to be sumitted in J. Nucl. Mater.) [Field Number: 13]

阪大・産研 奥 健夫、 東北大・金研 川添 良幸、Rodion V. Belosludov

### 1. はじめに

C<sub>60</sub>の発見以来、20年か経過しようとしているが、炭素系ナノ物質は、基礎的な分野から応用まで、全世界的にますま す幅広い展開を見せている。フラーレンナノ構造は炭素系だけにとどまらずに、1995年に BN ナノチューブが発見さ れて以来、合成は困難なものの BN 系においてもいくつかの報告が行われ始めている。BN 系ナノ物質は、炭素系ナノ 物質と比較して、ワイドギャップ(E<sub>g</sub>=6eV)による優れた電子絶縁性や直接遷移型バンド構造、大気中高温での安定性 という特徴を有する。応用可能性としては、BN ナノチューブトランジスタ、単一電子デバイス、単磁区ナノ物質、量 子ドット発光素子、超常磁性磁気冷凍、水素吸蔵材料、ナノ電気ケーブル、ナノ温度計、生体内薬品輸送など、さら に将来的には炭素系ナノ物質との融合により、BCN 系ナノチューブ・フラーレン科学の新しい展開が期待される。

現在エネルギー分野において、メタノールから水素と電子を分離する触媒担持電極材料としてカーボンナノホ ーンが注目されている。一方 BN 系では、炭素と比較するとその研究結果は非常に少ないものの、BN 層の積層した BN ナノコーンが報告されている。ナノケージ構造の中でも内部空洞を有する BN ナノホーンは、カーボンナノホーン のように実用化達成が可能である一候補と考えられ、さらなる研究報告が特たれている。本研究では、B 系粉末を窒 素ガス雰囲気中でアーク溶解することにより、内部空洞を有する BN ナノホーン構造の形成し、高分解能電子顕微鏡 (High-Resolution Electron Microscope: HREM)による原子配列評価や、計算による構造・物性評価を行った。

### 2. 研究経過及び研究成果

合成した多層 BN ナノホーンの電子顕微鏡(TEM)像を図 1(a)に示す。TEM 像を元に構築した B<sub>150</sub>N<sub>150</sub> ナノホーンの原 子配列モデルを図 1(b)に示す。ホーン先端角度は、35-43°であり、HREM シミュレーション像とも比較を行いよい一 致を示した。本研究で提案した原子配列モデルは、特に頂点近傍に BN4 員環を 2 個配置した特殊構造を有しており、 この原子配列モデルに基づき分子軌道計算を行った結果、BN ナノホーンのエネルギーギャップは、BN ナノチューブ や BN フラーレンのエネルギーギャップが約 5-6eV を示すのに対して、極めて低い 0.80eV を示す。このことは BN ナ ノホーンの独自構造によるバンドギャップ変化と考えられ、BN ナノチューブや BN フラーレンと組み合わせることに より、様々な新しい応用分野が期待できる。

図1の左側のBN ナノホーンは、8 層のBN ナノホーン構造となっており、そのモデルを構築し1 原子 mol あたりの 分子力学計算結果から、BN ナノホーンの層を増加させることで全エネルギーが低下することがわかり、BN 六員環ネ ットワーク多層構造形成により BN 多層ナノホーンの構造が安定化すると考えられる。図1(a)のBN ナノホーンのホー

ン先端角度は、約 35°であるが、他にも様々なホーン先端角度を有する BN ナノホーンが見出された。HREM 像から測定されたホーン先端角度はそれぞれ、102、90~95、60、22°である。本研究において提案した積層 BN ナノホーン原子配列モデルのホーン先端角度も実測値と近い値を示し、またエネルギーギャップは 0.2-0.9eV の範囲であることか計算された。また、積層構造になると単層よりエネルギーが低下して安定化することがわかった。

3. まとめ

これらのBNナノホーンを、今後より詳細に調べていくた めには、様々な分離技術の開発及び評価が必要であると考え られる。

4. 発表論文

奥健夫、成田一人、西脇篤史、小井成弘、所久人、藤 井重男、平賀贒二、川添良幸 "BN ナノ物質の構造と 物性" ナノ学会会報, Vol. 3, No. 2 (2005) 71-85.



図 1. (a) アーク溶解法により合成した BN ナノホーンの HREM 像 (b) B<sub>150</sub>N<sub>150</sub>ナノホーンの原子配列モデル.

## 錯体水素化物の in-situ X線回折測定

広大·先端研 中 川 鉄 水 広大·N·BARD 市 川 貴 之 花 田 信 子 東北大·金研 中 森 裕 子 折 茂 慎 一 広大・N·BARD 藤 井 博 信

1. はじめに

我々は軽元素水素貯蔵材料、特に錯体水素化物を利用したLi-N-H系水素貯蔵材料の研究を行っている。 Li-N-H系水素貯蔵材料とは、リチウム(Li)、窒素(N)、水素(H)で構成されている系であり、我々は特 に以下の反応系について研究を行っている。

 $LiH + LiNH_2 \Leftrightarrow Li_2NH + H_2$ 

この系についてはさまざまなグループが研究しており、水素放出過程においてはそのメカニズムが明らかに なりつつある。しかし水素化過程のメカニズムにおいてはほとんど明らかになっていないという現状があ る。そこで本研究では Li-N-H 系水素貯蔵材料の水素化過程を直接観測し、そのメカニズムを解明する為、 東北大学金属材料研究所の兼後藤研究室において in-situ X線回折測定を行った。

2. 研究経過

本研究ではLiH-LiNH2混合物の水素放出状態であるLi2NHの水素化過程における構造変化をin-situX線回折測定により観察した。なお、本研究では観測する温度域で反応が進行するように触媒を添加し、ミリング処理を施したが、触媒の添加によって反応に本質的な変化は与えないものとして実験を進めている。以下に実験の手順を示す。

試料はモル比1:1のLiH (Sigma Aldrich 製、純度 95%)とLiNH<sub>2</sub> (Sigma Aldrich 製、純度 95%)に 触媒としてTiCl<sub>3</sub> (Sigma Aldrich 製、純度 99.999%)を添加し、混合物の合計が 300mg になるよう秤量 した。これに水素 1MPa 中で遊星型ボールミル装置 (Fristch P7)により 2 時間ミリング処理を施し、その 後 220℃・真空下で 12 時間保持することでLi<sub>2</sub>NH を作成した。

測定は兼後藤研究室の X'Celerator 半導体検出器(検出速度通常の 100 倍)および高温アタッチメント Anton Paar リアクタチャンバ XRK900 (1MPa 耐圧)を搭載した X 線回折装置 (Panalytical X'Pert、CuK  $\alpha$ 線 40kV-40mA)を用いた。この装置は縦型ゴニオメータで試料ホルダが常に水平に保たれるので、20 ~50mg 程度という少量の試料で in-situ X 線回折測定を行える。測定は全て 15~50°の範囲を5分間で行 った。以下に実験方法を示す。

- ① 試料セット後、チャンバー内をロータリーポンプにより真空排気・Ar 置換を繰り返した後、室温で真 空雰囲気から水素圧 0.6MPa を導入した。
- ② 室温で測定し、昇温速度 5℃/min で 50℃、90℃から 10℃ずつ 180℃まで上げ、各温度で保持しながら 測定を行った。特に 180℃では 1 時間保持しながら連続して測定した。1 回の測定時間は全て 5 分で行った。

なお、測定および試料の取り扱いは全て空気非接触で測定を行った。

3. 研究成果

図に Li-N-H 系水素貯蔵材料における水素化過程の in-situ X 線回折プロファイルを示す。プロファイルは LiNH2、LiH に特徴的なピーク位置を拡大してある。図中に見られる Al、LiOH は試料ホルダに使われてい
るものや酸化物であり、これは目的の反応に関与していない。また、図は水素化状態である LiH、LiNH2 に特徴的なピーク位置のみを示してある。

図より、温度が上昇するにつれてLiH、LiNH2のピークが成長していくことから、水素化が進行している 様子が伺える。そして最も注目すべきは、水素化が進行するにつれてLiH がLiNH2よりも先に成長してい くという現象が見られたことである。ただしLiH のピークは、はじめAl のピークの肩となり、徐々にピー クとなって成長していることを追記しておく。この結果から考えられる反応機構としては以下のようなもの が挙げられる。



- 図 Li-N-H 系水素貯蔵材料における水素化過程のプロファイル。(a)LiNH<sub>2</sub>に特徴的な角度付近 の拡大図(b)LiH に特徴的なピーク付近の拡大図。
- (1) LiH と LiNH₂は同時に生成されるが、LiH と LiNH₂の結晶化の速さに差があるために LiH の方が 先に結晶化する。たとえばその原因の一つとして、LiH は軽いために原子が移動しやすく結晶化が 速やかに進行するが、Nの成分を持っている LiNH₂は重いために結晶化が遅く進行することなどが 挙げられる。
- (2) LiH が粒子の表面で結晶化し、粒子の内部では LiNH2 が結晶化する。例えば、Li2NH の表面に Li の成分だけが集まり水素と反応して表面に LiH が生成され、内部では LiNH2 が結晶化していくことなどが挙げられる。

いずれにせよ現段階でははっきりとは言えず、更に調査が必要であると思われる。しかし本研究で得られた 結果は Li-N-H 系における水素化過程の反応機構解明の手がかりとなりうると考えられる。

4. まとめ

本研究では東北大学金属材料研究所の兼後藤研究室において、Li-N-H 系水素貯蔵材料の in-situ X 線回折 測定を行った。その結果、水素化過程において LiH が先に成長し、その後 LiNH2 が成長していくという現象 が観測された。この現象は、本質的に LiH が先に結晶化している可能性が示唆されるが、現段階では断定で きず、更に調査が必要であると考えられる。しかし本研究で得られた結果により、これまでにあまり議論さ れていなかった Li-N-H 系水素貯蔵材料の水素化における反応モデルを提案したことは非常に意味のあるも のと思われる。今後は提案されたモデルの検証を行うことを予定している。

5. 発表(投稿)論文
 日本金属学会 2006 年春期大会 講演番号9

ラジカル配位子を含む平面型金属錯体を用いた高移動度 FET デバイスの創製

北大・電子研 野呂 真一郎、東北大・金研 竹延 大志、岩佐 義宏

#### 1. はじめに

有機薄膜トランジスタ(organic thin-film transistor (OTFT))は、シリコンを中心とする無機半導体を ベースとした既存のトランジスタでは容易に実現できない優れた特徴(分子の多様性・機械的フレキシビ リティー・シンプルな作成プロセス・大面積化・低温プロセス・ローコスト)を有するため次世代エレク トロニクス素子として注目されている。特に、論理回路や発光トランジスタへの応用を目指したアンバイ ポーラーOTFT の開発が近年精力的に行われてきた。しかしながら、p型・n型共に高移動度を示すアン バイポーラーOTFT 材料は限られている。そこで優れたアンバイポーラー電界応答を示す半導体材料の設 計指針を得るためには、アンバイポーラー特性を示す(すなわち、バンドギャップが狭い)新規半導体材 料の開発が必要不可欠であると認識している。

このような背景から、本研究ではこれまで報告例がほとんど無いラジカルジイ ミノベンゾセミキノネート配位子が配位した金属錯体 1 (図 1)を用い、配位子 の酸化還元両性機能に由来する狭いバンドギャップ(~0.8 eV)を利用して高結 晶・高配向性薄膜を作成し、アンバイポーラーMetal-Organic TFT(MOTFT)の 構築を行った。





## 2. 研究成果

本共同研究の開始直前に、我々は1を用いて高ホール移動度(~10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup>/Vs)を示すp型MOTFTの構築 に成功している(野呂、張、竹延、岩佐、その他、J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 10012-10013)。しかし ながら、当初予想していたアンバイポーラーFET特性を観測することができなかった。その原因としては、 (1)ソース・ドレイン電極に用いたAuの仕事関数と錯体のLUMOバンドのミスマッチングによる電子キ ャリア注入障壁の増大、(2)絶縁体-半導体界面(SiO<sub>2</sub>/金属錯体)におけるシラノール基(-SH)によ る電子キャリアのトラッピング、が考えられる。そこで、本共同研究では、1の錯体のアンバイポーラー FET特性を見出すことを目的に研究を行った。

我々は、シラノール基フリーなポリマー絶縁膜がアンバイポーラー特性の発現に有効であるということ に注目し(*Nature*, **2005**, *434*, 194-199)、ポリメチルメタクリレートポリマー(PMMA)を絶縁膜に用いた。 SiO<sub>2</sub>(400nm)/n-Si基板上にPMMAのトルエン溶液をスピンコートし、厚さ約 20nmの絶縁膜を作成した。 次に、1 の錯体の蒸着膜をPMMA絶縁膜上に作成し、その構造をAFM及びXRD測定から評価した。AFM から、グレインサイズは約 100nmと見積もられた。XRD測定から、1 の錯体は基板の法線方向に対して 1 軸配向した集積構造を形成していることが確認された。以上の結果より、PMMA膜上に作成された錯体 1 はSiO<sub>2</sub>上に作成されたものと同様の集積状態を有していることが確認できた。最後に、金電極を錯体薄膜 上に作成し、図 2 のようなトップコンタクト型デバイスを作成し

た。なお、金電極の作成及び半導体特性の評価は、すべてグロー ブボックス内で行った。その結果、図2のデバイスは電子もホー ルも流れるアンバイポーラー特性を示した。さらに、図2のデバ イスはN2下でアニール処理(100度)を行うことで、電子移動度 の向上が観測された。この原因としては、1の錯体の薄膜を大気 中にさらしたときに付着した酸素の影響であると考えられる。



#### 3. まとめ

本研究では、絶縁体-半導体界面を修飾することで、狭いバンドギャップ(~0.8 eV)を有するラジカ ルジイミノベンゾセミキノネート配位子が配位した金属錯体1の半導体薄膜が、アンバイポーラーFET特 性を示すことを見出した。今後は、金属イオン依存性の検討・配位子の置換基修飾などを行い、高性能な アンバイポーラーFET特性を示す金属錯体半導体の最適化を試みる予定である。

## 界面制御した有機ナノデバイスの物性

北陸先端大、CREST-JST 藤原明」 東北大・金研、CREST-JST 岩佐義

藤原明比古、仕幸英治、松岡亨卓 岩佐義宏、竹延大志

1. はじめに

「界面の効果」は、有機エレクトロニクス分野において深刻である。無機エレクトロニクスでは、エピ タキシャル成長により原子レベルでマッチングさせ、界面の不整合は限りなく小さく出来るのに対し、有 機電子デバイスは、原子で構成される電極と分子で構成されるチャンネル部分の整合性は必然的に悪くな り、電子注入に悪影響を及ぼすからである。

本研究では、有機薄膜を駆動(チャンネル)領域とした電界効果トランジスタ(FET)を作製し、様々 な界面状態におけるデバイス特性(電子注入効率)から、有機エレクトロニクスにおける「界面の効果」 の低減を目的とする。

2. 研究経過

チャンネル部分にはC<sub>60</sub> - Pdポリマーを用い、電極には白金 (Pt)を用いたFETを作製した(図1)。チャンネル幅は100µm、 チャンネル長は 5µmとした。C<sub>60</sub> - PdポリマーとPtの電気的結 合が強く、電極ーチャンネル界面がオーミック接触になること が期待される。チャンネル部分へのC<sub>60</sub> - Pdポリマーの配置は、 真空素着法ではなく、溶液塗布後乾燥によって行った。測定は、 真空プローバーと半導体特性評価装置を用いて、室温、真空下 で行った。

3. 研究成果

図2に、これまで作製した $C_{60}$ FETの出力特性(様々なゲート 電圧に対するIV特性)を、図3に $C_{60}$ -PdポリマーFETの出力特 性を示す。

 $C_{60}$ FETは、これまでの報告と同様に、印加電圧4V付近でIV 特性が下に凸の非線形的伝導特性を示している。これは、電極 -チャンネル界面にショットキー障壁が起源として理解できる 。一方、 $C_{60}$  - PdポリマーFETの出力特性では、このような非線形 性は見られず、直線的なIV特性であった。このため、 $C_{60}$  - Pd ポリマーをチャンネルに、Pt を電極に用いたFETでは、PdとPt の電気的結合により、電極-チャンネル界面がオーミック接触 になったと理解できる。

4. まとめ

 $C_{60}$  - Pdポリマーをチャンネル、Ptを電極に用いたFETを作製した結果、電極ーチャンネル界面がオーミック接触となっている事を示唆するデバイス出力特性を観測した。但し、この場合期待される易動度等のデバイスパラメータの向上は見られず、液相プロセスによる $C_{60}$  - PdポリマーFETでは、チャンネル部分の伝導特性が悪いことが示唆された。この点に関しては、サイズ依存性を調べることにより、チャンネル部分と接触抵抗部分の成分を独立に求めることにより確認できる。

今後は、ポリマーの鎖長の評価、ナノサイズ電極の作製、溶 媒除去方法の確立により、C<sub>60</sub>FETよりデバイスパラメータの良い FET作製が期待される。

5. 発表(投稿)論文

[1] "Transport properties of  $C_{60}$  thin film FETs with a channel of several-hundred nanometers", Y. Matsuoka, N. Inami, E. Shikoh, and A. Fujiwara, Sci. Technol. Adv. Mater. **6** (2005) 427-430. [Field Number : 15]



図1. 作製したフラーレン誘導体 FET デ バイス.



レドックス活性金属錯体を用いた薄膜電界効果トランジスタの開発

東北大 金 研 竹延 大志 京都大学 張 浩徹

#### 1. はじめに

本研究では、(1)レドックス(酸化及び還元)に対し活性なオルトキノン型金属錯体を用いて、*配 位子上で混合原子価状態をつくりだし、*ドナー性配位子部位とアクセプター性配位子部位の直接的な分 子間相互作用により、有効な重なり積分とバンドの広がりを促し、バンド伝導に基づき、電子・正孔の 高速移動を達成する。また、(2)/*ドイポーラTFT 活性能*を評価することで作成した薄層相の構造均一 性を評価し、「薄膜相構造—電子物性相関」を総合的に明らかにする。具体的課題としては、より均一 性の高い(単結晶性の高い)薄膜相を得るために、薄膜成長条件(錯体分子構造、蒸着速度、基盤温度、 蒸着速度、キャリアガス種、基盤種等)の最適化を行う。またより高い移動度を達成することを目的に、 薄膜の単結晶性の向上や酸化還元電位(HOMO-LUMO 準位、ギャップ)の最適化を遂行すると共に、 バンド伝導に必要な錯体分子間相互作用の増強に基づくデバイス能の向上を試み、世界に先駆的に錯体 分子バイポーラ TFT を開発することを目的とした。

2. 研究経過

上述の目的を達成するためにM<sup>II</sup>(SQ)<sub>2</sub>錯体(M = Ni, Pd, Pt)型錯体の薄膜化をまず試みた。これらの錯体 は、 [M<sup>II</sup>(BQ)(SQ)]<sup>+</sup> → M<sup>II</sup>(SQ)<sub>2</sub> → [M<sup>II</sup>(SQ)(Cat)]<sup>-</sup>(四配位平面型)の酸化還元過程を示し、一電子酸化又 は還元により配位子上で混合原子価状態を生ずる。金属錯体の薄膜化は、真空蒸着機により行い蒸着時 の真空度、基盤温度、蒸着速度、キャリアガス種、基質純度の最適化を試みた。薄膜構造解析は粉末X 線回折及び電子顕微鏡により行った。本研究では、高均一性、高純度薄膜の作成及び金属錯体の混合原 子価化によりアモルファスシリコンの電荷移動度を越える移動度の達成を目的とした。この様なデバイ ス特性を明らかにし、デバイス構造の最適化(物理的パラメータ)及び置換基効果や立体効果制御(化 学的パラメータ)を試みた。

3. 研究成果

本研究ではM<sup>II</sup>(SQ)<sub>2</sub>錯体(M = Ni, Pd, Pt)を真空蒸着機をもちいて薄膜化することに成功した。X線回折 実験により、一軸配向膜であることが明らかとなった。更に本研究では、これらの薄膜が良好なp型電 界効果トランジスタとして駆動することを見出し、世界に先駆けて金属錯体のトランジスタ能を報告し た。また真空蒸着によらない結晶融解法によるトランジスタの作成実験を行い、白金錯体において電流 の増幅現象を見出すにいたり、今後の新展開が期待される新しい物質、物性を見出すことができた

4. まとめ

このような金属錯体の物理的電荷注入の可能性に着眼し、本研究ではレドックス活性錯体、 Ni<sup>ll</sup>(o-diiminosemiquinonate)<sub>2</sub>、の薄膜形成並びにp型電界効果トランジスタ能の発現に世界に先駆け成 功し、レドックス活性錯体への物理的電荷注入と電荷輸送の実行性を示した。以上の結果から今後、更 なるデバイス特性の向上や金属錯体特有の物性発現が今後期待される。

5. 発表(投稿)論文

"Metal-Organic Thin-Film Transistor (MOTFT) Based on Ni<sup>II</sup>-o-diiminobenzosemiquinonate Complex" Shin-ichiro Noro\*, **Ho-Chol Chang**\*, Taishi Takenobu\*, Tomoyuki Akutagawa, Daisuke Tanaka, Takayoshi Nakamura, Susumu Kitagawa, Yoshihiro Iwasa, Tetsuya Aoyama, Takafumi Sassa, Tatsuo Wada *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10012-10013.

薄膜--ナノスケールでのフラーレン集積デバイスの作製に関する研究

岡山大・院自然 久保園芳博, JST-CREST 野内 亮, 岡山大・院自然 長野高之, 岡山大院・自然 増成宏介, 東北大・金研 岩佐義宏

#### 1. はじめに

有機薄膜電界効果トランジスター(FET)デバイスは、広面積化が可能であること、ショックに強く柔軟性があること、低温・低コストプロセスでの作製が可能であることなどから近年注目されている。デバイス材料の開拓や作製過程における様々なテクニックの開発は化学の観点から重要な研究テーマである。 一方、FET 特性に直接反映するキャリア濃度、キャリア移動度、界面でのトラッピングなどはデバイスの物理学の観点から非常に興味深い研究テーマと言える。我々は、上記に示したデバイス化学とデバイス物理学の両方の立場から、フラーレン関連物質を使ったFET デバイス作製を行っている.

#### 2. 研究経過

フラーレンを始めとするカーボンクラスターマテリアルの FET デバイスを作製し,動作特性の制御と特性向上に向け た研究を行った.また,FET デバイスの集積化に向けて,数 個のデバイスを集積して反転論理ゲート回路の作製を行っ た. 有機 FET デバイスの利点である低温・低コストプロセ スでの作製の一例として,溶液プロセスでのフラーレン FET デバイスの作製も行った.

#### 3. 研究成果

図1に C<sub>60</sub>をポリイミド絶縁膜上に蒸着して作製した FET デバイスのデバイス特性を示す.電子が伝導を担う n チャ ネルノーマリオフ型の FET 特性が観測された,移動度は  $10^2 \text{ cm}^2 \text{V}^1 \text{s}^1$ 程度の値であり,フレキシブル FET デバイ スとして比較的高い特性を示した.図2は,フラーレンの 誘導体であるフラーレンデンドリマーを活性層とする溶液 プロセスで作製した FET デバイスである.これは, n チャ ネルノーマリオフ型の特性を示し,移動度は  $10^3 \text{ cm}^2 \text{V}^1 \text{s}^1$ であった.溶液プロセスと高分子ポリマー絶縁膜を融合し て,フレキシブル FET デバイスを作製することにも成功し



の注入効率が増加して、移動度が上昇したものと考えるこ とができる.さらに、C60/penntasene 薄膜を使った両極性 FET デバイスを集積して、反転論理ゲート回路を作製し た.これを基礎に電極も有機導電性分子を用いた全有機論 理ゲート回路の作製を進めている.

#### 4. まとめ

フラーレン FET デバイスの高性能化—高機能化に多方面 から挑んできた.とくに、東北大金研—岩佐グループとの 協力により、薄膜の光学吸収スペクトルやラマン散乱スペ クトルを使って、物質固有の電子構造ならびに薄膜の構造 に関する知見を得てデバイスの高性能化—高機能化を進め る手法がうまく機能し、当初予定の研究目標に近づくこと ができた.







- 5. 発表(投稿)論文
- Fabrication and characterization of field-effect transistor device with C<sub>2v</sub> isomer of Pr@C<sub>82</sub>
   T. Nagano, E. Kuwahara, T. Takayanagi, Y. Kubozono and A. Fujiwara, Chem. Phys. Lett. 409, 187-191 (2005).
- Metallic phase in metal-intercalated higher fullerene Rb<sub>8.8(7)</sub>C<sub>84</sub>
   Y. Rikiishi, Y. Kashino, H. Kusai, Y. Takabayashi, E. Kuwahara, Y. Kubozono, T. Kambe, T. Takenobu, Y. Iwasa, N. Mizorogi, S. Nagase and S. Okada, *Phys. Rev. B* 71, 224118-1 224118-6 (2005).
- Fabrication of field-effect transistor device with higher fullerene C<sub>88</sub>
   T. Nagano, H. Sugiyama, E. Kuwahara, R. Watanabe, H. Kusai, Y. Kashino, Y. Kubozono, Appl. Phys. Lett. 87, 023501-1 023501-3 (2005).
- 4) Pseudo Jahn-Teller effect observed in  $Eu@C_{60}$

S. Emura, K. Shirai and Y. Kubozono, Phys. Scripta. T115, 507-509 (2005).

5) Fabrication of a logic gate circuit based on ambipolar field-effect transistors with thin films of  $C_{60}$  and pentacene.

E. Kuwahara, H. Kusai, T. Nagano, T. Takayanagi, Y. Kubozono, Chem. Phys. Lett. 413, 379-383 (2005).

- 6) Fabrication of C<sub>60</sub> field-effect transistors with polyimide and Ba<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.96</sub>O<sub>3</sub> gate insulators
  Y. Kubozono, T. Nagano, Y. Haruyama, E. Kuwahara, T. Takayanagi and K. Ochi, *Appl. Phys. Lett.*87, 143506-1 143506-3 (2005).
- Nanoscale patterning by manipulation of single C<sub>60</sub> molecules with a scanning tunneling microscope S. Fujiki, K. Masunari, R. Nouchi, H. Sugiyama, Y. Kubozono and Akihiko Fujiwara, *Chem. Phys. Lett.* 420, 82 – 85 (2006).
- Field-effect transistors with thin films of perylene on SiO<sub>2</sub> and polyimide gate insulators T. Ohta, T. Nagano, K. Ochi, Y. Kubozono, and A. Fujiwara, *Appl. Phys. Lett.* 88, 1-3 (2006).
- Fabrication of field-effect transistor devices with fullerodendron by solution process
   H. Kusai, T. Nagano, K. Imai, Y. Kubozono, Y. Sako, Y. Takaguchi, A. Fujiwara, N. Akima, Y. Iwasa, S. Hino, *submitted*.
- 10) Nebular ring of  $C_{60}$  polymers formed by electron/hole injection from a scanning tunneling microscope tip

R. Nouchi, K. Masunari, T. Ohta, Y. Kubozono, Y. Iwasa, submitted.

11) Field-effect transistor devices with thin films of C<sub>76</sub> and C<sub>78</sub>
H. Sugiyama, T. Nagano, T. Ohta, K. Imai, H. Kusai and Y. Kubozono, *submitted*.

## ロータス型ポーラス金属の電気・磁気特性に関する研究

阪大・産研 大西洋史、玄 丞均、多根正和、中嶋英雄 東北大・金研 薬師寺 啓、高梨弘毅

#### 1. はじめに

発泡金属やセル構造体などのポーラス金属は、軽量化構造材料、大きな表面積を利用した触媒・電極材料、多 孔貫通性を利用したフィルターやヒートシンクなどの機能性材料として幅広い応用が期待されており、同時に 様々な基礎研究が行われている。中でも、近年開発されたロータス(レンコン)型ポーラス金属は、多数の平行 な円柱状の微細孔を有し、従来のポーラス金属より優れた機械的性質を持つことが知られている[1]。

我々はこれまでにロータス型ポーラス銅の熱伝導度[2]やロータス型ポーラスニッケルの電気伝導度[3]の研究 を行ってきた。その結果によれば、熱伝導度も電気伝導度も共に気孔の向きに強く依存した異方性を示すことが 見出した。一方、電気伝導と密接な関係を有する磁性に関しては全く研究が行われていないのが現状である。そ こで、本研究では、ロータス型ポーラスニッケルの磁化や磁気抵抗など磁気特性の測定を行い、気孔率や気孔径、 気孔のアスペクト比がロータス型ポーラスニッケルの磁気特性にどのように影響するかを明らかにすることを 目的とした。

#### 2. 実験方法

ロータス金属は溶融金属と凝固金属におけるガスの溶解度差を利用して作製することができる。しかしながら、 我々のグループでは、ガスを用いずに溶融金属を凝固させる際に、鋳型中の水分を利用して微細な均一な気孔サ イズと気孔率を持つロータス型ポーラスニッケルを作製することに成功した[4]。本研究でも水分を利用してロ ータス型ポーラスニッケルを作製した。純度 99.9%の電解ニッケル約 150 gをアルミナ坩堝に入れ、Arガス(0.4, 0.8, 1.6 MPa)またはAr +H<sub>2</sub>混合ガス(Ar 0.38 H<sub>2</sub> 0.02, Ar 0.76 H<sub>2</sub> 0.04, Ar 1.52 H<sub>2</sub> 0.08 MPa)としたチ ャンバー内で高周波溶解し、1873 Kで鋳込み、様々な気孔径・気孔率を有する試料(平均気孔径が 15.7 ~ 186  $\mu$ m、気孔率が 11.1 ~ 35.7%の3 種類)を作製した。鋳型には、円筒型に加工した厚さ 0.1 mmのMo薄板の内側 に、体積比で 8:2:5 のアルミナ粉末・珪酸ナトリウム溶液・水の混合物を塗布したものを使用した。この塗布物 中に保持された水分によって気孔を生成させることができ、水分量は約 0.1 gで一定とした。また、比較材とし て塗布物を用いずに一方向凝固したノンポーラス試料も作製した.作製したロータス型ポーラスニッケルから放 電加工機で磁気特性測定用の試料を切り出した。試料のサイズは、気孔の成長方向に垂直・平行方向に長手軸を 有する 10×3×1 mm<sup>3</sup>とした。

磁気抵抗の測定は四端子法を用いて行い、-7000 ~ 7000 Oe の磁場中で 100 mA の電流を試料の長手軸方向 に流した。それぞれの試料の 10 or 3 mm 長さ方向に平行に磁場を印加し測定した。抵抗率の値が安定する-7000 ~ -2000、2000 ~ 7000 Oe の領域での抵抗率を平均し、磁場印加方向による抵抗率の平均値の比をとり AMR (異方性磁気抵抗効果)の値とした。また、VSM を用いて磁化曲線の測定を行った。

#### 3. 結果および考察

#### 3.1 磁気抵抗測定

ノンポーラス試料では、凝固方向に垂直あるいは平行に電流を流した場合で磁場一抵抗率の関係がほぼ等しく 得られた。また、ポーラス試料では、気孔の伸び方向に平行に電流を流した場合には、磁場一抵抗率の関係がノ ンポーラス試料と等しくなる傾向を示した。しかしながら、気孔の伸び方向に垂直に電流を流した場合には、磁 場上電流の際に、気孔率が増加するにつれて抵抗率の推移が変化していく傾向を示した。それぞれの試料に関し て凝固方向と垂直あるいは平行に電流を流した際の AMR と気孔率の関係をまとめたものを Fig. 1 に示す。ノン ポーラス試料に関しては、凝固方向の影響を受けず AMR の値はほぼ等しい値を示した。ポーラス試料に関して は、凝固方向に平行に電流を流した場合、AMR は気孔率の増加に伴いわずかに減少する傾向を示した。凝固方 向に垂直に電流を流した場合においても同様の傾向が見られたが、AMR の減少する割合が大きくなった。

一般に、磁場印加方向に対して平行に電流が流れる際には抵抗率が大きくなるが、垂直に流れる場合は抵抗率が小さくなることが知られており、この現象に起因していると考えられる。Fig.2に示すようにポーラス試料に 電流を流した場合、電流が気孔部を迂回して流れる際に、抵抗率の異なる部分を通過している。気孔の伸び方向





Fig. 1 ロータス型ポーラスニッケルにおける気孔率と AMRの関係



と平行に電流を流す際には、長く伸びた気孔を迂回することになるため、抵抗率の異なる部分を通過する割合は低くなる。したがって、AMRの値はノンポーラス試料の値と近くなる。一方、気孔の伸び方向と垂直に電流を流す際には、平面的に見ると円状に分布した気孔を迂回する状態になるため、抵抗率の異なる部分を通過する割合が多くなる。したがって、磁場印加方向による抵抗率の違いが小さくなり、AMRの値が減少していると考えられる。

#### 3.2 磁化測定

ポーラス試料とノンポーラス試料で飽和磁化の大きさに 違いが見られた。これは、ニッケルが強磁性体であること を考えると、試料のバルク部分の体積(気孔率)の違いに 起因した飽和磁化量の差であると予想される。ノンポーラ ス試料に対するポーラス試料の飽和磁化量の割合が、試料 のバルク部分の割合(試料全体から空洞部を除いた割合) と一致する傾向を示した。このことから、ノンポーラス試 料の飽和磁化量と比較することによって、ロータス型ポー ラス金属の気孔率が非破壊で測定可能であると予想される。

また、ポーラス試料とノンポーラス試料の磁化曲線を比較した際、磁場印加方向 // 凝固方向では磁化曲線に大きな 違いは見られなかったが、磁場印加方向」凝固方向では 0



磁場近辺で磁化曲線の傾きに違いが見られた。これを飽和磁化量に対する磁化量(磁化率)で考えてみると、2000 Oeより低磁場および2000 Oeより高磁場の領域ではポーラス試料とノンポーラス試料で大きな変化は見られな かった。しかしながら、-2000 ~ 2000 Oeの領域において Fig.3 に示すような気孔率による磁化率の変化が観 察された。この磁化率の変化はバルク部の形状による形状磁気異方性に起因するものであると考えられる.気孔 の伸び方向が磁化容易軸となり、気孔率が増加するに従ってより磁化しやすくなっているため、気孔の伸び方向 と垂直に磁場を印加した場合には気孔率に依存して磁化率が減少していると考えられる.

#### 4. まとめ

ロータス型ポーラスニッケルの磁気抵抗測定および磁化測定を行った。AMR(異方性磁気抵抗効果)の値は 凝固方向に垂直に電流を流した際には気孔率に依存してバルクの値よりも小さくなった。凝固方向に垂直に磁場 を印加した際には、気孔率が大きくなるにしたがって低磁場領域(-2000 ~ 2000 Oe)での磁化率が低くなっ た。今後は、気孔近傍での磁区状態の観察などを行い、より詳細にロータス型ポーラスニッケルの磁気特性の研 究を行う予定である。

#### 参考文献

H. Nakajima, T. Ikeda and S.K. Hyun: Adv. Eng. Mater. 6 (2004) 377.
 T. Ogushi, H. Chiba, H. Nakajima and T. Ikeda: J. Appl. Phys. 95 (2004) 5843.
 M. Tane, S.K. Hyun and H. Nakajima: J. Appl. Phys. 97 (2005) 103701.
 Y. Suematsu, S.K. Hyun and H. Nakajima: J. Japan Inst. Met. 68 (2004) 257.

ペロブスカイト型マンガン酸化物の放射線物性の探索とその応用

東北大・院工 越水正典、束原大貴、浅井圭介 東北大・金研 後藤孝

1. はじめに

近年、放射線照射に対して永続的な伝導度変化が観測される物質が相次いで発見されている。ペロブス カイト型マンガン酸化物もその一種であり、伝導度変化のミクロなメカニズムの解明のみならず、これら の物質を利用した新規放射線検出素子への応用も期待される。

2. 研究経過

放射線照射により、永続的な伝導度変化を示す物質として、チオスピネル化合物であるCuIr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>を用いた。重粒子線照射による電気伝導度変化を観測し、重粒子線による励起領域の大きさを定量的に見積ることに成功した。

3. 研究成果

図1にCulr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の電気伝導度の温度依存 性を示す。既報と同様に、230Kにおいて金 属絶縁体転移が観察された。また、図2に H+照射によるCulr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の伝導度変化を示す。 照射量の増加に伴い電気伝導度が上昇し、 一定値へと近づく様子が観察された。その 後、110Kまで温度を上げると伝導度が照射 前の値に戻った。これにより、H+照射によ って誘起された状態が準安定状態であるこ とが分かった。

高エネルギーの重粒子線は、円筒状の領 域において電子励起を引き起こし、その半 径はナノメートルオーダーであると言われ ている。測定した電気伝導度変化を次式

 $\sigma_{(x)} = \sigma_{\infty} + (\sigma_0 - \sigma_{\infty}) \exp(-Sx)$ 

にフィッティングすることより求められる 断面積は、1.3[nm<sup>2</sup>]となり、予想されるもの と同程度であることが分かった。これによ り、ナノワイヤー状の伝導相が形成されてい る可能性が示唆された。

【結言】低温でCuIr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>に重粒子線の照射に 伴う電気伝導度の上昇を観測した。また、ナ ノワイヤー状に伝導相が形成されている可 能性が示唆された。

【記号】x : H<sup>+</sup>粒子線の線量、 $\sigma_{(x)}$ :電気伝 導度、 $\sigma_{\infty}$ :最終的な電気伝導度、 $\sigma_{0}$ :照射 前の電気伝導度、S : H<sup>+</sup>粒子線により伝導相 が形成された断面積 4. まとめ

低温で CuIr2S4 に重粒子線の照射に伴う電気伝導度の上昇を観測した。また、ナノワイヤー状に伝導 相が形成されている可能性が示唆された。

## 新規固体電解コンデンサーの開発

大阪府立大学·工学研究科	千星 聡
東北大学·金属材料研究所	正橋直哉、花田修治

#### はじめに

近年、携帯電話、パソコンなどといったモバイル機器の小型化、多様化にともない、これらの主要電子部 品である固体電解コンデンサーの高性能化が求められている。固体電解コンデンサーは、弁金属を陽極とし、 その表面に電気絶縁性のある酸化物(陽極酸化皮膜)を形成させ、電解液等を含浸させた構造となっている。 陽極酸化皮膜は用いる弁金属により大きく変化し、現在、タンタル(Ta)を弁金属としたコンデンサーが最も 広く使用されているが、近年、ニオブ(Nb)、あるいはNb合金を弁金属としたコンデンサーも提案されている。 NbはTaと同族元素であり、Taに比べ埋蔵量が多いため原料価格が安い。さらに、Nb 陽極酸化皮膜の比誘 電率は約40であり、Ta 陽極酸化皮膜の比誘電率(約25)に比べて大きいので、Nb あるいは Nb 合金を素材 としたコンデンサーが実現されれば、固体電解コンデンサーの更なる大容量化、小型化が期待できる。

#### 2. 研究経過

Nb を基板とした固体電解コンデンサーは Ta 固体電解コンデンサーと比較して、静電容量では同程度以上の値を示すが、漏れ電流、バイアス依存性などに問題がある。そこで、昨年度まではNb-Ti 合金、Nb-Zr 合金を素材とした固体電解コンデンサーの試験体を作製し、その誘電特性を評価した。Fig.1 に示すように、Nb-Ti 合金系では Nb-1~7 at.%Ti の範囲で参照用の Nb のみの試



Fig. 1 Nb-Ti 合金、Nb-Zr 合金、Nb-N 合金の(a) CV 値および(b)漏れ電流値の組成依存性

験体と比較してCV値が10%程度向上し、同時に、漏れ電流も約30%抑制されることを見出した。

本年度は Nb-Ti 合金基板の陽極酸化皮膜への影響について金属組織学的観点からの知見を得ることを 主眼におき、走査型電子顕微鏡(SEM: Scattering electron microscopy, HITACHI 大阪府立大),透過型電 子顕微鏡(TEM: Transmission electron microscopy, JEOL 2000-FX,大阪府立大),分光エリプソメトリー (大阪府立大),オージェ電子分光法(AES:Auger electron spectroscopy, JEOL 附属金属ガラス総合研究 センター装置)、およびX線光電子分光法(XPS:X-ray photoelectron spectroscopy, SSX-100 附属金属ガ ラス総合研究センター装置)を用いて、酸化皮膜の構成元素の分布および化学結合状態を調査した。

#### 3. 研究成果

Fig. 2 は AES による深さ方向構成元素の分布プロファイルである。純 Nb 試験体と比べ Nb-15at.%Ti 合金試験体では、陽極酸化皮膜の厚さは増加し、陽極酸化皮膜と基板間に形成される半導体層の厚さは減少していることが示唆される。Ti 添加量にともなう陽極酸化皮膜の厚さは TEM 観察および分光エリプソメトリーから



Fig. 2 AES による(a)Nb、および(b)Nb-15at. %Ti 合金を基板とした陽極酸化処理材の Nb, 0, Ti プロファイル

Table I のように定量的に見積もられ、純 Nb 試験体と比べ Nb-Ti 試験体では、Ti 含有量の増加にともない、 陽極酸化皮膜の厚さは増加することが分かった。Fig.1 の CV 値測定および Table I の皮膜厚さより、陽極酸 化皮膜の比誘電率を求めると、Nb-Ti 試験体では Ti 含有量の増加にともない比誘電率が増加していることも 分かった。一方、XPS 解析より、基板 Nb-Ti 合金上の陽極酸化皮膜には Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に加えて TiO<sub>2</sub> が存在するこ とが確認できた。比誘電率は、Nb の酸化物である Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の比誘電率が約40 であるのに対し、TiO<sub>2</sub> の比誘電 率は約 100 であるとの報告がある。よって、Ti 含有量の増加にともなう Nb-Ti 合金上における陽極酸化皮膜 の比誘電率の増加は、TiO<sub>2</sub> が形成されたことに起因すると考える。

Fig.3 は Nb、Nb-15at.%Ti を基板とし、陽極酸化処理にて化成皮膜を形成させた試験体表面の FE-SEM 像をしめす。純 Nb 試験体と比較して、Nb-15at.%Ti 合金を基板にした試験体では、試料表面の凹凸が減り、 平滑になっている様子が観察された。漏れ電流が Ti 添加によりに抑制された原因として、陽極酸化皮膜表 面が欠陥を含まず均一に形成されたためであると考える。加えて、Fig.2に示すようにTi 添加した試験体では 陽極酸化皮膜の厚さの増加し陽極酸化皮膜の緻密性が増したこと,陽極酸化皮膜-基板間の半導体層の 厚さが減少したことも、漏れ電流減少の要因であると考える。以上の結果から、Nb-Ti 合金系では、Nb-1~7 at.%Ti の範囲でCV値、漏れ電流の両方の特性が改善される陽極酸化皮膜が得られることが示される。

Table   TEM および分光エリプソメトリーによる Nb、Nb-5at.%Ti、Nb-15at.%Ti 合金上陽極酸化皮膜の厚さ。それより算出される陽極酸化皮膜の比誘電率			
	Nb	Nb-5at.%Ti	Nb-15at.%Ti

	Nb	Nb-5at.%Ti	Nb-15at.%Ti
TEM	45~60nm	50~65nm	55~70nm
エリプソメトリー	51.5±0.7nm	58.3±0.7nm	65.7±2.0nm
比誘電率	41.3~42.4	50.6~51.8	53.2~56.5





## 4. まとめ

合金元素および添加量を系統的に変化させた種々の Nb 合金に化成皮膜を形成させて、その誘電体特性を評価した。本研究より、添加元素や添加量に依存して静電容量(CV 値)および漏れ電流は変化することが確認された。また、Nb に対する添加元素および添加量を最適に選択することにより、従来の製品より優れた特性を有する固体電解コンデンサーが実現可能であることも示唆された。現在では Nb-Zr 合金、Nb-Hf 合金、Nb-Ta 合金、Nb-N 合金、および 3 元系合金などについて、試験体を作製し、その誘電体特性を調べることにより誘電体特性に及ぼす合金化の効果を系統化している。さらに、合金に形成される化成皮膜の構造を詳細に調査することにより固体電解コンデンサーの開発に有益な基礎的知見を蓄積している。

現行の固体電解コンデンサーは比表面積を増大させるため、原料粉末を多孔質状に焼結させた構造を とる。したがって、今後の展開として、固体電解コンデンサーとして有望な Nb 合金からなる多孔質試験体を 作製し、更なる実用化を目指した研究を進めていく。

<u>謝辞</u>本研究の遂行にあたりまして、オージェ電子分光分析および X 線光電子分光分析の測定・解析には 附属金属ガラス総合研究センター 村上義弘様、大津直史様の多大なご助力を賜りましたことに感謝いた します。

## 5. 投稿論文

- 1. <u>Satoshi Semboshi</u>, Naoya Masahashi, Toyohiko J. Konno, and Shuji Hanada: "Fracture Behavior of Niobium by Hydrogenation and Its Application for Fine Powder Fabrication", *Metallurgical and Materials Transactions A*, in press.
- 2. <u>Satoshi Semboshi</u>, Toyohiko J. Konno, Naoya Masahashi, and Shuji Hanada: "Microstructural Observation of Ordered β-Ta<sub>2</sub>H in Hydrogenated Tantalum", *Metallurgical and Materials Transactions A*, submitted (on 2005/ Sep./ 07).

## 6. 特許出願

- 1. 【発明の名称】: 電解コンデンサ用陽極酸化材料, 【発明者】千星 聡, 吉田 勝洋, 2005. (特許出願中)
- 2. 【発明の名称】: 微細 Nb 合金粉末の作製プロセス, 【発明者】千星 聡, 2005. (特許出願中)

Siー金属ヘテロ原子サイズ接点の電子伝導特性

東北大・金研	櫻井利	训夫
京大・国際融合創造センター	酒井	明
京大・工・材料工学	岩成月	月紀

#### 1. はじめに

本研究では Si を STM 探針として使用し、これを金属清浄表面に接触させた後に引き離すこ とにより、Si-金属点接触を作製することを試みる.実現する接点は原子サイズの半導体-金 属ヘテロ接点であり、その電子伝導特性、特にショットキ特性の解明は、次世代の極微デバイ スの基礎データとして意義深いものと考えられる.今期の研究では、Si 探針-Si 清浄表面の 接触・破断実験により、実際に原子サイズの接点が形成されることが確認された.

#### 2. 研究経過

Si 探針の作製:高ドープ Si ウェハを切断して 0.3mm角の角柱状のロッドを作製し,これを 化学研磨して Si 探針を作製した.研磨溶液としては,最初はフッ硝酸を使用したが,酢酸を加 えることによってより良い結果が得られたので,実験に使用した Si 探針は全て酢酸を加えた フッ硝酸により調整した.図1は Si 探針の SEM 像の1例を示す.

図1. 化学研磨 により作成され た Si 探針.



図 2. Cu(111) 表 面 の 広 域 STM 像.



金属清浄表面:今回の実験では Cu(111)表面を使用することとし,超高真空 STM 内部で 470℃ の加熱清浄化を行い,表面形状の STM 観察を行った.図2のように比較的平坦な表面が得られたが,詳細に観察するとS吸着による超構造が現れており,引き続き清浄化を継続中である.

## 3. 研究成果

清浄化の容易な Si(111)表面で Si 探針を用 いて接触実験を行った結果,接触部分が破断 する際に,図3のようなコンダクタンス変化 が観測された.図中のプラトーは安定な原子 サイズ Si 接点の形成を示しており,Si 探針を 接触させて引き離す手法により,実際に原子 サイズ接点が形成されることが確認された.



図 3. Si 探針を Si(111)表面に接触させてから 引き離したときのコンダクタンス変化.

#### 4. まとめ

今回の実験では、Si 探針を作製し原子サイズの Si-Cu ヘテロ接点の形成を試みたが、表面 清浄化の問題により、まだ実現には至っていない.しかし Si-Si 接点では原子サイズ接点形 成に成功しており、今後は Si-Cu ショットキ接点の研究を継続して行く他、今回見出された Si-Si 原子サイズ接点の研究を、新たに共同研究(萌芽研究)のテーマとして発展させて行く ことを予定している.

5. 発表(投稿)論文 Si-Si原子サイズ接点に関する論文を準備中.

## 遷移金属ナノクラスターの構造と反応性に関する研究

産業技術総合研究所 村上純一、山口 渡

## 1. はじめに

これまでの生体酵素、金属・金属化合物ナノクラスターに関する研究から、ナノクラスターにはバルク の物質には見られない特異な触媒活性を有するものがあることが分かってきた。このことはこれらのナノ クラスターを基板に担持することにより従来の触媒にはない特性を有する高機能不均一系触媒を創製でき る可能性があることを示している。我々のグループでは現在担持タングステンナノクラスターに着目し研 究を実施している。最近の研究から、基板に担持したタングステンナノクラスターには、従来のバルク金 属には見られない窒素分子(N<sub>2</sub>)活性機能があることを見出した。本研究では、その担持タングステンナ ノクラスター上におけるN<sub>2</sub>の反応について実験を行い、担持ナノクラスターの触媒活性を明らかにし、さ らにその触媒活性の起源をクラスターと分子の相互作用についての計算等から明らかにすることを目的と した。

### 2. 研究経過

高エネルギーキセノンイオンビームでタングステン板をスパッタすることにより原子数数個程度からな るタングステンナノクラスターイオンを発生させ、サイズ選別、並進速度冷却の後、アルゴンイオン衝撃 して欠陥を作った高配向グラファイト(HOPG)基板上にソフトランディングさせた。担持された2~6量 体いずれかのクラスターに140KでN<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Oを吸着させた後、基板温度140Kにおける生成物の様子をX線光 電子分光法(XPS)で調べた。さらに昇温脱離法(TDS)を用いて、クラスター上の反応生成物を分析し た。また、ナノクラスターによるN<sub>2</sub>の活性化をDFT計算によって調べた。

## 3. 研究成果

昨年度に、W5を担持した基板に140KでN2を単独で吹き付けるとN2は解離の前駆体状態に選択的に吸着さ れること、N2とH2Oを一緒に吹き付けた場合、XPS、TDSの測定により一酸化二窒素(N2O)の生成が見 出されたことを報告した。N2Oの脱離は、(dry)N2だけを吹き付けたときは観測されず、N2とH2Oが共存す る時のみ観測されることから、N2OはN2と、H2OからのOとの反応により生成したものであると考えられ る。得られた結果は、N₂分子はW₅により分子のまま 140Kという低温においても活性化されることを示し ている。W5上でのN2吸着状態(解離の前駆体)はNN結合が緩んだ一種の活性化状態とも考えられ、この吸 着状態の存在が活性化・反応に大きく寄与しているのではないかと予想される。さらに昨年度は№活性化の 起源に関する知見を得るために、N2O生成・脱離のクラスターサイズ依存性を調べた。その結果N2Oの脱離 はW<sub>6</sub>、W<sub>5</sub>、W<sub>4</sub>では観測されるものの、W<sub>3</sub>、W<sub>2</sub>からは観測されないことが分った。一方N<sub>2</sub>Oガスを吹き付 けた場合はすべてのクラスターからN2Oの脱離が観測されることから、観測されたサイズ依存性はクラスタ ーサイズによる反応の起こりやすさ(N₂の活性化の度合い)を反映しているものと考えられた。今年度はこ れを確かめるために、タングステンナノクラスターへのN2吸着について、理論(DFT)計算を行った、その 結果、2,3量体ではN₂はオントップで一個のW原子上に吸着され、活性化はされるもののその度合いは小 さいことがわかった。一方、4、5、6量体では№は傾いた、あるいはサイドオンの形でクラスターに吸着 され、活性化の度合いは2、3量体の場合に比べはるかに大きいことが分かった。このN2分子活性化のクラ スターサイズ依存性は、実験で得られたN2O生成効率のサイズ依存性と非常に良い相関があり、したがって、 N2活性化の程度がN2O生成のできやすさを決めていると結論される。

4. まとめ

DFT計算から基板に担持したタングステンナノクラスター上でのN<sub>2</sub>の活性化には顕著なクラスターサイズ依存性があることが分かった。したがって、それがクラスター上でのN<sub>2</sub>の反応性を決めていると考えられる。

5. 発表(投稿)論文

 Low-temperature Oxidation of Dinitrogen Mediated by Supported Tungsten Nanoclusters", W. Yamaguchi and J.Murakami (submitted).

## 窒化物半導体共鳴トンネル電子放出素子の研究

### 静岡大学工学部 石田明広

#### 1 はじめに

AlN/GaN ヘテロ構造には、自発分極やピエゾ分極による巨大な分極電界が存在し、デバイスの 特性に大きく影響を与える。我々は、窒化物半導体の巨大分極電界を利用するデバイスとして量 子カスケードレーザや電子放出素子を提案し、その開発に向けた研究を行ってきた。本研究では、 電子放出素子用 AlN/GaN 量子井戸成長装置の作製、分極電界評価用 AlN/GaN 超格子構造設計とそ の作製を行ってきた。

#### 2 研究経過および研究成果

A1N/GaN電子放出素子用成長装置を作製し、薄膜・超格子の成長条件を検討した。また、デバ イス応用上重要な分極電界を評価するために、量子井戸サブバンド間吸収エネルギーと分極電界 の関係を理論計算により評価し、分極電界評価に適する試料構造を設計した。製作したホットウ オール成長装置によりA1N/GaN超格子を作製し、フーリエ変換型赤外分光器を用い、ブリュース ター角入射及びATR(全反射測定)法による測定を試みた。超格子はサファイア(0001)面上へ 作製し、GaN層厚約4nm、A1N層厚1~3nmで、トータル100周期から成り、キャリヤ濃度は10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup> 程度であった。比較的厚いA1N層を持つ超格子においても、X線回折において良好なサテライトピ ークが観察されたが、明瞭なサブバンド間吸収は確認できなかった。サブバンド間吸収評価には、 不純物の高濃度添加や超格子層数を増やす必要がある。

また、共鳴トンネル電流測定・評価用の AlN/GaN 多重量子井戸構造の作製も行った。

#### 参考文献

 Resonant-tunneling electron emitter in AlN/GaN system (A.Ishida, K.Matsue, Y.Inoue, and H.Fujiyasu) Appl.Phys.Lett. 86, pp.183102 (2005).
 エンベロップ関数近似による量子カスケード構造の設計(石田明広)日本赤 外線学会誌 Vol.14 (2) pp.83-86 (2005).

3) Design and preparation of AlN/GaN quantum wells for quantum cascade laser application (A.Ishida, K.Matsue, Y.Inoue, H.Fujiyasu, H.J.Ko, A.Setiawan, J.J.Kim, H.Makino, and T.Yao) Jpn. J.Appl.Phys. 44 (8), pp.5918-5922 (2005).

## アノード酸化による新規ニオブ電解コンデンサー用酸化皮膜の作成

北大院工、東北大金研\* 長原和宏、菊地竜也、坂入正敏、高橋英明、永田晋二\*

#### Formation of Oxide Film for New Niobium Electrolytic Capacitor by Anodizing

Kazuhiro Nagahara, Tatsuya Kikuchi, Masatoshi Sakairi, Hideaki Takahashi, and Shinji Nagata\*

Graduate School of Engineering, Hokkaido Univ. Sapporo 060-8628 \*Institute of Material Research, Tohoku Univ. Sendai 980-8577

Key Words: Anodizing, Phosphoric acid, Current density, Temperature, Film thickness

<u>Abstract</u>: Niobium specimens with chemical polishing were anodized galvanostatically at  $i_{a, ini} = 1 - 1000 \text{ Am}^{-2}$  up to  $E_a = 100 \text{ V}$ , and then potentiostatically at  $E_a = 100 \text{ V}$  for  $t_{pa} = 7.2 \text{ ks}$  in phosphoric acid solutions at different temperatures, between  $T_a = 293 - 353 \text{ K}$ . The spectra of Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) showed that higher  $i_{a, ini}$  and lower  $T_a$  cause film thickness to decrease. Micro imperfections were formed in the film at the ridge of convex network structure produced by chemical polishing, and the number of imperfections is smaller at higher  $i_{a, ini}$  and  $T_a$ .

#### 1. はじめに

現在、小型大容量のコンデンサーとしてタンタル固体電解コンデンサーが実用化されている。しかし、 タンタルの資源は稀少であるため、その需要が増大すると原料価格が高騰する。実際に 2000 年には、 携帯電話の急激な普及とともにタンタルコンデンサーの需要が増大し、タンタルの原料価格が高騰する 事態が起こった。そのため、タンタルと物性が似ており、資源が豊富なニオブを陽極材料とするコンデ ンサーの開発が進められている。

本研究においては、新規ニオブ電解コンデンサーの開発を目的とし、その誘電体として用いられるア ノード酸化皮膜の構造および誘電的性質が、アノード酸化時の電流密度、温度および溶液の濃度により どのように変化するかを調べた。

#### 2. 実験方法

1) 前処理: ニオブ箔を1 cm×1 cm に切り出し(枝付き)、HF/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>溶液中で化学研磨を行った。 2) アノード酸化: T<sub>a</sub> = 293 ~ 353 K の C = 0.015 kmol m<sup>-3</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>溶液中において、 $i_{a, ini} = 1 ~ 1000$  A m<sup>-2</sup>の定電流を与えてアノード酸化を行い、電位が 100V に到達したのち、その電位に  $t_{pa} = 0 \sim 7.2$  ks 保持した。

3) インピーダンス測定:アノード酸化後、試料を 0.5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub>/0.05 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 溶液中 に浸漬し、バイアス電圧 V<sub>b</sub>=0, 1, 2, 3V において周波数 f=10mHz~100kHz の交流電圧 100mV を与え てインピーダンス測定を行った。ボード線図解析法によりデータを解析し、電気容量 C<sub>p</sub>と誘電正接 tan δを求めた。

4) 皮膜の構造観察:共焦点走査型レーザー顕微鏡 (CSLM) を用いて皮膜表面の構造を観察した。

5) 皮膜厚さの測定: RBS スペクトルの解析により、各条件でアノード酸化した試料の tpa = 0 および 7.2 ks における皮膜厚さを求めた。

#### 3. 結果と考察

図1は、ia, ini = 4 A m<sup>-2</sup>, Ta = 333 K の条件でアノード酸化した試料の表面 CSLM コントラストイメー ジである。多数の黒点が局所的に観察されるが、これらは、その内部に結晶性酸化物を含む花びら状欠 陥である。この欠陥は、ニオブアノード酸化皮膜の電気容量のバイアス依存性や tan δの増大などのコ ンデンサーとして相応しくない誘電的性質を引き起こすことがインピーダンス測定よりわかった。また、 この欠陥の数は、ia, ini を大きくし Taを低くすることにより減少することが明らかである(図2および図 3)。図4および図5に、tpa=0および7.2ksにおける皮膜厚さdとia, iniおよびTaの関係を示す。tpa= 0におけるdは、ia, iniの増大およびTaの低下とともに減少する。一方、tpa = 7.2 ks おけるdは、Taの 低下とともに減少するが、ia, ini には依存しない。すなわち、皮膜に生成する欠陥の数は、最終的な皮膜 暑さではなく、定電流アノード酸化終了時の皮膜厚さと密接な関係があると推察される。



 $i_{a, ini} = 4 \text{ A m}^{-2}, T_a = 333 \text{ K} \boxtimes 2$ 义 1 で得られた皮膜の表面写真





333 K で得られた皮膜の表面写真 の条件で得られた皮膜の表面写真

 $i_{a, ini} = 1000 \text{ A m}^{-2}, T_{a} = \boxtimes 3$   $i_{a, ini} = 4 \text{ A m}^{-2}, T_{a} = 293 \text{ K}$ 



#### 4. まとめ

ニオブアノード酸化皮膜に生成する結晶性酸化物を含む花びら状欠陥の数は、初期電流密度が高く、溶液 温度が低いほど少ない。また、定電流アノード酸化終了時の皮膜厚さも、初期電流密度が高く、溶液温度が 低いほど少なく、アノード酸化皮膜に生成する欠陥の数は、最終的な皮膜厚さではなく、定電流アノード酸 化終了時の皮膜厚さと密接に関連していると考えられる。

### イオン照射誘起発光を利用した固体機能発現プロセスの観察とその制御

名大・工 吉田朋子, 渡辺学, 小幡祥堂, 武藤俊介 九大・総理工 田辺哲朗,

#### 1. はじめに

シリカガラスは光ファイバー、窓材等の光学材料として幅広い用途を持つ。しかし放射線、粒子線照射を受けると、 シリカガラス内に欠陥や不純物が生じ、これによる光吸収や発光がその優れた透過性・絶縁性に影響を与えることが 知られている。このため、原子炉・核融合炉中、または宇宙空間での使用を考えた際には、その寿命評価や放射線耐 性の改善が必要となり、これにはシリカガラスの照射損傷メカニズムの解明が求められる。本研究では、幅広いエネ ルギー領域に渡る水素、重水素、ヘリウムの各イオンを入射させた時に、シリカガラスから放出される発光(イオン 照射誘起発光)をその場測定することによって、シリカガラスの損傷過程を理解することを目的とした。

#### 2. 研究経過

名古屋大学または東北大学金属研究所において、加速電圧 18keVから最大 2.8MeVのエネルギー範囲に渡るH<sup>+</sup>、D<sup>+</sup>、 He<sup>+</sup>を、室温、真空チャンバー(1Pa以下)中で、シリカガラス表面に対して垂直に照射した。イオン照射中にシリカ ガラスから放出される発光を、レンズまたは光ファイバーを通して分光器に導き、CCD検出器を用いて測定した。試 料として 10mm角、厚さ 0.1mmの有水合成シリカガラス(東芝セラミックス製 T-4040)を用いた。イオン照射に伴 う発光スペクトルの形状や強度変化を追跡し解析することによって、イオン照射によって固体内に生成した欠陥の同 定と定量的評価を行った。

#### 3. 研究成果

イオン照射誘起発光スペクトルには、主に1.9eVと2.7eVを中心とする発光が現れたが、本研究では、B<sub>2</sub> center酸素 欠陥に帰属される2.7eVの発光成分に注目した。この発光強度は、18keVのH<sup>+</sup>、D<sup>+</sup>、He<sup>+</sup>各イオン照射において、照射 初期に急激に増加し、その後減少しながら一定値に収束した。200keV以上の高エネルギーイオン照射においては、発 光強度は照射時間とともに増加し、その後、飽和或いは緩やかに減少した。2.7eVの発光強度は、B<sub>2</sub> centerの数と、こ の酸素欠陥サイトを励起する電子の数に比例すると考えられる。後者は、シリカガラス中の電子エネルギー損失に比 例することが知られており、これをSRIM2003 モンテカルロシミュレーションにより計算した。また、B<sub>2</sub> centerは生成 した後、更なる照射により消滅するが、一部は熱的に回復するというモデルをたてた。即ちB<sub>2</sub> centerの濃度は以下の ような現象論的速度式に従うと仮定した。

$$\frac{dC_1}{dt} = -\sigma_1 \phi C_1 + kC_2, \quad \frac{dC_2}{dt} = \sigma_1 \phi C_1 - \sigma_2 \phi C_2 - kC_2 \quad \frac{dC_3}{dt} = \sigma_2 \phi C_2$$

ここで $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ は、 $B_2$  centerの前駆体、 $B_2$  center、照射により $B_2$  centerが変化した他の欠陥の、それぞれの濃度を表している。 $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ は、 $B_2$  centerの生成・消滅過程に関する断面積、kは回復率、 $\varphi$ はイオンフラックスである。これらの式を、照射時間に対する 2.7eVの発光強度変化に対してフィッティングしたところ、実験データとよく一致した。



4. まとめ

シリカガラスに対して18keVから最大2.8MeVのエネルギー範囲に渡るH<sup>+</sup>、D<sup>+</sup>、He<sup>+</sup>イオンを照射したところ、主に B<sub>2</sub>a酸素欠陥種に由来する2.7eVの発光が観測された。2.7eVの発光強度のイオン照射量に対する変化を調べ、B<sub>2</sub>a酸素欠 陥種生成消滅に関する速度方程式を立てフィッティングを行ったところ実験データとよく一致した。このフィッティ ングにより得られる各種パラメータを核的阻止能や電気的阻止能と相互に比較し、今後詳細な検討を行う予定である。

#### 5. 発表(投稿)論文

Observation of defect formation process in silica glasses under ion irradiation", M. Watanabe, T Yoshida, T Tanabe, S Muto, A. Inoue, S. Nagata Nucl. Instr. and Meth. B, (2006) in revision

"Study of damaging process in silica by in-situ hyrogen-induced luminescence measurements", T. Yoshida, T. Tanabe, M. Watanabe, S. Takahara and S. Mizukami, J. Nucl. Mater., vol. 329-333 (2004) 982-987.

## 強相関酸化物ヘテロ界面電子状態の観測と制御

東北大・金研 川崎雅司 東大・工 組頭 広志

## 1. はじめに

レーザー分子線エピタキシー(レーザーMBE) 製膜技術の発展により、異なる強相関遷移金属酸化物を 原子レベルで制御しながら自由自在に積み重ねることで、自然界には存在しない超構造を作製し、新たな 物性を発現させる試みが精力的に行われている。相関の強い電子同士が互いに刺激しあうヘテロ界面で は、我々が想像すらしていないような新しい異常量子現象が発現している可能性が高い。本研究では、コ ンビナトリアルレーザーMBE 法を駆使して強相関酸化物超格子・ヘテロ接合をパラレル合成し、強相関へ テロ界面で生じる新規電子状態をその場(*in-situ*)での放射光分光測定を行うことにより高速評価する。 これにより、新規な物性を示すヘテロ界面構造を提案することを目的とした。

#### 2. 研究経過

川崎研で開発されたコンビナトリアルレーザーMBE 装置と高分解能光電子分光装置を組み合わせた複 合装置を、KEK-PF のアンジュレータービームラインに設置し、光電子分光を用いたコンビナトリアル試 料の電子状態高速評価を行った。これにより、一枚の基板上に組成・膜厚を連続的に変化させた試料を作 製し、放射光光電子分光を用いて強相関界面電子状態について系統的な研究が可能になった。また、測定 に用いた薄膜試料は、川崎研の一括 XRD や走査型摩擦力顕微鏡を用いての結晶性やナノ構造の実空間観 察を行うことにより、構造と電子状態の相関を系統的かつ高速に評価可能となった。

#### 3. 研究成果

磁気抵抗素子材料として期待されている完全スピン偏極強磁性体である La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub>(LSMO)と絶縁 バリアー材料である SrTiO<sub>3</sub>(STO)とのヘテロ界面電子状態を調べるために、膜厚をデジタル制御したLSMO 薄膜を STO 基板上に作製し、その *in-situ* 高分解能電子分光を行った。その結果、LSMO 薄膜を膜厚が~12 ML 以下領域から Mn-3*d*  $e_g$  軌道と  $t_{2g}$  軌道とのエネルギー差(10 Dq)が大きくなっていくことを見出し た。このこと結果はヘテロ界面から約~12 ML の領域で基板応力による歪みの影響が大きいことを示して おり、この歪み層の存在が LSMO/STO/LSMO スピントンネル接合の特性劣化の一因であると考えられる。

#### 4. まとめ

コンビナトリアルレーザーMBE と高分解能光電子分光装置を超高真空下で連結した複合装置を建設 し、一枚の基板上に組成・膜厚等を連続的に変化させた試料(コンビナトリアル試料)の界面電子状態 Mapping が可能となった。これにより、酸化物の極薄膜の電子状態、およびヘテロ界面のバンドダイアグ ラムの高速特性評価が可能になった。

## 5. 発表(投稿)論文

- Hole-doping-induced changes in the electronic structure of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>; soft x-ray photoemission and absorption study of epitaxial films;H. Wadachi, D. Kobayashi, H. Kumigashira, K. Okazaki, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Horiba, M. Oshima, N. Hamada, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma, *Phys. Rev. B* 72, 035108 (2005).
- In vacuo photoemission study on atomically-controlled La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> thin films: Composition dependence of the electronic structure; K. Horiba, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, N. Nakagawa, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma, *Phys. Rev. B* 71, 155420 (2005).
- Manifestation of Correlation Effects in the photoemission spectra of Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub>; M. Takizawa, D. Toyota, H. Wadati, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, A. Fujimori, M. Oshima, Z. Fang, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma, *Phys. Rev. B*. 72, 060404(R) (2005).
- Thickness-dependent electronic structure of ultrathin SrRuO<sub>3</sub> films studied by *in situ* photoemission spectroscopy; D. Toyota, I. Ohkubo, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Ohnishi and M. Lippmaa, M.Takizawa, A. Fujimori, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* 87, 162508 (2005).
- In-situ resonant photoemission characterization of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> layers buried in insulating perovskite oxides; H. Kumigashira, R. Hashimoto, A. Chikamatsu, M. Oshima, T. Ohnishi, M. Lippmaa, H. Wadati and A. Fujimori, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma, J. Appl Phys., in press.

## レーザー誘起プラズマを利用したスパーク放電発光の安定化、高輝度化の研究

(名大・エコトピア科学研究所)北川 邦行、 (東北大・金研)松田 秀幸、我妻 和明

<u>1. はじめに</u>

製鋼過程の管理分析では迅速性が極めて重要であるが、広く用いられているスパーク放電発光分析装置 の迅速化は、高速度発光、時間分解測光、コンピュータ利用によるシステム化などですでに限界に達して おり、分析時間をなお一層短縮するには、分析時間の大半を占める試料調整の簡略化が必要となる。本研 究では、荒れた試料表面でも安定なスパーク放電を得るために、鉄鋼試料表面にレーザー誘起プラズマを 発生させて、放電を強制的にその場所から成長させて安定化を図り、またレーザーアブレーションにより スパーク放電単独の場合と比べてサンプリング量が増えることによる試料発光の高輝度化を目的として実 験を行った。

#### 2. 研究経過

実験装置は島津製スパーク放電発光スタンド(HPSG500)を改造して製作した。ブロック図を Fig. 1 に示す。陰極(Fe 板)と陽極(W針)の間隔



は 3 mm に設定し、YAG レーザー (パルス 幅:10 ns)の倍波 (532 nm、9 mJ 以上)を 平凸レンズ (焦点距離:100 mm)で陽極直下 に集光し、試料上にレーザー誘起プラズマを 発生させた。レーザーのトリガー信号は、ス パーク放電の繰り返し信号 (200 Hz)を 1/20 に分周して 10 Hz とし、遅延を与えてスパー ク放電と同期させた。発光スペクトルは ICCD 付の分光写真器で記録し、レーザー誘起プラ ズマが発生してからスパーク放電が進行する 様子は、高速シャッターCCDカメラ (露光 時間:1  $\mu$ s)により撮影した。

Fig.1 Schematic diagram of apparatus.

3. 研究成果

電極間に高圧が印加される 6~200 μs 前に陽極直下にレーザー誘起プラズ

マを発生させると、スパーク放電が安定して起こることが分かった。高速シャッターCCDカメラにより レーザー誘起プラズマが発生する様子を観測したところ、レーザー誘起プラズマはレーザー照射後約 20 µs で消失しており、高圧印加前 6~20 µs の期間にレーザーを照射した場合、スパーク放電は、レーザー誘起 プラズマ中の電子により開始するものと考えられる。高圧印加前 20~200 µs の期間にはプラズマは消失し ているので、レーザーにより加熱された試料表面から発生する熱電子によりスパーク放電が開始するもの と思われる。高圧印加前 0~6 µs の期間にレーザーを照射すると、スパーク放電が不安定もしくは停止す るのは。電子源であるレーザー誘起プラズマの圧力が、この程度の時間経過では高すぎたため(最大数百 気圧)電極に印加した電圧ではプラズマから放電を開始もしくは維持するのに十分な電子を引き出すのが 困難であったためと考えている。

次に Fe I 373.5 nm の発光強度について、レーザー誘起プラズマ単独の場合(LIBSに相当)と本法を比較したところ、本法の方が約30倍発光強度が大きく、高圧印加前6~20µsの期間にレーザ<sup>^</sup> – を照射した場合(スパーク放電+レーザーアブレーション)と50~200µsの期間に照射した場合(スパーク放電のみに相当)の発光強度を比較したところ、レーザーアブレーションによるサンプリング量増加分に伴う高輝度化は50%程度であることが分かった。

最後に、W針陽極を試料と水平方向に±2 mm 動かしても、スパーク放電はレーザー誘起プラズマ発生地 点に誘導されることから、試料表面の研磨を省略するなど試料調整を簡略化しても、本法により、安定し たスパーク放電発光分析による迅速分析が可能であるものと期待できる。 減圧レーザ誘起プラズマを励起源とする分光分析の粒子組成評価への応用

東北大·金研 我 妻 和 明 岐阜大 義 家 亮

1. はじめに

高炉,石炭燃焼あるいは廃棄物焼却等の灰分の溶融を含む高温プロセスにおいて、Pb,Cd等の揮発性有 害重金属は揮発する傾向にあり、その後排ガス中でサブミクロンの粒子状物質へ濃縮して、環境や生物に悪 影響をおよぼすことが懸念されている。よって、高温プロセスからの有害重金属放出を監視・制御するには、 プロセスを通した物質収支のほかに、排ガス中のダスト粒径分布及び各粒径範囲への重金属の分配を定量的 かつ継続的に評価する必要がある。こうした背景に対して、本研究では ELPI (Electrical Low Pressure Impactor)によって捕集・分級された微粒子試料の組成分析に LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy)を利用することによって、簡便で短時間の飛灰粒径別元素分析を実現することを目的とした 実験的検討を行っている。

- 2. 研究経過
- 2.1 分析装置概要

ELPI はガス中ダスト粒径分布のリアルタイム測定を実現するカスケードインパクタの一種であり、粒径 別に 12 段に分級された後の微粒子は各段のプレート上に捕捉されて残るので、その元素分析により各粒径 範囲の重金属分配を調べることが可能である。Fig.1 に ELPI のインパクションプレートの写真に重ねて粒 子が付着した様子を表した模式図を示す。一方、LIBS はレーザ励起プラズマを用いた発光分光分析であり、 固体試料の直接分析法の一種として知られる。試料の溶解等の前処理が不要なため、ELPI 捕捉後粒子の分 析が速やかに行われる。Fig.1 に ELPI プレート表面スキャン用ステージ付き LIBS 測定系の概要を示す。 本研究では、廃棄物ガス化溶融炉飛灰(平均粒径 16.9 mm)を空気搬送(室温)によって浮遊させ、これを ELPI に導入した。そして、ELPI によって測定される飛灰質量の粒径分布と、各粒径範囲ごとに LIBS によ って行われた粒子組成に関する直接分析の結果から、各粒径における重金属濃度評価を行った。



Fig.1 粒子付着インパクションプレート模式図



Fig.2 光学ステージ付き LIBS 測定系概要

2.2 分析結果

まず、常圧の可視光域にて Pb (405.8nm)、Mn (403.1nm)、Ti (399.9nm)の分析が行われた。Fig.3 に ELPI で捕捉された飛灰粒子質量及び飛灰中 Pb 質量の粒径分布を示す。粒子質量分布における 2 µm 付近のピークは、供給飛灰の粒径分布と空気搬送における分級効果に依存する。Pb 質量は微量ではあったが、粒子質量と同様に 2 µm 付近に小さなピークが見られた。一方、1 µm 未満で粒径が小さくなるにつれて飛灰の質量が減少するにつれ、Pb の質量も明らかに減少する事が確認された。0.2 µm 以下の 2 点を除いて検出限界 (LOD) よりは高かった。さらに、これらの結果に基づく各粒径での Pb 濃度分布の結果を Fig.4(a)に示す。また、同様の解析によって得られた Ti および Mn の濃度分布を Fig.4(b),(c)に示す。Fig.4(a)では、供給飛灰の Pb 濃度平均値(破線)と比較して、1 µm 未満の粒子の Pb 濃度は明らかに数倍以上高く、Pb の濃縮傾向が示唆されている。同様の濃縮傾向は Fig.4(c)の Mn にも確認される。Mn は通常の燃焼プロセスにおける温度の高さ (>1200℃)のために、Mn が揮発性としての挙動を示したものと推測される。一方、Ti の分析結果にはサブミクロン微粒子への濃縮は確認されず、典型的な不揮発性の挙動を示した。



次に常圧の紫外光域で Cd の分析が行われた。まず,飛灰試料からの LIBS シグナルにおける Cd 線スペクトル (228.8nm) が確認され,標準試料を用いた検量線が作成された。しかし,実際の飛灰を用いた分析 条件では,プラズマブレイクダウンから Cd 線スペクトルの緩和時間が短く,相対的にバックグランドノイズが高いため,本研究で ELPI インパクションプレート上に付着する微量な飛灰中の Cd 含有量の測定には LIBS の精度が不足することが確認された。すなわち,粒径別 Cd 濃度分析においては定量的に確からしい 結果がえられなかった。これにより今後の精度向上のためには減圧条件による「緩和時間の拡大」「バック グランドノイズの低減」が必須であることが分かった。この分析精度の不足は研究当初から予想されたこと であったが,紫外光域での減圧条件の重要性は改めて実験的に確認されたかたちとなった。本研究では既に 金属材料研究所我妻教授,松田助手の協力を得て,分光分析用減圧チャンバーの準備,チャンバー内へのインパクションプレート設置用のアダプタの作製を終えている。

3. 研究成果

簡便かつ短時間で排ガス中微粒子に濃縮する重金属の粒径別測定を行う方法として, ELPI と LIBS を組み合わせたの分析手法を提案し,実際にガス化溶融飛灰を用いた分析実験によって,Pb や Mn 等の揮発性 重金属の微粒子への濃縮傾向を確認することができた。

4. まとめ

可視光域の線スペクトルを用いた分析では、本研究で提案する手法にて定量的な微粒子中元素の粒径別濃度分布が可能であることを実証した。しかし、紫外光域を用いる場合には検出感度の向上が不可欠であり、 減圧条件での分析の重要性が改めて確認された。当初、本年度中に減圧条件での分析実験に入る予定であっ たが、減圧チャンバー、光学系のセットアップにとどまった。幸いにして H18 年度継続研究の機会が得ら れたので、今後直ちに減圧条件での分析条件の確立を行う予定である。

- 5. 発表(投稿)論文
- (1) "Simple and Rapid Analysis of Heavy Metal in Sub-Micron Particulates in Flue Gas", Yusuke YAMAMOTO, Ryo YOSHIIE, Shigeyuki. UEMIYA, Shinji KAMBARA and Hiroshi MORITOMI, The 6th International Symposium and Exhibition of Gas Cleaning at High Temperatures, Osaka, Japan (Oct., 2005)
- (2) "Analysis of heavy metals in sub-micron fly-ash particulates from waste incineration", Ryo YOSHIIE, SOLS2005: 13th International Symposium on Laser Spectroscopy, Daejeon, Korea (Nov., 2005) (invited)
- (3) "Analysis of heavy metals in sub-micron fly-ash particulates from waste incineration", Ryo YOSHIIE, ATA2005: 11th International Symposium on Advanced Techniques and Applications, Topic: Environment & Energy, Masan, Korea (Nov., 2005) (invited)
- (4) "LIBS を用いた廃棄物焼却飛灰の粒径別元素分析",山本裕介,義家亮,上宮成之,西村誠,守富寛, 平成17年度日本分光学会秋季講演会 (平成17年11月)
- (5) "LIBS を用いた廃棄物焼却飛灰微粒子の粒径別重金属濃度評価", 蛸島義瑛, 山本裕介, 義家亮, 上宮 成之, 西村誠, 守富寛, 日本鉄鋼協会第 151 回春季講演大会, シンポジウム「次世代鉄鋼迅速オンサイ ト分析の実用化」(平成 18 年 3 月)

東理大・理工 内海 重宜,桃沢 信幸 東北大・金研 大山 研司

## 1. はじめに

六方晶フェライトBa<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub>およびBaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>は実用上極めて重要な酸化物磁性体であり、その磁気特性の改良が常に望まれている。これらの磁性体は共線的なフェリ磁気構造を取るため、超交換相互作用の見積もりが困難である。このことが、磁気特性改良のネックとなっている。本研究では、六方晶フェライトの例としてBa<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub>について検討した。この物質にSrイオンを添加した(Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub>では、非共線的なヘリカル磁気構造が発現する。このヘリカル磁気構造を詳しく解析して、超交換相互作用の強さを決定した。

#### 2. 研究経過

 $(Ba_{1-x}Sr_x)_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$ 単結晶は、 $Na_2O$ - $Fe_2O_3$ フラックス法を用いて育成した。ここでxはSr濃度である。中性子回折測定は、T=296 Kにおいて(00·*l*)回折パターンを取った。核散乱強度を解析して、Sr添加による格子の歪みと陽イオン分布を決定した。磁気散乱強度を解析して、ヘリカル磁気構造を詳細に決定した。Free Energyに基づいて超交換相互作用を考察し、その強さを見積もった。

#### 3. 研究成果

図1にBa<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub>の結晶構造図を示す。ここで、zはc軸方向の座標、jはイオンの層番号を表す。 イオンは、c軸に沿ってj=1-12層(z=0-1/6)とj=12-1層(z=1/6-1/3)が積み重なった構造を取る。Sr イオンはj=3層目のBaイオンの位置を置換する。また、図1中の矢印は鉄イオンのもつ磁気モーメン ト、実線は超交換相互作用のpath (Fe(j)-O(j')-Fe(j"))を示す。図から分かるように、3つの超交換相互 作用Fe(4)-O(2)-Fe(5)、Fe(4)-O(6)-Fe(8)、Fe(5)-O(7)-Fe(8)のcompetingがある。Srイオンを添加すると、 磁気モーメントの向きは表1の様に変わり、ヘリカル磁気構造が発現する。ここで、磁気モーメント はすべてc面内に横たわり、ヘリックスはc軸方向に伝播する。また、 $\phi_0$ はヘリカルのターンアングル、  $\phi_5$ はj=5層目磁気モーメントの回転角である。(Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub>のヘリカル磁気構造は $\phi_0$ および $\phi_5$ で特徴付けられる。



図 1  $Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}\mathcal{O}(1\overline{1}0)$ 断面図

超交換相互作用を $-J_{ij}\mu_{i}\mu_{j}cos(\Psi_{j}-\Psi_{j})$ と書けば、超交換相互作用エネルギー $E_{ex}$ は $\phi_{0}$ と $\phi_{5}$ を用いて、

$$E_{ex} = -J_{45}\gamma\mu^{2}\cos\varphi_{5} + J_{48}\gamma\mu^{2}\cos\frac{\phi_{0}}{2} + J_{58}\mu^{2}\cos\left(\frac{\phi_{0}}{2} - \varphi_{5}\right).$$
 (1)

と書ける。ここで、 $J_{jj'}$ は交換積分、 $\gamma$ はZnイオンの分布を表すパラメータである。Free Energyより $\phi_0$  と $\phi_5$ は次式で与えられる。

$$\cos \frac{\phi_0}{2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{J_{45}}{\gamma J_{58}} \left[ \left( \frac{J_{58}}{\gamma J_{45}} \right)^2 - \left( \frac{J_{58}}{\gamma J_{48}} \right)^2 + 1 \right],$$

$$\cos \phi_5 = \frac{1}{2} \cdot \frac{J_{48}}{\gamma J_{58}} \left[ \left( \frac{J_{58}}{\gamma J_{45}} \right)^2 - \left( \frac{J_{58}}{\gamma J_{48}} \right)^2 - 1 \right].$$
(2)

ヘリカルのターンアングル $\phi_0$ とj=5 層目磁気モーメントの回転角 $\phi_5$ のSr濃度依存性を,中性子回折パターンの解析より図2のように決定した。図2の結果と式(2)(3)を用いて、交換積分 $J_{45}/J_{58}$ 、 $J_{48}/J_{58}$ を図3の様に決定した。Sr濃度の増加に伴い、 $J_{48}/J_{58}$ が小さくなることが、ヘリカル磁気構造が発現する原因である。さらに、x>0.794で $J_{45}/J_{58}$ と $J_{48}/J_{58}$ の大小が入れ替わり、 $\phi_0=180^\circ$ つまりアンチフェロ磁気構造が発現する。

#### 4. まとめ

 $(Ba_{1-x}Sr_x)_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$ で発現するヘリカル磁気構造を詳しく解析し、Free Energyの立場から、超交換 相互作用の強さ $J_{45}/J_{58}$ ,  $J_{48}/J_{58}$ のSr濃度依存を決定した。Sr濃度の増加に伴い、 $J_{45}/J_{58}$ が著しく減少する ことがヘリカル磁気構造発現の原因である。本研究では、特定な試料について検討したが、超交換相 互作用に対する実験方法やデータ解析法は、他の酸化物磁性体にも拡張可能である。



図 2 ヘリックスのターンアングル $\phi_0 \ge j=5$  層 目磁気モーメントの回転角 $\phi_5$ (実測値と理論値)



図 3 J<sub>45</sub>/J<sub>58</sub>とJ<sub>48</sub>/J<sub>58</sub>のSr濃度x依存性。ヘリカル 磁気構造はx>0.437 で発現する。

# Characteristics of a Bulk High-Critical Temperature Superconductor Fabricated by the Shock Compaction Method: Possible Use as a Highly Sensitive Magnetic Sensor

Hiroshi Kezuka\*1, Hiroyuki Fujita\*2, Kazuto Yamagata\*2, Mineo Itoh\*2, Masae Kikuchi\*3, Toshiyuki Atou\*4, Masashi Kawasaki\*4, and Kiyoto Fukuoka\*4

\*1 Faculty of Bionics, Tokyo University of Technology, 1404-1 Katakura, Hachioji, Tokyo 192-8580

\*2Graduate School of Science and Engineering, Graduate School of Kinki University,

3-4-1 Kowakae, Higashi-Osaka, Osaka 577-8502

\*3Tohoku Fukushi University, 1-8-1 Kunimi Sendai, 981-8522

\*4Institute for Material Researh, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8577

Key Words : highly sensitive magnetic sensor, HTS magnetic sensor, bulk BPSCCO, shock compaction technique

<u>Abstract</u> : A magnetic sensor, constructed of bulk Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O (BPSCCO), was fabricated by use of the shock compaction method, employing a propellant gun-system, and then sintered under through use of an electronic furnace. The specimen as a magnetic sensor was maintained in the superconducting state at 77.4 K, under a current density *J* of approximately 40 A/cm<sup>2</sup> in the absence of an excitation magnetic field  $B_{ex}$ . The superconducting state was then broken and the specimen exposed to a  $B_{ex}$  value of  $40 \times 10^{-4}$  T. That is, the resistance  $R_{meas}$  of the specimen occurred when exposed to  $40 \times 10^{-4}$  T under a constant *J* of 40 A/cm<sup>2</sup>. The magnetic sensitivity *S* of the specimen was approximately 13 %/( $10^{-4}$  T) over the range of measurement of the magnetic field  $B_{meas}$  from 0 to  $\pm 5 \times 10^{-4}$  T, under a constant  $40 \times 10^{-4}$  T for the value of  $B_{ex}$ , being approximately 13 times greater than that of a giant magnetoresistance (GMR) sensor. It was, consequently, determined that it was possible to apply the bulk BPSCCO specimen as a highly sensitive magnetic sensor.

#### 1. はじめに

In constructing highly sensitive magnetic sensors, the present authors have been studying the use of bulk Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O (BPSCCO) as the magnetic sensor, which was fabricated by use of the shock compaction method, employing a propellant gun-system. The BPSCCO specimen as a magnetic sensor was maintained in a superconducting state at 77.4 K under a current density J of about 40 A/cm<sup>2</sup> in the absence of excitation magnetic field  $B_{ex}$ . The superconducting state was then broken and the specimen exposed to a  $B_{ex}$  value of  $40 \times 10^{-4}$  T. That is, the resistance  $R_{meas}$  of the specimen occurred when exposed to  $40 \times 10^{-4}$  T under a constant J of 40 A/cm<sup>2</sup>. The magnetic sensitivity S of the specimen was estimated as  $13\%/(10^{-4} \text{ T})$  over the range of measurement of the magnetic field  $B_{meas}$  from 0 to  $\pm 5 \times 10^{-4}$  T, under a constant  $B_{ex}$  of  $40 \times 10^{-4}$  T, being about 13 times greater than that of a giant magnetoresistance (GMR) sensor. Consequently, it was determined that the bulk BPSCCO specimen could be possibility used as a highly sensitive magnetic sensor.

#### 2. 研究経過

In the fabrication of the bulk BPSCCO specimens to be used as magnetic sensors, commercial BPSCCO powder (Dowa Mining Co., Ltd., DSC-045001) was formed into pellets by using a compressor under pressures ranging from 200 to 300 MPa. The pellets were further subjected to shock compaction pressures of about 4 GPa for about 1  $\mu$ sec. The specimens were sintered under a temperature of 845 °C for 48 hours, by heating in dry air to a temperature of 845 °C at the rate of 14 °C/min, cooled in dry air to a temperature of 300 °C at the rate of 5 °C/min, and then cooled to room temperature by a natural cooling. The pellets, measuring 0.5 mm in thickness and 10 mm in diameter, were cut into rectangular-shaped test specimens using a diamond saw at a low cutting rate to reduce the effects of heat.

The magnetic characteristics were evaluated with all sensors placed in an excitation magnetic flux density  $B_{ex}$ , that is, a homogeneous DC magnetic field. The  $B_{ex}$  was applied perpendicular to the surface of the sensors which measured 9.4 mm in length and 1.7 mm in width. The measuring system used in obtaining the magnetic characteristics was shielded by two Mu-metal cylinders around a metal dewar vessel. The four-terminal method was used during resistance measurements of the sensors.

### 3. 研究成果

The change in resistance of the sensor with the shock compaction method due to the measuring flux density  $B_{\text{meas}}$  do not exhibit a normal state for values of  $B_{\text{ex}}$  under  $40 \times 10^{-4}$  T and values of J less than 35 A/cm<sup>2</sup>. Therefore, a magnetic measuring system can be constructed in order to realize a normal state of the sensor, and is biased for a homogeneous DC magnetic flux density  $B_{\text{bias}}$  of  $40 \times 10^{-4}$  T. The  $B_{\text{bias}}$  is applied perpendicular to the surface of the magnetic sensor by use of a Helmholtz coil. These, in turn, are shielded by a metal dewar which holds liquid nitrogen at room temperature (300 K), and two layers of permalloy sheets.

The magnetic sensitivity *S* can be defined as

$$S = \frac{100}{B_{\text{meas}}} \cdot \frac{R_{\text{meas}}(B_{\text{meas}}) - R_{\text{meas}}(B_{\text{meas}} = 0 \text{ T})}{R_{\text{meas}}(B_{\text{meas}} = 0 \text{ T})} \qquad \%/(10^{-4} \text{ T}).$$
(1)

Here,  $R_{\text{meas}}(B_{\text{meas}})$  and  $R_{\text{meas}}(B_{\text{meas}}=0 \text{ T})$  are the resistance in a measure magnetic field  $B_{\text{meas}}$ , and that in the absence of a magnetic field, respectively. The values of magnetic sensitivity *S* increase as the values of  $\rho$  decrease, such as shown in Figs. 1 and 2. These results demonstrate that, the value of *S* can be readily controlled by the value of *J*. Figures 1 and 2 are the results for the sensors with and without the shock compaction method, respectively.



 $\begin{array}{c} \widehat{\left( \begin{array}{c} 1 \\ 0 \end{array}\right)} \\ \widehat{\left( \begin{array}{c} 1 \\$ 

**Figure 1.** The sensitivity *S* for the sensor constructed with the shock compaction method as a function resistivity of  $\rho$ , under a constant condition of  $B_{\text{bias}}$  of  $40 \times 10^{-4}$  T.

**Figure 2.** The sensitivity *S* for the sensor constructed without the shock compaction method as a function of  $\rho$ , under a constant condition of  $B_{\text{bias}}$  of  $40 \times 10^{-4}$  T.

The solid circles in Fig. 3 reveal the dependence of resistance  $R_{\text{meas}}(B_{\text{meas}})$  of the sensor constructed with the shock compaction method on the measure magnetic field  $B_{\text{meas}}$  over the region of  $\pm 5 \times 10^{-4}$  T, under temperature condition of 77.4 K. Here, the values of  $R_{\text{meas}}(B_{\text{meas}})$  have been normalized by the value of  $R_{\text{meas}}(B_{\text{meas}}=0$  T). It was found that no hysteresis characteristics occurred over the range of  $B_{\text{meas}}$  values of  $\pm 5 \times 10^{-4}$  T. The S of the sensor constructed with the shock compaction method was about 13 %/(10<sup>-4</sup> T) over the range of measurement of the magnetic field  $B_{\text{meas}}$ , being approximately 13 times greater than that of a giant magnetoresistance (GMR) sensor. In addition, the open circles in Fig. 3 are the results for the sensor without the shock compaction method. From the results of Figs. 1, 2, and 3, it was found that the sensitivity S of the magnetic sensor was improved by use of the shock compaction method.



**Figure 7.** The dependence of  $R_{\text{meas}}(B_{\text{meas}})$  for the sensors with (solid circles) and without (open circles) the shock compaction method on the measure magnetic field  $B_{\text{meas}}$ .

## 4. まとめ

As one of the basic areas of research for the fabrication of a highly sensitive magnetic sensor, the present paper has examined a superconducting magnetic sensor, namely, that constructed from bulk BPSCCO, by use of the shock compaction method. From the all characteristics of the sensor constructed with the shock compaction method, it was found that the sensitivity S of the magnetic sensor was improved by the shock compaction method. These results were found to be important criteria for designing a highly sensitive magnetic sensor.

- 5. 発表(投稿)論文
  - 1) H. Fujita et al., Characteristics of a Bulk High-Critical Temperature Superconductor Fabricated by the Shock Compaction Method: Possible Use as a Highly Sensitive Magnetic Sensor, Extended Abstract of EUCAS'05, Austria (Wien), 2005, p. 335.
  - H. Fujita et al., Application of a Bulk High-Critical Temperature Superconductor using a Shock Compaction Method to Fabricate the Magnetic Sensor, Proceedings of the 22nd Sensor Symposium, pp. 253-256 (2005).

## コバルト酸化物の電子状態の理論的研究

新潟大·理 大 野 義 章 新潟大·自然 三 本 啓 輔

#### 1. はじめに

層状コバルト酸化物NaxCoO2は巨大な熱起電力を示すことから熱電材料として注目されてきたが、最近、水 をインターカレートしたNaxCoO2・yH2O で超伝導が発見され、さらに注目を浴びている。この物質はCoO2 面が2次元三角格子を形成して幾何学的にフラストレートしており、またフェルミ面を切るバンドが複数の d軌道から構成され、多軌道、多バンドの特徴を持つ。本研究の目的は、このようなコバルト酸化物の特徴 である2次元性、フラストレーション、多軌道、多バンドなどの多種の要素を含む複雑な量子多体効果が、 巨大な熱起電力や新奇超伝導を導く機構を、物質の構造を出来るだけ正確に記述する現実的な模型に基づ き、電子相関効果を考慮できる理論的アプローチを用いて明らかにすることである。

#### 2. 研究経過

層状コバルト酸化物の電子状態を記述するためには、小椎八重-前川の論文(Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 257003)で示された様に、コバルトのd軌道のみでなく酸素のp軌道も考慮することが重要である。そこで、 コバルトのd軌道5個とコバルト面の上下にある酸素のp軌道6個を考慮に入れた11バンドd-p模型を導出 し、LDA バンド計算を再現するように Slater-Koster 移動積分や電荷移動エネルギー、trigonal 歪みの大きさ などのパラメータを決定した。d電子間のクーロン相互作用として、軌道内、軌道間の直接項U、U、交換 項(フント則結合)J、およびペアホッピングJ'を考え、フント則結合Jの効果を考慮できるように改良 されたU有限スレーブボソン法を用いて電子相関効果を調べた。

#### 3. 研究成果

LDAのバンド計算によるフェルミ面は、「点を中心とする主にa<sub>1g</sub>軌道成分の大きなフェルミ面と、主にe<sub>g1</sub>', e<sub>g2</sub>'軌道成分の6個の小さなホールポケットからなるが、ARPESの実験で観測されたバンドは、LDAのバンドに比べてかなり狭くなると同時に、e<sub>g</sub>'バンドがフェルミレベルよりも下にありホールポケットは現れない。本研究では、d電子の強相関効果により準粒子バンドが狭くなると同時に、e<sub>g</sub>'バンドがフェルミレベルよりも下に押し下げられホールポケットが消失する事がわかった。さらに、a<sub>1g</sub>バンドがバンド端近傍でフラットになるために、Na量xの増大とともに強磁性相関が増大し、0.75<x<0.95 ではCoO<sub>2</sub>面内の金属強磁性が実現するという実験とコンシステントな結果を得た。また、金属強磁性近傍の領域(0.6<x<0.75)では、強い強磁性ゆらぎの効果により、実験で観測されているxに比例して増大する電子比熱係数が得られた。一方、水をインターカレートするとtrigonal歪みが増大し、e<sub>g</sub>'レベルがa<sub>1g</sub>レベルに比べて押し上げられるため、ホールポケットが出現する。このとき、ペアホッピングJ'によってe<sub>g1</sub>'とe<sub>g2</sub>'軌道のギャップ関数が逆符号をとるスピン1重項s波超伝導が実現することが分かった。この超伝導は、Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>・yH<sub>2</sub>Oに対するナイトシフトや不純物効果などの実験ともコンシステントである。

#### 4. まとめ

層状コバルト酸化物の電子状態を、この物質の特徴である2次元性、三角格子、多軌道の効果を正確に記述 する2次元三角格子11バンドd-p模型に基づいて調べた。コバルトd電子間の強いクーロン相互作用の効果 をスレーブボソン法により調べ、準粒子バンドの繰り込みやCoO2面内の金属強磁性、強磁性ゆらぎによる電 子比熱係数の増大など、実験とコンシステントな結果を得た。さらに、この強磁性ゆらぎが巨大な熱起電 力の起源となる可能性について、小椎八重氏らと議論しながら現在検討を行っている。

5. 発表(投稿)論文

東北大・工 佐藤学、垣江道人、阿部勝憲、東北大・金研 長谷川雅幸

#### 1. はじめに

異種材料間の接合被覆は新しい材料機能を生み出す工学的ブレークスルーをもたらし、種々の課題解決に不可 欠な技術と考えられる。例えば、第4世代原子カシステムのひとつである超高温原子炉では高温に耐え熱伝達を担 う機能と構造強度を保つ部分が異種材料の接合による機能分担によって得られるものと想定される。また、核融 合炉におけるダイバータでは炭素材料と銅合金との接合技術や液体金属ブランケットにおける絶縁セラミックス と構造材料との接合被覆開発にも接合機構に関する知見が重要である。本研究では、セラミックスと遷移金属と の異種材料間での接合機構の理解を深めることを目的とし、核融合炉用構造材料として研究を進めているバナジ ウム合金と酸化物セラミックスとの組み合わせを中心として、V/Ca0、V/Mg0、V/Y<sub>2</sub>0<sub>3</sub>およびNi/Zr0<sub>2</sub>の界面を選び、 第一原理計算により界面における電子密度分布や最大理想界面強度を求め比較検討した。 2、研究経過

原子レベルの微視的な接合機構を検討するため、局所密度近似法に基づく計算コードWIEN2kを用いて界面での電子状態の計算を行った。接合体モデルは金属およびセラミックスの(001) 面同士が接合する条件とし、界面と平行な方向について周期境界条件を満たしかつ計算セル内の原子数をなるべく少なくし格子ひずみも小さくなるよう構成した。各々の接合体モデルについて全エネルギーと界面間距離の関係を求めた。一般化された結合エネルギーの関係式(Universal Binding Energy Relation, UBER)を用いて結合エネルギーを整理し、この関係式から理想最大界面強度を求めた。

表1 金属/セラミックス接合モデルの第一原理計算

による種々の接日外面の取入生态外面強度の値			
計算モデル	理想最大強度	接合エネルギー	
Interface	σ <sub>max</sub> [GPa]	$E_0 [J/m^2]$	
CaO-V(Ca)	6.5	0.92	
CaO-V(O)	6.4	0.92	
MgO-V(O)	23.4	1.13	
MgO-V(btwn)	7.1	0.92	
$ZrO_2$ -Ni( $Zr$ )	25.8	1.26	

<sup>()</sup>内は金属の直上に位置するイオンを表し、btwn は中間 位置であることを示す。接合方位はそれぞれ(001)面同 士が接するモデルとした。

3. 研究成果

第一原理計算による金属セラミックス界面の最大理想強度はそれぞれ表1に示すように 6.4GPa(V/CaO),23.6GPa(V/MgO),25.8GPa(Ni/ZrO<sub>2</sub>)などと求められた。図1にはV/CaOの界面での価電子 密度分布の例を示す。バナジウムがカルシアのカルシウムイオンの最近接となる場合と酸素イオンの最近 接となる場合で比較した電子密度を図1(下)に示す。酸素イオンが最近接の場合でバナジウム側の電子 密度が小さく、カルシウムよりも酸素の電気陰性度が大

缶皮が小さく、カルシリムよりも酸素の電気属住皮が入きいことから、酸素側に電子が引き付けられていることと対応している。理想界面強度に主に寄与する結合は、この接合モデルの場合には金属と最近接イオンとの結合であることがわかった。計算モデルにおける界面での金属と最近接結合の数は例えばVが0の直上にあるモデルのCa0/Vの場合 2.2x10<sup>18</sup>/m<sup>2</sup>、Mg0/Vの場合 21.8 x10<sup>18</sup>/m<sup>2</sup>となり、V/Ca0とV/Mg0の理想界面強度の差は単位面積あたりに存在する最近接原子同士の結合の数の差異にも依存することがわかった。

4. まとめ

異種材料界面としてセラミックスと遷移金属との組み 合わせの内、酸化物セラミックスとバナジウムやニッケ ルとの組み合わせについて検討した。界面の理想最大強 度は原子配置にも依存し、界面の原子やイオン同士にお ける原子またはイオンの結合強度とともにと単位面積あ たりの結合の数も主要な因子であることがわかった。界 面における原子の再配置やひずみが界面強度に影響を及 ぼしていることと対応していると考えられる。



図1 界面の価電子密度分布(上)と界面の原子 配置による差異(下)X軸はA点からの距離

## 「クラスターの固相-固相構造転移の研究」

東北大・金研 川添 良幸、 産業技術総合研究所・計算化学研究部門 池庄司 民夫

1. はじめに

超微粒子は、気体や液体からの固相変態あるいは、固体-固体の相変態などで形成される。そのような 微粒子形成は、実用的な材料合成においてもその組織制御の観点から重要な役割をしている。また、高密 度磁気記憶媒体では、ナノオーダーの微粒子形成が重要である。しかし、そのような組織を作るプロセス については十分にはわかっていない。

最も良く知られた理論的な考えは、均一核生成理論における臨界核であるが、それも明確に確認された ものでない。そこで、本研究では計算科学的に相変態の原子オーダーでの挙動を明らかにすることで、超 微粒子形成過程を解析することを目的とする[1]。これまでに実験的に、生成温度、アニール温度を制御 した正確な結果について考察を加えた[2]。この実験は、数千個のクラスターを高解像度の電子顕微鏡で 観察して、サイズと構造およびアニール温度との関係を、統計的に求めたものである。すなわち、金微粒 子のアニール前の生成物は、ほとんどが正 20 面体(Ih)構造であることから、小さなクラスター(Ih が安 定)から、構造変化することなく固相成長していることがわかった。微粒子固有の融解温度の低下を考慮 した融解温度以下でアニールすると Ih は正 10 面体(Dh)構造への変化、Ih-->Dh の固体・固体の相変化(正 確には相とはいえないが)が起ることがわかった。昨年度はこの固体・固体相変化の機構について、分子 動力学計算で考察を加え、まず、最小の Ih 構造の 13 原子クラスター(層数 n=1) について、角度 2π/10 回転すると Dh になるが、この構造は安定構造でなく、ポテンシャルの極大にあることを確認した。55 原子クラスター(n=2)の Ih では、角度  $2\pi/10$  回転でポテンシャルエネルギーは極小になるが、Dh でな く新たにできた横の表面の原子は、再構成していることがわかった。n=3 クラスターでは、角度 2π/10 回転で、ポテンシャルエネルギーは極大を示し、構造は不安定であった。n=8 では、極小を示すが、表 面は再構成を示した。以上のように、サイズにより回転挙動が複雑に異なることがわかった。以上のよう な経緯からエネルギー状態についてより正確な考察が必要なことがわかった。そこで、今年度は、電子状 態計算と組み合わせて考察することにした。しかし、金クラスターの電子状態計算は計算負荷が非常に高 いので、Na クラスターを用いた。

#### 2.3. 研究経過、研究成果

Na2での予備計算およびNa1000の計算について、特に温度調整について検討を加えた。統計力学的には 正確な温度制御と言われているNoséの熱浴では、安定に動作しないことがあり、単純な速度スケールの 方法が適当であることがわかり、現在計算を進めているところである。固体から液体への変態での途中で、 構造変化が期待される。(計算は伊藤氏による)

4. まとめ

現在、第一原理分子動力学計算によるクラスターの構造変化を検討している。

5. 発表(投稿)論文

[1] T. Ikeshoji, G. Torchet, and K. Koga, Euro. Phys. J. D, 24, 211-214 (2004).

"Surface Tensions and Stress Tensors of Liquid and Solid Clusters by Molecular Dynamics"

[2] K. Koga, T. Ikeshoji, K. Sugawara, *Phys. Rev. lett.*, **92**, 115507 (2004).

"Size- and Temperature-Dependent Structural Transitions in Gold Nanoparticles"

発行日 2006年6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