







Epitaxial Co₂MnSi/Cr/Co₂MnSi trilayers

Koki Takanashi and Seiji Mitani, IMR, Tohoku University Kazuhiro Hono and Yukiko Takahashi, NIMS, Tsukuba

Half-metallic full-Heusler alloys such as Co₂MnSi are promising magnetic materials for a variety of spintronic applications since their very large spin polarization (~ 100%) of conduction electrons makes it possible to realize giant tunnel magnetoresistance (TMR) and high-efficiency spin injection. This high-resolution electron micrograph is taken for an epitaxial Co₂MnSi/Cr/Co₂MnSi trilayer, which exhibits remarkable properties, e.g., large CPP-GMR (Current-Perpendicular-to-Plane Giant Magnetoresistance) and large biquadratic interlayer exchange coupling.



はじめに

研究部共同利用委員会 委員長 高 梨 弘 毅

平成18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。法人化 後も、全国横断的に行われる共同利用研究の役割はますます重要になるものと 思われます。今後とも皆様のご支援をお願い申し上げます。

平成18年度の研究部の共同研究では、国立大学法人68件(32大学)、公 立大学6件(4大学)、私立大学10件(10大学)、独立行政法人等6件(4 機関)、その他(高専等)2件、合計で92件が採択・実施されました。

本報告は平成18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、第2部に萌芽研究報告、第3部に研究発表リ スト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(60件)、金属ガラス総合研究センター(105件)および強 磁場超伝導材料研究センター(82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19年 6月

国立大学法人 公立大学 北海道大学 3 件 首都大学東京 1 件 3 件 室蘭工業大学 1 件 大阪府立大学 岩手大学 1 件 兵庫県立大学 1 件 1 件 17 件 広島市立大学 東北大学 6 件 秋田大学 1 件 計 私立大学 筑波大学 2 件 1 件 群馬大学 1 件 学習院大学 埼玉大学 1 件 上智大学 1 件 東京大学 5 件 武蔵工業大学 1 件 東京工業大学 1 件 新潟工科大学 1 件 1 件 雷気通信大学 1 件 豊田工業大学 1 件 横浜国立大学 2 件 立命館大学 1 件 関西大学 1 件 新潟大学 1 件 山梨大学 1 件 広島工業大学 2 件 高知工科大学 1 件 信州大学 1 件 九州共立大学 1 件 静岡大学 岐阜大学 1 件 計 10 件 国立共同利用機関 名古屋大学 2 件 京都大学 4 件 核融合科学研究所 1 件 京都工芸繊維大学 1 件 1 件 計 独立行政法人 大阪大学 5 件 大阪教育大学 1 件物質•材料研究機構 2 件 2 件 產業技術総合研究所 1 件 岡山大学 2 件 広島大学 1 件 日本原子力研究開発機構 5 件 山口大学 2 件 計 1 件 その他 徳島大学 1 件 九州大学 1 件 秋田工業高等専門学校 九州工業大学 1 件 ーノ関工業高等専門学校 1 件 2 件 宮崎大学 1 件 計 熊本大学 1 件 佐賀大学 1 件 合 計 92 件 北陸先端科学技術大学院大学 2 件

68 件

計

平成18年度研究部共同研究採択一覧(機関別件数)

研究部共同研究等件数調

	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
平成15年度	132	131	8	8	5	5
平成16年度	116	116	3	3	8	4

	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
平成17年度	(9)	(6)	(12)	(0)	(21)	(6)
	24	16	85	77	109	93
平成18年度	(7)	(7)	(0)	(0)	(7)	(7)
	21	18	81	74	102	92

	重点研究		一般研究		若手萌芽研究		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	申請件数	採択件数
平成19年度	(7) 14	(7) 14	64	55	25	23	(7) 103	(7) 92

*()はワークショップで内数

第1部 研究部基盤研究(*はワークショップ開催課題)

金属、合金

新環境調和型マイクロ波誘起水素貯蔵システムのための物性評価	
蔦岡 孝則	1
ステンレス鋼のプラズマ窒化組織に関する研究	
古原 忠	6
*生体用 Ti-Nb-Ta-Zr 系合金の生体活性化	
新家 光雄	1
	 新環境調和型マイクロ波誘起水素貯蔵システムのための物性評価 高岡 孝則・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・

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

成島 尚之…………16

超伝導体

5.	*Si および Ge からなる新規クラスレート化合物の合成とラマン分光法によ
	る物性研究
	谷垣 勝己
6.	有限要素法による Nb3Sn 複合超伝導線の事前曲げ歪効果の三次元解析
	村瀬 暁
7.	*高温超伝導体における特異な電子状態と物性
	遠山 貴巳

磁性、磁性材料

8.	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
9.	*透明室温強磁性半導体スピンエレクトロニクスのデザイン・創製・デバ
	イス応用

10. 微細構造解析に基づく磁性規則合金ナノ構造・材料の開発

三谷 誠司

非晶質、準結晶、液体状態

11. 金属ガラス形成合金の過冷却液体粘度の測定による構造緩和挙動に関す る研究

結晶成長、欠陥

12.	外部電場印加による相エ	ネルギー関係の操作と結晶成長への応用
	宇田	聡

照射、原子力関連(アクチノイド等)

13.	*イオンビームによるナノサイズ固体表面修飾
	川面 澄66
14.	*軽水炉構造材料の劣化機構と寿命評価
	松井 秀樹

表面、界面、トンネル現象、触媒

中性子、電子、イオン、X線散乱

16.	2 次曲面加工 Si 単結晶による点収束 X 線レンズの実現
	奥田 浩司83
17.	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
	大山 研司88

計算機

18.	*第一原理計算によるす	「ノテクノロジー研究
	大野	かおる

第2部 研究部萌芽研究

金属、合金

1.	パルス磁場を用いた高機能金属材料の磁歪と磁性の研究
	左近 拓男
2.	YBCO 超伝導線材用基板ハステロイの熱処理による組織変化と熱伝導度
	ー微細組織と電気抵抗率ー
	亀卦川 尚子······99
3.	水素吸脱蔵特性に及ぼす巨大ひずみの影響
	堀田 善治
4.	ラーベス相 HoMn ₂ 水素化物の in-situX線回折測定
	牧原 義一
5.	新規合金型固体電解コンデンサーの開発
	千星 聪
6.	生体用チタン合金のポリマー修飾
	新家 光雄

半導体

7.	低次元電子-正孔系に関する理論的研究
	浅野 建一
8.	高品質 SiGe 疑似基板の開発とその歪み Ge チャネル構造への応用
	白木 靖寛
9.	太陽電池用球状シリコン結晶の物性解析
	峯元 高志
10.	局所ドーピング半導体における格子歪場に関する研究
	矢口 裕之
11.	X線トポグラフによる II-VI 族化合物半導体単結晶の転位発生メカニズム
	の解明
	吉野 賢二
12.	凝縮系中のナノ構造微細制御による機能発現
	赤井 光治
13.	蛍光X線ホログラフィーによる希薄磁性半導体 Cd _{1-x} Mn _x Te の局所構造解析
	八方 直久115
14.	酸化亜鉛薄膜結晶中の不純物・欠陥の構造とその物性への寄与
	大橋 直樹
15.	極性制御 Zn0 系エピタキシャル薄膜における非輻射過程と点欠陥との相関
	関係
	秩父 重英

16. 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	0
17.	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	1

超伝導体

18.	異方的超伝導体の新しいトポロジー効果
	浅野 泰寛
19.	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
20.	高磁場 STM/STS 測定による銅酸化物高温超伝導体における"隠れた秩序"
	の研究
	真木 一
21.	酸化物超伝導体 YBCO におけるジョセフソン磁束系相転移と面内異方性の
	相関
	岩崎 秀夫
22.	水和物コバルト酸化物超伝導体の良質単結晶育成
	石田 憲二
23.	214型高温超伝導体の広域キャリア濃度における磁性・非磁性不純物効
	果
	脇本 秀一
24.	ランタン系高温超伝導体におけるインコヒーレント局所構造
	後藤 貴行

磁性、磁性材料

25.	単一次元鎖磁石の HF-ESR による磁化緩和機構の解明
	宮坂 等
26.	希土類イオンを含む多核錯体の単分子磁石挙動とその機構
	石田 尚行
27.	有機低次元磁性体の磁気構造に関する研究
	細越 裕子
28.	マルチフェロイック物質 RMn205における巨大電気磁気効果の研究
	木村 宏之
29.	キャリア誘起磁性のコンビナトリアル評価
	長谷川 哲也
30.	磁性ナノ粒子の走査プローブ顕微鏡による構造評価と局所磁気伝導
	川越 毅

31. ロータス型ホーフス金属の磁気特性に関	関する研究	-る研究
------------------------	-------	------

	玄 丞均
32.	ウラン化合物高濃度スピングラス挙動の高圧制御に関する研究
	李 徳新

複合材料

33.	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
34.	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

非晶質、準結晶、液体状態

35.	構造不規則型強相関合	金にお	5ける超伝導の研究
	村山	茂幸	

薄膜、超微粒子

36.	単層カーボンナノチューブなどを用いた電子及びスピンデバイスの研究
	白石 誠司
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
38.	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
39.	Fe 単原子層を含む Pt/Fe(111)人工格子の RBS による研究
	中山 則昭
40.	有機金属化学堆積法による酸化亜鉛発光デバイスの開発
	角谷 正友

熱力学的性質、相図

41.	電子密度分布に基づく	水素則	庁蔵材料の統-	ー的な理解	と量子材料	設計
	森永	正彦			••••••	

結晶成長、欠陥

- 43. タンパク質の光誘起核形成機構の解明
- 45. 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
- 47. 高エネルギーX線回折法と示差走査熱量分析を用いた酸化物融液構造に 関する研究

48. マルチシード CZ シリコン結晶成長における結晶欠陥形態および形成機構 の解明

超高温、プラズマ

照射、原子力関連(アクチノイド等)

 50. 核融合炉用バナジウム合金の液体金属環境下における機械特性変化

 室賀
 健夫 ·······169

結晶構造(回折)

電気的、光学的性質

 55. 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

	7	7	1	ļ	ļ	1	{	l	1	í	
--	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	--

56. 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

表面、界面、トンネル現象、触媒

58.	Si-Si 原子サイズ接点の電子伝導特性
	酒井 明
59.	酸化物ヘテロ界面における電気伝導特性
	Lippmaa Mikk

電気化学的性質、腐食

60.	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	

機械的性質

61.	粉末法による生体用チタン合	金の開発
	村山 洋	之介
62.	金属ガラスの構造と塑性薬	を形能
	吉見 享	祐

分光、分析

63.	混合による MA1H ₄ 及び MBH ₄ (M=Li、Na)の融点及び構成原子の化学結合状態
	の変化に関する研究
	竹下 博之
64.	FePt 合金ナノ粒子の合成と電子構造解析
	古曵 重美
65.	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
66.	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

67.	光カーゲート時間分解光学利得スペクトル測定法の開発と ZnO 関連物質
	キャリアダイナミクスの解明
	武田 淳
68.	グロー放電・飛行時間型質量分析法を用いた有機材料の分析方法の開発
	朴 賢國

中性子、電子、イオン、×線散乱

69.	放射光X線共鳴非弾性散乱法による銅酸化物の電荷励起に関する研究
	石井 賢司
70.	中性子線を用いた原子分解能ホログラフィー
	林 好一

強磁場、高圧

71.	X線分光を用いた超強磁場下での新奇電子・磁気状態の探索法の確立
	原田 勲
72.	小型強磁場分光システム開発
	横井 裕之

計算機

73.	コバルト酸化物	の電子状	態の理論的研究
		大野 靠	長章
74.	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に
	関する研究		
		佐藤	学

第3部 研究発表リスト

1.	平成18年度研究部共同研究	分野別研究発表一覧209
2.	発表論文	
3.	国際会議・国内学会・シンポシ	^ジ ウム等における発表2 3 3

第 1 部

研究部 基盤研究

新環境調和型マイクロ波誘起水素貯蔵システムのための物性評価

広大·院教育 蔦 岡 孝 則、古 賀 信 吉、田 中 晃、永 井 瑞 樹 東北大·金 研 中 森 裕 子、松 尾 元 彰、山 田 啓 太 郎、折 茂 慎 一

1. はじめに

環境負荷の小さい再生可能エネルギーとして水素の利用が重用視され、効率的かつ安全な水素の貯蔵、輸送 媒体の開発が急務となっている。東北大金研の折茂グループは、水素化物の短時間・省エネルギー反応プロセ スとしてマイクロ波プロセッシングを世界で初めて水素貯蔵材料に適用し、TiH2やLiBH4などの水素化物に おいてマイクロ波プロセッシングにより短時間で水素放出反応が進行することを示した。広島大学では、電波

吸収体などの機能材料開発において、マイクロ波に おける磁性材料、誘電材料、導電材料等の電磁気特 性の研究を行っている。本研究では、マイクロ波照 射による水素放出のメカニズム解明と、マイクロ波 プロセッシングによる水素放出の特性向上により 環境調和型マイクロ波誘起水素貯蔵システムを開 発するための基礎的な知見を得ることを目的とし て水素化物の誘電率、透磁率、電気抵抗率などの基 礎物性を測定した。

図1に水素化物中の水素の重量密度と体積密度 の関係を示す¹⁾。水素化物に望まれる条件としては、

i)高い重量密度および体積密度

- $(6 \text{ mass}\%, 45 \text{kgH}_2/\text{m}^3)$
- ii) 低温(373~473 K)での水素吸蔵・放出反応



図1 水素化物中の水素の重量密度と体積密度

iii) 速い反応速度

が挙げられる。i)およびii)について錯体水素化物 *M(M'H_n)*では水素を高密度に貯蔵でき、*M*の電気陰性度 を指標とすることで水素放出温度の低温化も可能となった²。いっぽう、これらの水素吸蔵・放出反応は不均 化反応であり原子の拡散が必要であるので、iii)の実現も不可欠である。そこで本研究では、マイクロ波照射 によって原子の拡散を促進し、どのような金属水素化物 *M*H_n、錯体水素化物 *M(M'H_n)*で水素放出反応が進行 するかを明らかにする目的で研究を行った。また、誘電率を評価することによって、水素放出メカニズムの解 明を行った。

2. 研究経過

東北大学において、種々の水素化物、複合水素化物の合成およびマイクロ波照射による水素放出反応プロセスの検討と物性評価を行い、広島大学で複素誘電率・透磁率の周波数スペクトルとその温度依存の測定を行った。複素誘電率・透磁率の測定はベクトルネットワークアナライザを用いて100 Hz~3.8 GHzの周波数範囲でS-parameter法により行った。また、LiBH4は空気中での測定ができないため、Ar 雰囲気中で測定を行うためのサンプルセルを開発した。図2にサンプルセルの写真を示す。同軸線路を利用して試料に入射させたマイクロ波の反射係数、及び透過係数を測定して透磁率、及び誘電率を決定するため、試料用セルを真鍮製の密封試料ホルダーには熱電対が取り付けてあり、試料の温度を測定した。



図2 開発した密封型サンプルセル

試料の温度はセルの外側に巻かれたヒーターを用いて室温から 500 Kまでの温度範囲で変化させた。

マイクロ波照射に伴う水素放出実験は図3に示したマイクロ波照 射実験装置を用いて行った。*M*H_n (*M*=Li、Na、Mg、Ca、Ti) および *M*BH₄ (*M*=Li、Na、K)をテフロン製の試料容器に封入し て、0.1 MPa の Ar 雰囲気中でマイクロ波を照射した(2.45GHz、 500W、0~60min)。照射過程での試料器内の温度・圧力変化をモニ タリングして水素放出特性を評価するとともに、照射前後の試料を 粉末 X 線回折測定、顕微レーザーラマン分光測定、水素分析等によ って評価した。

3. 研究成果

3.1 金属水素化物 MHn の水素放出特性と誘電特性

図4に種々の水素化物に対するマイクロ波照射時の温度変化と圧 力変化を示す。CaH₂及びLiH はるつぼとほぼ同じ温度、圧力変化 を示しており、マイクロ波を照射しても顕著な温度上昇及び水素放 出が見られないが、TiH₂では顕著な温度上昇と水素の放出が短時間 で起こっていることがわかる。放出される水素の量は0.2mass%で、 理論値の5%程度である。図5にTiH₂の比誘電率スペクトル



図3 マイクロ波照射実験装置

を示す。比誘電率の虚数部 ϵ "の周波数変化は金属的であり、マイクロ波照射に伴うジュール損失により TiH₂ が加熱されることを示唆している。また、実数部 ϵ_r 'は 100 MHz~3.8 GHz までほぼ一定で、約 120 である。 TiH₂の電気抵抗率は 120 $\mu\Omega$ cm 程度であり導電率が高い³⁾。金属における電磁波の進入長 δ は電磁波の角周 波数を ω 、誘電率を ϵ 、電気抵抗率を ρ とすると、 $\omega^2 \epsilon^2 \rho^2 \ll 1$ が満足されている場合には次式で与えられる ⁴⁾。

$$\delta = \sqrt{\frac{2\rho}{\omega\mu}} \tag{1}$$

透磁率 μ は真空と同じであるので、(1)式より 2.45 GHz の電磁波の進入長は約 11 μ m となる。それゆえバル ク状態の TiH₂では試料表面の深さ約 11 μ m からのみ水素が放出されることになる。しかし、誘電率測定及び マイクロ波加熱に用いた TiH₂は微粒子の粉体(加熱用)、およびその圧粉体(誘電率測定用)であり、粒子間 の接触抵抗により全体としては導電率が低下し、表皮深さが長くなっている。また、微粒子間の接触抵抗が大 きい部分では局所的に電気分極が誘起されて誘電率に寄与するため、通常金属の誘電率はマイクロ波領域では ゼロまたは負であるが、測定された誘電率の実数部が圧粉体では正の有限値をとっていると考えられる。そし て、マイクロ波進入領域内の微粒子においては表皮深さが 11 μ m である程度電磁波が TiH₂内に進入できる。 それゆえ、マイクロ波照射実験によって得られた 0.2mass%の水素放出量はバルク状態の TiH₂よりも大きい ものと思われる。





3.2 錯体水素化物 MBH4 の水素放出特性と誘電特性

錯体水素化物 *M*BH₄ は室温では絶縁体である。一般に、自発分極を有する強誘電体では配向分極の緩和に ともなう誘電損失がマイクロ波領域で試料温度の上昇をもたらすが、誘電緩和を生じない周波数領域では誘電 損失はとても小さい。しかし、錯体水素化物 *M*BH₄のうち LiBH₄ は 380 K 付近に存在する構造相転移に伴っ て伝導性を示すようになり、ジュール損失により大きな温度上昇と水素放出が起こる。

図 6 は錯体水素化物 *M*BH₄のマイクロ波照射による試料温度と、セル内圧力の時間変化を示したものであ る。NaBH₄および KBH₄は、るつぼとほぼ同じ温度、圧力変化を示しており、マイクロ波を照射しても顕著 な温度上昇及び水素放出が見られない。一方、LiBH₄では 380 K 付近まではるつぼとほぼ同じ温度を示して いるが、380 K 付近に達した 36 分後あたりから急激に温度が上昇して約 52 分で急激に水素放出反応が進行 し、セル内圧力が増加している。この際に放出される水素は 13mass%で理論値の 94%に達する。図 7 に室温 と温度 380 K における LiBH₄の比誘電率スペクトルを示す。室温においては比誘電率の実数部 ε_r は約 5 で あり、3.8 Gz までの範囲では周波数分散はみられない。また、損失項 ε_r "はほぼゼロである。一方、380 K では、誘電率が増加して金属的な周波数分散を示しており、構造相転移に伴う伝導性の出現を示唆している。 図 8 に示す構造転移前後の結晶構造を示すが、380 K 以上の高温で見られる伝導性はその構造からイオン伝導 に起因する可能性があると考えられる。図 9 は周波数 2.16 GHz における比誘電率の実数部 ε_r "および虚数部 ε_r "の温度依存を示したものであり、約 380 K において ε_r "が不連続に変化しジュール損失による損失項 ε_r "が 現れているのがわかる。

今回行った系統的な検討により、TiH₂、および LiBH₄ が水素化物の中ではマイクロ波による比較的大きな 脱水素化効果を持つこと、およびその機構が伝導性に起因することが明らかとなった。



図 6 マイクロ波照射に伴う試料温度及び 反応セル内の圧力変化。



図 8 LiBH₄の室温および 380 K での結晶構造(100)。 大丸、中丸、小丸は Li、B、H を示す。



図 7 室温および 380 K における LiBH₄ の比誘電率スペクトル。



図9LiBH4の誘電率の温度依存。

3.3 複合水素化物 LiBH₄-TiH₂の誘電特性と水素放出特性

前項で述べたように、LiBH4 は約 380 K での結晶構造変化による伝導性の発現に伴い強くマイクロ波を吸 収して 13mass%の水素を放出する。しかし、380 K 以下での斜方晶構造ではマイクロ波をほとんど吸収しな いため 380 K まで温度上昇するためには長時間のマイクロ波照射を要する。一方、TiH2 は金属的であるため ジュール損失によりマイクロ波照射開始直後から急激に温度上昇するが、わずかな水素放出しか確認されなか った。そこで、LiBH4 の多量かつ短時間での水素放出を目的として短時間で急速な温度上昇が確認された TiH2



図 10 (1-x)LiBH₄+xTiH₂。(a) x = 0, (b) 0.5, (c) 0.67, (d) 0.8, (e) 1.0 のマイクロ波照射による温度変化。

を LiBH4 に添加した複合水素化物にマイクロ波を 照射した際の水素放出特性について検討を行った。

⊠ 10 i (1-x)LiBH₄+xTiH₂ (x = 0, 0.5, 0.67, 0.8) 及び 1.0) にマイクロ波照射した際の温度変化を示 す。なお、TiH₂、LiBH₄の振る舞いが図4および図 6 と異なるのはマイクロ波のモードが異なるため である。LiBH₄ (x=0) では、先に述べたように低 温領域で徐々に温度が上昇するが、380K以上にお いては結晶構造変化に伴ってマイクロ波を強く吸 収して急激に温度が上昇する。約550Kと約700K に LiBH₄ の融解及び水素放出反応に起因すると考 えられる、吸熱反応による変曲点が見られる。TiH。 の混合比を増加させると(x = 0.5,067)、短時間で 温度が上昇するようになるが、x=0.8 においては約 700 K 以上で温度が上昇しなくなる。これは TiH, が金属的な性質を有するために混合試料の内部領 域までマイクロ波は侵入できず、結果的に試料内部 にある LiBH₄ が絶縁体(断熱材)として働くためだ と考えられる。

図 11 に(1-x)LiBH₄+xTiH₂ (x = 0, 0.5, 1.0)のマイク ロ波照射前後に測定した XRD プロファイルを示 す。TiH₂ (x = 1)ではマイクロ波照射によって少量の 水素が放出しピークが高角度側へシフトしている。 一方、LiBH₄ (x = 0)においてはマイクロ波照射後に



図 11 (1-x)LiBH₄+xTiH₂ のマイクロ波照射前後に おける XRD プロファイル。(a) x = 0; 照射前 (b) x=0;照射後、(c) x=0.5; 照射前、(d) x=0.5; 照射後、 (e) x=1; 照射前、(f) x=1; 照射後。 挿入図はTiH₂ の (220)反射を示す。



図12 (1-x)TiH₂ + xLiBH₄の水素放出量

観測されるのはLiHのみである。このことと放出水素量から判断すると、LiBH4は次式に従って完全に水素放出したことがわかる。

LiBH₄ → LiH + B + 3/2H₂ (2) 0.5LiBH₄+0.5TiH₂においては、TiH₂の高角度側へのピークシフトとLiBH₄のピーク消失が見られ、TiB₂などの 新たな Ti 化合物相は観測されない。その他の混合比 x においても同様の傾向が得られた。水素分析の結果、 混合試料においても TiH₂ は一部水素を放出し、LiBH₄ は(2)式に従って水素放出したことがわかった。複合化 に伴う誘電率の変化については現在検討を行っている。図 12 に(1-x)LiBH₄+xTiH₂において試料温度が 380 K および 680 K に達するまでのマイクロ波照射時間と水素放出量の混合比依存を示す。照射時間、水素放出量と も TiH₂ の混合比増加とともに増加する。それゆえ、照射時間短縮と放出量確保の間にはトレードオフの関係 があることがわかる。現在、マイクロ波照射によるジュール損失や誘電損失の大きいカーボンやボロン等との 複合化による特性改善について検討を行っている。 4. まとめ

- (1) 金属水素化物のうち TiH₂が、錯体水素化物では LiBH₄がマイクロ波照射によって昇温し、水素放出反応 が進行することが明らかとなった。
- (2) 金属水素化物 TiH₂において、誘電率スペクトルの測定結果より 2.45 GHz におけるジュール損失を評価し、 電磁波の進入長が約 11 μm で、粉体粒子、及び圧粉体試料表面からの水素放出が放出水素量を決定してい ることを明らかにした。
- (3) 錯体水素化物 LiBH4 は室温では絶縁体であり、配向分極の緩和にともなう誘電損失は見られないが、380 K に存在する構造相転移に伴って伝導性(イオン伝導の可能性がある)を示すようになり、ジュール損失に より大きな温度上昇と水素放出が起こることを明らかにした。
- (4) TiH₂ と LiBH₄ 微粒子を複合化した複合水素化物を用いることによりマイクロ波照射時間の短縮が可能で あるが、放出水素量との間にトレードオフの関係がある。

本研究によりマイクロ波照射による無機系水素化物の水素放出反応を初めて確認し、金属水素化物、及び錯 体水素化物のマイクロ波誘電特性と、マイクロ波照射による温度上昇に伴う水素放出反応の関係を明らかにし た。さらに、2つの水素化物を用いた複合材料により水素放出反応の速度を向上させることができることを示 した。水素化物と金属、強誘電体などを複合化した複合水素化物材料は、材料の様々な組み合わせにより物性 を制御できるため、今後高機能なマイクロ波誘起水素貯蔵システムへの応用が期待できる。

- 5. 参考文献
- (1) L. Schlapbach, and A. Züttel, Nature 414 (2001) 353.
- (2) Y. Nakamori, A. Ninomiya, H.-W. Li, K. Miwa, S. Towata, S. Orimo, Phys. Rev. B 74 (2006) 045126
- (3) K. Gesi, Y. Takagi, and T. Takeuchi, J. Phys. Soc. Jpn. 18 (1963) 306.
- (4) 太田恵三著,磁気工学の基礎 II 一磁気の応用一,共立全書,(2000).
- 6. 発表(投稿)論文
- (1) "Dehydriding reaction of metal hydrides and alkali borohydrides enhanced by microwave irradiation", Y. Nakamori, S. Orimo, T. Tsutaoka, Applied Physics Letters, 88 (2006) 112104.
- (2) "Microwave irradiation effects on hydrides", Y. Nakamori, T. Tsutaoka, S. Orimo, EPM 2006 Proceedings, (2006) 536.
- (3) "Effects of microwave irradiation on metal hydrides and complex hydrides", Y. Nakamori, M. Matsuo, K. Yamada, T. Tsutaoka, S. Orimo, J. Alloys. Comp., in press.
- (4) "Effects of microwave irradiation on the dehydriding reaction of the composites of lithium-borohydride and microwave absorbed", M. Matsuo, Y. Nakamori, K. Yamada, S. Orimo, submitted.

ステンレス鋼のプラズマ窒化組織に関する研究

東北大·金研 古原 忠 京大·工 牧正志

1. はじめに

ステンレス鋼(Fe-高 Cr 合金, Fe-高 Cr-高 Ni 合金)は耐食性に優れ,工業的に広く用いられて いるが,表面硬度が低いため,耐磨耗性や耐疲労性が問題になることも多い.微細窒化物の生 成による析出強化を利用した窒化は,これらの問題を解決する有効な表面硬化処理の一つであ る.しかしながら従来より窒化条件と特性(耐摩耗性や耐食性など)の関係を調べる研究が中 心で,窒化組織の詳細に関する研究は少なく,ステンレス鋼の窒化挙動はよく分かっていない. そこで,本研究では,ステンレス鋼を効率的に窒化できるプラズマ窒化法を用いて,特に窒化 に伴う母相組織の変化に注目しその組織変化を調べた.

2. 研究経過

代表的なフェライト系, マルテンサイト系ステンレス鋼のモデル合金として, Fe-10mass%Cr2元合金, Fe-10mass%Cr-0.2mass%C3元合金および Fe-18mass%Cr2元合 金を用いた.また,オーステナイト系ステンレス鋼の基本組成に対応するモデル合金として Fe-20 mass%Cr-10mass%Ni3元合金および Fe-20mass%Cr-35mass%Ni3元合金を用いた. それぞれを溶体化してフェライト組織(α),オーステナイト(γ)組織とし,焼きいれたものをマ ルテンサイト組織(M)とした.これらの試料を,693Kから923Kまでの種々の温度で種々の時 間プラズマ窒化処理を行った.

窒化材の断面に対して、走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた組織観察,微小硬度測定装置を用いた窒化層の硬度分布の測定およびX線回折を用いた相同定を行った.また,窒化に伴う母相の結晶方位の変化をSEMを用いた電子線後方散乱回折(EBSD)法により調べた.

3. 研究成果

3.1 初期組織が窒化挙動におよぼす影響

Fig. 1 に Fe-10Cr(α), Fe-10Cr(M), Fe-10Cr-0.2C(M)合金を843Kで18ks 窒化した試料のSEM写真,EBSDにより測定した α 方位マップおよび窒化領域のTEM組織を示す.いずれの窒化材でもSEM写真で明瞭な窒化組織が観察される(Fig. 1(α),(d),(h)). Fig. 1(b)に示すFe-10Cr(α)の方位マップを見ると窒化領域と未窒化領域で結晶方位の変化が見られることから,窒化領域では未窒化領域と異なる結晶方位を持つ新たな α 粒が生成していることが分かる.新たに生成した α 粒と元の α 粒の結晶方位関係を調べたところ,いずれも<110> $_{\alpha}$ 軸周り,39度回転で表される Σ 9の対応格子関係を持っていることが分かった.さらに,Fig.1(c)のTEM写真に示すように,窒化領域は α +CrNのラメラ組織を呈する.種々の組織観察の結果,窒化による新たな α 粒生成の機構として,窒化初期にCrNの連続析出に伴う体積膨張によって α 母相に転位が導入された結果, α 粒の再結晶が起こり,その後,CrNの不連続析出を伴い(α +CrN)ラメラが成長するためと結論付けた(この現象を以後,析出誘起再結晶と呼ぶことにする).初期組織のマルテンサイトとしたFe-10Cr(M)合金の方位マップ(Fig.1(e))では,窒化領域に初期組織のマルテンサイト組織が残存しているように見える.しかしながら,窒化領域と未窒化領域の間で結晶方位に違いが見られ,その結晶学的特徴もFe-10Cr(α)と同様であった.さらに,Fig. 1(f)のTEM組織でも窒化領域は α +CrN 組織からなり,Fe-10Cr(M)でも析出誘起再結



Fig.1 SEM images, α orientation maps and TEM images of (a), (b), (c) Fe-10Cr(α) nitrided at 843K for 18ks, (d), (e), (f) Fe-10Cr(M) nitrided at 843K for 18ks, (h), (i), (j)Fe-10Cr-0.2C(M) nitrided at 843K for 18ks.

晶が起こることが明らかである.Fe-10Cr(α)合金との違いとしては,析出誘起再結晶を起こした後でも,窒化前のマルテンサイト組織中に存在した旧γ粒界,パケット境界,ブロック境界といった種々の大角粒界が窒化領域内に受け継がれている点である.これは,新たなα粒の成長が窒化前に存在した大角粒界で停止し,そこで新たなα粒が生成するためである.一方,Fig.1(i)に示すFe-10Cr-0.2C(M)の方位マップを見るとやはり,窒化前組織であるマルテンサイト組織が窒化領域内に見られる.しかしながら,窒化領域と未窒化領域の間で方位の変化は見られない.さらに,窒化領域ではラメラ組織は見られず元のα母相中に粗大な塊状および微細な板状のCrNが分散して生成している(Fig.1(j)).CrNに2種類の形態が見られるのは窒化温度での保持中に生成したCr炭化物が窒化の進行とともにCrNへ遷移した結果粗大なCrNが生成し,同時にα母相中に直接核生成したCrNは微細板状に生成するためと考えられる. Fe-10Cr-0.2C(M)では,このように窒化物生成の前に炭化物が析出するため,他の試料と異なり析出誘起再結晶が起こらなかったものと考えられるが,詳細はよく分かっていない.

3.2 オーステナイト系ステンレス鋼のプラズマ窒化挙動

Fig. 2 および Fig. 3 に Fe-20Cr-10Ni 合金および Fe-20Cr-35Ni 合金を種々の温度で窒化し た試料より測定した X 線回折プロファイルを示す. Fig.2(a)-(c)に示す Fe-20Cr-10Ni 合金の X 線回折にはいずれの窒化温度でもγ, CrN に加えてαのピークが見られる. αのピークは窒化温



Fig.2 X-ray diffraction profiles taken from various depths of a nitrided Fe-20Cr-10Ni alloy. (a) Nitrided at 943K for 18ks(W.Q.), (b) Nitrided at 843K for 18ks(W.Q.), (c) Nitrided at 743K for 72ks(W.Q.).



Fig.3 X-ray diffraction profiles taken from the surface of a nitrided Fe-20Cr-35Ni alloy. (a)Nitrided at 943K for 18ks(F.C.), (b)Nitrided at 843K for 18ks(F.C.), (c)Nitrided at 743K for 72ks(F.C.).



Fig.4 X-ray diffraction profiles of specimens nitrided at 693K for 144ks. (a)Fe-20Cr-35Ni alloy(F.C.), (b)Fe-20Cr-10Ni alloy(W.Q.).



Fig. 5 Fe-20Cr-35Ni alloy nitrided at 943K for 18ks, (a) SEM image, (b) γ orientation map, (c) SEM image of lamellar structure.





Fig. 6 Fe-20Cr-10Ni alloy nitrided at 693K for 144ks, (a)SEM image, (b) γ orientation map.

Fig. 7 Arrenius plot of growth constant, k. k is obtained from the following relation; (thickness of nitrided zone)² = $k \cdot t$.

度が低下するほど強くなり,γのピーク強度は逆に低下する.一方,Fig.3に示す Fe-20Cr-35Ni 合金の窒化では,窒化温度に関わらずαのピークは見られない.743Kの窒化では両合金ともに 一部 S 相の生成が見られる(Fig.2(c),3(c)). さらに窒化温度を下げ 693K で窒化した試料の X 線プロファイルを Fig.4に示す.693K では窒化領域が薄いため,未窒化領域のγのピークが混 在しているが,いずれの合金でもαや CrN の生成は見られず,全面に S 相のみが生成している ことが分かる.

次に, Fig. 5 に Fe-20Cr-35Ni 合金を 943K で 18ks 窒化した試料の SEM 像, 方位マップを示 す.Fig. 5(b)のγ方位マップに示すように窒化領域と未窒化領域でγの結晶方位が変化している. 新たに生成したγ粒と元のγ粒の間の方位関係は一定ではなかったが, <001>γ軸周りの回転関係 を持つ場合が多く見られた.さらに, 窒化領域はγ+CrN のラメラ組織を呈している.従って, オーステナイト系ステンレスの窒化でも, フェライト系ステンレスの窒化と同様に析出誘起再 結晶が起こるものと考えられる.

Fig.6 に 693K で 144ks 窒化した Fe-20Cr-10Ni 合金の(a)SEM 像, (b)(a)に対応する領域の γ 方 位マップを示す.Fig.6(a)の SEM 像では窒化領域が確認できるが, Fig.6(b)の γ 方位マップでは 窒化領域と未窒化領域で方位の変化はない.先に示したこの窒化材の X 線回折測定により, 窒化領域全面で S 相が生成していることが分かっている(Fig.4).EBSD は菊池線の角度関係の み考慮するため,同じ fcc 構造で格子定数の異なる γ と S 相の区別はできない.しかし, X 線回 折の結果と EBSD の測定結果をあわせて考えると, S 相と γ は同じ結晶方位を有する fcc 相であ ることが明らかである.従って,これまでの S 相は N を多量に固溶した元の γ であるとの考え を強く支持するものである.

最後に、Fig.7 にα系 Fe-18Cr 合金の結果も合わせて、各合金での窒化領域の成長速度を窒化 温度 T に対してアレニウスプロットしたものを示す.成長速度は放物線則における速度定数 k として表してある. γ系合金の k の値は、いずれもα系 Fe-18Cr 合金に比べて小さく、また、 Fe-20Cr-10Ni 合金における k の値は Fe-20Cr-35N 合金のそれに比べて、693K を除く全ての温 度で 1 桁程度大きい. Fe-18Cr 合金における k の値は窒化温度の上昇に伴い直線的に増加して おり、Fe-20Cr-35Ni 合金でも、743K 以上の温度におけるアレニウスプロットがほぼ一直線で 結ばれる.一方で,Fe-20Cr-10Ni 合金では k の値が温度により複雑に変化しており,特に 843K と 943K における k の値はほぼ同程度になっている.また,窒化領域全面で S 相が生成する 693K の窒化では,二つの合金で成長速度はほぼ同じになっている.以上より,Fe-20Cr-10Ni 合金では窒化により N の拡散係数がγよりも数桁大きなαが生成するため,Fe-20Cr-35Ni 合金よりも窒化領域の成長が著しく速くなったものと考えられる.

4. まとめ

今回の研究では、ステンレス鋼の窒化挙動を明らかにするため、以下にまとめる 2 点につい て窒化組織を中心に調べた.

初めに、初期組織が窒化挙動におよぼす影響を明らかにする目的で、フェライト組織(α) およびラスマルテンサイト(M)組織を有する Fe-10Cr(-0.2C)合金を 843K で窒化し、その窒化 組織を調べた.その結果、Fe-10Cr(α)材および Fe-10Cr(M)材の窒化では、窒化領域にラメラ 状 CrN を含む新たなα粒が生成し、元のα粒とΣ9の対応格子関係(<110>α周り 39°回転)を持 つことが分かった.Fe-10Cr(M)ではこれらの新たなα粒の成長はそれぞれラスマルテンサイト 組織中の大角粒界にて停止し、これらの境界から別のα粒が新たに生成することが明らかにな った.一方、Fe-10Cr-0.2C(M)材の窒化では、新たなα粒の生成はなく、一部の CrN が Cr 炭 化物から遷移して生成するため、元のα粒内に粗大な塊状および微細な板状の CrN が分散して 析出することが分かった.

次に、オーステナイト(γ)の安定性の異なる Fe-20Cr-10Ni 合金と Fe-20Cr-35Ni 合金の 2 つ の合金を用いてγ系ステンレス鋼の窒化組織を調べた.その結果いずれのγ系ステンレス合金に おいても、特定の窒化条件で、ラメラ状 CrN を含む新たなγ粒が生成することが明らかになっ た.更に、Fe-20Cr-10Ni 合金では窒化領域でのみα粒の生成も見られた.母相および窒化物の 詳細な組織解析により、これらのγ系ステンレス鋼の窒化においてもα系 Fe-高 Cr 合金の窒化 と同様に、Cr 窒化物によるγの析出誘起再結晶によって新たなγ粒が生成すると結論付けた.

5. 発表論文

論文発表:

"Microstructure in a plasma nitrided Fe-18masss%Cr alloy", G. Miyamoto, A. Yonemoto, Y. Tanaka, T. Furuhara, T. Maki, Acta Materialia, 54(2006), 4771

"Effect of Initial Microstructures on Plasma Nitriding Behavior of Fe-10%Cr Alloys", G. Miyamoto, Y. Tanaka, T. Furuhara, T. Maki, proc. of Int. Conf. of Advanced Structural steels, 686-690, Kyuonju, Korea, 2006/08/22~24.

"Microstructure and growth kinetics of nitrided zone in plasma-nitrided Fe-Cr alloys", G. Miyamoto, A. Yonemoto, Y. Tanaka, T. Maki, T. Furuhara, ISIJ international, now submitting

口頭発表:

"フェライト系およびオーステナイト系ステンレス鋼のプラズマ窒化挙動", 宮本吾郎, 田中 佑允, 牧正志, 古原忠, 第 62 回熱処理技術協会春季講演大会, 東京工業大学, 2006/6/13

"オーステナイト系ステンレス鋼のプラズマ窒化挙動",田中 佑允,宮本吾郎,牧正志,古原忠 日本鉄鋼協会,第152回秋季講演大会(新潟大学), 2006/9/18

生体用 Ti-Nb-Ta-Zr 系合金の生体活性化

東北大・金属材料研究所 新 家 光 雄,東京医科歯科大・生体材料工学研究所 塙 隆 夫, 東北大・先進医工学研究推進機構 成 島 尚 之,名工大・しくみ領域 春 日 敏 弘, 豊橋技科大・生産システム工学系 赤 堀 俊 和(現:東北大・金属材料研究所)

1. はじめに

現在, チタンおよびチタン合金は, 力学的特性, 耐食性および生体適合性に優れることから, 口腔外科領域 では人工歯根および顎補綴部品に, 整形外科領域では人工関節のステムおよびボーンプレート等に広く用いら れている。現在, 人工股関節を代表とする硬組織代替器具構成材料としてα+β型チタン合金である Ti-6mass%Al-4mass%V ELI 合金(以後, 合金組成の mass%を省略)が主に使用されている。しかし, Ti-6Al-4V ELI 合金の弾性率は骨のそれと比較して4倍程度であり, また, 合金元素である V の生体為害性が指摘され

Tいることから、これに代わる新しいチタン合金の開発が急務とされている。そのため、チタン合金の中でも、 低弾性率を有し、冷間加工性に優れるβ型チタン合金が注目されている。本研究者らは、毒性の指摘のない構 成元素からなり、溶体化状態における弾性率が骨のそれにより近い Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金を研究・開発し、 本合金の力学的特性および生体適合性が既存の生体用チタン合金のそれらに比べ、同等あるいはより良好なこ とを既に報告している 1.²⁾。しかし、優れた生体適合性を有する本合金においても、生体骨とは積極的に結合 しないという問題点がある ³⁾。

金属材料を骨欠損部に埋入すると、生体内ではそれを異物として認識し、コラーゲン繊維膜で取り囲み周囲の骨から隔離しようとする⁴。この反応は、ステンレス鋼において顕著であり、優れた生体親和性を有する Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金などのチタン合金においては、断続的に生じる報告がなされている⁵。そのため、 近年では、生体用チタン合金を人工股関節などで用いる場合、更なる生体親和性の改善のため、その表面にリ ン酸カルシウム(β-Ca₃(PO₄)₂:β-TCP)およびハイドロキシアパタイト(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂:HAP)などのリ ン酸カルシウム系セラミックスなどを表面被覆する生体活性表面改質処理が施されている。その中でも、HAP は脊椎動物の骨や歯の無機質の主成分であるため生体親和性に優れることに加え、リン酸カルシウム系化合物 の中で化学的に最も安定した物質であるため⁶、生体活性被覆材として多く用いられている。

近年,チタンおよびチタン合金に対して,アルカリ溶液(NaOH 溶液等)浸漬および焼成処理を施した後, 擬似体液に浸漬することで骨の構成成分である HAP を自発的に生成させ,生体活性を得る手法であるアルカ リ処理が考案されている ⁿ。

そこで、本研究では、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金に対し、アルカリ処理の条件を種々に変化させた場合における HAP の生成状況およびその形態について調査・検討を行った。また、Ti-Nb、Ti-Ta および Ti-Zr 系の2元系チタン合金を作製し、それらに対してアルカリ処理を施し、TNTZ 合金の各構成元素の HAP 生成能に及ぼす影響についても調査・検討を行った。

2. 研究経過

2.1 実験計画

平成18年度の東北大学金属材料研究所研究部共同研究申請書に従い,以下に示す実験手順にて本研究を遂行した。この場合,当初の実験計画の80%程度達成したと言える。

2.1.1 供試材

Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金(以降, TNTZ 合金と記述) 丸棒材(ϕ 11 mm)につき真空中で1063 K にて 3.6 ks 保持後水冷の溶体化処理を施した。その後,同丸棒材から,機械加工にて直径 10 mm および厚さ 2.0 mm の 円盤状試料を切り出し,同切断面に対して# 600 までのエメリー紙による湿式研磨を施した。同試料に対し, アセトンおよび蒸留水による超音波洗浄(5分間ごとに 2回)を行い,その後大気中にて乾燥し,本研究の供 試材として後述する種々の処理を施した。

純チタン(スポンジ状,純度 99.7%以上),純ニオブ(ビレット状,純度 99.5%以上),純タンタル(ワイヤー 状,純度 99.9%以上)および純ジルコニウム(スポンジ状,純度 99.6%以上)をTi-30Nb,Ti-10TaおよびTi-5Zr の組成となるようにそれぞれ総量 50g秤量した。その後,秤量した各純金属を非消耗電極式アーク炉を用い てアルゴンガス雰囲気中で溶製し,ボタン状のインゴットを得た。成分偏析を防ぐため3回のフリッピングを 行った。得られたボタン状インゴットを機械加工にて3分割後,再度溶解し,再びボタン状インゴットを得た。 その後,得られたインゴットをアルゴン雰囲気中で1223Kにて21.6ks保持後水冷の均質化処理を施した。 種々のインゴットから,機械加工にて一辺10mmおよび厚さ2.0mmの正方形状試料を切り出し,同試料表 面を#600までのエメリー紙による湿式研磨にて試料表面を調整した。同試料に対し、アセトンおよび蒸留水による超音波洗浄(5分後ごとに2回)を施し、大気中にて乾燥し、本研究の供試材とした。以後、それぞれの2元系チタン合金試料をTi-30Nb合金、Ti-10Ta合金およびTi-5Zr合金と呼称する。

2.1.2 アルカリ処理および擬似体液浸漬処理

アルカリ処理は、NaOH 水溶液浸漬処理(以降, NaOH 処理と呼称)および焼成処理の2工程により構成 されている。NaOH 処理として、供試材試料を、333 Kに保持した3、5 および10 M NaOH 水溶液中に86.4 ks (1day)および172.8 ks (2days)浸漬する NaOH 処理を行った。その後、それらを蒸留水で洗浄し、大気中 で313 K にて1day 乾燥させた後、310 K に保持した擬似体液(以降、SBF (Simulated body fluid)と呼称) に604.8 ks (1week)および1209.6 ks (2weeks) それぞれ浸漬した(以降、SBF 浸漬処理と呼称)。SBF には、 小久保らが提唱した細胞およびタンパク質を含まず、無機イオン濃度をヒトの血漿成分(細胞外液)にほぼ等 しくした水溶液³⁰を使用した。**Table 1** に SBF の化学組成をヒトの血漿のそれと比較して示す。なお、259.2 ks (3days)毎に SBF の交換を行った。

Table 1 Ion comp	able 1 Ion compositions of blood plasma and simulated body fluid (SBF) (mol / m ³)							
	Na ⁺	К+	Mg ⁺	Ca ²⁺	Cl	HCO 3	HPO 4 ²⁻	SO ₄ ²⁻
Blood Plasma	142	5	1.5	2.5	103	27	1	0.5
SBF	142	5	1.5	2.5	103.8	4.2	1	0.5

3. 研究成果

3.1 種々の NaOH 処理における TNTZ 表面における HAP 生成能の変化

Fig. 1に 3, 5 および 10M NaOH 水溶液に 2days 浸漬後,SBF に 2weeks 浸漬した試料表面の SEM 写真 を示す。また,**Fig. 2**に同処理を施した試料表面の X 線回折結果を示す。3,5 および 10 M NaOH 水溶液に 2days 浸漬後,SBF に 2weeks 浸漬した試料表面には、いずれも粒直径約 2.0 ~10 µm の粒状の生成物が確 認できる。また,それら試料表面の X 線回折結果において HAP の回折ピークが確認でき、粒状の生成物が HAP であることがわかる。3 M NaOH 水溶液に 2days 浸漬後,SBF に 2weeks 浸漬した試料表面では,HAP が部分的に生成されている (**Fig. 1(a)**)。5 M NaOH 水溶液に 2days 浸漬後,SBF に 2weeks 浸漬した試料表 面では,HAP が試料全面を覆っている (**Fig. 1(b)**)。10 M NaOH 水溶液に 2days 浸漬後,SBF に 2weeks 浸漬した試料表 面では,HAP がご料全面を覆っている (**Fig. 1(b)**)。10 M NaOH 水溶液に 2days 浸漬後,SBF に 2weeks 浸 漬した試料表面では,HAP が確認できるものの,HAP の部分的な剥離も確認できる (**Fig. 1(c)**)。しかし,種々 の NaOH 水溶液濃度にて NaOH 処理時間を 1day とし,同様に SBF に浸漬した場合では,いずれの条件に



Fig. 1 SEM micrographs of specimen surfaces of TNTZ dipped in SBF for 1209.6 ks (2weeks) after dipping in 3, 5 and 10 M NaOH solution, respectively for 2days.

おいても HAP の生成は確認できなかった。 上述のように、種々の濃度の NaOH 水溶液に 2davs 浸漬した試料表面の生成物の Na 含有 量およびその厚さは、種々の濃度の NaOH 水 溶液に 1day 浸漬させた試料表面のそれらと 比較して多く、さらに厚いと考えられる。し たがって, TNTZ 合金表面にて HAP の生成 を促進させるには、NaOH 水溶液に 2days 浸漬し、同表面に比較的厚く、Na 含有量の 多いチタン酸ナトリウムの水和ゲルを形成さ せる必要があると考えられる。3 M NaOH 水 溶液に 2days 浸漬し, SBF に 2weeks 浸漬後 の試料表面に生成した HAP の量が少なかっ たのは、NaOH 処理時に生成するチタン酸ナ トリウムの水和ゲルの Na 含有量が,5およ び10 M NaOH 水溶液と比較して少ないため と考えられる。また, 同処理後 SBF に 1week 浸漬した場合,いずれの試料表面においても HAP は確認できなかった。したがって、良好 な HAP 生成能を示した条件にて NaOH 処理 を施した TNTZ 合金においても HAP を生成 させるためにはSBFに2weeks浸漬させる必 要がある。

Fig. 3に代表例として 5 M NaOH 水溶液に 2days 浸漬し, SBF に 2weeks 浸漬後の試料 表面近傍断面の SEM 写真を示す。この場合, 5 M NaOH に水溶液に 2days 浸漬後, SBF に 2weeks 浸漬した試料表面の HAP 層の厚さは 約 15 µm である。

以上の結果から、種々の NaOH 水溶液の濃 度および浸漬時間にて NaOH 処理した TNTZ 合金では、NaOH 水溶液濃度が高く、浸漬時 間が長い場合ほど、試料表面に生成される生成 物の Na 含有量およびその厚さが増加し、さら に HAP 生成能が高いことがわかる。工業用純 チタン (以後、CP Ti と呼称)に対して、種々 の NaOH 水溶液濃度および浸漬時間にて NaOH 処理した場合、NaOH 水溶液濃度が高 く、浸漬時間が長い場合ほど、SBF 浸漬時に て Na⁺の溶出量が増加し、それに伴い HAP 生 成能が高くなると報告されている⁹⁾。したがっ て、NaOH 処理後の TNTZ 合金試料表面の Na 含有量の多い場合ほど、SBF 浸漬時に Na⁺



Fig. 2 XRD profiles of specimen surfaces of TNTZ dipped in SBF for 2weeks after dipping in 3, 5 and 10 M NaOH solution, respectively for 2days.



Fig. 3 SEM micrograph of cross section near specimen surfaces of TNTZ dipped in SBF for 2weeks after dipping in 5 M NaOH solution for 2days.

の溶出量が増加し、それに伴い HAP 生成能が高くなったと考えられる。また、3、5 および 10 M NaOH 水 溶液に 2days 浸漬した TNTZ 合金の HAP 生成能は、NaOH 処理後、マトリックスとの接着性向上のため焼 成処理を施した TNTZ 合金の HAP 生成能と比較して高いことが示されている¹⁰⁰。したがって、上述の条件 にて NaOH 処理した TNTZ 合金は、焼成処理を施していないため、NaOH 処理後の試料表面の生成物は水和 ゲルの状態であり、SBF 浸漬時において Na⁺が溶出しやすい状態にあったと考えられる。その結果、SBF 浸 漬時において、陽イオンの置換が容易に行われ、HAP の生成を誘起する Ti-OH 基の生成が促進されたと考え られる。しかし、TNTZ 合金の HAP 生成能は CP Ti のそれと比較して低いため、合金元素添加の同生成能へ の影響が示唆される。

3.2 NaOH 処理後のチタン 2 元系チタン合金表面における HAP 生成能の変化

Fig. 4に5 M NaOH 水溶液に 2days 浸漬後,SBFに 1week 浸漬した Ti-30Nb 合金,Ti-10Ta 合金および Ti-5Zr 合金表面の SEM 写真を示す。また,**Fig. 5**に同処理を施した試料表面の X 線回折結果を示す。5 M NaOH 水溶液に 2days 浸漬後,SBFに 1week 浸漬した Ti-30Nb 合金,Ti-10Ta 合金および Ti-5Zr 合金試料 表面には,粒直径約 2.0 ~10 µm の粒状の生成物が確認できる。また,それらの試料表面の回折結果には HAP の回折ピークが確認でき,粒状の生成物が HAP であることがわかる。それらの HAP の生成状況は,Ti-30Nb 合金では,HAP が点在し,試料表面の約 45%を覆っている(**Fig. 4(a**))。Ti-10Ta 合金および Ti-5Zr 合金では,



(a) Ti-30Nb

(b) Ti-10Ta

(c) Ti-5Zr

Fig. 4 SEM micrographs of specimen surfaces of (a)Ti-30Nb, (b)Ti-10Ta and (c)Ti-5Zr dipped in SBF for 2weeks after dipping in 5 M NaOH solution for 2days.

HAP が試料全面を覆っている(**Fig. 4(b)**, (c))。したがって,同処理を施した Ti-30Nb 合金の HAP 生成能は,Ti-10Ta 合金およ び Ti-5Zr 合金のそれと比較して低いと考 えられる。

Fig. 6 に NaOH 処理した Ti-30Nb 合 金, Ti-10Ta 合金および Ti-5Zr 合金試料 を SBF に 1day 浸漬した場合における SBF 中における Na+含有量を示す。また, 同図に SBF 単体における SBF 中の Na+ 含有量も併記する。NaOH 処理した Ti-30Nb 合金, Ti-10Ta 合金および Ti-5Zr 合金を SBF に 1day 浸漬したときの SBF 中の Na+含有量は,SBF 処理前のそれと 比較して、それぞれ増加している。した がって、いずれの合金においても SBF に 1day 浸漬時において試料表面の生成物か ら Na+が SBF 中に溶出したと考えられ る。また, NaOH 処理後の Ti-5Zr 合金を SBF に 1day 浸漬した場合の SBF 中の Na+含有量は、同処理後の Ti-30Nb 合金 およびTi-10Ta 合金をSBFに同時間浸漬 した場合のそれらと比較して多い。一方, Ti-30Nb 合金の場合における SBF 中の Na+含有量は, Ti-10Ta 合金の場合におけ るそれと比較して若干多い。このことよ り,NaOH 処理後の試料表面の生成物の Na 含有量が多いほど SBF 浸漬時におけ る Na+の溶出量が増加すると考えられ る。しかし, Ti-30Nb 合金を SBF に浸漬 した場合における Na+の溶出量が Ti-10Ta 合金を SBF に浸漬した場合にお けるそれと比較して若干多いにも関ら ず, Ti-30Nb 合金の HAP 生成能は, Ti-10Ta 合金のそれと比較して低い。し たがって、Ti-30Nb 合金の HAP 生成能 が低いのは、SBF 浸漬時おける Na+の溶 出量による影響のみで評価するのは困難







Fig. 6 A mount of Na^+ in SBF and SBF after inserting Ti-30Nb, Ti-10Ta and Ti-5Zr for 1day dipping in 5 M NaOH solution for 2days.

と考えられる。これらのことより、Ti-30Nb 合金の HAP 生成能が低いのは、NaOH 処理後の Ti-30Nb 合金 試料表面の生成物にて、チタン酸ナトリウムにおよびニオブ酸ナトリウムが混在しているため、SBF 浸漬時 にて生成される(Ti, Nb)-OH 基が Ti-10Ta 合金および Ti-5Zr 合金のそれらと比較して少ないためと考えられ る。また、Nb 単体において同様なアルカリ処理後 SBF に浸漬した場合、Nb-OH 基が形成されるが、HAP 生成の前駆体として機能せず、HAP の生成が困難であるという報告がある¹⁰。これらのことから、HAP 生成 能は試料表面における OH 基の総量に大きく影響されると考えられる。

以上の結果から、NaOH 処理した TNTZ 合金および Ti-30Nb 合金試料表面には、チタン酸ナトリウムに加 え、ニオブ酸ナトリウムが生成される。そのため、両合金の HAP 生成能は、試料表面にチタン酸ナトリウム のみが生成される他のチタン合金のそれと比較して低いと考えられる。したがって、TNTZ 合金の HAP 生成 能を向上させるためには、NaOH 処理時に、ニオブ酸ナトリウムの生成を抑制することが必要と考えられる が、更なる調査・検討が必要と考えられる。

4. まとめ

TNTZ 合金に対して種々の NaOH 処理を施し、その HAP の生成状況について調査・検討を行った。また、 Ti-Nb、Ti-Ta および Ti-Zr 系の2元系チタン合金を作製し、それらに対してアルカリ処理を施し、TNTZ 合 金の各構成元素の HAP 生成能に及ぼす影響についても調査・検討を行った。その結果、以下の結言を得た。

- 1) NaOH 水溶液濃度および浸漬時間を増加することによって、試料表面に生成される生成物の厚さおよび Na および O 含有量がそれぞれ増加し、HAP の生成能が向上すると考えられる。
- 2) 333 K に保持した 5 M NaOH 水溶液に 2days 浸漬後, 未焼成の TNTZ 合金表面において最も良好な HAP 生成能を示す。
- 3) NaOH 処理を施した Ti-30Nb 合金の HAP 生成能は Ti-10Ta 合金および Ti-5Zr 合金のそれと比較して低い。
- 4) NaOH 処理後の試料表面の生成物の Na 含有量が多いほど SBF 浸漬時における Na+の溶出量が増加する。

引用文献

- 1) 黒田大介,新家光雄,福井壽男,鈴木昭弘,長谷川二郎:鉄と鋼,86 (2000), 602-609.
- 2) 新家光雄:機能材料, 20 (2000), 36-44.
- 3) 山室隆夫: 生体材料, 15 (1997), 30-36.
- 4) 小久保正,金鉉敏:表面科学,20(1999),621-628.
- 5) M. Niinomi, T. Hattori, K. Morikawa, T. Kasuga, A. Suzuki, H. Fukui and S. Niwa : Mater Trans, 43 (2002), 2970-2977.
- 6) 青木秀希: 驚異の生体物質アパタイト, 医歯薬出版株式会社, (1999), 145-175.
- 7) 小久保正, 金鉉敏: Materials Integration, 12 (1999), 39-45.
- 8) 角田方衛, 筏義人, 立石哲也:金属製バイオマテリアルの基礎と応用, (2000), 130-135.
- 9) H. M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo, T. Nakamura : J. Ceram. Soc. Jpn, 105 (1997), 111-116.
- 10) T. Akahori, M. Niinomi, M. Nakai, H. Fukuda, H. Fukui and M. Ogawa, Mater. Trans. JIM, 48(2007), 293-300.
- 11) 宮崎敏樹,金鉉敏,小久保正,大槻主悦,中村孝志: J. Cram. Soc. Jpn, 109 (2001), 923-933.

5. 発表(投稿)論文

5.1 技術論文

- "Bioactive Ceramic Surface Modification of β-type Ti-Nb-Ta-Zr System Alloy by Alkali Solution Treatment", T. Akahori, M. Niinomi, M. Nakai, H. Fukuda, H. Fukui and M. Ogawa, Mater. Trans. JIM, 48(2007), 293-300.
- 2) "生体活性化リン酸カルシウム結晶化ガラスコーティングした生体用 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の時効特 性と力学的特性",赤堀俊和,新家光雄,小柳禎彦,春日敏宏,戸田裕之,福井壽男,小川道治,日本金 属学会誌,70(2006) 314-321.
- 3) "炭酸ガスレーザー照射によるチタン合金へのリン酸カルシウムガラスコーティング",春日敏宏, 広部由紀,新家光雄,日本金属学会誌,70(2006) 322-329.

5.2 国際会議プロシーディングス

1) "Formability of Hydroxyapatite on Beta-type Ti-Nb-Ta-Zr Alloy for Biomedical Applications through Alkaline Treatment Process", T. Akahori, M. Niinomi and M. Nakai, Proc. The 3rd International Symposium on Advanced Ceramics, Singapore, Dec. 11-15, (2006), to be published.

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・工 成島尚之,上田恭介,東北大・歯 川村仁,勝部朝之,岩手医大・歯 平雅之 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、(イ)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でき ない、(ロ)骨の状態によっては必ずしも十分な固定が得られない場合がある、ことが知られている。

チタン-骨間の迅速な固定を達成するために、種々のチタンの表面改質・表面処理法が検討されており、 その中でもリン酸カルシウムコーティングは有力な手法と考えられている。これまで報告されているチタ ン基板上へのリン酸カルシウムコーティング法をプロセス温度、コーティング厚さ、密着力、コーティン グ面積の観点からまとめてものを Fig.1 に示す。チタン製人工歯根や人工股関節では熱スプレー法による 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。これに対し、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力である。

チタンインプラントの生体機能性(骨適合性)をコーティングにより向上させるためには、チタン/コーティング膜及びコーティング膜/生体という二つの界面に関する検討が必要である。前者は生体中においてインプラント体からの剥離や破壊などに関連しており、コーティング膜の化学的安定性や機械的特性が重要となる。一方、後者は、コーティング膜の骨形成能に関連おり、骨芽細胞との相互作用や表面反応が重要な指標となる。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りチタン材料表面へ作製したリン酸カルシウムコーティング膜の生体内外評価結果を報告する。チタン/コーティング膜界面特性に関してはコーティング膜の密着性測定により、コーティング膜/ 生体界面特性に関しては擬似体液浸漬実験及びアルカリフォスファターゼ(ALP)活性測定により評価する。また、総合的な評価としては、コーティングを施したチタンチンプラントの動物埋入実験を行った。



Fi.1 Coating methods for calcium phosphate film on titanium substrates.

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-02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)基板上に、リン酸カ ルシウム膜を作製した。

リン酸カルシウムとしてはオキシアパタイト(OAp, Ca₁₀(PO₄)₆0)、非晶質リン酸カルシウム(ACP)またはそれらの複合体が作製された。オキシアパタイトはハイドロキシアパタイト(HAp, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)から H₂O が脱離した組成であるが、構造や格子定数はほとんど HAp と同様である。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、スパッタリング条件を変化させることでコーティング膜の相を制御することが可能であった。

(2) 生体外評価

生体外評価としてコーティング膜の擬似体液中浸漬実験、密着力 測定及びアルカリフォスファターゼ(ALP)活性測定を行った。鏡面研 磨を施したチタン基板(CP-Ti, 第 2 種, 10mm x 10mm x 1mm)上へオ キシアパタイト(OAp)、非晶質リン酸カルシウム(ACP)または複合体 (ACP+OAp)コーティング膜を作製し、これらの評価に供した。コーテ ィング膜厚さは 0.5 µm とした。

コーティングを施したチタン基板を 310 K に保持した擬似体液中 に最長 28 日間浸漬した。浸漬実験に用いた擬似体液は、ヒト細胞外 液の無機成分を模擬した Hanks 溶液またはリン酸緩衝生理食塩水 (PBS(-))である。Table 1 にこれらの擬似体液組成を示す。所定時間 経過後、コーティング膜表面の X 線分析 (α -20 XRD, α =1°)及び SEM 観察 (XL30FEG, Philips)を行った。また、コーティング膜の PBS(-) 中への溶出を、浸漬実験後の PBS(-)中のカルシウムイオン濃度定量 により評価した。



Fig.2 Schematic diagram of adherence testing for calcium phosphate coating film on titanium substrate.

コーティング膜とチタン基板との密着力の評価は、薄膜強度試験 機(Romulus IV, Quad Group)により行った。エポキシ系接着剤によ

りアルミニウムスタッドをコーティング膜に密着させ、423 K で熱処理した後、アルミニウムスタッドの引き抜き試験を行う。引き抜き試験の際の最大荷重より、コーティング膜とチタン基板の密着力を計算した。 Fig. 2 に引き抜き試験の試料部の模式図を示す。

チタン基板上のリン酸カルシウム膜のALP活性に及ぼす影響は、ヒト骨芽細胞SaOS-2(RCB0428, 理研BRC) の培養試験により評価した。リン酸カルシウムコーティングを施したチタン板、コーティングを施してい ないチタン板またはバルク状ハイドロキシアパタイト(HAp)ペレットを試料とし、ポリスチレン製容器中で 培養した。ポリスチレン容器のみの状態をコントロールとした。本研究では APL 活性を DNA 生成で除した もの(ALP/DNA)を初期骨系分化誘導能の指標とした。

(3) 生体内評価

生体内評価は、動物埋入実験により行った。非晶質リン酸カルシウム(ACP)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、2,4,8及び12週経過後、取 り出した。チタンシリンダー表面は切削ままとした。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。新生骨がチタンシリンダー表面と直接接触している 割合、骨接触率(Bone-Implant-Contact, BIC)、を算出した。骨接触率はインプラントの骨適合性の指標と 考えられている。

	1							
Concentration (mg/l)								
	NaCl	KCl	Na ₂ HPO ₄	KH ₂ PO ₄	MgSO ₄	MgCl ₂	CaCl ₂	Glucose
Hanks' solution	8000	400	47.9	60	48.8	46.8	140	1000
PBS(-)	8000	200	1150	200	-	-	-	-

Table 1 Chemical composition of Hanks' solution and PBS(-).

3. 研究成果

(1) 生体外評価

Figs.3 (a), (b)及び(c)に非晶質リン酸カルシウム(ACP)、オキシアパタイト(OAp)およびそれらの複合体(ACP+OAp)コーティング膜の PBS(-)浸漬前後の試料表面 XRD パターンを示す。図中の*C_{OAp}*は、コーティング膜中の OAp 含有量を示すものであるが、この定義に関しては後述する。浸漬時間は 432 ks (OAp 膜は 86.4



Fig.3 XRD patterns of the (a) ACP, (b) ACP + OAp, and (c) OAp coating films before and after immersion in PBS(-).



Fig.4 Scanning electron micrographs of the surfaces of (a) before and after immersion in PBS(-) for (b) ACP, (c) ACP + OAp, and (d) OAp coating films.

ks)である。浸漬後、ACP コーティング膜表面にはアパタイトの形成が確認された。Fig.3 に示した浸漬後 の試料表面形態を Fig.4 に示す。図中には比較のために浸漬前の ACP コーティング膜も示している (Fig.4(a))。浸漬前のコーティング膜表面形態は平滑であり、コーティング膜の相により大きな違いはな かったので、ACP コーティング膜のみを示した。PBS(-)浸漬後の表面形態は、浸漬前とは大きく異なってお り、PBS(-)中での活発な表面反応が示唆される。Fig.4 (b)に示した ACP コーティング膜上では、ニードル 状の結晶のネットワーク構造が観察され、これはFig.3 (a)の XRD 分析からアパタイト結晶と考えられる。 一方、OAp コーティング膜上では、粒状のアパタイト結晶が確認されている。ACP+OAp 複合体コーティング 膜ではネットワーク構造及び粒状、両者の存在が確認できる。ネットワーク構造は擬似体液中におけるア パタイト形成に特徴的なものであり、ACP 存在下における迅速なアパタイト形成が示唆される。ACP は生体 中におけるアパタイト形成の前駆体であると考えられている。このため、ACP 含有コーティング膜を施した チタンにおいて迅速なアパタイト形成が観察されたものと思われる。迅速なアパタイト形成は、骨適合性 向上によるチタンの生体機能化に寄与する。また、Hanks 溶液中における浸漬実験においても PBS(-)中と 同様に、ACP 含有コーティング膜上でネットワーク構造を有するアパタイトが観察されたが、アパタイト形 成は PBS(-)中においてより顕著であった。



Fig.5 Concentration of calcium ions eluted from the coating films with various oxyapatite contents into the PBS(-) during the immersion tests and the morphology of apatite on the surface after the immersion tests.



Fig.6 Bonding strengths of the ACP and OAp $(C_{OAp} = 1.0)$ coating films before and after immersion in PBS(-) for 259.2 ks.

浸漬実験におけるチタン上のリン酸カルシウムコーティング膜から PBS(-) 中へのカルシウムイオン溶出 をコーティング膜中のオキシアパタイト含有量(*C_{OAp}*)の関数として Fig.5 に示す。*C_{OAp}*は(1)式により定 義した。

$$C_{OAp} = S_{OAP} / (S_{OAp} + S_{ACP}) \tag{1}$$

ここで*S_{OAp}* 及び*S_{ACP}* は各コーティング膜 XRD パターンの 20=25°~35°における 0Ap 相に起因する回折線強 度及び ACP 相に起因するブロードピークの強度である。図中には浸漬後の試料表面形態も記述した。*C_{OAp}* が 0.6 以下、すなわち ACP が 40%以上含有されるコーティング膜、においてネットワーク構造を有するアパ タイト結晶が観察され、さらに、コーティング膜からのカルシウムイオン溶出量が増加している。これら の結果は、コーティング膜の溶出が、アパタイト形成において支配的な役割を果たすことを意味する。コ ーティング膜表面近傍におけるカルシウムイオン濃度の部分的な濃度上昇が、アパタイト相に関して溶液 を過飽和にしたものと考えられる。

Fig. 6 に、引き抜き試験における最高荷重から計算される ACP および 0Ap(*C*_{OAp}=1) コーティング膜の鏡 面研磨チタン基板との密着力を、PBS(-)中 259.2 ks 浸漬前後で示す。いずれのコーティング膜に関しても、 浸漬前では 60~80 MPa 程度の密着力が得られている。浸漬前試料の引き抜き試験後の試料断面を Fig. 7(a) に示す。チタン基板上に ACP コーティング膜に加えてアルミニウムスタッドとの接着に使用したエポキシ 系接着剤が観察される。これは、引き抜き試験における破壊が、コーティング膜/チタン基板界面ではなく、 アルミニウム/接着剤界面または接着剤内部において発生していることを意味する。すなわち、浸漬前試料 の引き抜き試験で得られた密着力は厳密には、コーティング膜とチタン基板の密着力を示すものではない。 しかしながら、実際の密着力が計算値以上であることは明らかであり、本研究で用いたコーティング膜の 密着力は、インプラントへのコーティング膜として要求される 50 MPa 以上であることが示された。一方、 PBS(-)浸漬後の試料の密着力は、30~60 MPa へと減少していることがわかる(Fig. 6)。特に、ACP コーティ ング膜において密着力低下が顕著である。Fig. 7(b)に示すとおり、引き抜き試験後の試料表面にはコーテ ィング膜が存在せず、コーティング膜/チタン基板界面における密着力が浸漬により低下することが示唆さ れる。浸漬後には、コーティング膜の一部が引き抜き試験前に剥離することもあるので、浸漬実験中にコ ーティング膜/チタン界面付近におけるコーティング膜の優先的な溶出が起こるのかも知れない。浸漬に伴 う密着力の低下を抑制するための研究を現在行っている。これまでに、基板のブラスト処理に伴う表面粗 さの上昇が有効であるとの知見が得られている。

Table 2 にリン酸カルシウムコーティングを施したチタン基板上の培養実験におけるヒト骨芽細胞 SaOS-2の DNA 量あたりの ALP 活性 (ALP/DNA)を示す。ポリスチレン製培養皿のみの状態 (コントロール)にお ける細胞培養初期の ALP 活性を 100%としている。コーティングを施していないチタン基板上での APL 活性 と比較すると、3 日及び7日培養時にコーティング膜が ALP 活性を増加させていることがわかる。この結果 より、リン酸カルシウムコーティング膜は骨芽細胞における初期の骨系分化誘導を促進することが示唆さ れる。



Fig.7. Cross section of the ACP coating films on titanium substrate after adherence tests. (a) and (b) are the specimens before and after immersion in PBS(-) for 259.2 ks.

Tuble 2 Mai denvity of cultured Success cost and anter s, i, i i und 21 dugst							
Material	$ALP / DNA \pm SD (\%)$						
	3 d	7 d	14 d	21 d			
Control	208.9 ± 3.0	46.9 ± 1.6	22.5 ± 0.4	17.6 ± 0.8			
Ti without coating	330.7 ± 7.3	144.7 ± 2.6	15.7 ± 0.5	11.8 ± 0.3			
Ti with coating	948.6 ± 12.3	775.3 ± 73.3	72.4 ± 1.2	16.5 ± 0.3			
HAp pellet	1978.1 ± 26.0	95.7 ± 1.1	59.8 ± 1.4	17.9 ± 0.7			

Table 2 ALP activity of cultured SaOS-2 cells observed after 3, 7, 14 and 21 days.

(2) 生体内評価

Table 3 に ACP コーティングを施したチタンシリンダーを 2~12 週埋入した後のインプラント/ビーグル 犬下顎骨界面の骨接触率をまとめて示す。2~4 週の埋入期間では、コーティング膜の有無による有意差は 検出されなかったが、8~12 週埋入においてはコーティングを施したチタンシリンダーで有意に骨接触率の 大きいことが確認できた(p<0.05)。

	Bone-implant contact \pm SD (%)				
	2 - 4 w	8 – 12 w			
Uncoated	$17.09 \pm 3.8 (N = 8)$	$30.66 \pm 4.5 (N = 4)$			
ACP-coated	$19.56 \pm 3.7 (N = 8)$	$40.35 \pm 5.0 \ (N = 4)$			

Table 3 Bone-implant contact of uncoated and ACP-coated titanium implant.

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コーティングを施し、チタン の骨適合性の観点から生体内外評価を行い、以下の結果を得た。

- (1) PBS(-)中への浸漬により、非晶質リン酸カルシウムを 40%以上含有するコーティング膜上にはネットワーク状のアパタイト結晶が形成され、表面における活発なアパタイト形成が確認できた。このアパタイト形成には、非晶質リン酸カルシウムコーティング膜の溶出が密接に関連していることが示唆された。
 (2) コーティング膜のチタン基板との密着力は、コーティング膜の相によらず 60~80 MPa 程度と高い値を
- 示した。しかしながら、擬似体液への浸漬により密着力は 30~60 MPa へ減少した。
- (3) コーティング膜はヒト骨芽細胞 SaOS-2の ALP 活性を上昇させ、初期の骨系分化誘導能を有することが 確認された。
- (4) ビーグル犬下顎骨への埋入実験において、8~12 週の埋入において非晶質リン酸カルシウムコーティン グ膜が有意に骨接触率を増加させた。
- (5) 生体内外評価により RF マグネトロンスパッタリング法により作製したリン酸カルシウムはチタンの骨 適合性を向上させることが明らかとなった。

5. 発表(投稿)論文

- (1) T. Narushima, K. Ueda, T. Goto, T. Katsube, H. Kawamura, C. Ouchi and Y. Iguchi, "Characterization of Calcium Phosphate Films Prepared by RF Magnetron Sputtering," Mat.Res.Soc.Symp.Proc. Vol.888 (2006), 101-106.
- (2) T. Narushima, K. Ueda, T. Goto, T. Katsube, H. Kawamura, C. Ouchi and Y. Iguchi, "Calcium Phosphate Films Coated on Titanium by RF Magnetron Sputtering for Medical Applications," Mat.Sci.Forum, 539-543 (2007), 551-556.
- (3) K. Ueda, T. Narushima, T. Goto, T. Katsube, H. Nakagawa, H. Kawamura, and M. Taira, "Evaluation of Calcium Phosphate Coating Films on Titanium Fabricated Using RF Magnetron Sputtering," Mater. Trans., 48 [3] (2007), 307-312.
- (4) K. Ueda, T. Narushima, T. Goto, M. Taira, and T. Katsube, "Fabrication of Calcium Phosphate Films for Coating on Titanium Substrates Heated up to 773 K by RF Magnetron Sputtering and their Evaluations," Biomedical Materials, accepted.
- (5) K. Ueda, T. Narushima, T. Katsube, H. Kawamura and T. Goto,"In Vitro Evaluation of RF Magnetron-sputtered Calcium Phosphate Films on Titanium," Proc. of the 3rd International Symposium on Advanced Ceramics (ISAC-3), accepted.

Si および Ge からなる新規クラスレート化合物の合成とラマン分光法による物性研究

東北大・大学院理学研究科 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

近年、スクッテルダイトやクラスレートなどの内部空間を有する物質が注目されている。図1 に示すスクッ テルダイトは、一般式LnT₄X₁₂ で表される物質であり、プニコゲン元素(X = P, As, Sb) で作られる籠の中に希 土類元素(Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb)を内包した構造とみる事ができる。その籠の外の格子の間隙に、遷 移元素(T=Fe, Ru, Os 等)が挿入される。一方、同図に示したクラスレートは、一般式A₈B₁₆C₃₀ などで表される 物質で、III 族元素であるB やIV 族元素であるC(Si およびGe)の作る籠の中にアルカリ金属やアルカリ土類 金属であるA を内包した構造をしていると考えることができる。また、Eu のような希土類元素を内包したり、 Mn のような遷移元素を格子置換することも可能である。



籠状クラスタが有するナノ内部空間に着 目して、このような物質を眺めた場合、内包 原子は物質を構成する元素が形作る籠形状ク ラスタの内部空間の特異なエネルギーポテン シャルの中で閉じ込められ、異常な熱振動を する状態にあると考えることができる。この ような空間に閉じ込められた原子は、図2(左 下のポテンシャル図)に示されるように、籠 状クラスタの内部空間が有するポテンシャル の中で非調和振動を伴う特別なフォノンとし て存在するであろう。このようなフォノンは、 最近ラットリングフォノンと総称される。結 晶固体の電子が、格子のブロッホ周期性を有 するのに対して、ラットリングフォノンは、 非晶質系ガラス状態にあると考えることがで きる。このような状態は、Phonon - Glass -

Electron - Crystal (PGEC) と呼ばれる。このような特徴を有する物質では、結晶の繰り返しを基本するブロッホ 状態の電子と原子運動に起因するガラス状態のラットリングフォノンの電子格子相互作用により新しい電子 状態を創出することが期待される。

スクッテルダイトやクラスレートに関する研究は、これまで数多く報告されている。しかし、明白な形でラットリングフォノンが関係した電子格子相互作用から新しい電子状態が発現した実験例は、従来はなかった。 クラスレート化合物は、籠状クラスタのネットワークの組み方により、多種の構造が存在する。その中でも特 に良く知られている構造は、図2 に示されるI-III の種類である。この中でも、籠の大きさという観点からは、 構造III が開放状態の籠を有するという点で特に興味深い。最近、クラスレート系物質の中でも、この構造III に 属するBa24Ge100 において200Kで興味ある電子相転移がマックスプランク研究所において発見された。当研 究グループでは、この物質と籠構造が結晶学的に等価であるBa24Si100 に対して同様な実験を行なった。その結



果、Ba₂₄Si₁₀₀ は超伝導体であり、Ba₂₄IV₁₀₀ (IV=Si およびGe) は、全く同じ構造のSi と Ge物質が同時に超伝導となる初めての物質 である事がわかった。本研究では、ラットリ ングフォノンが生み出す物性という観点に 立ち、両物質の構造と電子状態を探究した。

2. 研究経過

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 C₆₀や Si₂₀ 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。このような観点から申
請した H17 年度の研究では、今回の H18 年度申請課題として興味ある物質の物性(Si₁₀₀および Ge₁₀₀ 固体の比較)を明らかにすることを意図した。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(図1を参照)を有している。H17 年度の申請研究で、結晶学的に等価な Si₁₀₀ならびに Ge₁₀₀ では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見出した(J. chem. Phys. 2005; Phys. Rev. B, 2005)。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、初めて実験的に検証できる可能性がある状態にある。昨年度の研究をもとにした計画を立案した。

本研究はでは、フォノンを格子フォノン、クラスタ内フォノンから、図2に示すようなクラスタ内部空間の エネルギーポテンシャルに閉じ込められた原子振動に関係する特異なフォノン(ラットリングフォノン)に e-ph 相互作用の対象を拡張して、新しい電子相転移や超伝導を発現の観点から、フォノンが関係する新しい 範疇の物性研究を遂行した。クラスタ内に閉じ込められた原子振動は、結晶の自由度とは異なる自由度を有し、 そのポテンシャルの中で、幾つかの等価なエネルギーポテンシャルの中を動き回る特異なフォノン状態を取る 可能性がある。この様なフォノンはラットリングフォノンと称され、このようなフォノンと伝導電子との間で 生じる新しい相互作用は、従来とは大きく異なる電子状態を創出する可能性を秘めている。本研究では、特に 超伝導機構にこのようなラットリングフォノンが関与する可能性を探求し、新しい e-ph 相互作用を介した物 性科学への道を拓くために研究を進展させた。また、将来展開を目的として金研ワークショップを開催した。

3. 研究成果

IV₁₀₀(IV=Si およびGe) クラスレート物質における電子相転移と超伝導

図3 に、Ba₂₄Si₁₀₀ の電気抵抗率の温度依存性を示した。Ba₂₄Si₁₀₀ 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、Ba₂₄Ge₁₀₀ 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。 Ba₂₄Ge₁₀₀ 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、Ba₂₄Si₁₀₀ 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。その結果が、図3 に同時に示されている。この結果から、Ba₂₄Si₁₀₀ で観測された超 伝導は、本質的なものである事がわかる。



このように、Si₁₀₀ 骨格とGe₁₀₀ 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4 に電気抵抗の 圧力効果を示した。 $Ba_2 G_{e100}$ は、圧力を加えると T_c が急 激に上昇する。そして、1.5GPa でT_c 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Ba₂₄IV₁₀₀であっても、 構成元素がGe かSi かに依存してBa のラットリングフ オノンと電子相転移この物性の違いが、何に起因するか という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 験結果をMEM/Rietveld 法を用いて解析した。その結果 を図5 に示す。IV100 におけるネットワークは、正12 面 体の多面体クラスタが螺旋状に面を共有したものであ る。IV₁₀₀(IV=Si およびGe) 物質の籠構造に関して、Ba 原子が内包されている籠状空間をボール-スティックモ デルを用いて、図2 に表現した。この図を眺めるとわか るように、IV₁₀₀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、Ba2Ge100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Ba24Si100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事は明白であると思われ る。決定されたBa の電子密度分布を詳細に眺めると、Ba が存在する確率が高い場所は、5つの結晶サ イトにあるように思われる。残念ながら、X線解析からはBa がどのような時間スケールでこのような等 価な局所ポテンシャルの中を運動しているのかは、定かではない。



Ba の電子状態を別の観点から研究する事は興味がある。Ba 4d の内殻軟X 線光電子分光を測定した ところ、Ba の内殻スペクトルは、電子相転移の前後で変化した。これは、系の温度が下がるに従い、 Ba のラットリングフォノンが絡んだ電子格子相互作用により、幾つかの等価なポテンシャルの谷間に Ba が存在する確率が変化するためであると考えられる。このように、内殻準位の軟X 線光電子分光か らもBa 原子のラットリング運動に関する情報を得ることができた。

<u>ラットリングフォノンと超伝導に関する議論</u>

超伝導に関係したフォノンおよび電子状態に関する重要な情報は、比熱測定により得ることができる。 Ba₂₄Si₁₀₀の比熱の測定結果を図6 に示した。この結果を解釈すると、電子比熱係数であるγは、0.136-0.182 JK²mol¹が得られる。この値と、磁化率測定から得られたパウリスピン帯磁率により、算出されるウイ ルソン比R_wは、0.38-0.58 となり、極めて小さな値であることから、電子格子相互作用が非常に大きい 系である事が分かる。超伝導の比熱の飛びの大きさおよび超伝導転移点以下における比熱の温度依存性 からは、この超伝導体は等方的ギャップをもった超伝導体である事を示唆している。既に述べたように、 超伝導臨界温度T_cは、Ba₂₄Ge₁₀₀では、圧力を加えていくと、急激に上昇して1.5GPaの圧力でT_c=3.2K ま で上昇する。一方同様の実験をBa₂₄Si₁₀₀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 ことが分かった。Ba₂₄Ge₁₀₀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

Ba₂₄Ge₁₀₀で観測されたT_c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Ba₂₄Ge₁₀₀とBa₂₄Si₁₀₀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Ba₂₄Si₁₀₀の方が高い。また、観測され るパウリ帯磁率から、Ba₂₄Si₁₀₀とBa₂₄Ge₁₀₀ではフェルミ準位における状態密度NEr はほぼ同程度であるの で、T_cはBa₂₄Si₁₀₀の方がBa₂₄Ge₁₀₀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Ge₁₀₀ 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Ba₂₄Ge₁₀₀の高いT_cの要因であると解釈する立場である。

金研研究会の開催:

研究期間の総括と将来の展開をはかるために、金研研究会を開催した。研究会のテーマは、KINKEN Workshop on Organic Field Effect Transistor (Organizers: Katsumi Tanigaki, Graduate of Science, Department of Physics, Tohoku Univesity and Yoshihiro Iwasa, Institute of Material Research, Tohoku University) である。この研究会は、従来の有機トランジスタとは異なり、様々な分子物質ならびにクラスタ物質をトラン ジスタ分野と融合をはかることと、有機トランジスタの最近の進展を議論する目的で開催したものである。 海外からの参加者 10 名を含め 100 名の参加者により盛大に開催することができた。



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、IV20、 IV24、IV28、IV60 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IV20、 IV24、IV28 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。ま た、有機電界効果トランジスタの研究は、このような新しい物質との融合領域を形成することが期待さ れる。

5. 発表(投稿)論文

"Specific heat capacity and magnetic susceptibility of superconducting $Ba_{24}Si_{100}$ " T. Rachi, K. Tanigaki, R. Kumashiro, K. Kobayashi, H. Yoshino, K. Murata, H. Fukuoka, S. Yamanaka, H. Shimotani, T. Takenobu, Y. Iwasa, T. Sasaki, N. Kobayashi, Y. Miyazaki and K. Saito J. Physics and Chemistry of Solids, 67, 1334–1337 (2006).

"Rubrene single crystal field-effect transistor with epitaxial BaTiO₃ high-k gate insulator" N. Hiroshiba, R. Kumashiro, K. Tanigaki, T. Takenobu, Y. Iwasa, K. Kotani, I. Kawayama, and M. Tonouchi App. Phys. Letters, 89, 152110 (2006).

有限要素法による Nb3Sn 複合超伝導線の事前曲げ歪効果の三次元解析

岡山大・自然科学研究科村瀬 暁, 岡田 一星,金 錫範,七戸 希東北大・金研淡路 智,小黒 英俊,西島 元,渡辺 和雄KEK和気 正芳

1. はじめに

超伝導の応用は,医療,化学分析,運搬運送,電力,磁場科学,磁気分離などの広い分野に拡大して いる。これらの応用には超伝導線をコイル状に巻いた超伝導磁石として使用されている。超伝導線は, 超伝導体の他に,超伝導体の生成に必要な母材(matrix),電流のバイパス材と使用される安定化銅,電 磁力に耐える高強度補強材などから構成される複合体である。Nb₃Sn などの高磁界用超伝導体は,一般 に約 1,000 K の高温で生成し,使用される 4.2 K の極低温まで冷却されるので,約 1,000 K の温度差を 経験する。超伝導線を構成する各部材は、ヤング率、降伏応力などの機械的性質、線熱膨張率などが異 なるため,冷却時に各部材には残留歪が生じる。Nb3Snなどの化合物超伝導体は,他の金属製の構成部 材に比べて熱膨張率が小さいため,冷却時に圧縮歪を受ける。また,Nb₃Sn などの化合物超伝導体は, 応力・歪に対して敏感で、引張りおよび圧縮にかかわらず、応力・歪の増加に対して臨界電流などの超 伝導特性が劣化する[1]。そのため様々な高強度 Nb3Sn 線が開発され[2-4] 最近 Cu-Nb で補強した Nb3Sn |線において,室温で繰返しの曲げ歪を加えると臨界電流密度(よ)や上部臨界磁界の向上が観測され,事前 曲げ歪効果として知られるようになった[5,6]。事前曲げ歪を加えることにより,冷却したままの状態の J_{c} ばかりでなく,冷却後引張応力を印加した場合のピークの J_{c} も向上した。このピークの $J_{c}(J_{cm})$ は, Nb₃Sn 超伝導体に印加している圧縮歪が引張により緩和されて増加し,さらに引張歪が増加すると引張 歪の増加に対して J。が低下することにより得られる。前者が Cu-Nb 補強 Nb₃Sn 線(CuNb/Nb₃Sn)の他, Cu-Nb 補強のない一般の Cu 安定化 Nb₃Sn 線(Cu/Nb₃Sn)でも見られるが ,後者の J_mの向上は Cu 安定 化 Nb₃Sn 線では見られない。また,前者の Jcの向上は線材の長手方向の歪(z-方向)を考慮すれば説明で きるが,後者のJmの向上は説明できない。

Nb₃Sn 線には を方向の歪だけでなく,径方向(r-方向)や周方向(-方向)の3次元の歪が印加しており, を方向の歪がゼロの状態でも,rおよび 方向の歪が残留していることが中性子回折によって実験的に確 かめられており[7],この3次元歪状態の違いが前述のCuNb/Nb₃SnとCu/Nb₃SnのJ。特性の実験結果 に影響を及ぼすことが示唆された。したがって,このような事前曲げ歪効果の詳細な検討には3次元歪 状態の解析が必要となる。

筆者らのグループは,従来から構成部材および断面構成の異なるいくつかの複合 Nb₃Sn 線の3次元歪 状態に及ぼす熱履歴の影響を,有限要素法(FEM)を用いて解析を行ってきた[8,9]。使用した FEM ソフ トは市販の ANSYS(University version)で,ノード数などに限界があってこのような事前曲げ歪効果の 解析には適さないため,東北大学金属材料研究所のノード数の制限のない Multiphysics version を用い て解析を行った。

2. 研究経過

解析の対象は、いずれも線径 1 mm で、CuNb で補強した Nb₃Sn 線(CuNb/Nb₃Sn)、Cu matrix に Nb₃Sn フィラメントが埋め込まれた Cu/Nb₃Sn(Cu-1)および Cu 安定化材が外部に配置された Cu/Nb₃Sn(Cu-2)の3種類で、その構成材の体積比を表1に、FEM で用いた解析モデルを図1に示す。

	表!			
Component Materials and Their Volume Fractions				
model	CuNb/Nb3Sn (CuNb)	Cu/Nb ₃ Sn (Cu-1, Cu-2)		
Cu (%)	24.0	43.9		
Cu-Nb (%)	32.0	-		
Barrier (%)	4.9 (Ta)	5.2 (Nb)		
Cu-Sn (%)	29.9	36.5		
Nb3Sn (%)	9.2	14.4		



図 1 解析に用いた Nb₃Sn 線モデル (a) CuNb/Nb₃Sn, (b) Cu matrix Nb₃Sn (Cu-1), (c) Cu 外部安定化 Nb₃Sn (Cu-2)

Nb₃Sn の生成から室温での事前曲げ,極低温での冷却を模擬して,次の段階ごとに解析を行った。まず,948 K の Nb₃Sn 生成熱処理温度ですべての歪をゼロとし,室温(300 K)まで冷却し,0.5%の事前曲 げ歪を印加した。すなわち,線材断面の0度の位置の外表面上に0.5%の引張歪を,180度の位置の外 表面で0.5%の圧縮歪を同時に印加したあとゼロ歪に戻し,さらに0度の位置を圧縮歪,180度の位置 で引張歪を印加した過程を1回とし行い,次に90度と270度の方向で同様の工程で歪を印加し,これ らを2回繰り返した。次に4.2 K の極低温まで冷却した後,線材全体にコイル運転中の電磁力を模擬し た引張歪を印加した。

FEM 解析における境界条件として,熱履歴および引張歪印加時において線材の両端は平面を保つようにした。これは,すべての工程において各構成材の z 軸方向の変位は均等であることを意味する。また,線材の底面での変位はゼロで,底面境界で対称であると設定した。

各構成材は等方性, Cu, Cu-Sn, Cu-Nb, Nb は弾塑性体で, Cu, Cu-Sn, Cu-Nb は降伏応力が温度変化する, Ta および Nb₃Sn は弾性体と設定して FEM 解析を行った。各構成材の使用した熱膨張係数, ヤング率,ポアソン比の各物性値を表2に,一例として Cu の応力・歪曲線の温度変化を図2に示す。

	PARAMETERS OF COMPONENT MATERIALS			
Component materials	Thermal expansion coefficient (K)	Young's modulus (GPa) at R.T.	Poisson's ratio at R.T.	
Nb ₃ Sn	7.64 x 10 ⁻⁶	165	0.3	
Cu-Sn	17.3 x 10 ⁻⁶	124	0.345	
Cu-Nb	15.1 x 10 ⁻⁶	109	0.346	
Та	6.3 x 10 ⁻⁶	186	0.342	
Nb	7.02 x 10 ⁻⁶	103	0.397	
Cu	16.8 x 10-6	114	0.345	





図2 解析に用いた Cu の応力歪曲線の温度変化

3. 研究成果

3.1 事前曲げ中の応力・歪変化

室温で CuNb/Nb₃Sn に両振りの事前曲げ歪を加えた場合の Cu の応力・歪変化を図 3 に示す。図中の 1 は 948 K の Nb₃Sn 生成熱処理時 ,2 は 300 K に冷却後 ,線材断面の外表面の 0 度の位置において 0.5% の圧縮歪 ,180 度の位置で同じ大きさの引張歪を加える操作をしたときを 3(0.5%の曲げ歪印加),反対側 に同様の曲げ歪を加えたときを 4,5 は元に戻したとき(事前曲げ終了時)を表わす。これから曲げ歪の前 後において 0.04%の引張歪が印加された,すなわち長手方向に伸びたことがわかる。



図3 事前曲げ前後の CuNb/Nb₃Sn の Cu 部の応力・歪挙動

3.2 冷却後の長手方向の歪(z)変化

事前曲げ歪を加えて 4.2 K に冷却した場合と事前曲げをせずに冷却した時の Nb₃Sn の長手方向の歪 ($_2$)の引張歪に対する変化を CuNb/Nb₃Sn, Cu-1, Cu-2 について図 4 に示す。Nb₃Sn の歪は各フィラ メントに印加する 歪の平均値を使った。冷却したままの状態における事前曲げ 歪処理をした CuNb/Nb₃Sn の $_2$ は,約0.4%の圧縮歪である。それに対して,事前曲げなしの場合は0.43%で,事前 曲げにより約0.03%の圧縮歪の緩和が示された。一方,Cu-1,Cu-2 ではたかだか0.01%程度で緩和の 値は小さい。これらの値は実験における J₄増加と対応しており,解析結果は実験結果と一致した。



図 4 事前曲げ有無による極低温冷却後の Nb3Sn 長手方向歪 (a) CuNb/Nb₃Sn (b)Cu matrix Nb₃Sn (Cu-1) (c) Cu external Nb₃Sn (Cu-2)

3.3 3次元歪

J_{cm}増加の原因を調べるため,3方向の歪(r, , *d*を解析し,評価する値として式(1)に示す von Mises 歪 yを用いた。

$$_{Y}^{2} = \left\{ \left(\begin{array}{c} r - \end{array} \right)^{2} + \left(\begin{array}{c} - \end{array} \right)^{2} + \left(\begin{array}{c} z - r \end{array} \right)^{2} + 6 \left(\begin{array}{c} 2 \\ xy + \end{array} \right)^{2} + \left(\begin{array}{c} 2 \\ yz + \end{array} \right)^{2} \right\} \right/ 2$$
(1)

ここで, r, , zはそれぞれ r, , z方向の歪, はせん断歪である。CuNb/Nb₃Sn, Cu-1, Cu-2 における von Mises 歪の引張歪変化を事前曲げの有無について図 5 に示す。Von Mises 歪は常に正なの で,最小値が最も 3 次元歪の小さいことに対応する。CuNb/Nb₃Sn では,事前曲げが加わると事前曲げ のない場合に比べて, von Mises 歪の最小値が約 0.003%下がるとともに,最小値の得られる引張歪の値 も約 0.006%低下した。一方, Cu-1, Cu-2 では von Mises 歪の最小値,最小値の得られる引張歪値はと もに事前曲げの有無によってほとんど変化しなかった。Cu 安定化 Nb₃Sn 線では, J_{cm} の事前曲げ効果が 現れず, CuNb/Nb₃Sn 線で J_{cm} の事前曲げ効果が現れ,かつ,得られる J_{cm} 値が低引張歪側にシフトし た実験結果と一致した。





3.4 事前曲げによる機械的性質の変化

解析結果の事前曲げによる von Mises 歪の最小値の低下, von Mises 歪の最小値の得られる引張歪の 低歪側へのシフトは,実験結果の Jcm の増加と Jcm の得られる引張歪の値の低歪側へのシフトが対応し た。このような現象は, CuNb/Nb₃Sn で顕著で, Cu/Nb₃Sn 線では見られない。これは Cu-Nb の機械的 性質の変化に起因すると考え, CuNb/Nb₃Sn と Cu-1 の応力・歪曲線を事前曲げの有無について解析し てみた。その結果を図 6 に示す。これからわかるように, CuNb/Nb₃Sn では同じ歪における応力値が増 加し,高機械強度化が見られる。これが 3 次元歪に影響を及ぼしていると考えられる。

4. まとめ

複合 Nb₃Sn 超伝導線の事前曲げ効果について, ANSYS による FEM 解析を行い, その結果, CuNb/Nb₃Sn線で顕著に見られる J_cおよび J_mの増加と J_mピーク位置の低歪側へのシフトが von Mises の 3 次元歪の最小値と対応することを明らかにした。この事前曲げ歪効果は, Cu 安定化線よりも Cu-Nb 補強線において顕著で,その原因は Cu-Nb 材の事前曲げによる機械的性質の変化,高強度化にあること がわかった。今後は,この Cu-Nb の構成比,配置,Cu-Nb 材の機械的性質の最適化をはかり,高性能 Nb₃Sn 線の線材設計および開発につなげる。



図 6 事前曲げ有無による応力・歪曲線の変化 (a) CuNb/Nb₃Sn (b) Cu-1

引用文献

- J. W. Ekin, "Strain Scaling Law and the Prediction of Uniaxial and Bending Strain Effects in Multifilamentary Superconductors", Filamentary A15 Superconductors, M. Suenaga and A. F. Clark Ed. New York: Plenum Press, 1980, pp. 187-203.
- [2] T. Miyazaki, Y. Murakami, T. Hase, T. Miyatake, S. Hayashi, Y. Kawate, N. Matsukura, T. Kiyoshi, K. Itoh, T. Takeuchi, K. Inoue, and H. Wada, "Development of Superconductor for 1 GHz Class NMR Magnets –High Yield Strength (Nb,Ti)3Sn Conductors-", Cryogenic Engineering, vol. 35, pp. 126-131, 2000.
- [3] S. Murase, S. Nakayama, T. Masegi, K. Koyanagi, S. Nomura, N. Shiga, N. Kobayashi, and K. Watanabe, "Stress-Strain Effects in Alumina-Cu Reinforced Nb3Sn Wires Fabricated by the Tube Method ", Journal of Japan Institute of Metals, vol. 61, pp. 801-806, 1997.
- [4] S. Murase, T. Murakami, T. Seto, S. Shimamoto, S. Awaji, K. Watanabe, T. Saito, G. Iwaki, and S. Meguro, "Normal Zone Propagation and Quench Characteristics of Nb3Sn Wires with Jelly-Roll and In-Situ Processed CuNb Reinforcements", IEEE Trans. on Supercond., vol. 11, pp. 3627- 3630, March, 2001.
- [5] S. Awaji, K. Watanabe and K. Katagiri, "Improvement of mechanical and superconducting properties in CuNb/(Nb,Ti)3Sn wires by applying strain at room temperature", Supercond. Sci. Techno., vol. 16, pp. 733-738, 2003.
- [6] S. Awaji, H. Oguro, G. Nishijima and K. Watanabe, "Enhancement of upper critical field and critical temperature by prebending process for practical Nb3Sn wires", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 43, pp. L709-L711, 2004.
- [7] S. Awaji, H. Oguro, G. Nishijima, P. Badica, K. Watanabe, S. Harjo, T. Kamiyama and K. Katagiri, "Neutron diffraction Study on prebending effects for bronze route Nb3Sn wires without reinforcement", IEEE. Trnas. Appl. Supercond., vol. 16, pp. 1228-1231, 2006.
- [8] S. Murase, H. Okamoto, T. Wakasa, T. Tsukii, and S. Shimamoto, "Three-Directional Analysis of Thermally-Induced Strains for Nb3Sn and Oxide Composite Superconductors", IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 13, pp. 3386-3389, 2003.
- [9] S. Murase and H. Okamoto, "FEM Analysis of Three Directional Strain States Under Applied Tensile Stress for Various Composite Superconductors", IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 14, pp. 1130-1132, 2004.

5. 発表(投稿)論文

S. Murase, I. Okada, K. Kiyama, N. Nanato, S.B. Kim, H. Oguro, G. Nishijima, S. Awaji, K. Watanabe and M. Wake, "Three-directional FEM analyses of pre-bending effects for Nb3Sn composite wires", IEEE Transactions on Applied Superconductivity, (2007) to be published.

S. Murase, I. Okada, K. Kiyama, N. Nanato, S.B. Kim, H. Oguro, G. Nishijima, S. Awaji, K. Watanabe and M. Wake, "Three-directional FEM analyses of pre-bending effects for Nb3Sn composite wires", 2006 Applied Superconductivity Conference, (August, 2006, Seattle, USA).

岡田 一星, 村瀬 暁, 金 錫範, 七戸 希,淡路 智,小黒 英俊,西島 元,渡辺 和雄,和気 正芳, Nb3Sn 複合超電導線における事前曲げ効果の歪解析,2006 年度秋季低温工学・超電導学会 3C-a06 (November, 2006,熊本)

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、 藤田 全基 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年を経過した。しかしながら、その 発現機構に関しては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。さらに最近では電子・格子相互 作用が複雑な形で電子状態や超伝導に関与しているという実験的証拠が蓄積されてきている。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。理学研究科の髙橋グループ(髙橋教授・佐藤助手)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(小池教授・足立助手)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。また金研山田研究室の藤田助手は単結晶育成と中性子散乱の専門家である。以上の実験グ ループにより、電子励起、電荷励起、スピン励起の全ての方向からの髙温超伝導体の総合的研究が可能と なる。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。 また、共同研究とともにワークショップ開催を柱の一つとした。

2. 研究経過

1. で述べたように本共同研究は現在、東北大学内で電子状態に関する研究を精力的におこなっている グループの間での研究であり、東北大学ならではのものである。これは現在の髙温超伝導研究の中心が東 北大学にあることと無関係ではない。そのなかで、金属材料研究所の果たす役割は大きく、ワークショッ プ開催など研究センターとしての役割が期待されている(図1)。



本基盤研究は昨年度からの継続課題であるが、特に昨年度開催したワークショップは参加者から好評を 得た。本年度もワークショップ開催を中心課題の一つとして基盤研究を推進した。なお、平成18年10 月より、研究代表者の遠山が京都大学基礎物理学研究所に移動した。そのため、ワークショップ開催のた めの打ち合わせが十分にできなかったことが反省点である。)

3. 研究成果

(a) 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11月7日(火)-8日 (水)に金研 IFCAM セミナー室で開催した。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。

今回のワークショップは、他の高温超伝導に関する研究組織との交流を活性化させるため、科研費特別 推進研究「4次元空間中性子探査装置の開発と酸化物高温超伝導体の研究」(代表・新井正敏(原子力機構)) と本基盤研究との合同ワークショップとして開催した。これにより、量子ビーム(中性子、X線など)を 用いて高温超伝導研究を行っている研究者との交流を図ることができた。

また、参加者の中に外国人が多数いることが予想されたため、講演は全て英語とした。そのため、日本の高温超伝導研究を国内に滞在する外国人研究者に紹介する良い機会となったといえる。

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。

November 7 (Tuesday)

13:30-13:40 Greetings Masatoshi ARAI (JAEA), Takami TOHYAMA (Kyoto Univ.)

Chair.: Masatoshi ARAI (JAEA)

13:40-14:10 Magnetic excitation spectra and phonons of high-Tc system

Masatoshi SATO (Nagoya Univ.)

14:10-14:40 Correlation between local SC gap and phonon frequency

Shinichi UCHIDA (Univ. of Tokyo)

Takami TOHYAMA (Kyoto Univ.)

14:40-15:10 Interplay of electron-phonon interaction and electron correlation in high temperature superconducting cuprates Sumio ISHIHARA (Tohoku Univ.)

---- Coffee break ----

Chair.: Kazuyoshi YAMADA (Tohoku Univ.)

- 15:40-16:10 Charge dynamics in high-Tc cuprates
- 16:10-16:40 Magnetic excitations in electron-doped cuprates Masaki FUJITA (Tohoku Univ.)
- 16:40-17:10 On the pseudogap: from optcial spectra Setsuko TAJIMA (Osaka Univ.)
 - 17:10-17:40 Development on a state-of-the-art neutron instrument for studying HTCSC mechanism Masatoshi ARAI (JAEA)
- 18:00- Get-together (The 21-COE Seminar room, IMR)

/				
November 8 (Wednesday)				
Chair.: Takashi TAKAHASHI (Tohoku Univ.)				
9:00 - 9:30	Implication of the Mott-limit violation at slight dop	ping Yoichi ANDO (CRIEPI)		
9:30-10:00	Transport phenomena and impurity effects in ne	arly AF Fermi liquid Hiroshi KONTANI (Nagoya Univ.)		
10:00-10:30	Phase separation in the overdoped regime of hi	gh-Tc cuprates Yoji KOIKE (Tohoku Univ.)		
	Chair.: Sadamichi MAEKAWA (Tol	noku Univ.)		
11:00-11:30	Fermi arc and psuedogap by ARPES	Atsushi FUJIMORI (Univ. of Tokyo)		
11:30-12:00	Nodal quasiparticles of cuprate superconduc photons	ctor studied by using low-energy tunable Akihiro INO (Hiroshima Univ.)		
12:00-12:30 Electron-boson coupling in high-Tc cuprates studied by high-resolution ARPES				
	Lunch			
Chair.: Yoji KOIKE (Tohoku Univ.)				
13:30-14:00 Quasi-particle interference and superconductivity in Ca _{2-x} Na _x CuO ₂ Cl ₂ Tetsuro HANAGURI (RIKEN)				
14:00-14:30	STM/STS study on 4ax4a charge modulation in	Bi2212 Masayuki IDO (Hokkaido Univ.)		
14:30-15:00	Oxygen Isotope effect in Bi2212 by LE-ARPES	lideaki IWASAWA (Tokyo Univ. of Science)		
	Coffee break			
	Chair.: Takami TOHYAMA (Kyoto I	Univ.)		
15:20-15:50	NMR in multilayered cuprates	Hidekazu MUKUDA (Osaka Univ.)		
15:50-16:20	Effect of t' and impurity effects in t-J model	Masao OGATA (Univ. of Tokyo)		
招プで現象の いう者の年に ファクロングロングロングロングロングロングロングロングロングロングロングロングロングロ	のほかに東北大学を中心に約 50 名の参加があり 。本報告では個々の講演内容をまとめることはし ている方々であり、対象とする研究手段・物質に ぞれの立場から述べていただいた。各講演に対す は「発見20年目を迎えた節目の年に銅酸化物高温 会に参加でき大変充実していた」「高温超伝導研 ョップを毎年行っていただきたい」といった声か いであり、本ワークショップが成功であったこと 迎えた高温超伝導研究の今後の方向性を示すよい ークショップを金研共同利用において継続してい ップの個々の講演に対する紹介は行わない。その のレポート集 JAEA-Review として出版される	、会場が満員となるほどの活発なワークショ しない。どの講演者も高温超伝導研究の第一 こ対する深い議論とともに、高温超伝導研究 「る議論も活発であった。 品超伝導に集中した専門家が集まったレベ 研究の現状がよくわかった。今後もこのよ が聞かれた。これは主催者・講演者・参加 きを物語っている。また、高温超伝導発見2 し、 機会であったといえる。今後も高温超伝 いくことが期待される。 つ代わり、本ワークショップの報告集は、日 ことが決定している。		

また、平成19年8月には仙台で超伝導に関するスペクトルスコピーの国際会議が開催される(委員長: 金研 前川禎通教授、副委員長:理学研究科 高橋隆教授)。この会議は、超伝導、とりわけ高温超伝導分 野ではレベルの高い会議として知られている。本基盤研究のテーマとのオーバーラップも大きく、研究参 加者すべてが重要な役割を果たさなければいけない会議でもある。本ワークショップではその国際会議に 向けた日本国内研究者の意思統一の場としての役割も持たせた。参加者が来年度の国際会議に向けた研究 の取り組みを再確認する場となったことは評価できる。

(b) 共同研究

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の超伝導ギャップが従来の d(x²-y²) 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、そのミクロなメカニズ ムが提案された。残念ながら論文としてまとめるところまでは進んでいないが、現在も議論を継続してい る。

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、髙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。残念ながら論文としてまとめるところまでは 進んでいないが、この相関は電子ドープ系超伝導体創製のための指針となると期待される。

c) 梯子型銅酸化物超伝導体および辺共有型一次元銅酸化物の電荷励起

小池グループ、遠山グループおよび石井賢司博士(原研)のグループとの共同で、梯子型銅酸化物高温 超伝導体(La,Sr,Ca)14Cu24O41の共鳴非弾性X線散乱スペクトルの測定とその理論的解釈を行った。小池グ ループは純良な単結晶試料の作成を、石井クループはSpring-8 でのスペクトル測定、遠山グループはスペ クトルの理論的解析をそれぞれ分担した。この系は梯子型格子のほかに、辺共有型一次元鎖を含んでいる。 それぞれの構造のキャリア濃度は、Sr を La や Ca で置換することにより変化することが知られている。 一番興味があるのは、キャリア濃度がある程度存在する場合、高圧下で超伝導が生じる梯子型格子である が、そのスペクトルに対しては辺共有型一次元鎖からのスペクトルも重なってしまう。そこで、辺共有型 一次元鎖だけを持つ(Ca,Y)2Cu5O10を参照物質として、その共鳴非弾性X線散乱スペクトルの測定とその 理論的解釈も同時に行った。共鳴非弾性X線散乱は運動量に依存する電荷励起を測定する強力な手段とし て発展しつつある手法であり、そこから得られる情報はこれまでどの実験手段においても実現不可能なも のでる。梯子型銅酸化物においても、電荷励起の特徴的な運動量依存性と、キャリア変化によるスペクト ル変化の特異な振る舞いが明らかにされた。とりわけ、キャリア濃度が変化してもほとんど変化しないス ペクトル構造が得られた。これは遠山グループの理論計算ともよく一致している。この現象は梯子系のド ープされたキャリアがペアーを作り、その周りのスピンが一重項状態を作っていることがその原因である。 この成果は現在投稿中である。

4. まとめ

本基盤研究では、二十年を迎えた高温超伝導研究をリードしている東北大学の研究者が中心となり、ワ ークショップを開催した。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英語で行った。参加者には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。また、高温 超伝導研究の中心である東北大学のアクティビティと、その中での金研の役割が明確になったワークショ ップといえる。また、高橋グループ、小池グループらとの共同研究を進めた。遠山グループの理論的な計 算が実験グループの指針となっている。残念ながら、発表論文という形にまだなっていないものもあるが、 本基盤研究を通じて研究の発展が得られたものと考えている。

5. 発表(投稿) 論文

"Momentum Dependent Charge Excitations of Two-Leg Ladder: Resonant Inelastic X-ray Scattering of (La,Sr,Ca)14Cu24O41", K. Ishii, K. Tsutsui, T. Tohyama, T. Inami, J. Mizuki, Y. Murakami, Y. Endoh, S. Maekawa, K. Kudo, Y. Koike, and K. Kumagai, to be published in Physical Review B.

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、二瓶雅之、志賀拓也、小泉智史、蓮見高円 東北大・金研 野尻浩之

1. はじめに

磁気異方性をもつ基底高スピンクラスター分子は、ブロッキング温度以下で磁化の反転が凍 結され超常磁性を示す単一分子磁石となる。単一分子磁石は量子スピントンネル、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し、さらに磁気メモリー等の分子素子として期待され る物質群である。このような量子力学的な効果を利用した新しい物性を開拓するには、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な鍵となる。しかし、現在の量子ス ピン系に関する研究は偶発的に発見された系が個別に研究され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克服すべき問題点も多い。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。

2. 研究経過

金属イオンと有機配位子からなる金属錯体は、有機配位子の優れた分子性・設計性により金属 イオンの多彩な電子構造に基づく磁性と伝導性を系統的に制御することが可能である。我々は、 この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。その結果、シッフ塩基多座配位子と金属イオ ンとの反応条件を最適化することで、多様な幾何構造をもつ異核金属多核錯体や混合原子価多核 錯体が得られる事を見出した。さらに、これまでの野尻浩之担当教授との共同研究でそれらの磁 気的性質について検討した結果、MnCu 異核金属複核錯体が*S* = 5/2 をもつ当時世界最小の単分子 磁石となる事や混合原子価 Mn7 核錯体がホイール構造をもつはじめての単分子磁石となる事を明 らかにした(H. Oshio et al, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 1208-1210, H. Oshio et al, *Chem. Eur. J.*, 2005, 11, 843-849.)。本研究では、単分子磁石を始めとする量子スピンクラスター系の合理的合成法の確立、 および得られたクラスター分子の磁気構造を詳細に明らかにすることによる量子スピントンネル ダイナミクスの制御の可能性について検討した。具体的には以下の研究を行った。

(1) 混合原子価 Mn7 核単分子磁石におけるトンネル確立の磁場掃引速度依存性に関する研究

(2) 反強磁性環状クラスターにおける幾何構造と量子スピントンネリングの相関に関する研究

(3) 球状コアをもつ Mn13 核錯体における酸化状態と磁性との相関に関する研究

3. 研究成果

(1) 混合原子価 Mn7 核単分子磁石におけるトンネル確立の磁場掃引速度依存性に関する研究 量子スピントンネル確立(P)は以下のランダウ・ゼナーの式で表される。

$P = 1 \cdot \exp\left[-\pi\Delta^2 / \left(2\hbar g\mu_{\rm B} |M_{\rm S} - M_{\rm S}'| dB/dt\right)\right]$

ここで、∆は準位間(*M*_s, *M*_s')交差でのトンネル分裂の大きさを示し、上記式はトンネル確立が磁場 の掃引速度に依存し、掃引速度が速い場合はトンネル確立が小さくなる事を示している。高いス ピン多重度をもつ単分子磁石のスピン基底状態においては、トンネル分裂が比較的小さいため静 磁場とパルス磁場でトンネル確率が大きく変化することが期待される。本研究では、ホイール型 Mn7核単分子磁石を合成し、量子スピントンネルの磁場掃引速度依存性について検討した。

【実験】

シッフ塩基誘導体である 4 座配位子 H₃L1(図 1)と塩化マンガン (II)4 水和物を MeOH 溶液中で反応させ、析出した褐色粉末を 1,2-ジク ロロメタンに溶かして静置することにより、ひし形の褐色板状結晶と して[Mn^{II}₃Mn^{III}₄(L1)₆]·5C₂H₄Cl₂ (1)を得た。1 の HF-EPR 測定は単純透 過法を用い、4.2-25 K の温度範囲で 95-195 GHz における EPR スペク トルを測定した。サンプルは単結晶をすりつぶした粉末をもちいた。 静磁場をもちいた極低温磁化測定は ³He 冷凍機を取り付けた MPMS SQUID 磁束計をもちい、0.5-1.0 K の範囲において行った。サンプル は OHP シート上に結晶の容易軸方向にそろえて並べ、ストローに固 定した。一方、パルス磁場を用いた磁化測定においては、デルリンロ 図 ッド上に結晶を容易軸方向にそろえて並べ、0.5, 1.6 K の温度において 約 10ms のパルス磁場を±0.4 T から±5 T の磁場掃印範囲において測定した。



図 1. 架橋配位子 H₃L1.

 錯体 1 の構造を図 2 に示す。錯体 1 は 7 つの Mn イオンが配位子のアルコキソ基により架橋された環状 7 核構造をもち、Mn1 上に対称心が存在する。Mn イオンと配位原子との平均結合長からMn1, Mn2 は Mn(II)、Mn3, Mn4 は Mn(III)イオンに帰属される。ここで、Mn(III)イオンは配位子のアミノ基の窒素原子が配位している方向に Jahn-Teller 歪を示す。1 について温度依存 DC 磁化率を 測定した結果(図 3 左)、低温で $\chi_m T$ 値の増加が観測された。解析の結果錯体 1 は、Mn イオン間の強磁性的相互作用により基底状態 S = 19/2を持つ基底高スピン分子であることがわかった。AC 磁化率の周波数依存測定を行った結果(図 3 右)、熱励起過程による遅い磁気緩和に起因する磁化率の実部及び虚部の周波数依存性が観測された。各周波数におけるピークトップから得られるアレニウスプロットから、錯体 1 における磁気モーメントの反転に伴う活性化障壁 ΔE の大きさは 18.1 K、ブロッキング温度は 0.89 K であると見積もられた。以上より、錯体 1 が単分子磁石であることが明らかとなった。



図2 錯体1の構造.

図3 錯体1の温度依存 DC(左)および AC(右)磁化率

錯体1の零磁場分裂定数 Dを見積もるため、HF-EPR 測定を行った。4.2、10、15 K における
 EPR スペクトル (v=190 GHz)を図4に示す。4.2 K においては、2.44, 3.35 および 3.82 T に共鳴吸
 収が観測された。10 K においては新たな2本の吸収が高磁場側(4.40 および 4.90 T)に現れ、温度上
 昇に伴い高磁場側のピーク強度は増大した。観測された共鳴吸収はS = 19/2 スピン基底状態にお
 ける副準位(M_s)間の遷移に帰属され、シグナル強度の温度依存性から錯体1 は負の D 値をもつこ
 とが示唆された。1 の EPR スペクトルにおける共鳴磁場の周波数依存性を以下のハミルトニアン
 をもちいて解析を行った。

$$H = g\mu_{\rm B}B \cdot S_z \cdot \cos\theta + g\mu_{\rm B}B \cdot (S_x + S_y) \cdot \sin\theta + D[S_z^2 - 1/3S(S+1)] + B_4^0 S_z^4$$

ここで、 $\mu_{B_x} B$ 、 θ 、はそれぞれ、ボーア磁子、外部磁場、磁場と分子の主軸のなす角度である。その結果、零磁場分裂定数 Dは-0.274 K と見積もられた。

1の単結晶試料について、静磁場およびパルス磁場をもちいた磁化測定を行った。静磁場を用 いた磁化測定においては、0.9 K以下で磁気ヒステリシスが観測された(図5左)。これは、熱によ るスピンの反転が極低温で凍結することに起因し、単分子磁石に特徴的な挙動である。保持力は 温度の低下に伴い増加し、500 mKでゼロ磁場に明瞭なステップをもつヒステリシスが観測された。 零磁場におけるステップは量子スピントンネルによる磁化の緩和に起因し、零磁場での副準位の 交差におけるトンネル分裂により断熱的にスピンが反転したものと考えられる。一方、パルス磁 化測定から得られた磁気ヒステリシスにおいては(図5右)、静磁場を用いた際と大きく異なり量子 スピントンネルによるステップが観測されなかった。これは、速い磁場掃引によるトンネル確立 の減少に起因する。





量子スピントンネル確立(P)は先に記したランダウ・ゼナーの式で表され、掃引速度が速いほど確率は小さくなる。錯体1においては、トンネル分裂が比較的小さいため静磁場とパルス磁場でトンネル確率が大きく変化し、異なる形状の磁化曲線が観測されたものと考えられる。

以上より、磁場の掃引速度により量子スピントンネルを制御できることが示唆された。

(2) 反強磁性環状クラスターにおける幾何構造と量子スピントンネリングの相関に関する研究

反強磁性環状クラスターは S = 0 のスピン基底状態をもつが、低温における高磁場の印加により基底スピン状態(M_s = 0)と励起スピン状態(M_s = 1)のエネルギー準位交差が可能である。極低温での準位交差におけるスピン状態の遷移は断熱過程(量子スピントンネル)が支配的になることから、準位交差における磁化の変化を測定することによりトンネル分裂の大きさについての知見が得られる。本研究では、二種類の反強磁性環状クラスター(Fe(III)₆およびFe(III)₈)を合成し、パルス磁場を用いた磁化測定により反強磁性環状クラスターのトンネル分裂の大きさと幾何構造の相関について検討した。





図 6. 架橋配位子 H₂L2. 図 7.5

図 7.環状 6 核(2, 左)及び 8 核(3, 右)錯体の構

【実験】

シッフ塩基誘導体である4座配位子 H₃L1(図 1)と無水塩化鉄(III)を MeOH 溶液中で反応させ、 析出した橙色粉末をジメチルスルホキシド/ジエチルエーテルから再結晶することにより、橙色の 六角柱状結晶として[Fe^{III}₆(L1)₆]·H₂O (2)を得た。一方、シッフ塩基 3 座配位子 H₂L2 (図 6)とテトラフルオロホウ酸鉄(III)・6 水和物を MeOH 溶液中で反応させ、析出した赤色粉末をジクロロメタン / メ タ ノ ー ル か ら 再 結 晶 す る こ と に よ り 、 菱 形 の 赤 色 板 状 結 晶 と し て [Fe^{III}₈(L2)₈(OH)₄(OMe)₄]·2CH₂Cl₂ (3)を得た。静磁場をもちいた磁化率測定は MPMS SQUID 磁束計をもちい、1.8–300 K の範囲において行った。また、微結晶サンプルを用いて錯体 1 と同様にパルス磁化測定を行った。

【結果・考察】

Fe(III)環状六核錯体2および八核錯体3の構造を図7に示す。錯体2の空間群はR3であり、

六個存在する Fe(III)イオンは結晶学的に等価である。その結果、六個の Fe(III)イオンが配位子の アルコキソ基で架橋された環状六核構造をもつ。一方錯体 3 は、八つの Fe(III)イオンは結晶学的 に独立であり、互いに配位子のアルコキソ基およびメトキソ基、ヒドロキソ基によって架橋され ることで、環状八核コア構造を形成している。錯体 2 および 3 の温度依存磁化率測定の結果、両 錯体ともに Fe(III)イオン間の反強磁性的により、S=0の基底状態をもつことが解った。磁化率の 温度依存から求めた Fe(III)イオン間の磁気的相互作用はそれぞれ、錯体 2 では J=-8.9 cm⁻¹、錯体 3 では J=-9.9 cm⁻¹ と見積もられた。以上より、錯体 2 および 3 が S=0を基底状態にもつ反強磁 性環状クラスターであることが解った。

図 8、図 9 に極定温における錯体 2 および 3 のパルス磁化測定の結果をそれぞれ示す。錯体 2 においては、13 T 付近において急激な磁化の立ち上がりが観測された。これは、M_s = 0 基底スピン状態と M_s = 1 励起状態の準位交差における断熱遷移によるものと考えられる。一方錯体 3 においては、9 T および 20 T 付近に二段階の緩やかな立ち上がりが観測され、M_s = 0 から M_s = 1 および M_s = 1 から M_s = 2 への断熱遷移に帰属される。ここで、磁化変化の微分ピークの半値幅はトンネル分裂の大きさと対応し、半値幅が広いほど大きなトンネル分裂をもつ。すなわち、M_s = 0 と M_s = 1 の準位交差におけるトンネル分裂は錯体 3 の方が錯体 2 より大きい事を示す。これは、各 錯体の幾何構造と関係があると考えられる。錯体 3 はより対称性の低いコア構造をもち、さらに 八員環構造をもつことから磁気反転中心をもたないことから、異方的磁気相互作用によりトンネル分裂が大きくなった可能性がある。今後、奇数員環環状クラスターなどの化合物系についても 検討することで、量子力学的性質とクラスターの幾何構造との相関について明らかにしていく。



(3) 球状コアをもつ Mn13 核錯体における酸化状態と磁性との相関に関 する研究

単分子磁石の酸化還元による酸化状態の制御は、単に個々のイオ ンのスピン状態を変えるにとどまらず、分子内のスピン配列の対称性 変化によりスピンのトポロジーに基づく特異な磁気的相互作用や量子 スピントンネルの確率制御などが期待される。しかしながら、そのよ うな多様な酸化状態をとり得る単分子磁石はこれまで殆ど例がない。 本研究では多段階酸化還元挙動を示す単分子磁石合成を目的とした。 【実験】

N OH N OH HO

図 10.

架橋配位子

五座シッフ塩基配位子 H₃L3(図 10)と塩化マンガン(II)四水和物のメタノール溶液を室温で濃縮することにより混合原子価 Mn13 核錯体[Mn^{IV}Mn^{III}₁₂O₆(OH)₄(OMe)₂(L3)₆](NO₃)₄ (4(NO₃)₄)を褐色板状

結晶として得た(図11)。4(NO₃)₄のアセトントリル中での電気化学的性質については、三電極法 をもちいたサイクリックボルタンメトリーにより測定した。また、磁気的性質に関して錯体 1-3 と同様に測定した。

【結果・考察】

4⁴⁺には Mn1 上に擬 3 回軸が存在し、結晶学的に独立な 7 つの Mn イオンからなる。中心の Mn1 イオンは 6 つの酸化物イオンが配位した六配位八面体構造をもち+4 の酸化数をもつ。Mn2-7 は配位構造及び結合長から Mn^{III} イオンと考えられる。Mn2, 4, 6 は六配位八面体構造を持ち、互い に配位子 L1 のアルコキソ基で架橋されている。一方、Mn3, 5, 7 は七配位五方両錐構造をもち、水酸化物イオン及びメトキソ基で架橋された環状構造を形成している。その結果、4⁴⁺は中心の Mn^{IV}Mn^{III}₆環状七核構造錯体の上下を Mn^{III}₃ユニットがキャップすることによる特異な球状コア構造を持つ。



4(NO₃)₄の電気化学測定においては4段の準可逆な酸化還元波が観測され(図 11),4⁶⁺ *e* 4⁵⁺ *e* 4⁴⁺ *e* 4³⁺ *e* 4²⁺で表される4段階の1電子酸化還元挙動に帰属される。すなわち、この Mn₁₃ 球状コア 構造は電気化学的酸化還元によりに 5 つの酸化還元状態を安定に取りえることがわかった。さら に、化学酸化により一電子酸化体 4(NO₃)₅及び二電子酸化体 4(NO₃)₆を単離することに成功した。 4(NO₃)_n (n = 4-6)の磁化測定の結果(図 12)、Mn イオン間の磁気的相互作用は反強磁性的相互作用が 支配的であり、酸化数が増すにつれてスピン基底多重度が大きくなることが解った。交流磁化率 測定(図 13)においても、磁化率の虚部の応答は二電子酸化体が最も顕著であり、スピン反転に伴 う活性化障壁ΔE が酸化に伴い大きくなることが示唆された。酸化状態の違いにより単分子磁石挙 動が変化することが明らかとなった。極低温におけるパルス磁場を用いた磁化測定を予備的に行 った結果、いずれの酸化状態おいても磁気ヒステリシスが観測され、酸化数によってヒステリシ ス曲線に変化が見られた。今後、単結晶を用いた極低温測定を行うことにより酸化状態と磁性の 相関について明らかにしていく。



4. まとめ

本研究では、単分子磁石を始めとする量子スピンクラスター系の幾何および磁気構造と量子 スピンダイナミクスとの相関の解明を目的とし、量子スピンクラスター系の合理的合成法の確立 と得られた物質群の磁気的性質について検討した。その結果、以下に挙げる成果を得た。 (1) 混合原子価 Mn7 核単分子磁石におけるトンネル確立の磁場掃引速度依存性に関する研究

シッフ塩基多座配位子とMnイオンとの反応により混合原子価ホイール型単分子磁石1を合成した。さらに、極低温における静磁場およびパルス磁場をもちいた磁化測定の結果、量子スピントンネルの確立を磁場の掃引速度を変えることで制御できる事を実験的に明らかにした。

(2) 反強磁性環状クラスターにおける幾何構造と量子スピントンネリングの相関に関する研究

(1)のクラスター合成法を Fe(III)化合物に適応することで、S=0を基底状態にもつ反強磁性環状 6 核および 8 核クラスター(錯体 2 および 3)を合成した。これらの化合物について極低温で磁化測 定を行った結果、準位交差おける量子スピントンネルによる階段状の磁化曲線を観測することに 成功した。また、幾何構造の違いによりトンネル分裂の大きさに違いが見出された。

(3) 球状コアをもつ Mn13 核錯体における酸化状態と磁性との相関に関する研究

より多くの架橋部位をもつシッフ塩基五座配位子をもちいることにより、球状酸化物コアをも つ混合原子価 Mn13 核錯体 4(NO₃)₄を得た。錯体 4(NO₃)₄は5種類の酸化状態を安定にとり得る事 を見出し、一電子酸化体および二電子酸化体については結晶として単離することに成功した。さ らに、得られた錯体の磁化率測定から酸化状態の違いによる磁性の変化について明らかにした。

今後以上の成果を基にさらになる物質開発と物性測定を行うことで、最終的にはクラスター 分子の幾何構造の制御による量子ダイナミクスの制御が期待される。

5. 発表(投稿)論文

- 1) A Novel Octanuclear Manganese Cluster with $[Mn^{II}_4(\mu_4-O)]$ Core, Takuya Shiga, Lingqin Han, Masayuki Nihei, Norihisa Hoshino, Tasuku Ito, Hiroki Oshio, *Chem. Lett.*, **2006**, *35*, 440-441.
- 2) Rational Syntheses of Multi-nuclear High-spin complexes, Hiroki Oshio, Masayuki Nihei, *Bull. J. Chem. Soc.*, (accounts) in press.
- 3) Manganese(III,IV) Oxide Cluster Trapped by Copper(II) Complexes: Determination of Metal Oxidation States by a MEM Analysis, Hiroki Oshio, Takuya Shiga, Masashi Kurashina, Masayuki Nihei, Satoshi Yamashita, Hiroyuki Nojiri, Hiroshi Sawa, Toru Kakiuchi, *Inorg. Chem.*, in press.
- 4) Hetero-metal Mn-Cu and Mn-Ni Clusters with Tridentate Shiff-base Ligands, Masayuki Nihei, Ayano Yoshida, Satoshi Koizumi, Hiroki Oshio, *polyhedron*, in press.
- 5) Synthesis, structure and magnetic property of an iron(II) complex with nitronyl nitroxide groups, Masayuki Nihei, Tadashi Maeshima, Yuka Kose, Hiroki Oshio, *Polyhedron*, in press.

透明室温強磁性半導体スピンエレクトロニクスのデザイン・創製・デバイス応用

大阪大学・産業科学研究所 吉田博、佐藤和則、田畑仁、朝日一 大阪大学・理学研究科 赤井久純 東北大学金属材料研究所 川崎雅司、八百隆文、福村知昭

1. はじめに

原子レベルやナノスケールレベルにおける物質の基本法則である量子力学(第一原理)に基づいて、原子番号だけを入力パラメータとして、物理機構解明や物性予測を行う第一原理計算にもとづいて、得られた物理機構や物性予測を統合することによる、新機能物質や新規ナノ超構造の計算機ナノマテリアルデザインをおこない、半導体ナノスピントロニクスにおける、強磁性機構の解明、キュリー温度の高精度予測、室温強磁性のマテリアルデザイン、さらには、次元性を制御したナノスケール・スピノーダル分解による自己組織化を利用した Tera-bit のナノ超構造強磁性半導体のプロセスデザインと実証をおこない、そのパワフルな有効性と潜在力を明らかにした。



図1:計算機ナノマテリアルデザインの説明図(本文参照)

2. 経過

計算機ナノマテリアルデザインでは、第一原理計算手法を用いてナノ超構造を支配している微視的機構を解 明する(基本要素還元)。つぎに、解明された微視的機構(基本要素)を統合して仮想物質を推論する(基本 要素統合)(図1)。推論した仮想物質は第一原理計算によりその機能や構造安定性を検証し、目標とする機能 が満たされない場合には、その原因を理論的に解明する。原因がわかればそれを基に、さらに優れた仮想物質 を推論する。このような基本要素還元研究と基本要素統合研究の二つのプロセスを第一原理計算を介してマテ リアルデザインエンジンの中で循環させることにより、目標とする機能を持った新物質や創製プロセス法を効 率よく確実にデザインする。デザイン結果は実証実験により検証される。実証実験において目標が達成されな い場合には、その原因について、実験データを第一原理計算に戻し、解析結果をもとに、さらに優れた機能を 持つ新物質をデザインする。このようなプロセスを繰り返すことにより、現在では驚くほど多くの新物質やナ ノ超構造体を着実にデザインすることが可能となってきた。このようなデザイン手法とビジネスモデルは、 「阪大オリジナル」と呼ばれており、開発されたデザインのための第一原理計算コードは一般に無償で公開さ れ、さらには多くの研究者や技術者を対象にしたチュートリアルによる広範な普及活動が行われている^{4,5}。 将来的にはデザイン・ファウンドリーを視野に入れた事業計画が進んでいる。

さて、マテリアルデザインの具体的な道具となる第一原理計算コードには様々なものがあり、取り扱う系や 計算したい物理量に応じて選択する必要がある。ここでは次章で説明する半導体スピントロニクスのためのマ テリアルデザインに使用するMACHIKANEYAMAについて説明する4-6⁰。固体の電子状態を計算する基本テク ニックとしてバンド計算法はよく確立した方法であるが系の周期性を仮定する制約がある。一方、多くの有用 な物質では不純物や格子欠陥、表面や界面が物性機能の発現に重要な役割を果たしている場合が多く、そのよ うな物質については周期性のない系の計算が必要となる。MACHIKANEYAMAコードが得意としているのは 置換型不規則合金の電子状態計算である。

置換型不規則合金では母体原子Aが不純物原子Bによりランダムに置き換えられている。このような不規則性

はKorringa-Kohn-Rostoker Coherent-Potential-Approximation (KKR-CPA)法で取り扱うことができる 4.7⁾。不規則合金ではAとBの違った並べ方が無数に考えられるが、系全体の性質を決めるのはいろいろな配置 を平均した配置平均である。CPA法はこの配置平均を散乱理論を用いて効率よく計算する方法である。まず、 配置平均された系を表す仮想的な原子を考え、その原子の散乱行列をtcpaとかく。この仮想原子を周期的に配 置した仮想結晶が不規則合金の性質を表すことになる。このとき仮想結晶全体の散乱行列Tとグリーン関数Gは多重散乱理論によりT=(tcpa'1-g)⁻¹, G=g+gTgのように自由空間のグリーン関数gを使って計算でき、Gからい ろいろな物理量が導かれる。さてtcpaであるが、コヒーレントポテンシャル近似では仮想原子からなる結晶中 に母体原子Aを1つおいたときの散乱行列TAと不純物原子Bをおいたときの散乱行列TBの平均が仮想原子の 散乱行列に等しいということ、つまりT=($1-c)T_A+cT_B$ を解くことで求められる(cは不純物濃度)。ここで散乱 理論によると、 T_A =($ta'^1-tcpa'^1+T'^1$)⁻¹、 T_B =($tb'^{-1}-tcpa'^{-1}+T'^1$)⁻¹であるので上の方程式は両辺にtcpaを含み逐次的に解 くことになる。

このようにCPA法は配置平均をとる一般的な方法であるが散乱理論の言葉で書かれているため第一原理計算 に応用するときは、同じく散乱理論の言葉で書かれているKKR法と組み合わせてKKR-CPA法として使用され ることが多い。KKR-CPAの計算コードは阪大の赤井によって開発、整備が行われておりMACHIKANEYAMA シリーズとして無償で公開されている⁸。

3. 半導体ナノスピントロニクスのマテリアル・デバイスデザインと実証実験

半導体ナノ超構造を舞台に、電子の持つ電荷とスピンを同時に制御することにより、超高速(TH2)、超高集 積(Tbit)、超省電力(不揮発性)の半導体ナノスピントロニクスの実現が期待されている⁹。これらの実現の ためには、高いキュリー温度(Tc)をもつナノ超構造強磁性体を、自己組織化を利用したボトムアップ・ナ ノテクノロジーにより超高速で、しかも、Tbit 級の超高密度で創製できるナノ製造技術の開発が不可欠であ る。これらを実現するための第一原理計算に立脚した計算機ナノマテリアルデザインについて成功事例を報告 する⁴⁻⁶。

希薄磁性半導体の強磁性発現機構の説明は第一原理計算だけでなく 10-12⁾ モデル計算等によっても試みられ ている ¹³⁾ が *T*c の高精度予測は第一原理計算を用いてのみ可能である。磁気力定理に基づいて遷移金属不純物 間の磁気交換相互作用を第一原理から計算し、ハイゼンベルグモデルへのマッピングと厳密なモンテカルロ計 算により *T*c を評価する方法が最も精度がよい ¹⁴⁻¹⁶。(Ga,Mn)As では Mn はホールを 1 つ導入するが、Mn-*3d* 準位は As - *4p* 準位よりも深く、強い *p*-*d* 混成の結果、価電子帯がスピン分極する。この分極が有効磁場とし て作用し非常に長距離の強磁性相互作用が Mn 間に働く(*p*-*d* 交換相互作用 ¹³⁾)。一方、(Ga,Mn)N では、Mn-*3d* 準位は N-*2p* 準位よりも浅く、強い *p*-*d* 混成の結果、Mn-3d 状態を主成分とするスピン分極した不純物バンド がギャップ中に現れ、それが部分的に占有されて強磁性状態が安定化している(二重交換相互作用 ¹⁰⁻¹²⁾)。深 い準位の波動関数の局在性を反映して、ほぼ最近接 Mn 間のみに相互作用が働く。このような短距離相互作用 の場合、低濃度では強磁性相互作用が結晶全体に繋がらず、*T*c は非常に低いはずである。

パーコレーション効果をモンテカルロ法により取り入れて計算した Tcを図2に示す。半導体中に磁性不純物 が一様に不規則分布していると思われる(Ga, Mn)As や(Zn, Cr)Te では実証実験との一致は大変よい。よく用 いられる平均場近似は不純物分布を平均化するため、パーコレーションの効果が取り入れられず、短距離相互 作用である(Ga, Mn)N, (Ga, Cr)N では希薄濃度領域で Tcを一桁近く過大評価している。相互作用が長距離で ある(Ga,Mn)As においても、希薄濃度領域で平均場近似はモンテカルロ法とくらべて Tcを二倍近く過大評価 している ¹⁴⁻¹⁶。

希薄磁性半導体では、熱平衡状態における遷移金属不純物の固溶度は低く、不純物相と母体半導体相への 相分離を起こす。実際、第一原理計算により(Ga,Mn)N, (Ga,Cr)N, (Zn,Cr)Te などで磁性不純物間の有効原子 対相互作用が引力的であることが示されている¹⁷⁾。このような系では、低温非平衡結晶成長で遷移金属不純 物の拡散を制御して結晶成長させるときにもナノスケールサイズのスピノーダル分解が生じることが、有効原 子対相互作用に基づくイジング模型に対する結晶成長のモンテカルロ・シミュレーションにより、次第に明ら かになってきた¹⁷⁾ (大理石相の生成:図3)。

一方、MBE 法や MOCVD 法などで可能な原子層成長モードでは、不純物や母体原子の拡散を結晶成長面内 だけに限られ、磁性不純物間に働く強い引力による2次元スピノーダル分解と原子層成長の繰り返しの結果、 昆布相とよばれる擬一次元のナノ超構造が自己組織化により形成される¹⁸⁾(図3)。デザインで発見された昆 布相は、実際の実証実験でも観測され、昆布相と高温での磁性の相関が議論されている。磁化過程の実験で得 られている幅が狭く弱いヒステリシスは擬一次元のナノ超構造の持つ形状異方性や磁気結晶異方性に起源を 持つブロッキング現象を観測しているものと考えられる。一方、通常の3次元スピノーダル分解結晶成長モー ドで生成される大理石相ではクラスターのサイズが小さく、クラスター内は強い強磁性相互作用であるがクラ スター間の強磁性相互作用は弱く、系は超常磁性を示す。

Tbit の超高密度をもつ半導体ナノスピントロニクスの実現のためには、自己組織化を利用したボトムアッ プ・ナノテクノロジーにより、ナノ超構造強磁性体やデバイス形成の超高速創製法のデザインと実証が産業技 術としては不可欠である。我々は25個の原子から成るナノパターンによる種付け(*nano-seeding*)を行った 基板上に原子層成長モードで結晶成長させるモンテカルロ・シミュレーションを行い、2次元スピノーダル分 解により、種付けした位置にほぼ規則正しく昆布相とよばれる擬一次元のナノ強磁性体が育成することを示し た。このようなナノ超構造強磁性体を用いた将来のデバイス創製を考えると、ナノ超構造の形状制御法のデザ インが必要となってくる。ドーピング不純物濃度、結晶成長速度および成長基板温度を原子層成長中に調整す ることにより、ナノ超構造強磁性体に括れを入れて形状を制御することができる(図4)¹⁹⁾。これらを利用した半導体ナノスピントロニクスのためのデバイス創製の実証実験が進んでいる。



図 2:平均場近似(赤色線)、乱雑位相近似(緑色線)、モンテカルロ法(青色■)および実験値(赤色■)による(Ga, Mn)N, (Ga, Mn)P, (Ga, Mn)As, (Ga, Mn)Sb, (Ga, Cr)N, (Zn,Cr)Te のキュリー温度の不純物濃度依存性。実験値は文献 14-16 中の参考文献を参照。



図 3:3次元スピノーダル分解と2次元スピノーダル分解の結果生じた大理石相(小さなクラスターの集まり (a,c))と昆布相(昆布のような擬一次元ナノ超構造(b,d))。(a)と(b)は(Zn, Cr)Te、(c)と(d)は(Ga, Mn)Nに 対するシミュレーション。同じ遷移金属不純物濃度(5%)でも結晶成長の次元性制御により、大理石相や昆 布相などのナノ超構造の形状が大きく異なる。



図4:種付けと遷移金属不純物濃度(ガスソース分圧)の制御と自己組織化によるナノスケール・スピノーダル分解を利用したスピンメモリデバイスの形成法デザイン。種付けした後の結晶成長中(図面下から上に成長) にCr不純物を減らし細いナノマグネットを形成し、その後、Cr不純物濃度を増大させることにより、より 太いナノマグネットを形成する。本シミュレーションではテラビットの高密度ナノ強磁性体が種付けと自己組 織化だけで育成可能であることが示された。



図5: (Ga, Mn)Nの相分離と磁化過程特性のシミュレーション。上段: スピノーダル分解が起こる前の初期状態、中段: スピノーダル分解により小さなクラスターを形成した場合、下段: Layer-by-layer 成長の条件下でスピノーダル分解が起こり大きなクラスターを形成した場合、のヒステリシスループのシミュレーション結果。挿入図の赤点は Mn が占有しているサイトを示している。シミュレーションはどの場合においても、初期状態でのキュリー温度(T_c^0)(緑線)、0.5 T_c^0 (赤線)と 2 T_c^0 (青線)で行った。

最後に、不純物の不均一分布が磁性に及ぼす影響につい て、超常磁性ブロッキング現象を議論する。相分離のた めに強い濃度不均一が起こりクラスターが形成されて しまうと、交換相互作用が短距離的であるためクラスタ 一間の磁気的な相関がなくなってしまう。このため系は 超常磁性状態となりキュリー温度は0度である。しかし、 クラスターの大きさがある程度以上になると、磁気異方 性からくるエネルギー障壁のためにクラスターの磁化 反転に長い緩和時間が必要になる (ブロッキング現象)。 このため、超常磁性状態であるにもかかわらず有限温度 で系の磁化過程にヒステリシスが現れる(図5)。磁気 異方性のためのエネルギー障壁の高さは磁気異方性定 数とクラスターの体積に比例するため、クラスターのサ イズが大きくなればなるほどブロッキング温度が高く なる。このブロッキング現象についてシミュレーション を行い、ワイドギャップ DMS で観測されている室温強磁 性の起源について考察した。さらに、相分離の積極的な 制御により DMS 中にナノ構造体を成長させるシミュレー ションを行った。ナノ構造体の形状や位置を制御するこ とにより特異な磁化過程特性を持つ DMS を設計し、計算 機による半導体スピントロニクスのためのナノマテリ アルデザインを報告した。

4. 磁性酸化物半導体の高温デバイス実証

図 6 TiO₂:Co/AlO_x/FeCo 接合のトンネル磁気抵抗比と接合抵抗の温度依存性。

CoドープTiO₂は室温よりはるかに高い温度まで強磁性を示 すことが発見された^{20,21)}。そして様々な物性測定手法により、 CoドープTiO₂は強磁性半導体の性質を持つことが明らかにな ってきた²²⁻²⁶⁾。したがって、その高いキュリー温度を利用すれ ば、半導体スピントロニクスデバイスの室温動作が期待でき る。磁気トンネル接合の作製に取り組み、ルチル CoドープTiO₂ の薄膜の品質向上および素子の作製プロセスの向上により、 200K という動作温度を達成することができた(図 6)^{27,28)}。こ れにより従来の強磁性半導体を用いたトンネル磁気抵抗素子 の最高動作温度を約 100 度更新できた。今のところ、トンネル 絶縁層の絶縁性が不十分であるという結果が得られているた め、作製プロセスをさらに最適化すれば、室温動作が期待できる。

CoドープTiO₂にはルチル型とアナターゼ型の2種類の結晶構 造があり、両者とも室温強磁性を示す。図6に示したルチル型で は物性もよく調べられている。一方、アナターゼ型はデバイスに 適した電子伝導性を持つにもかかわらず、物性の理解が進んでい ない。そこで、アナターゼ型の高品質化を行い、磁化特性と磁気 伝導特性(異常ホール効果)を評価した。その結果、アナターゼ 型はルチル型より大きな磁化ヒステリシスを持ち、デバイスによ り適した磁化特性を持つことがわかった(図7)²⁹⁾。異常ホール 効果の磁場依存性も磁化曲線とほぼ同等である。

図 7 アナターゼ Co ドープ TiO₂の異常ホール効果と磁化特性の 温度依存性。





一方、異常ホール効果は、半導体スピントロニクスのデ バイスに用いることが可能な、電流で磁化を検知する現象 である。たとえば、デバイスの電気特性を制御した結果生 じた磁化の変化を検出することができる³⁰⁾。したがって、 電気特性と異常ホール効果の関係を知ることはデバイス 設計のうえでも重要である。Coドープ TiO₂では、異常ホ ール伝導率が伝導率のほぼ1.6乗に比例することがわかっ た(図 8)^{23,29)}。すなわち、伝導率を制御することで異常 ホール伝導率を系統的に制御できる。なお、Coドープ TiO₂ の異常ホール伝導率は非常に広い伝導率の範囲で一定の スケーリング則を示しており、異常ホール効果に関する理 論からも注目されている。

図 8 Co ドープ TiO₂および様々な強磁性体の異常ホール 伝導率と伝導率の関係。

5. ワークショップ開催「強磁性半導体スピントロニクスの室温動作を目指して ~構造と物性の理解~」 2006年11月10日(金)~11日(土)、東北大学金属材料研究(IFCAM棟2階セミナー室)において、本基		
磁研究の成果を持ら寄り、グリインと実証を検証する日的と特果展望を明らかにするために、上記ワークショ ップを開催した。プログラムは下記の通りであった。 プログラム		
 ★ 11 月 10 日 (金) 13:00-20:00 13:00-13:20 室温強磁性半導体を求めて:序論と問題点;吉田 博 (大阪大学産業科学研究所) 強磁性半導体の構造: 座長 赤井久純 大阪大学理学研究科 		
13:20-14:05 希薄磁性半導体のナノスケールスピノダル分解と磁性;佐藤和則 (大阪大学産業科学研究所)		
14:05-14:50 IV 族および III-V 族強磁性半導体の構造と物性 ~最近の進展~ 田中雅明 ^{1,2} 、菅原聡 ³ 、周藤悠介 ¹ 、矢田慎介 ¹ 、大野賢一 ¹ 、大矢忍 ^{1,2} (¹ 東京大学大学院工学 系研究科、 ² 科学技術振興機構、 ³ 東京工業大学像情報工学研究施設)		
14:50-15:35 磁性元素をドープした III-V 族化合物半導体の MBE 成長と評価;松倉文礼 (東北大学電気通 信研究所)		
<u>34級性十等体の電子状態(実駅): 座支 支谷川 名也(東京八子堡子即位子枠)</u> 15:50-16:35 磁性半導体:MCD 測定からわかること;安藤 功兒 (産業技術総合研究所エレクトロニクス 研究部門)		
16:35-17:20 希薄強磁性半導体と超構造の XMCD;藤森 淳 (東京大学大学院新領域創成科学研究科) <u>強磁性半導体の電子状態(理論) : 座長 安藤 功兒(産業技術総合研究所エレクトロニクス研究部門)</u>		
18:05-18:50 MCD in DMS studied by first-principles calculations; H. Weng (東北大字金馮材料研究) 所)		
18:50-19:00 休 憩		
<u>ショートプレゼンテーション : 座長 福村 知昭(東北大学金属材料研究所)</u> 19:00-19:36 (発表1件につき3分)		
 (1) Nano-scale spinodal decomposition phase in ZnO-based dilute magnetic semiconductors;豊田雅之 (大阪大学産業科学研究所) 		
 (2) Ab initio design of fabrication process and shape control of self-organized tera-bit-density nano-magnets in dilute magnetic semiconductors by two-dimensional spinodal decomposition; 福島 鉄也 (大阪大学産業科学研究所) 		
 (3) Materials design of CuAlO₂ based dilute magnetic semiconductors for semiconductor spintronics; 木崎栄年 (大阪大学産業科学研究所) 		
(4) Ab initio materials design of ferromagnetic semiconductors without transition metal impurities: The New Class of DMS; An van Dinh (大阪大学産業科学研究所)		
(5) 立方晶 GaCrN の作製と評価;木村重哉、江村修一、周 逸凱、長谷川 繁彦、朝日 一 (大阪大学 産業科学研究所)		
(6) III-V 族強磁性半導体量子へテロ構造における量子サイズ効果とトンネル磁気抵抗効果;大矢 忍 ^{1,2} 、 ファム ナム ハイ ¹ 、水野洋輔 ¹ 、田中雅明 ^{1,2} (¹ 東京大学大学院工学系研究科、 ² 科学技術振興機構)		
(7)希薄磁性半導体 Zn _{1-x} Cr _x Te の X 線吸収と光電子分光;小林正起 (東京大学大学院新領域創成科学研究 科)		
(8) 熱拡散 Mn/GaAs (001) 界面の光電子分光; 宋 敬錫 (東京大学大学院新領域創成科学研究科)		
(9) 強磁性半導体 (Zn, Cr) Te の磁気光学研究;西沢 望 (筑波大学大学院数理物質科学研究科)		
(10) CoドープTiO ₂ を用いた磁気抵抗デバイス;豊崎秀海 (東北大学金属材料研究所)		
(11)アナターゼ構造 Ti _{1-x} Co _x O _{2-d} の異常ホール効果;上野和紀 (東北大学金属材料研究所)		
(12) 透明強磁性半導体を用いた有機スビントロニクスへの展開;中野匡規 (東北大学金属材料研究所)		
<u>ポスターセッション : 座長 福村 知昭(東北大学金属材料研究所)</u> 19:36-20:00 ポスター閲覧		

★11 月 11 日 (土) 9:00-13:05 ワイドギャップ 品磁性半道体の磁性 · 座長 田中雅明 東京大学大学院電子工学専攻
9:00-9:45 強磁性半導体(Zn, Cr)Teのドーピングによる構造と磁性の制御;黒田眞司(筑波大学物質工学系)
9:45-10:15 希土類金属 Gd 添加 GaN 磁性半導体作製の新しい展開;周逸凱、朝日一 (大阪大学産業科学研 究所)
10:15-11:00 ワイドギャップ半導体 ZnCoO における磁性起源の考察;田畑仁 (大阪大学産業科学研究所)
11:00-11:15 休 憩
<u>遷移金属ドープ Tio,の磁性 : 座長 藤森 淳(大学院新領域創成科学研究科)</u> 11:15-12:00
11.13 12.00 $f f f f f f f f f f f f f f f f f f $
12:45-13:05 おわりに;川崎雅司 (東北大学金属材料研究所)
東北大学金属材料研究所ワークショップ

5. まとめ

第一原理計算から得られた物理機構や物性予測を統合した計算機ナノマテリアルデザインが可能になる。半 導体ナノスピントロニクスを例に、強磁性機構の解明、キュリー温度の高精度予測、室温強磁性のマテリアル デザイン、さらには、次元性を制御したナノスケール・スピノーダル分解によるナノ超構造強磁性半導体の創 製法デザインを行い、第一原理計算のパワフルな有効性と計算機ナノマテリアルデザインによるナノテクノロ ジーの眠れる潜在力を明らかにした。さらに、これらを検証するための実証実験を全国の第一級の実験研究者 に依頼し、多くの場合にこれらを実証することが出来た。これらをさらに全国的なレベルで押し進めることに より、室温で動作する半導体ナノスピントロニクスを可能にする大きな可能性を本基盤研究により切り開い た。

また、日本が世界に先んじている材料開発では、III-V 族・II-VI 族・IV 族半導体や酸化物半導体などをベ ースとした強磁性半導体の物質開発、磁性、デバイス実証に関する研究が各グループで行われている。最近、 報告された II-VI 族強磁性半導体や酸化物強磁性半導体は比較的大きなエネルギーギャップを持つ半導体をホ ストとしており、その大きなエネルギーギャップが高温強磁性の起源と推測されている。これらの物質につい ては、系統的な作製パラメーターを持った試料による物性測定やデバイス実証が試みられており、今後の半導 体スピントロニクスのデバイス室温動作に期待が持たれる。日本の各グループでそれぞれ特色ある研究が行わ れているが、それらに携わる研究者が一同に会することにより、さらに研究を進めるうえで有用な情報を共有 できた。

参考文献

- 1) P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- 2) W. Kohn, L. J. Sham: Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- 3) http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1998/
- 4) 計算機マテリアルデザイン入門、笠井秀明、赤井久純、吉田博編、大阪大学出版会(2005).
- 5) 吉田博ら編:固体物理特集号「計算機ナノマテリアルデザイン」、11,705 (2004).
- 6) 佐藤和則, 吉田博: 固体物理 36, 377 (2001).
- 7) H. Akai, P. H. Dederichs: Phys. Rev. B47, 8739 (1993).
- 8) <u>http://sham.phys.sci.osaka-u.ac.jp/kkr</u>
- S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova and D. M. Treger: Science 294, 1488 (2001)
- 10) K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Semicond. Sci. Technol. 17, 367-376 (2002).
- 11) K. Sato, P. H. Dederichs, H. Katayama-Yoshida, Europhysics Letter **61**, 403-406 (2003).
- 12) K. Sato, P. H. Dederichs, H. Katayama-Yoshida and J. Kudrnovsky: Physica B340-342, 863 (2003)
- 13) T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand: Science 287, 1019 (2000).
- 14) L. Bergqvist, O. Eriksson, J. Kudrnovsky, V. Drchal, P. Korzhavyi and I. Turek: Phys. Rev. Lett. 93 137202 (2004).
- 15) K. Sato, W. Schweika, P. H. Dederichs and H. Katayama-Yoshida: Phys. Rev. B 70, 201202 (2004).
- 16) T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs: Jpn. J. Appl. Phys. 43, L1416 (2004).
- 17) K. Sato, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs: Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) L948.
- 18) T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, and P. H. Dederichs, Jpn. J. Appl. Phys. 45, L416-418 (2006).
- 19) T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, and P. H. Dederichs, Submitted to Jpn. J. Appl. Phys.
- Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara and H. Koinuma, Science 291, 854 (2001).
- Y. Matsumoto, R. Takahashi, M. Murakami, T. Koida, X.-J. Fan, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, S. Koshihara and H. Koinuma, Jpn. J. Appl. Phys. 40, L1204 (2001).
- 22) T. Fukumura, Y. Yamada, K. Tamura, K. Nakajima, T. Aoyama, A. Tsukazaki, M. Sumiya, S. Fuke, Y. Segawa, T. Chikyow, T. Hasegawa, H. Koinuma and M. Kawasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, L105 (2003).
- 23) H. Toyosaki, T. Fukumura, Y. Yamada, K. Nakajima, T. Chikyow, T. Hasegawa, H. Koinuma and M. Kawasaki, Nature Mater. **3**, 221 (2004).
- 24) H. Toyosaki, T. Fukumura, Y. Yamada and M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett. 86, 182503 (2005).
- 25) J.W. Quilty, A. Shibata, J.-Y. Son, K. Takubo, T. Mizokawa, H. Toyosaki, T. Fukumura and M. Kawasaki, Phys. Rev. Lett. 96, 027202 (2006).
- 26) K. Mamiya, T. Koide, A. Fujimori, H. Tokano, H. Manaka, A. Tanaka, H. Toyosaki, T. Fukumura and M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett. 89, 062506 (2006).
- 27) H. Toyosaki, T. Fukumura, K. Ueno, M. Nakano and M. Kawasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 44, L896 (2005).
- 28) H. Toyosaki, T. Fukumura, K. Ueno, M. Nakano and M. Kawasaki, J. Appl. Phys. 99, 08M102 (2006).
- 29) K. Ueno, T. Fukumura, H. Toyosaki, M. Nakano and M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett. 90, 072103 (2007).
- 30) D. Chiba, M. Yamanouchi, F. Matsukura and H. Ohno, Science 301, 943 (2003).

6. 発表(投稿)論文

- (1) "Curie temperatures of dilute magnetic semiconductors from LDA+U electronics structure calculations", K. Sato, P. H. Dederichs and H. Katayama-Yoshida, Physica B 376 639 (2006)
- (2) "Electronic structure of (Zn, V)O and (Zn, Co)O in the self-interaction-corrected calculation", M. Toyoda, H. Akai, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Physica B 376 647 (2006)
- (3) "Ab-initio calculations of CuAlO₂ based dilute magnetic semiconductor", H. Kizaki, K. Sato, A. Yanase and H. Katayama-Yoshida, Physica B 376 812 (2006)
- (4) "Spinodal decomposition under layer by layer growth condition and high Curie temperature quasi-one-dimensional nano-structure in dilute magnetic semiconductors", T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs, Jpn. J. Appl. Phys. 45 L416 (2006)
- (5) "First-principles stydy of the effect of the superexchange interaction in (Ga, Mn)V, V=N, P. As and Sb", Y. H. Chang, C. H. Park, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, J. Korean Phys. Soc., 49 203 (2006)
- (6) "Ab initio study of spinodal decomposition in (Zn, Cr)Te", T. Fukushima, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Phys. Stat. Sol. (a), 203 2751 (2006)
- (7) "Exchange interaction and Tc in alkaline-earth-metal-oxide-based DMS without magnetic impurities: First principle pseudo-SIC and Monte Carlo calculation", V. A. Dinh, M. Toyoda, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, J. Phys. Soc. Jpn., 75 93705 (2006)
- (8) "First-principles calculations of exchange interactions in CuAlO₂ based dilute magnetic semiconductors with carrier doping", H. Kizaki, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Phys. Stat. Sol. (c), **3** 2771 (2006)
- (9) "Pseudo-SIC study on the ferromagnetism induced by carbon in AO-based DMS (A=Mg, Ca, Ba, Sr)", V. A. Dinh, M. Toyoda, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Phys. Stat. Sol. (c), **3** 4131 (2006)
- (10) "Ab initio design of fabrication process and shape control of self-organized Tera-bit-density nano-magnets in dilute magnetic semiconductors by two-dimensional spinodal decomposition", T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs, Phys. Stat. Sol. (c), **3** 4139 (2006)
- (11) "Local environment effects on exchange interactions in dilute magnetic semiconductors", K. Sato, P. H. Dederichs and H. Katayama-Yoshida, Phys. Stat. Sol. (c), 3 4143 (2006)
- (12) "Anomalous Hall effect in anatase Ti_{1-x}Co_xO_{2-δ} at low temperature regime", K. Ueno, T. Fukumura, H. Toyosaki, M. Nakano and M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett. **90**, 072103 (2007).
- (13) "Indication of intrinsic room-temperature ferromagnetism in Ti_{1-x}Co_xO_{2-δ} thin film: an X-ray magnetic circular dichroism study", K. Mamiya, T. Koide, A. Fujimori, H. Tokano, H. Manaka, A. Tanaka, H. Toyosaki, T. Fukumura and M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett. **89**, 062506 (2006).
- (14) "Electronic and magnetic properties of double-impurities-doped TiO₂ (rutile): First-principles calculations", P. Murugan, R.V. Belosludov, H. Mizuseki, T. Nishimatsu, T. Fukumura, M. Kawasaki and Y. Kawazoe, J. Appl. Phys. **99**, 08M105 (2006).
- (15) "Ti_{1-x}Co_xO_{2-δ}/AlO_x/Fe_{0.1}Co_{0.9} magnetic tunnel junctions with varied AlO_x thickness", H. Toyosaki, T. Fukumura, K. Ueno, M. Nakano and M. Kawasaki, J. Appl. Phys. **99**, 08M102 (2006).
- (16) "Magnetic circular dichroism spectra in a II-VI diluted magnetic semiconductor Zn_{1-x}Cr_xTe: First-principles calculations" H. Weng, J. Dong, T. Fukumura, M. Kawasaki, Y. Kawazoe Phys. Rev. B74, 115201 (2006).

微細構造解析に基づく磁性規則合金ナノ構造・材料の開発

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 物材機構 高橋有紀子、宝野和博、 産総研 今村裕志

1. はじめに

最近の成膜技術の進歩により、良く制御されたナノ構造を有する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・ナノ粒子等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や磁気記録分野において、大きなスピン分極や大きな結 晶磁気異方性を有するホイスラー合金や L1₀構造規則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・配向の乱れを生じやすく、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 L1₀構造の高磁気異方性合金等を用いたナノ構造薄 膜の作製をナノ構造解析と合わせて行い、ナノ構造と磁気機能特性の相関を調べた。さらにそ の知見に基づきナノ構造の高品位化と磁気機能特性の改善を目指した。また、本年度は新しい 物性・機能性の探索にも重点をおいた。

2. 研究経過

様々な機能特性の発現・改善を目指して、多岐にわたる合金系を用いた研究を共同で行った。 その中でも、特に重点的に行った課題を以下に示す。

(1) Co 基 L2₁型フルホイスラー合金(Co₂MnA1、Co₂MnSi等)を用いた磁気抵抗薄膜

L2₁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 率スピン注入の実現が可能とされており、これらの磁気抵抗薄膜における機能探索や特性改善 に関する研究を行った。

(2) L1₀-FePt 合金を用いた新規ナノ構造におけるスピン注入磁化反転

L1₀-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。さらに磁気異方性の大きさを制御することによって垂直磁化膜と面内磁化 膜の両方を得ることができる。このような特徴を生かしたスピン注入磁化反転のための新規ナ ノ構造を作製し、スピン注入磁化反転に関する実験研究を行った。

(3)ナノ粒子配列およびそのテンプレート表面の作製

ナノ粒子のサイズ制御・配列制御はパターンドメディアやナノエレクトロニクス素子のための基礎技術として重要であり、Ni0の表面ナノ構造の自己形成に関する研究を行った。また、 ナノ粒子の配列制御のためのテンプレートとしての可能性についても検討を行った。

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 Co₂MnSi 合金と Cr 中間 層を用いて3層構造の磁気抵抗薄膜を作製し、その層間交換磁気結合に調べた。試料は超高真 空スパッタ装置を用いて MgO 基板上に成長させており、単結晶膜である。また、膜の平坦性の 改善のために、Cr と Au を組み合わせた下地層を用いている。Fig.1 に異なる Cr 中間層厚を有 する Co₂MnSi/Cr/Co₂MnSi 3 層膜の磁化曲線を示す。磁化曲線の形状が Cr 中間層厚に対して振動 的に変化している様子が分かると伴に、非強磁性の層間磁気結合の存在が示唆される。非強磁 性の層間磁気結合について知見を得るために、磁化過程のシミュレーションを行った。その結 果、通常の巨大磁気抵抗多層膜においてしばしば観測される強磁性結合や反強磁性結合は見ら れず、90度結合が支配的であることが明らかになった。また、90度結合の強度は振動して おり、その周期は通常の層間磁気結合の振動周期より長いことも明らかになった。フルホイス ラー合金を用いた磁気抵抗薄膜における層間磁気結合の振動を観測した初めての結果であり、 今後のフルホイスラー合金を用いたナノ構造薄膜の研究開発において重要な結果であると言え る。Fig.2は、これらの Co₂MnSi/Cr/Co₂MnSi3層膜のナノ構造解析(EELS 像)の結果の一例で ある。急峻な界面を形成している様子が見て取れるが、界面にラフネスが存在していることも 分かる。界面ラフネスは層間磁気結合の発現メカニズムと密接な関係を有する場合があり、今 後、詳細な解析を進めて行く予定である。



Fig. 1. Magnetization curves of $Co_2MnSi/Cr/Co_2MnSi$ trilayers with different Cr layer thicknesses.



Fig.2. EELS images for a Co₂MnSi(20nm)/Cr(3.3nm)/Co₂MnSi(7nm) trilayer.

FePt 合金は微小素子化した場合においても磁化の熱安定性に優れることが特徴であるが、応 用上の観点からは、その磁化反転手法の開発も必要である。このような背景のもと、スピン注 入磁化反転のための新規ナノ構造を作製し、低電流密度でのスピン注入磁化反転の観測を試み た。Fig.3に試料構造の模式図を示す。FePt の垂直磁化を利用した90度配置の spin polarizer がこの構造の特徴である。図には比較のため、FePt を用いた通常のスピン注入磁化反転素子 (Conventional type)の模式図も示してある。薄膜成長には超高真空スパッタ装置を、微小素 子形成には電子線リソグラフィーを用いて実験を行った。Fig.4 はスピン注入磁化反転のデー タであり、比較のための conventional type のデータと伴に示してある。90度配置試料の臨 界電流密度は conventional の約1/3になっており、垂直 spin polarizer が臨界電流密度の 低減に有効であることが分かる。2つの spin polarizer によって臨界電流密度が半分ではなく、 1/3にまで減少することがポイントであり、本共同研究での理論計算によっても1/3程度 の臨界電流密度の低減が可能であることが示されている。



Fig.3. Schematic illustration of 90° configuration and conventional type device structures.



Fig.4. Resistance-current curves for 90° configuration and conventional type samples.

ナノ粒子の配列制御を目指した Ni0 テンプレート表面の形成に関する実験では、Ar-0₂ 混合ガ スを用いた反応スパッタ法を用いて試料作製を行い、成膜条件によって多種多様な表面ナノ構 造を得ることができた。Fig.5 はプロセスガス圧 (P_{gas}) 1.0Pa、基板温度 (T_s) 650°C で成長さ せた Ni0 薄膜の表面ナノ構造の AFM 像である。スパッタ法による薄膜としては珍しく網目構造 が形成されている。Fig.6 は P_{gas}=0.5Pa、T_s=650°C の条件で作製した Ni0 薄膜の表面ナノ構造の AFM 像である。成長条件の変化に伴い表面構造が劇的に変化し、正方形の穴が形成されている。 島状の成長は薄膜表面においてしばしば観察されるが、穴の形成は報告例が少ない。バルクの FeA1 合金表面において、原子空孔の集合による穴構造の形成が報告されており、本研究の穴構 造も酸素 vacancy 等の拡散・集合が形成メカニズムとなっている可能性がある。今後、網目構 造や穴形成のメカニズムを調べるとともに、テンプレートとしての機能するかどうかについて の実験も進めて行く予定である。



Fig.5. AFM image (1000x1000 nm²) of a NiO reactive-sputtered film with the condition of Pgas=1.0 Pa and T_{sub} =650°C.



Fig. 6. AFM image (1000x1000 nm²) of a NiO reactive-sputtered film with the condition of Pgas=0.5 Pa and T_{sub} =650°C.

4. まとめ

Co 基フルホイスラー合金や L1₀構造の高磁気異方性合金等を用いたナノ構造の作製を、ナノ 構造解析と合わせて行なった。Co₂MnSi/Cr/Co₂MnSi 系では、長い振動周期を有する層間の強い 90度結合を見いだした。FePt を用いたスピン注入磁化反転のための新しいナノ構造において は、臨界電流密度の低減に成功した。また、種々の条件にける Ni0 薄膜の作製の実験では、Ni0 表面が成長条件によって多種多様に変化することを見いだした。

5. 発表(投稿)論文

(1) K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, Y.K. Takahashi and K. Hono Current-perpendicular-to-plane magnetoresistance in epitaxial Co2MnSi/Cr/Co2MnSi trilayers Appl. Phys. Lett. 88, 222504-1-3 (2006).

(2) T. Seki, S. Mitani, K. Yakushiji and K. Takanashi Magnetization reversal by spin-transfer torque in 90° configuration with a perpendicular spin polarizer Appl. Phys. Lett., 89, 172504 (2006).

(3) F. Ernult, S. Mitani, K. Takanashi, Y.K. Takahashi and K. Hono Self-assembled metallic nanoparticles for spin dependent single electron tunneling Phase Transitions 79, 717-726 (2006).

(4) M. Hagiuda, S. Mitani, T. Seki, K. Yakushiji, T. Shima and K. Takanashi Epitaxial growth of L10-FePt/MgO/L10-FePt trilayer structures J. Magn. Magn. Mater. 310, 1905-1907 (2007).

(5) T. Shima, M. Okamura, S. Mitani and K. Takanashi J. Magn. Magn. Mater. 310, 2213-2214 (2007).

(6) H. Wang, S. Mitani, A. Sato, K. Saito, K. Takanashi and K. Yakushiji Numerical simulation of magnetizxation process in epitaxial Co2MnSi/Cr/Co2MnSi trilayers with oscillatory interlayer coupling J. Appl. Phys., in press.

(7) H. Wang, A. Sato, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi and K. Yakushiji Oscillatory interlayer exchange coupling in epitaxial Co2MnSi/Cr/Co2MnSi trilayers Appl. Phys. Lett., in press. 金属ガラス形成合金の過冷却液体粘度の測定による構造緩和挙動に関する研究

兵庫県立大工 山崎 徹、前田 悟(院)、深見 武、 東北大金研 横山嘉彦、木村久道、井上明久

1. はじめに

近年、多くの多元系合金において、バルク状の金属ガラスの形成が可能であることが明らかとされている。 これらの合金の大過冷却能は液体構造に由来すると考えられており、特に、過冷却液体状態での粘性の温度依 存性は金属ガラス形性能に大きな影響を与えている。急冷凝固時の過冷却液体は、過剰な自由体積を多く含む ことから、その粘度は経時変化を示し構造緩和現象を生ずる。このため、金属ガラス鋳造時の急冷条件の変化 により、過冷却液体の粘度は、それまでの熱履歴に依存して時々刻々と変化しており、凝固完了時の金属ガラ スの特性に大きな影響を与えている。しかしながら、Zr-Cu-Al 系を代表とする金属ガラス形成合金は、高温 における雰囲気からの酸化の影響を受けやすく、過冷却液体の時々刻々と変化する微小な構造緩和による粘度 変化を、酸化の影響と分離して測定することは非常に困難であった。

本研究では、過冷却液体領域において種々の加熱処理を施した Zr 基金属ガラス合金を用いて、これを高速 加熱中の粘度測定を行うことにより、過冷却液体状態における構造緩和現象を明らかにすることを目的とする とともに、これらのデータを、急冷凝固プロセスの解析にも適用出来るように、液体粘度に関するデータ基盤 を構築する。

2. 研究経過

昨年度までの著者らの萌芽研究において、金属ガラスの形成が可能な Zr-Cu-Al-Ni 系合金を用いて、20~400K/min の高速加熱条件下で、試料への定荷重マイクロピンの押し込み深さを精密に計測することにより、 過冷却合金液体の急速加熱中の粘度と温度との関係をダイナミックに測定する方法を開発してきた。その結 果、200K/min 以上の加熱速度雰囲気で、試料への酸化の影響を除去して、バルク形状の Zr 基金属ガラスの 過冷却液体状態における粘度を測定することを可能にしている。この測定技術を用いて、種々の過剰自由体積 量の異なると考えられるバルク状金属ガラスを作製し、過冷却液体における過剰自由体積量、粘度の温度依存 性および構造緩和挙動との相関性を明らかにすることを目的とした。本研究における実験方法は、アーク溶解 法によって作製した Zr55Cu30Al10Ni5 母合金を用いて、銅鋳型鋳造法により、直径 8mm の円柱状の金属ガラ ス合金を作製し、厚さ 2mm の円板状に切り出して試料とした。標準試料はすでに粘度と温度との関係が既知 の SiO2, Al2O3, NaO2, K2O を主成分とする無機ガラス(NIST-SRM 710a)を使用した. 測定雰囲気は高純度 のヘリウムガス1気圧で行った。直径1mmの押込み貫入ピンへ加える荷重は 0.049, 0.098, 0.196 and 0.294 N とした。測定条件は、20~400K/min の種々の加熱速度でガラス遷移温度から結晶化温度まで測定した. 次に、同じ組成の金属ガラス試料を用いて、加熱速度 20~400K/min で DSC 測定 (Perkin Elmer, DSC-Diamond) を行い、粘度測定結

果と比較検討を行った。

3. 研究成果

(1) 過冷却粘度測定に及ぼす負荷荷重・加熱速度の影響

Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ 過冷却合金 中への加熱中の圧子貫入深さは 加熱速度に大きく依存した。 Fig. 1 に示すように、加熱速度 が 20 K/min から 400 K/min に 上昇すると酸化の影響が減少 し、粘度は大きく低下した。 ΔTx= (Tg-Tx)は、Tx が高温度 側にシフトすることにより拡大



Figure 1 Viscosity (η) of the Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ supercooled liquids as a function of temperature at various heating rates of 20, 200 and 400 K/min. In each heating condition, viscosity was measured under various applied loads of 0.049, 0.098, 0.196 and 0.294 N on the cylindrical indentation probe with a diameter of 1.0 mm.

し、広い温度範囲での粘度測定が可能となった。圧子への負荷を 0.049~0.294N の範囲で変化させても、いず れの加熱速度においても粘度の測定値に変化は認められず、ニュートン液体領域で測定されていると判断され た。加熱速度が 200 K/min の条件で $\ln \eta$ と測定温度との間に良い直線関係が得られ、480℃付近から結晶化の 開始による粘度の上昇が観察された。400 K/min の条件では、測定可能な温度範囲は高温側に拡大されるが、 450 ℃以下の低温度側では測定値が増大し、高速加熱条件下で粘度が平衡値に達していないと判断された。し かしながら、450℃から 500℃の温度領域において、 $\ln \eta$ と測定温度との間に良い直線関係が得られ、この直 線は 200K/min の条件で測定した結果とよく一致していた。以上のことから、加熱速度が 200 K/min 以上にな ると測定雰囲気からの酸素の進入や、表面酸化被膜効果等の影響が軽減され、本来の過冷却合金液体の粘度測 定が可能になると考えられた。

(2) 構造緩和した Zr55Cu30Al10Ni5 金属ガラスの過冷却液体粘度

Fig. 2に Zr55Cu30Al10Ni5 金属 ガラスの As-cast 材及び、400℃-30, 60, 120 min の焼鈍処理材の X線回折パターンを示す。なお、 DSC 測定から接線法により求めた As-cast 材の Tg 温度は 425℃であ った。20が約 30°~60°の範囲 において、金属ガラス特有のブロ ードな回折パターンが観察され、 焼鈍処理後の試料においても、こ のようなブロードパターンが保た れていた。一方、図中に示したよ うに、焼鈍処理による密度の上昇 が認められる。また、DSC 測定に よる Tg の変化はほとんど見られ ないが、結晶化開始温度 Tx は焼鈍 時間の増加とともに低温側に移動 し、ΔTx=Tx-Tg の値は 113 から 104℃まで低下している。

Fig. 3 に Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ 金属 ガラスの As-cast 材及び、400℃-30, 60, 120 min の焼鈍処理材の 過冷却液体温度領域における粘度 測 定結果を示す。加熱速度は 400℃/min とした。



Figure 2 X-ray diffraction patterns of as-cast and annealed $Zr_{55}Cu_{30}AI_{10}Ni_5$ BMGs at 400 ° C for 30, 60 and 120 min. Density (g/cm³), glass-transition temperature (*Tg*) and crystallization temperature (*Tx*) of as-cast and annealed samples are also shown.





450℃以下の温度領域においては、As-cast 材及び 400℃-30, 60, 120 min の焼鈍処理材ともに、粘度は高い 値を示し、高速加熱条件化で粘度が平衡値に達していないと考えられる。一方、450℃以上になると、Fig. 1 にも示したように 1n η と雰囲気温度との間に良好な直線関係が見られるようになり、平衡粘性が測定されて いると考えられる。この温度領域において、過冷却液体の粘度は、焼鈍処理により構造緩和を進行させ、密度 の上昇した試料の方が低い値を示している。一方、結晶化開始温度は、焼鈍処理により低温度側にシフトして おり、この影響で、490℃以上での粘度の上昇が早く観察されている。

Fig. 4に、Fig. 3 で示した直線関係の見られた温度範囲における ln η と 1/T との関係を示す。いずれの試料においても良好な直線関係が認められ、アレニウスの関係式が求められる。これから求めた粘性流動の活性化エネルギーは、As-cast 材が最も大きく 335kJ/mol であるのに対し、400℃焼鈍材では、焼鈍温度の増加と共に直線の傾きは低下し、400℃-120 min 焼鈍材では、202kJ/mol にまで低下している。



T-1 / 10-4 K-1

Figure 4 Relationships between In η and the inverse absolute temperature of the $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ BMGs in the temperature range from 450 ° C up to about 500 ° C under the heating rate of 400 °C/min.

金属ガラスを、Tg 直下の温度で焼鈍処理を行うと構造緩和中に生じ、密度の上昇が観察される。従来、 Pd基やZr基金属ガラスにおいて、主としてDSCにより構造緩和挙動が検討され、主として密度増加を伴 う幾何学的な原子配置の変化による構造緩和が進行し、緩やかな発熱現象が生じずることが報告されている。 この場合、この緩やかな発熱反応が終了した状態をDSCカーブの基準線としている場合が多い。一方、本研 究で用いた Zr55Cu30Al10Ni5金属ガラスを 400℃で焼鈍処理すると、DSCによる接線法で求めたガラス転移 温度(Tg)よりも、大きく低温側から、軟化を伴う吸熱反応が認められるようになる。

Fig. 5 に Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ 金属ガラスの As-cast 材のDSC測定結果と粘度計の圧子貫入挙動を比較した結 果を示し、Fig. 6 に、400℃-120min で焼鈍処理した同金属ガラス試料を用いて、同様の測定を行い、比較 して示した。いずれも、加熱速度は 400K/min である。Fig. 5 に示した As-cast 材においては、圧子貫入開始 温度は 373℃付近からであり、DSC吸熱開始温度も 373℃と非常によく一致している。DSCの接線法で求 めた Tg=425℃に比べて、実際のガラス転移は約 50℃、低温から開始していると言える。一方、Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Nis 金属ガラスを 400℃-120min の焼鈍処理を行うと、DSCの接線法で求めた Tg=424℃には、熱処理による 大きな変化は認められないが、圧子貫入開始温度およびDSC吸熱開始温度は、約 320℃まで大きく低下し ており、440℃付近から 2 段目のDSC吸熱ピークが観察される。圧子貫入速度も同様に 440℃付近から急速 に大きくなり、2 段階のガラス転移が生じていることが考えられる。

以上の結果から、Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Nis 金属ガラスの 400℃における焼鈍処理中の構造緩和が、単にフリーボリ ュームの放出による緻密化が生じているだけではなく、Tg の低い領域と高い領域の相分離が進行していると 推定される。Fig. 3 および Fig. 4 に示したように、構造緩和処理した金属ガラス合金の過冷却液体の粘度は むしろ低下し、粘性流動の活性化エネルギーも低下していることから、構造緩和処理により過冷却液体中に 相分離の進行等により、Tg の低い領域が生成し、そこが優先的に粘性流動していることが考えられる。


Figure 5 Temperature dependence of the W-probe displacement of the as-cast Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ BMG specimen and the corresponding DSC profile measured under the high-speed heating rate of 400 K/min.



Figure 6 Temperature dependence of the W-probe displacement of the annealed $\rm Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ BMG samples at 400 ° C for 120 min and the corresponding DSC profile measured under the high-speed heating rate of 400 K/min.

4. まとめ

ZrssCusoAl10Nis 金属ガラス合金を作製し、これを高速加熱条件下での圧子貫入式粘度計を用いて過冷却液体領域における粘度の温度依存性をしらべた。加熱速度が 20 K/min から 400 K/min に上昇すると酸化の影響が減少し、粘度は大きく低下した。加熱速度が 200K/min 以上になると測定雰囲気からの酸素の進入や、表面酸化被膜効果等の影響が軽減され、本来の過冷却合金液体の粘度測定が可能になると考えられた。また、本金属ガラスの As-cast 材及び、400℃-30, 60, 120 min の焼鈍処理材の過冷却液体温度領域における粘度の温度依存性をしらべた。400℃焼鈍処理により構造緩和させた金属ガラスにおいては、過冷却液体の粘度はむしろ低下し、粘性流動の活性化エネルギーも低下した。これらの結果から、構造緩和処理により過冷却液体中に相分離の進行等が生じ、Tg の低い領域が生成することにより、局所的に優先的な粘性流動が生じていることが考えられた。

謝 辞

本研究におけるDSC測定は、東北大学金属ガラス・無機材料接合開発共同研究プロジェクトの設備を使用させて頂きました。また、DSC測定に際しご協力を頂きました、RIMCOF東北大の西山信行先生、東北大学金研の山本篤史郎先生に厚く感謝の意を表します。

5. 発表(投稿) 論文(2004~2007の関係論文)

(1) Viscosity measurements of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ and $Zr_{50}Cu_{40-X}Al_{10}Pd_X$ (X=0, 3 and 7 at. %) Supercooled Liquid Alloys by using a Penetration Viscometer,

S. Maeda, T. Yamasaki, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue,

Materials Sci. & Eng. A, 449-451 (2007), 203-206.

(2) Viscosity Measurements of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ Supercooled Liquid Alloys under High-speed Heating Conditions,

T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue, Materials Science Forum, **539-543** (2007), 2071-2076.

(3) Viscosity Measurements of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ Supercooled Liquid Alloys by using Penetration Viscometer under High-Speed Heating Conditions,

T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue,

J. Intermetallics, 14, 1102-1106 (2006).

(4) Viscosity Measurements of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ and Pd40Cu30Ni10P20 Supercooled Liquid Alloys by Using a Penetration Viscometer,

T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue,

Mat. Trans. 46 (2005), 2746-2750.

(5) Evolution of Mechanical Properties of Cast Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ Glassy Alloys by Structural Relaxation, Y. Yokoyama, Y. Akeno, T. Yamasaki, P. K. Lian, R. A. Buchanan, A. Inoue;

Mater. Trans. 46 (2005), in press.

(6) Viscosity of Some Fe-Ni Based Liquid Alloys and Their Rapid Solidification,

T. Yamasaki, H. Ushio, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura, K. Sasamori and A. Inoue,

J. Metastable & Nanocrystalline Materials, 24-25 (2005), 267-274.

(7) Viscosity Measurements for Fe-Ni-B and Fe-Ni-Al-B Liquid Alloys by an Oscillating Crucible Method,

T. Yamasaki, N. Yufune, H. Ushio, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue, Materials Sci. & Eng. A, **375-377**, 705-708 (2004).

外部電場印加による相エネルギー関係の操作と結晶成長への応用

東北大学 金研		宇田聡、	黄新明、	黄晋	_
宇宙航空研究開発機構	(JAXA)	栗林一彦	、長汐晃	峬、	
		荒井康智	1、余野建	定、	増野敦信

1. はじめに

我々は、外部電場印加を用いて相エネルギー関係の操作を行うことで、成長することが難しいとされてい る結晶を容易に育成する技術の開発を目的としている。これが実現すれば、優れた物性を持ちながらも、引き 上げ法による結晶育成が適用できない材料に息を吹き込むことができる。図1に、外部電場印加による結晶成 長操作技術の概念図を示す。育成システムに対して外部電場が印加された場合、液相や複数の固相の化学ポテ

ンシャルには、電場印加によって静電エネルギー項 $\Delta \mu_i = \frac{1}{2} \Omega_i E_i^2 \partial \varepsilon_i / \partial X_i$ が付与されるが、各相の誘電率の

組成依存性が異なるために、各相へ付与される静電エネルギー項の大きさは異なり、結果として、「両相の化 学ポテンシャルが等しい」と定義される平衡状態は、新たな組成・温度条件へとシフトする。我々は、これま でに、非調和融解性(非コングルエント性)を示すランガサイト(La₃Ga₅SiO₁₄)の育成システムへ 600 V/cm 交流電場を印加することによって調和融解化(コングルエント化)することに成功しており[1, 2]、外部電場

を用いて相エネルギー関係の操作が可能であることを実証して いる。図1にあるように、外部電場は相エネルギー関係のみに 作用するのでは無く、各相に存在するチャージを持った化学種 に対しても電場ドリフトを与えるため、成長ダイナミクスに対 しても影響を及ぼす。

一方、共同研究を行っている宇宙航空研究開発機構(JAXA) では、ガス浮遊システム(図 2)を用いた無容器凝固技術によ って、高過冷却度下での物質凝固に関する研究を進めてきてい る[3,4]。この手法を用いることで、ルツボを使用した場合には 得られない高過冷却度(数100度)を実現することができ、そ の結果、材料のガラス状態や通常の凝固過程では出現しない準 安定相を容易に形成することができる。この準安定相は、図3(a) にB相として示すように、その自由エネルギーが安定相(A相) に比べ高いため、通常、液相から直接得ることが出来ない。一 般的に、準安定相の融解エントロピーは安定相のそれよりも小 さく(自由エネルギー曲線の温度に対する微分係数が必ず小さ い。(dG/dT = -S)、つまり、準安定相の構造は、必ず安定 相のものよりも単純なものとなるため、準安定相の物性は安定 相とは異なることが期待される。この準安定相を容易に得るこ とができれば、新しい材料探索の手法として、新規材料の発掘 につながる可能性が期待される。

本共同研究では、双方の研究実績を組み合わせ、「外部電場 印加による相エネルギー関係の操作によって、準安定相の結晶 を融液から直接成長する技術」の開発を最終的な目標としてい る。これは、図 3(b)に示すように、電場によって安定相と準安 定相のエネルギー関係を逆転させることであり、これによって 新規物性を持つ材料のバルク単結晶を育成しようとするもので ある。

平成 18 年度は、この目標を達成するための基礎研究として、二つの項目について重点的に研究を進めた。ひとつは、(1) 外部電場印加が YBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCO 123 相)の結晶成長過程に 及ぼす影響の評価、であり、これは外部電場印加が結晶成長の 各プロセスに対してどのように作用するかを詳細に検討したも のである。もうひとつは、(2) マイクロ引き下げ法を用いた BaTi₂O₅の結晶育成、であり、準安定相の液相からの直接成長 技術の基盤となる研究である。以後、各項目についての研究成 果について述べる。



図1:外部電場印加による相平衡関係及び 成長ダイナミクスの操作の概念図。



2. 外部電場印加が YBCO123 相の結晶成長過程に及ぼす影響

2.1 研究の背景

YBCO 超伝導酸化物は高い臨界温度と臨界電流密度を持ち、 電子デバイス等への応用が期待されている。YBCO 123 相の結晶 育成は、211 相(Y₂BaCuO₅)と液相との包晶反応(211 相+液相 →123 相)を利用して行われているが(図4)、123 相の強い非調 和融解性のために、大きなサイズの単結晶を育成することは容易 では無い。仮に、外部電場印加によって YBCO 123 相及び 211 相 の相平衡関係を操作し、123 相の育成を容易なものとすることが できれば、大型のバルク単結晶を得ることができるため、物性物 理学や素子応用などに大きなインパクトを与えると期待される。

2.2 研究経過

我々は、YBCO 結晶育成システムへの外部電場印加によって 結晶成長を変調する試みを進めてきた。これまで、YBCO 123 相 の成長速度と過冷却度の関係を調べた結果、外部電場印加は、 YBCO 123 相の成長カイネティクスには影響を与えず、核形成過 程に影響を与えることを見出している [5]。我々は、更なる理解 を得るために、YBCO123 相の結晶成長過程に対して外部電場印 加がどのような影響を及ぼすかについて Coupling Equation に基 づいた詳細な検討を行った。

2.3 研究成果

2.3.1 実験手法

実験には、自作の結晶成長その場観察が可能な電場印加機構 付き示差熱分析装置(DTA)を用いた(図5)。これを用いること によって、電場を印加した状態で、溶解(融解)・凝固反応の温度 計測とその観察を同時に行うことができる。外部電場には、600 V/cmの交流電場(500 Hz)を用いた。

2. 3. 2 Coupling Equation

包晶反応における YBCO 123 相成長の駆動力は、溶液の過飽 和度 ΔC_L である。この駆動力がどのように使われるのか、以下の Coupling Equation を用いて、各プロセスに分割して考えること ができる [6]。

 $\Delta C_L = \Delta C_m + \Delta C_d + \Delta C_k + \Delta C_n$

ここで、右辺のそれぞれ項は、

 ΔC_m : 211 相の溶解プロセス

 ΔC_d :溶液中の溶質輸送プロセス

 ΔC_k : 成長カイネティクス

 ΔC_n :核形成プロセス

であり、図6にそれぞれのプロセスと溶液組成分布との関係を示 した。本研究では、上記の各プロセスについて、外部電場印加が どのような影響を及ぼすかについて検討を行った。

2.3.3 211 相の溶解プロセスへの影響 (ΔC_m)

まず、外部電場印加が 211 相の溶解プロセスへ与える影響を 調べるために、211 相の平衡融点及び溶解に必要となる活性化エ ネルギーの電場依存性について測定を行った。

DTA装置を用いて測定した211相の融点を昇温速度に対して プロットしたグラフを図7に示す。この直線の切片(昇温速度を









図6: YBCO123 相成長における各成長 プロセスと溶液組成分布の関係。



ゼロに外挿した点)を平衡融点と考えることができる。この結果より、平衡融点が、電場なしの場合の 1168.1℃、電場がある場合には1169.5℃と求めることができた。つまり、外部電場印加によって211 相の融 点は1.4℃だけ上昇した。この1.4℃の融点の変化が実現されるための電場を理論的に見積もったところ、104 V/cm もの大きな電場が必要であることが分かった。実際には、600 V/cm という小さな外部電場を印加してい るにも関わらず、このような平衡融点の変化が現われたことは、育成システムの中に局所的に巨大な電場が作 用する場所が存在することを示唆している。我々は、これが、気相一液相、または、固相一液相界面における 電気2重層内での急峻な電位降下によるものだと考えている[2]。また、昇温速度とピーク温度との関係から、 溶解に必要な活性化エネルギーを求めたところ、電場なしの場合では1178 kJ/mol、外部電場が存在する場合 には905kJ/mol であった。つまり、外部電場印加によって211 相の溶解に必要な活性化エネルギーは小さく なり、211 相の溶解は促進されることが分かった。

2.3.4 溶液中の溶質輸送プロセスへの影響 (ΔC_d)

電場が存在する場合、イオンなどの電荷を帯びた溶質は電場によってドリフトされる。このような場合、 結晶成長界面近傍における溶質のフラックス式は次式のようになる[7,8]。

$$J^{j} = -D^{j} \frac{\partial C^{j}}{\partial x} - VC^{j} + \frac{D^{j} z^{j} e E_{L} C^{j}}{k_{B} T}$$

ここで、右辺第1項が拡散項、第2項が成長速度項、第3項が電場ドリフト項である。しかし、超伝導材料 のような酸化物の融液は、イオン種の存在によって金属的な電気伝導性を示し、その結果外部から印加された 電場は表面又は界面でイオン電荷によって遮蔽されるため(前述した電気2重層に相当する[2])、融液内部 にはほとんど入ることができない。数100 V/cmの外部電場を印加したとしても、内部に伝達される電場は数 mV/cm 程度の電場であると予想され、そのため、電場が輸送プロセスへ与える影響はほとんど無視できると 考えられる。

2.3.4 成長カイネティクスへの影響 (ΔC_k)

図8に、その場観察実験によって測定したa軸方向の成長速 度を、規格化した過冷却度に対してプロットした。この図から、 外部電場を印加した場合、同じ成長速度を得るためにはより多く の過冷却度が必要となることが分かる。YBCO 123 相の a 面成長 は、Layer-motion-limited kinetics であることが報告されており [9]、この場合、成長速度は規格化された過冷却度に対して線形に 増大し、その比例係数はカイネティクス係数 Kと定義される。今、 電場印加の有無に関わらずカイネティクス係数は等しい (K⁰=K²=0.09) ことから、外部電場印加は成長カイネティクス に対して影響を及ぼさないと結論する事ができる。

2.3.5 核形成プロセス (ΔC_n)

図8に示したように、電場が印加された場合、ゼロ成長速度 (横軸切片)に対応する過冷却度が増大している。これは核形成 臨界エネルギーの変化によるものと考えることができる。電場に よる核形成臨界自由エネルギーの変化は次式を用いて考えるこ とができる[10]。

$$\Delta G_E(n) = \Delta G_E(n) + \Delta W_E(n)$$
$$\Delta W_E(n) = \frac{3}{8} v_c E^2 n \varepsilon_m \left(\frac{\left(1 - \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_m} \right)}{\left(2 + \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_m} \right)} \right)$$

0.15 $V = K' \frac{\Delta T'}{T_M \cdot T}$ 0.10 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.05 0.

図8:規格化された過冷却度に対して プロットした成長速度。傾きがカイネ ティクス係数に相当する。

ここで、 $\Delta G_E(n)$ は電場がない場合の核形成臨界自由エネルギーであり、 $\Delta W_E(n)$ は電場による変調を表す 項である。また、 ε_c 及び ε_m はそれぞれ、固相及び液相の誘電率である。一般的に、酸化物材料では液相の誘 電率は固相よりも大きく、そのため、電場による変調項 $\Delta W_E(n)$ は正となる。つまり、電場が存在すること によって核形成の臨界自由エネルギーは増大することになり、実験で得られた、ゼロ成長速度に対応する過冷 却度の増大は、核形成臨界自由エネルギーの増大によるものであると説明することができる。

2. 4 研究成果まとめ:外部電場印加が YBCO 123 相の成長過程に及ぼす影響

以上、YBCO123 相の結晶成長における各プロセスに対して外部電場印加が及ぼす影響を Coupling equation に基づいて検討を行った。その結果、外部電場印加は、(1)211 相の溶解を促進し、(2)核形成 臨界自由エネルギーを増大させ、(3)溶質輸送、成長カイネティクスには影響を及ぼさないことが分かった。

3. マイクロ引き下げ法を用いた BaTi₂O₅ 準安定相の結晶育成

3.1 研究の背景

BaTi₂O₅(BT125)は、BaO-TiO₂系におけるチタン酸バリウム(BaTiO₃)の異相として注目され、その物性についての研究が行われてきている。図9にBaO-TiO₂系状態図を示す[11]。図中太線で示したBT125(ここでは、これを安定な γ 相と呼ぶ)は、液相と平衡共存せず、固相中に潜りこんだ相として存在する。

BT125 は、その結晶育成及びその物性評価について、これまで に幾つかの報告があり、キュリー点近傍で巨大な誘電率が得ら れることから注目されている[11]。相図にあるように、BT125 結晶は、液相と平衡共存していないため、融液からの結晶育成 自体決して容易なものでは無く、実際、良質かつ大きなサイズ の単結晶育成はこれまでに報告が無い。

3.2 研究経過

JAXA の余野らは、ガス浮遊法を用いた BT125 の高過冷却 度下凝固実験によって、ガラス状態の BT125 の形成に成功して いる[4]。注目すべきは、このガラス BT125 を熱処理することに より、ガラス→ α 相→ β 相→ γ 相という相転移が観測されるこ とである。この α 相、 β 相は通常の凝固では得られない準安定 相であり、その物性は現段階では解明されていないが、安定相 である γ 相と異なることが期待される。本研究では、この準安 定相である α 相及び β 相と安定相である γ 相の自由エネルギー 関係を逆転させることにより、 α 相または β 相を融液から直接 成長する技術を開発することを最終目標としている。平成 18 年 度には、この準備段階として、マイクロ引き下げ法を用いて、 γ 相(安定相)の良質な単結晶を育成することを目標とした。

3.3 研究成果

3.3.1 実験手法: BT125 y 相の単結晶成長

BT125 結晶の成長には、マイクロ引き下げ法を用いた(図 10)。マイクロ引き下げ法は、細いキャピラリーノズル中で融 液を輸送し、ファイバー状の単結晶を育成する手法である。こ の手法は、(1)キャピラリーノズル及びモルテンゾーン中で自 然対流が無いことから、成長界面において拡散層が形成されや すく、結果的に実効分配係数を1とすることができる、(2)温 度勾配が数 1000℃/cm と非常に大きいことから、不純物などの セル成長を抑制することができるため、速い成長速度(チョク ラルスキー法の~10倍)で良質な結晶を育成することができる、 (3)結晶径が細いため、転位や粒界が表面に達し易く、容易 に単結晶を育成することができる、という特徴を持っている。

原料は、 $Ba_2CO_3 \ge TiO_2 \ge BT125$ の化学量論組成のとなる よう調合し、1180℃で10時間焼結したものを用いた。ルツボに は、白金を用い、キャピラリーノズルとして、外径1.2 mm、内 径1 mm、長さ2 mmの白金パイプを取り付けた。種結晶として、 太さ0.5 mmの白金ワイヤを用い、成長速度3 mm/hにて成長を 行った。

成長開始直後は、種結晶として白金を用いたために結晶は 多結晶となったが、20 mm 程度の結晶育成後に次第に単結晶化 した。図11に、マイクロ引き下げ法を用いて育成した BT125 γ相の写真を示す結晶は非常に高い透明度を持っており、ひと つの側面にファセット面が形成されていた。このような高い透 明度を持つ BT125 単結晶の育成について、これまで報告は無い。

3.3.2 BT125 結晶の構造評価

図12に、育成した結晶のラウエ写真を示す。試料はファ イバー結晶を長さ1mm に切り出したものであり、観察は透過 式、X線入射方位は側面ファセットに対して垂直とした。現段階 では、この観察より結晶の成長方位を同定することはできてい ないものの、ラウエ写真は明瞭な対称性を示しており、粒界や 双晶の無い、良質な単結晶が育成できていることが分かる。

3.3.3 BT125 結晶の誘電率評価

図13に、育成した結晶を用いて測定した誘電率の温度依存性を示す。測定は、1mmの長さに切り出した結晶に銀ペース



図9:BaO-TiO₂系状態図[11]。 図中太い線が BT125 に対応する。



図10:マイクロ引き下げ法の模式図



図13:誘電率の温度依存性。 測定方向は、成長軸方向。

トを塗布し、大気雰囲気で行った。測定は、結晶の成長軸方向に行い、周波数は1 MHz とした。図1 3 にあるように、キュリー点付近(474.5 \mathbb{C})において非常に大きな誘電率(4 x 10⁴)の発散が見られた。Akashiらは、浮遊溶融帯成長法を用いて成長した BT125 結晶について同様の測定について報告している[11]。彼らは、b 軸([010])方向の測定において同様のオーダーの誘電率の発散を報告していることから、本研究で得られた結晶が良質な単結晶であり、かつ、その成長方位が b 軸方向であると考えられる。

3. 4 研究成果まとめ:マイクロ引き下げ法を用いた BaTi2O5 準安定相の結晶育成

以上、マイクロ引き下げ法を用いて BT125γ相の融液からの成長を行い、良質なファイバー状単結晶の 育成に成功した。ラウエ観察により、結晶は粒界や双晶を含まない単結晶であることが分かり、誘電率測定か ら BT125γ相に特有なキュリー点における大きな誘電率の発散が生じることが分かった。今後、この良質な 単結晶から、信頼性の高い BT125の構造及び物性データを得ることができ、準安定相α相、β相の評価基準 として使用することができると考えている。

4. まとめ

平成18年度は、「外部電場印加による相エネルギー関係の操作、及び、それを用いた準安定相の融液から の直接成長技術の開発」を最終目標とし、二つの基礎的な項目について研究を進めた。本研究は端緒についた ばかりであり、目標達成には多くの研究を経る必要があると考えられるが、これまでの電場印加下結晶成長実 験などを通して、電場と成長システムが応答する場、また、イオン伝導性などの高温酸化物融液(または溶液) の性質、電場が各成長プロセスに及ぼす影響を吟味するための理論解析の基礎、などに関する知見が得られた。 今後は、これらの知見を駆使し、電場印加の効果が最も顕在化する場を利用する結晶成長手法の開発を試み、 目標とする準安定相の融液成長へと展開していく予定である。

参考文献

- 1. S. Uda, X. Huang and S. Koh, J. Cryst. Growth, 281, 481 (2005)
- 2. S. Uda, S. Koh and X. Huang, J. Cryst. Growth, 292, 1 (2006)
- 3. K.Nagashio, J. Sasaki, K. Kuribayashi, Materials Trans. 45, 2723 (2004)
- 4. J. Yu, Y. Arai, T. Masaki, T. Ishikawa, S. Yoda, S. Kohara, H. Taniguchi, M. Itoh and Y. Kuroiwa, Chem. Mater., **18**, 2169 (2006)
- 5. X. Huang, S. Uda, X. Yao and S. Koh, J. Cryst. Growth, 294, 420 (2006)
- 6. N. Mori and K. Ogi, J. Jpn. Inst. Metals 62, 1109 (1998)
- 7. S. Uda and W.A. Tiller, J. Crystal Growth 121, 93 (1992)
- 8. S. Koh, S. Uda, M. Nishida and X. Huang, J. Cryst. Growth, 297, 247 (2006)
- 9. H.J. Scheel and P. Niedermann, J. Cryst. Growth, 94, 281 (1989)
- 10. J.O. Isard, Phil. Mag. 35, 817 (1977)
- 11. T. Akashi, H. Iwata and T. Goto, Materials Trans. 44, 802 (2003)
- 5. 発表(投稿)論文
- S. Uda, S. Koh and X. Huang

 The electric field-induced transformation of the melting state of langasite from incongruent into congruent "
 J. Cryst. Growth, 292, 1-4 (2006)
- X. Huang, S. Uda, X. Yao and S. Koh
 "In situ observation of crystal growth process of YBCO superconduct
- " In situ observation of crystal growth process of YBCO superconductive oxide with an external electric field "
 - J. Cryst. Growth, 294, 420-426 (2006)
- 3. H. Kimura, S. Uda and X. Huang
 "Relationship between incongruent-melting langatate (La₃Ta_{0.5}Ga_{5.5}O₁₄) and associated phases in the system La₂O₃-Ga₂O₃-Ta₂O₅ "
 J. Cryst. Growth, **295**, 36-43 (2006)
- 4. S. Koh, S. Uda, M. Nishida and X. Huang
 " Study of the mechanism of crystallization electromotive force during growth of congruent LiNbO₃ using a micro-pulling-down method "
 J. Cryst. Growth, 297, 247-258 (2006)

イオンビームによるナノサイズ固体表面修飾

東北大・金研	永田	晋二,	土屋	文		
京都工繊大・工芸科学	高廣	克己,	尾﨑	孝一,	川面	澄

1. はじめに

イオンビームを用いた固体表面修飾は、半導体への異種元素ドーピングによる電気的性質の制御を はじめ、現在では種々の固体表面を対象として、機械的・光学的・化学的性質の改質等機能性付与を 目的に、広範囲の分野で研究がなされている。また、近年のナノサイエンス・テクノロジーの発展と ともに、イオンビームを用いた固体表面修飾においても、ナノメートルサイズで三次元的空間制御が 要求されている。本研究では、ナノサイズ固体表面修飾の一つとして、イオン照射によるスパッタ浸 食と表面拡散をともない自己組織化によって生じる周期的ナノリップル構造形成をとりあげ、次の観 点から、ナノリップル形成およびナノサイズ表面構造変化を研究する。

(1)ダイヤモンド表面のナノリップル

ダイヤモンドは優れた電子電界放出特性を有するため,電子放出源として期待されている。本研究 では、通常のダイヤモンドに比べて低い電界で電子放出可能となる電子放出源を作製することを目的 として、ダイヤモンド表面にナノリップルを形成する。高配向性熱分解黒鉛(HOPG)表面のナノリッ プル形成に関しては、数多くの報告例があるが、ダイヤモンド表面に関するものは極めて少ない。本 研究では、ダイヤモンド表面にナノリップルを形成するための最適条件を見出す。また 2005 年、窒素 イオンを注入したダイヤモンドの電子電界放出特性が極めて優れていることが見出された[1]。そこで、 ダイヤモンドに窒素イオンを低角度で照射し、表面窒化物ナノリップルの形成を試みる。リップル形 成により、さらに優れた電子電界放出特性が期待できる。

[1] "Field emission from nitrogen-implanted CVD diamond film grown on silicon wafer"

J. J. Li et al. Appl. Phys. A 81, 357 (2005).

(2)ダイヤモンドライクカーボン表面のナノリップル

2001 年米国 IBM のグループ[2,3]は,液晶の基板であるダイヤモンドライクカーボンに低エネルギー アルゴンイオンを低角度で照射し,液晶の配向を制御することに成功した。これは実用上極めて重要 な研究成果ではあるが,未だその機構の解明には至っていない。本研究では,低エネルギーイオン照 射によるダイヤモンドライクカーボン表面のナノリップル形成に着目し,液晶配向機構を議論する。

[2] "Atomic-beam alignment of inorganic materials for liquid-crystal display"

- IBM Watson group, *Nature* **411**, 56 (2001).
- [3] "Liquid crystal alignment on carbonaceous surface with orientational order"

IBM Almaden group, *Science* **292**, 2299 (2001).

(3)透明誘電体表面の構造変化

我々はスパッタエッチングとX線光電子分光法を用いて,透明誘電体中に形成されたナノ・サブナ ノ粒子のサイズ評価法の確立を目指している。そのためには、スパッタエッチングされた表面構造変 化を検討する必要がある。本研究を通して、イオン照射による透明誘電体表面の構造変化を明らかに する。

周期的ナノリップル構造形成は興味深い物理現象であるが、その機構解明には至っていないのが現状

である。また、ナノリップル構造を利用した機能材料創製の応用面も十分に検討されておらず、これからの課題である。そこで本研究では、周期的ナノリップル構造形成機構の解明とその工学応用への指針を得ることを目的として、ワークショップ「イオンビームを用いた高機能材料の創製」を開催した。 さらにワークショップでは、イオンビームを用いたナノサイズ固体表面修飾の新たな展開について討論した。

2. 研究経過

平成18年12月にワークショップ「イオンビームを用いた高機能材料の創製」を開催した。以下 のプログラムに示すように、2日間で20件の発表があった。また、本年度はワークショップ開催と ともに、金研・四竈研究室所有の低エネルギーイオンビーム装置を用いて、炭素(ダイヤモンドおよ び高配向性熱分解黒鉛)基板上に形成された周期的ナノリップル構造に関する研究を行った。

金研ワークショップ 「イオンビームを用いた高機能材料の創製」

日時: 平成18年12月25日13:30~12月26日12:30 場所: 金研2号館1階 講堂

12月25日(月)

13:30 開会 川面 澄(京都工繊大院工芸科学)

座長:高廣 克己(京都工繊大院工芸科学)

13:35-14:05	1. イオン照射効果を利用した無機系物質への機能性付与
	楢本 洋(原子力機構先端基礎)
14:05-14:30	2. イオン注入熱酸化法による酸化物ナノ粒子の形成
	雨倉 宏 (物材機構量子ビーム)
14:30-14:55	3. ゲルマニウム負イオン注入によるナノ粒子の形成と
	そのカソードルミネッセンス
	辻 博司(京大院工)
14:55-15:20	4. 反跳粒子検出法を用いたペロブスカイト型酸化物セラミックスの
	水素同位体置換反応の研究
15:20–15:45	土屋 文 (東北大金研)
	5. イオンビーム表面改質法による酸化物セラミックスの
	プロトン伝導機構の改良
	金 宰煥(東北大院工)

15:45-16:00 休憩

- 16:00-16:256. 高エネルギーマイクロビーム形成装置の開発佐藤 隆博(原子力機構高崎量子応用研)
- 16:25-16:50 7. 集東プロトンビーム描画による微細加工とその応用 西川 宏之(芝浦工大工)
- 16:50-17:15 8. GaイオンプロセスによるGaN形成

柳沢 淳一(阪大院基礎工)

- 17:15-17:40 9. イオン照射によって形成された炭素表面上ナノリップル構造 高廣 克己(京都工繊大院工芸科学)
- 17:40-18:05 10. バイポーラ型プラズマ利用イオン注入法で作製したダイヤモンドライク カーボン膜の微細構造 中尾 節男 (産総研中部)
- 18:05-18:30 11. 金属ガラスのイオン照射効果

永田 晋二 (東北大金研)

12月26日(火)

座長:山本 春也 (原子力機構量子ビーム応用)

8:50-9:10 12. 不定比性WO3膜のガスクロミック着色

井上 愛知(東北大院工)

- 9:10-9:30 13. イオンビーム照射による酸化タングステン薄膜のガスクロミック特性の研究 高野 勝昌 (原子力機構量子ビーム応用)
- 9:30-9:45 14. Li₂ZrO₃のイオンビーム誘起発光

且井 宏和(東北大院工)

- 9:45-10:1015. プラズマイオン注入による高分子へ生体組織親和性付与小林 知洋(理研先端技術開発支援)
- 10:10-10:35
 16. 高エネルギー重イオン照射によるシリサイド半導体のナノ構造変化
 笹瀬 雅人(若狭湾エネルギー研究センター研究開発)

10:35-10:45 休憩

座長:永田 晋二 (東北大金研)

10:45-11:10 17. プラズマ対向材料中に捕捉されたプラズマ粒子の イオンビーム分析法による定量評価 時谷 政行(九大応力研)

 11:10-11:35
 18. 昇温脱離測定法を用いた金属中のヘリウム-空孔複合欠陥に関する研究

 二田 信康(東北大金研)

11:35-12:00 19. J-PRAC 中性子源開発における材料開発

勅使河原 誠(原子力機構量子ビーム応用)

12:00-12:30 20. 量子ビームを用いた内殻電子の2重励起・電離

川面 澄(京都工繊大院工芸科学)

12:30 閉会 四竈 樹男 (東北大金研)

3. 研究成果

(1)ワークショップ

ワークショップでは、イオンビーム・固体表面相互作用の基礎となる原子衝突に関する研究から、 イオンビーム・中性子線などの量子ビームを用いた材料研究におよぶ幅広い分野の研究成果が紹介さ れた。両日とも活発な質疑・討論が行われたため、当初の終了予定時間を大幅に超過した。ナノ粒子 生成やナノ構造形成など本研究課題に直接関係する発表が多数あり、イオンビームを用いたナノサイ ズ固体表面修飾の新たな展開について十分に討論することができ、有意義であった。また、質疑・討 論では、本研究の目的とするナノリップル構造形成の機構解明へのヒントとなる内容もあった。さら に、ナノリップル構造を利用して、高分子材料の生体組織密着性向上や貴金属の触媒特性の向上を図 るなど、ナノリップル構造の応用に関する幾つかの提案をいただいた。

(2)ナノリップル構造に関する研究

本年度は、ダイヤモンドと高配向性熱分解黒鉛(HOPG)に対して、同一条件でイオン照射を行い、 表面リップル構造を検討した。10 keV Xeイオンを表面法線に対して 60°の方向から照射した表面を、 原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察した。ここで、照射量は 2×10¹⁷ cm⁻²とした。

Fig. 1(a)と(b)は、それぞれ、Xe イオン照射したダイヤモンドと HOPG に対して観察した AFM 像(上 側)と断面の段差プロファイル(下側)である。Fig. 1 (a)に示されるように、ダイヤモンド表面には周 期的なリップル構造が観察された。段差プロファイルによると、リップルの波長と振幅は、それぞれ 50 nm、5 nm 程度であった。一方、Fig. 1 (b)のように、HOPG 表面では、不完全なリップル構造が観察 され、リップルの波長と振幅はそれぞれ、160 nm と 30 nm 程度であった。このように、ダイヤモンド 表面と HOPG 表面ではリップル構造に大きな違いが認められた。

Fig. 2 は, Xeイオン照射HOPG (Fig. 1(b)の試料と同一)のラマン散乱スペクトル(上側)である。 未照射試料のスペクトル(下側)と比較すると, Xeイオン照射HOPGのスペクトルは, 結晶黒鉛に由



Fig. 1 AFM pictures (upper) and sectional profiles (lower) for (a) diamond and (b) HOPG irradiated with 10 keV-Xe ions to a fluence of 2×10^{17} cm⁻² at an incident angle of 60° with respective to the sample normal. Arrows indicate the ion-beam direction.

来する波数 1580 cm⁻¹のGピーク,乱れた黒鉛構造に由来する波数 1355 cm⁻¹のDピーク,および非晶質 炭素に由来する波数 1500 cm⁻¹を中心とするブロードなピークの 3 成分から成ることが分かる。ラマン 散乱の結果と計算機シミュレーションから,Xeイオン照射表面では,表面から順に非晶質層,欠陥層,結晶層の層構造となっていると考えられる。

計算機シミュレーションの結果から,Xe イ オン照射ダイヤモンド表面においても,最表面 は非晶質炭素が形成されているものと考えら れる。これまで,イオン照射で形成される非晶 質炭素構造は,照射前の炭素の種類に依らずほ ぼ同一であるとされている。実際,電子エネル ギー損失分光(EELS)を用いて,ダイヤモン ドや HOPG など種々の炭素材料に対して,イ オン照射後の非晶質炭素の原子密度を測定し た結果,ほぼ同一の値となった。これは,非晶 質炭素構造の類似性を示唆するものである。

以上のように、ダイヤモンドと HOPG では、 イオン照射表面はほぼ同一構造の非晶質炭素



Fig. 2 Raman spectra of HOPG before and after irradiation with 10 keV-Xe ions to a fluence of 2×10^{17} cm⁻² at an incident angle of 60° with respective to the sample normal.

であるが,形成されるリップル構造は大きく異なる。原因は現在検討中であるが,低照射量における 表面形態変化を観察して比較する必要があると考えている。さらに,種々の炭素材料に対してリップ ル構造形成を検討する予定である。

4. まとめ

ワークショップでは、量子ビームを利用した基礎研究や材料への応用・実用研究を行っている研究 者にお集まりいただき、各種ビームによるナノサイズ固体表面修飾の今後の課題や展開を討論するこ とができた。さらに、ナノリップル構造に関する研究では、ダイヤモンドと HOPG 上のナノリップル 構造が異なることを見出した。その原因を含めて、ナノリップル構造形成機構を解明することが今後 の課題である。低照射量から表面形態変化を観察することなど、ワークショップで有益な助言をいた だいた。また、ナノリップル構造の応用に関する幾つかの提案がなされた。研究方針や研究成果の意 義について討論したり、意見交換を行う場となるワークショップの定期的な開催が望まれる。

2日間のワークショップで40名を超える参加がありました。年末のお忙しい中,ご参集くださった皆様に感謝いたします。

5. 発表(投稿)論文

(1) "Morphological change of carbon surfaces by sputter erosion"

K. Takahiro et al., Nucl. Instr. Methods in Phys. Res. B 256, 378 (2007).

(2) "Core-level and valence-band photoemission spectra of Au clusters embedded in carbon", K. Takahiro et al., J. Appl. Phys. **100**, 084325 (2006).

軽水炉構造材料の劣化機構と寿命評価

東北大金研 松井秀樹、佐藤裕樹、二田伸康、阿部陽介、長谷川雅幸、永井康介、畠山賢彦 京大原子炉 義家敏正、 京大エネ理工研 木村晃彦、 東大システム量子 関村直人、 岩手大工学部 高橋正気、 電力中研 曽根田直樹、物材機構 大久保忠勝、原研機構 蕪木英雄 原子力安全システム研 福谷耕司

1. はじめに

軽水炉用構造材料は、原子炉の安全性を担保する上で中心的な役割を担っている。これらの材料が3 00℃前後の冷却水中において中性子やガンマ線照射場にさらされると、その材料の強度、靭性等が使 用期間と共に次第に劣化してくる。劣化の程度を正確に評価することは、原子炉の安全性を確保しつつ 効率よく運転するうえで不可欠であるが、このためには単なる現象論的な評価では不十分であり、劣化 の機構を十分に理解した上で、理論とモデリングにより定量的な評価を行うことが必要である。軽水炉 圧力容器鋼においては、中性子照射により形成される銅を含む微細析出物が転位運動を阻害し、これ による硬化により顕著な塑性変形を伴わない脆化を引き起こすことが知られている。この過程に対す る知見は最近格段に進展したが、マンガン、ニッケル、その他の合金元素および照射欠陥との複合的 な効果についてはまだ十分な理解は得られていない。また、いわゆるマトリクス欠陥の効果や高経年 化炉の材料で重要になると考えられるいわゆるLate blooming phase等についてもさらなる研究が必要 である。

本研究においては、まず軽水炉圧力容器における照射硬化と脆化の素過程に関する基礎的な知見を 実験的に取得し、これらのデータをもとに理論とモデリングを組み立てる。実験的知見はこのモデリ ングの正当性を検証し、かつ定量的にはこれを較正するうえで不可欠である。さらにこれらの素過程 を統合して定量的な寿命予測のための知識パッケージを作成することを目指している。要素過程は多 岐にわたるため、単一の実験手法では到底不十分であり、多くの実験手段を組み合わせて使用する必 要がある。これには、優れた実績を持つ研究グループによる共同作業が不可欠である。ステンレス鋼 の炉内構造物についても基本的には同様の研究手法を採るが、関与する要素が冷却水による腐食等の 過程を含むために、より広範な研究者による協調作業が必要である。本研究課題では各分野の専門家 が集まりこれらの問題に関して議論する場を提供することにより、問題の解決に貢献する。

2. 研究経過

本研究課題において、解明すべき課題を以下の4ステップに分類した。

(1) 照射によって導入される各種欠陥集合体の生成と成長過程等に関する知見を、3DAP,陽電子消滅、 電子顕微鏡、その他の実験手段により収集する。

(2) これらの欠陥集合体が材料強度に及ぼす効果を明らかにする。これには実験的に各種機械的試験 や TEM 内その場引張観察実験、超音波減衰測定、内部摩擦、その他の手法を組み合わせて活用する。

(3) さらに、分子動力学、第1原理計算、転位動力学、有限要素法、その他のコンピュータ計算により、微細組織と巨視的な機械的性質を結びつける。また、上で得られた実験データと比較検討することにより、計算に用いたモデルの正当性の検証と定量的な較正を行う。

(4) これらの実験と理論を統合することにより、材料の余寿命の定量的な評価を行う。炉内構造物に 関しては、照射誘起応力腐食割れ等に関して、基本的には圧力容器鋼に対すると相似的手法により研究 を進める。

国内のそれぞれ特徴ある研究手法をもつ複数の研究室において上記の課題を分担した。当研究室では、これまで各種点欠陥集合体や析出物が材料のマクロな機械的性質に与える影響について研究を行なってきた 経緯があり、本研究課題ではこれをさらに発展させ、(1)TEM 内引っ張り試験その場観察法による転位と欠陥 の相互作用過程の直接観察、(2)内部摩擦測定法および(3)超音波減衰率測定法による鉄中の転位と銅析出 物の相互作用の評価法の開発に取り組んだ。

それぞれの研究課題の進捗状況と成果は平成 19 年 1 月 12 日と 13 日の二日間にわたって東北大学 金属材料研究所 2 号館講堂で開催されたワークショップ『軽水炉材料研究会』において計 29 件が報告され、38 名(うち大学 22 名、研究所 6 名、民間 10 名)の参加者により活発な議論が行なわれた。

4. 研究成果

本研究課題に対して当研究室で取り組んだ 3 つのテーマにおいて得られた重要な研究結果を以下に総括し、 続いて、開催されたワークショップで他の研究機関から報告された成果の中から、重要なものをいくつか抜 粋して報告する。 (1) 鉄―銅合金の TEM 内引張り変形のその場観察法による銅析出物強度の実験的評価

【**序論**】核融合炉、核分裂炉材料の研究開発において、材料の機械的性質の評価を行うことは非常に重要で あり広範な研究が行われている。高エネルギー粒子線の照射により導入される照射欠陥が、転位運動の障害 物となることは一般に認められているが、そのメカニズムを詳細に検討した例は多くない。転位と障害物の

相互作用を詳細に調べることにより、照射環境下での材料の硬 化機構の解明を行うことは、材料の健全性を精度よく定量的に 評価するためにも非常に重要であると考えられる。本研究で は、転位と照射欠陥の相互作用の機構を明らかにすることを目 的とする。具体的には、まず、材料中に転位運動の障害物とな る欠陥集合体を導入し、その後、透過電子顕微鏡内で引っ張り 試験を行いながら、動的に組織観察を行う。対象材料としては 軽水炉圧力容器鋼モデル合金である Fe-Cu 合金を用い銅析出物 と転位との相互作用に関する知見を得る。特に、熱時効時間の 増加に伴う障害物強度の変化、障害物間隔と数密度との相関に 着目する。

【実験方法】 試料として Fe-1Cu を用いた。 試料は電子ビーム 溶解、アーク溶解により作製し、冷間圧延、打ち抜き機による 成型の後、825℃で4時間の溶体化処理の後、急冷を行った。 転位運動の障害となる欠陥クラスターを導入するために 525℃ で時効処理を施した。時効時間は 20min、10h、100h である。TEM



図1 TEM 内引張りによる転位と障害物 の相互作用 図中に示した円弧による近 似を行うことにより、障害物強度を評価 している

内引っ張り試験片は電解研磨法と収束イオンビーム加工により作製した。ここで、対象材料が磁性を持つ場 合、電子顕微鏡観察を容易にするためにも試料体積を極力小さくすることが重要であるということから収束 イオンビーム加工による試料作製を行っている。引っ張り試験、アトムプローブ測定、透過型電子顕微鏡(T EM)内引っ張りその場観察を行った。TEM 内その場観察のひずみ速度は 1.0 μ m/sec で荷重は 500g である。 また、転位と銅析出物が相互作用する様子は、CCD カメラにより直接録画した。フレーム速度は 30frame/sec である。

【結果・考察】図1に鉄合金中で転位と銅析出物が相互作用している様子を示す。画面中央にある転位にカ スプがあり、ひずみをかけることにより張り出していることが分かる。ここで、銅析出物は微細なため本来 観察困難であるが、転位の張り出しにより析出物の存在が予想された。これは陽電子測定、アトムプローブ

測定の結果とよく一致しており、TEM 内引張りに より微細な障害物をプローブすることができること を示している。障害物と転位との相互作用を考える とき転位が障害物を切って運動するために必要な力 f_cは以下の式によって与えられる。

$$f_c = 2T \cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right)$$

ここで T は線張力、 φ c は粒子が切られるときの臨 界角である。

引っ張りホルダーを用いて記録された動画より、 図1の下図に示すように転位が障害物を切るときの 臨界角を計測した。また障害物間の平均距離は転位 線上の2つのピンニング点から計測した。ここで転 位とキャビティの相互作用に関する情報を得るため には転位のすべり面上で解析を行う必要があるた め、転位の張り出し角、障害物間の距離を測定する 前にすべり系の決定を行った。図1はすべり面が紙 面に来るように画像処理を行っている。その場観察 により移動している転位は殆どがらせん転位である



ことが分かった。

図2に障害物数密度の時効時 間依存性を示す。ここで障害物 間隔Lについて、実験値、規則 配列、フリーデルモデル、計算 機実験結果によりそれぞれ考慮 した結果を示している。弱い障 害物を考慮したフリーデルモデ ルで良い一致を示している。



図3にTEM 内引張りと引っ張

り試験から得られた降伏応力の比較を示す。TEM 内引張りからのせん断応力増加分は Foreman の関係式を用いて見積もった。

$$\Delta \tau = \frac{\mu b}{\overline{L}} \cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{\phi'}{5\pi}\right) \qquad (\phi' = \pi - \phi_c)$$

ここで、μは剛性率、bはバーガースベクトルである。図3から分かるように、TEM 内その場観察からの解 析値とマクロな機械特性評価値には、良い一致が得られた。

【結論】鉄合金の TEM 内引っ張りその場観察により、TEM で観察困難な欠陥をプローブすることに成功した。また、その場観察からの解析値とマクロな機械特性評価値を比較して、良い一致が得られた。

(2) 鉄―銅合金の振幅依存内部摩擦に関する研究

【序論】軽水炉圧力容器鋼では中性子照射により、不純物 Cu が照射誘起析出することによって転位の運動の障害になり脆化が起こることが報告されている。発電用原子炉の健全な運用と長寿命化の実現のために Cu 析出物の機械特性への影響を正しく把握する必要のあることが指摘されている。

【実験方法】転位とCu析出物の相互作用を理解するために、本研究では圧力容器鋼のモデル合金であるFe -Cu二元合金に対して、透過電子顕微鏡(TEM)観察、および機械特性測定、内部摩擦測定を行った。TEM 観察により、Cu析出物のサイズと密度を測定し、また析出物と転位の相互作用の様子を観察した。機械特性 の測定では、Cu原子の析出によるマクロな機械的性質への影響を調べた。内部摩擦法では通常の内部摩擦の 温度依存性測定に加えて振幅依存性の測定を行い、Granato-Luckeモデル(G-Lモデル)に基づいてCu析出 物間の距離を評価した。またそれらの結果を機械特性の測定結果と総合することにより、転位とCu析出物 の相互作用を定量的に評価した。これらの実験結果を総合的に比較評価することにより、振幅依存内部摩擦 測定法により巨視的機械的性質変化を評価する方法について検討した。

【結果・考察】TEM 観察によると Fe-1%Cu 合金の 10 時間時効材中の Cu 析出物の平均サイズは 6.1 nm で あり、析出物の密度は 1.9×10^{16} /cm³であった。また加工材において転位が Cu 析出物に pinning された様子を 観察した。これらの結果は転位と Cu 析出物の相互作用機構が cutting 機構であることを示している。続いて Vickers 硬度及び引張り試験を行ったところ、純鉄、Fe-0.002%Cu 合金、Fe-0.3%Cu 合金及び Fe-0.5%Cu 合金には Cu 添加による効果は観察されなかった。Fe-1%Cu 合金では Cu の析出による硬度と降伏応力の増







加が観察された。

逆吊りねじり振り子内部摩擦測定装置を用いて内部摩擦の振幅依存性を測定し、G-L モデルを用いて、 転位線に沿う Cu 析出物間の距離を求めた結果を図 4 に示す。図から Cu 析出に伴い析出物間の距離が減少す ること、2 時間時効材の析出物間の距離が一番短かったことが分かった。5 時間時効材において析出物間の距 離が増加した原因は Cu 析出物の成長に伴い析出物密度の低下があったためと考えられる。さらに引張り試 験により得られた降伏応力の時効による変化を利用して、転位が Cu 析出物から張り出す臨界角度を計算し た(図 5)。Cu 析出物の成長に伴い臨界角度が減少するのは Cu 析出物の成長に伴って析出物が転位を pinning する強度が増加したためと考えられる。10 時間時効材において臨界角度が増加した原因としては、Cu 析出 物が bcc->fcc の相変態を起こし、析出物の転位障害物としての強度が下がったためと考えられる。

(3) 外部応力下その場超音波減衰測定法による鉄-銅合金中の転位と障害物の相互作用の研究

【目的】軽水炉圧力容器鋼の照射硬化・脆化の原因の 一つとして、不純物である銅原子の照射誘起析出が挙 げられる。 近年、銅析出物の核生成・成長過程の解明 を目的として、Fe-Cu モデル合金を用いた詳細な研究が 報告され、銅析出物の構造について多くの知見が得ら れつつある。しかし、銅析出物が機械的性質に実際に どのような影響を及ぼすかという問題について、転位 と析出物の相互作用というミクロな観点から定量的な 研究を行った例は少ない。本研究では軽水炉圧力容器 鋼の照射硬化・脆化機構の解明のため、A533B 鋼、Fe-Cu モデル合金等の比較的単純な材料を用いて、転位障 害物の強度に関する基礎的な研究を行う。



図 6 Fe-1%Cu モデル合金の時効時間と超音波減衰率の関係

【実験方法】 試料として Pure Fe As Quench 材と Fe-1%Cu の As Quench、20min Aged、10hour Aged 材の4種類の試

料を用意した。溶体化処理温度、時効温度はそれぞれ 825℃、525℃である。転位運動と障害物の相互作用を 詳細に調べるため、振幅依存の内部摩擦測定、超音波吸収測定、TEM 内引っ張り試験を行った。超音波吸収 測定に関しては、各々降伏応力の 60%程度まで圧縮応力を加えながら連続的に測定を行った。

【**結果**】焼鈍材(A.Q.)、ならびに時効材(20 minutes, 1 hour, 10 hour)の超音波減衰率を図●に示す。減衰率 は 1 hour 時効材が最小であり、A.Q.> 20 min.> 10 hour> 1 hour の順であった。 Fe-1wt.%Cu 合金の焼鈍材 と熱時効材を用いた室温における振幅依存内部摩擦測定、超音波減衰率絶対値測定により転位線上の障 害物、すなわち、熱時効によって生成、成長する銅析出物の間隔(転位線分長さ)を評価した。両者の 手法を用いて得られた転位線分長さの熱時効時間に対する変化は互いによく一致した。さらにこの転位 線分長さを用いて求めた銅析出物数密度は、3 次元アトムプローブ解析や透過電子顕微鏡内引張りその 場観察によって得られた結果ともよく一致した。

さらに micro-yielding point は A.Q.< 20min. < 1 hour < 10 hour< 5 hour であり、ビッカース硬さの熱時 効時間に対する変化とよく一致した。さらに micro-yielding point とビッカース硬さを一軸引張の降伏応 力に換算し直接比較するとよく一致した。Fe-1wt.%Cu 時効材の降伏は運動転位の障害物からの breakaway 機構によって生じることが明らかにされた。

【結論】

鉄銅合金の時効材における転位と銅析出物の相互作用を、内部摩擦測定、超音波吸収測定により調べ、転位の張り出し、離脱に関する情報を得た。

(4) ワークショップ『軽水炉材料研究会』

ワークショップは平成 19 年 1 月 12 日(金)午後 1 時から翌 13 日(土)午後 4 時 30 分まで東北大学 金属材料研究所 2 号館一階講堂にて開催された。参加者は 38 名で所属の内訳は大学 22、研究所 6、民 間 10 であり、講演は 29 件(東北大金研から 6 件)であった。この研究会は 2001 年から『軽水炉材料 研究会』の名称で毎年開催されてきた研究会の第6回目でもあり、金研が世話したのは4回目である。 今回の講演のテーマを4つに分類すると、(1)軽水炉圧力容器鋼とそのモデル合金の照射誘起析出と脆 化挙動 17 件、(2)軽水炉用ステンレス鋼の応力腐食割れ(SCC)挙動と変形挙動 6 件、(3)その他の原子力 材料(Zr系など)3件、(4)照射損傷組織の発達機構(1D運動など)4件であった。 当研究室以外から報告された成果の中で重要と考えられるものを簡略に列記する。

(a) 高質量・高空間分解能、広領域測定可能 3DAP の開発(物材機構 大久保ら)

- 原子炉圧力容器鋼の照射脆化の問題の解決に大きく貢献してきたのが原子スケールで析出物や組成 の不均一領域を検出することができる三次元アトムプローブであった。従来の直線型三次元アトム プローブでは空間分解能は高いものの質量分解能にやや劣り、またエネルギー補償型三次元アトム プローブでは質量分解能は高いものの分析領域が小さいという短所をもっていた。上記の問題点を 軽減するために、フェムト秒レーザーを用いて原子をピックアップする新しいタイプの三次元アト ムプローブの開発について報告された。この方式では(1)熱的影響が少ないため組織変化が少ない、 (2)エネルギー変動が減少し高質量分解能が実現される、(3)飛行距離が短縮化され広領域分析が可 能となった、(4)電界応力が低下するため試料破壊頻度も低下する、(5) 半導体・絶縁体などの非導 電性物質の解析が可能となったことなどが報告された。今後の原子力材料研究への展開が期待され る。
- (b) ベルギー Doel-2 炉(実機)の原子炉圧力容器監視試験片の3Dアトムプローブ解析(金研 長谷川ら) これまで研究用に提供されることがほとんどなかった商用原子炉の監視試験片をベルギーの原子炉 から入手し、アトムプローブ測定結果が報告された。特に結晶粒界付近での添加元素の偏析挙動を 比較的低照射量(3年)と高照射量(20年)とで比較した結果が興味深かった。すなわち3年の 照射では P,C,Mo が粒界近傍で富化しており、20 年ではこれに加えて Si,Mn,As が偏析していることが 示された。
- (c) RPV 鋼の硬化に対する Mn の影響(京大 木村ら)

原子炉圧力容器鋼の中性子照射による硬化現象には同リッチ析出物が転位運動を阻害する効果が寄 与していることが知られているが、銅含有量の低い材料でも硬化がみられることから、点欠陥集合 体や Mn などの他の添加元素も硬化に寄与していることが指摘されている。この研究では Mn の影響 を調べることを目的として、純鉄、Fe-Mn モデル合金、A533B 鋼(圧力容器鋼)にイオン照射を行い、 超微小硬さ試験法により硬さと照射量の関係を比較した。Fe-1.5%Mn では A533B 鋼と同じ照射量依 存性を示しており、Mn が硬さに寄与している可能性を示唆している。

4. まとめ

原子炉の安全性を担保する上で軽水炉用構造材料の健全性の評価と寿命の予測が重要であるが、この ためには単なる現象論的な評価では不十分であり、劣化の機構を十分に理解した上で、理論とモデリン グにより定量的な評価を行うことが必要である。この問題には多数の要素過程が関与しているため、特 徴ある研究手法を有する複数の研究室が協力することが必要である。当研究室では TEM 内引っ張り試験 その場観察法、および内部摩擦測定法、超音波減衰率測定法に着目し、各種結晶欠陥が材料のマクロな機 械的性質に与える影響を評価する手法を開発した。また協力研究機関の研究成果は平成 19 年 1 月 12 日(金) から二日間にわたって開催されたワークショップ『軽水炉材料研究会』で報告され、今後の原子力材料 の研究開発にとって有益な議論が行われた。

5. 発表(投稿)論文

"The IFMIF test facilities design", Moeslang A, Heinzel V, Matsui H, Sugimoto M, FUSION ENGINEERING AND DESIGN 81 (2006) 863-871.

"Tensile property of low activation vanadium alloy after liquid lithium exposure", Nagasaka T, Muroga T, Li MM, Hoelzer DT, Zinkle SJ, Grossbeck ML, Matsui H, FUSION ENGINEERING AND DESIGN 81 (2006): 307-313.

"Kinetics of irradiation-induced Cu precipitation in nuclear reactor pressure vessel steels", Nagai Y, Toyama T, Nishiyama Y, Suzuki M, Tang Z, Hasegawa M, APPLIED PHYSICS LETTERS 87 (2006) 261920.

"Stability of Cu precipitates in Fe-Cu model alloys irradiated at high temperatures with fission neutrons", Xu Q, Yoshiie T, Sato K, PHILOSOPHICAL MAGAZINE LETTERS 87 (2007) 65-74.

"Dose dependence of Cu precipitate formation in Fe-Cu model alloys irradiated with fission neutrons", Xu Q, Yoshiie T, Sato K, PHYSICAL REVIEW B 73 (2006) 134115.

"Grain boundary phosphorus segregation in thermally aged low alloy steels", Nakata H, Fujii K, Fukuya K, Kasada R, Kimura A, JOURNAL OF NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY 43 (2006) 785-793.

"Small specimen test technique for evaluating fracture toughness of blanket structural materials", Kasada R, Ono H, Kimura A, FUSION ENGINEERING AND DESIGN 81 (2006) 981-986.

"Roadmap on research and development plans for the safety of nuclear power generation", Sawada T, Okamoto K, Terai T, Sekimura N, Kimura I, Maeda N, JOURNAL OF THE ATOMIC ENERGY SOCIETY OF JAPAN 48 (2006) 94-107.

"Advanced scientific computational methods and their applications to nuclear technologies - (4) - Overview of scientific computational methods, introduction of continuum simulation methods and their applications(4)", Sekimura N, Okita T, JOURNAL OF THE ATOMIC ENERGY SOCIETY OF JAPAN 48 (2006) 497-505.

"Computer simulation of microstructure evolution of Fe-Cu alloy during thermal ageing", Takahashi A, Soneda N, Kikuchi M, KEY ENGINEERING MATERIALS 306-308(2006) 917-922.

"Grain boundary phosphorus segregation in thermally aged low alloy steels", Nakata H, Fujii K, Fukuya K, Kasada R, Kimura A, JOURNAL OF NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY 43 (2006) 785-793.

"Challenge to material degradation - IASCC mechanisms", Fukuya K, JOURNAL OF THE ATOMIC ENERGY SOCIETY OF JAPAN 48 (2006) 785-789.

"Grain boundary phosphorus segregation in thermally aged low alloy steels", Nakata H, Fujii K, Fukuya K, Kasada R, Kimura A, JOURNAL OF NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY 43 (2006): 785-793.

"Evolution of microstructure and microchemistry in cold-worked 316 stainless steels under PWR irradiation", Fukuya K, Fujii K, Nishioka H, Kitsunai Y, JOURNAL OF NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY 43 (2006) 159-173.

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 秋山琴音、藤川安仁、桜井 利夫

1. はじめに

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 有結合力の検出を実現した。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(Eguchi、 Hasegawa, Phys. Rev. Lett., 89, 266105)。

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。

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する。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も可能である。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の作成も試みている。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。

また上記の金属探針作成技術を活用して、放射光励起 STM 用のガラスコート探針の測定も行っている。 放射光励起 STM とは、放射光による特定元素の内殻励起により試料から放出される電子を STM 探針によ り検出することによって、その元素分布を STM と同程度の空間分解能で得ようとする独自の顕微鏡であ る。ナノ分解能での元素イメージングを実現するためには、バックグランドノイズとなる探針側面で検出 される二次電子を抑える必要があり、側面を絶縁被覆した探針が必要とされた。そこで、本グループで開 発された探針作成技術を応用してガラス被覆探針を作成し、それを用いて元素イメージングを試みている。

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。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 影響があることから、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2)。

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 を確認できる。

まずは TEM により、評価を行った(図3)。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 による切削によるダメ ージが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、AFM プローブとしてのカンチレバーの特性と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。

(3) ガラス被覆探針の作成

放射光励起 STM において、側面で検出される二次電子によるノイズを低減する目的でガラス被覆探針 を作成した。まず、通常の電解研磨法により作成されたタングステン

針をガラス管内に挿入し、加熱によりガラス管を溶かしてタングステン針に密着させる。更なる加熱により針先端のカラス膜厚を薄くしたのち、(2)の場合と同様に、針先端のガラスを FIB により取り除くことによって作成することができる。

作成したガラス被覆探針の SEM 像(図4)およびタングステン および酸素元素の分布を示す EDX 像(図5)を示す。酸素元素はガ ラス層の分布を表わしている。これらの像から探針先端部直径1 μm 長さ5μm の部分以外はガラスによって被覆されていることが 確認できた。実際に放射光励起 STM 装置に装着して、試料表面近 傍での二次電子の収量を測定したところ、被覆されていない探針に 比べ約40分の1に減少していることが確認されている。





 Ministration

 Ministration

 図3
 タングステン探針

先端の TEM 像



図5 ガラス被覆探針の SEM 像と EDX 像

3. 研究成果

(1) 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. 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。このことから、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。

(2) 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 探針開発を行った。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。



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



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

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することによって表面の原子像でした。の変位のしては光いられるが、いずれの場合も光の位置合わせが必要をして取り込むには力測さなる。この点、水動させるを電気のになる。この点でできるででして取り込むには力測を振動変位をできることがら変位検出さらには力測定を簡に低



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



図 10 水晶長辺振動型振動子による Si(111)表面の低温(3.6K)での AFM 像。振動子の振幅は 78pm

温下で動作する AFM の開発を目指しているが、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。

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、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。

(3) 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。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 11 に実際に作成した金探針カンチレバーの SEM 像、さらに 図 12 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



図 11 金探針カンチレバー



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。

(4) 放射光励起 STM による元素分布イメージング

STM は我々に原子分解能での表面像を与え てくれるが、観察されている原子の種類すなわ ち元素に関する情報は与えてくれない。もちろ ん、走査トンネル分光や非弾性トンネル分光な どさまざまな手法を用いて元素間のコントラ ストを得ようとする試みはあるものの系が限 定されるなど一般的な方法とは言えない。我々 は放射光ビームラインに STM 装置を組み込 み、照射により試料から放出される二次電子を 探針で検出することによって、局所的なX線吸 収スペクトル測定による元素検出やその強度 分布からの元素分布観察などを実現している。 探針には側面に飛んでくる二次電子を阻止す るためにガラス被覆を行ったものを用いてい る。

図 13 に、1µm 四方のドット形状の Ni を持 つ試料上で、Ni 吸収端近傍での光を照射した 際の STM 像(左)と探針により検出された光 誘起電流像(右)である。測定は KEK PF BL-13C のアンジュレータービームラインを用



図13 Ni吸収端近傍の光照射時におけるSTM 像と探 針により検出された光誘起電流像。吸収端より高い光 照射のときのみ Ni ドットの構造が観察されている。

いて行われている。図を見ると、吸収端より高い光照射のときのみ Ni ドットの構造が観察されている。この図から、吸収端より高い光照射のときのみ Ni ドットの構造が光誘起電流像に現われており、このことは、 Ni 吸収端直上の光照射により Ni 分布像か得られることを意味している。光誘起電流像のプロファイルから見積もられた分解能は現在までのところ 14nm であるが、今後高輝度 X 線源を使用することによって更なる高分解能化が期待されている。

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。

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。

5. 発表(投稿)論文

K Akiyama, T Eguchi, T An, Y Fujikawa, T Sakurai and Y Hasegawa, "Functional Probes for Scanning Probe Microscopy"

Journal of Physics: Conference Series, in press.

Toyoaki Eguchi, Taichi Okuda, Takeshi Matsushima, Akira Kataoka, Ayumi Harasawa, Kotone Akiyama, Toyohiko Kinoshita, and Yukio Hasegawa, "Element specific imaging by scanning tunneling microscopy combined with synchrotron radiation

light",

Appl. Phys. Lett. 89, 243119 (2006).

2次曲面加工Si単結晶による点収束X線レンズの実現

京都大 国際融合創造センター 奥田浩司 落合庄治郎 東北大 金研 中嶋一雄 藤原航三

1. はじめに

本研究の目的は、中嶋研究室で生み出された研究成果である曲面Si結晶を利用し,結晶面が2次元曲面形状をもつ単色化集光結晶を実現することにある。

X線は新物質の開発、構造解析に不可欠なプローブであ るが、可視光や電子線と異なり,屈折率がほとんど1であり, また電場、磁場によるレンズを構成できないためにX線発生 装置や蛍光分析などの発散光源に対する効率が極めて低い と言う問題を持っていた。 従来この欠点を克服するために Johann,あるいはJohansson結晶とよばれる湾曲結晶が提案 されているが、良好な結晶性をもつ半導体においてはその 応用範囲は比較的弱い変形を弾性限内でおこなう集光に限 られていた。 通常、良好なX線回折半値幅を示す単結晶に 大きな塑性変形を加えると、塑性変形の進行と共に内部歪 の増加,転位の増殖によって顕著に結晶性が劣化する。 そ のためX線半値幅の大幅な増加と積分反射率の低下が起こ り,極端な場合には再結晶によってもとの結晶方位の記憶そ のものが失われてしまう。 ところが中嶋らによって開発さ れた高温加工法によって球殻状に成型されたSi単結晶ウエハ は、曲率半径数センチメートルという大きな変形を施されて いるにもかかわらず単結晶状態を維持しており,しかも結 晶面は成型された球面に沿って一様に湾曲しており、かつ X線回折半値幅が0.2度程度というきわめて良好な結晶性 を保っていることがX線回折実験により明らかになった。 この成果は中嶋らによりNatureMaterialsに報告

(K.Nakajima et al, Nature Materials 4(2005)47.) され たが、研究代表者等はこの研究にX線による評価の立場か ら関わった。

これらの評価を通じて得られた結晶性ならびに変形の自由 度に関する知見をもとに、2次元曲面の形成により任意の 波長,指数に対して原理的に厳密な点集光単色化が可能な 結晶を設計・製作する手法を考案し,中嶋らと共同で特許 出願している。本申請はこのレンズによる2次元集光ブ ラッグ回折レンズをいくつかの回折条件について実現するこ とより広汎な応用分野への展開のための基礎知見を得るた め、高温塑性変形による2次曲面加工結晶の特性を評価する ことを目的としている。高温塑性加工によってダメージの 少ない半導体結晶の成型加工を行うという観点の研究はこれ までなされていない。そのため、試料の方位、サイズなら びに変形条件により加工性や加工後の結晶性がどのように変 化するか、系統的な知見が存在しないのが現状である。従



図1 中嶋らによる球殻状加工結晶 (Si(111))ウエハのR=100mm変 形)の外観図。 Nature Materials掲載。



図2 Johansson結晶の概念図。大取り込み 角で本結晶を実現するためには、広い角度 範囲で十分な精度での結晶格子面曲率の加 工精度が保証される必要がある。 従って、加工精度と欠陥導入を最小限に抑 える方法を両立させることが必要となる。

って本研究ではまず対象性の良好な変形条件に対する加工結晶の特徴をX線回折法を中心に明らかにすることを目的とした。

2. 研究経過

2次曲面変形の基本となる知見は対称性の良い変形条件、すなわち円筒面変形と球殻変形に対する系統的

な実験から得られると考え、まず変形温度を固定し、変 形曲率を系統的に変化させた場合の加工精度の検討をお この過程で、変形曲率および結晶性の評価 こなった。 をX線でおこなう以前のフィルターとして光学的な像を 評価することがきわめて直感的かつ2次元的な変形性の 情報を与えることを見出した。 そこで本研究では光学 的な反射像による表面の評価とX線回折による結晶格子 の評価の双方をおこなうこととした。 また、変形が理 想的におこなわれているか、という観点からは、特定の すべり系のみが活動して結晶面の回転が観察されるよう な状況が生じた場合には、図3に示すように、たとえウ エハ表面の変形が見かけ上理想的になされていても、結 晶面の曲率が設計どおりになっていない場合、あるいは その逆の場合も想定されうる。

さらに本来の最終目標であるJohansson結晶の実現 においては、図1に示すように研磨表面の面法線方向 は回折に用いる結晶面の面法線方向とは一致しないた め、表面曲率の評価と格子面曲率の評価は独立におこ なう必要がある。これらの状況から、試料表面の曲率 評価の手法として平行光線によるフォーカスを確認するとともに、焦点距離よりも大きな距離での拡大像の

確認により、加工試料表面のモホロジーを観察した。

3. 研究成果

転位組織をふくむSi結晶のX線による評価手法の開 発に関連しては、Si湾曲結晶の完全性に関する評価を 行った。 中嶋研究室において作成された円筒ならび に球殻状SiウエハについてX線による評価をおこな い、さらにその応用用途に関する検討をおこなった。

まず、本研究による変形結晶は、母材ウエハと同様 に加工後も鏡面を維持している。 そのため、球状変 形においては、理想的な変形がおこなわれた場合、変 形曲率 d に対して f = d /2の光学的な焦点を有する凹 面鏡と同等の結果を与える。

図4は平行光(自然光)によるSi(111)ウエ ハ、R=100mmの変形試料の太陽光による反射像 の例である。 焦点距離 (図4下) において1点に集 光されていることがわかる。 一方、加工温度を一定 (1573K)に保ったままでの変形ではR=600 mmのような曲率半径の大きな試料については反射像 で明確な焦点を観察できなかった。 これは曲率半径 の増加、すなわち全変形歪量の低下に伴い、型押し変 形中の弾性変形成分と塑性変形成分との割合の問題が 顕在化するためであると考えられる。 検討の結果い くつかの加工条件を変えることによって塑性加工が可 能になるというデータが得られた。

一方、曲率半径が小さい大加工試料においては、ほ

ぼ上記R=100mmと同様の集光が認められたが、 周辺部については弱いスメアが認められたため、表面 としても最外縁部では変形不足である可能性が示唆さ れた。 このような光学像を、焦点距離より大きな距 離で投影した場合、 ウエハ中央部ほぼ直径約20-30 mmにわたり、ほぼ等方的なパターンが観察された。



図3 曲面加工結晶の曲率。 表面面法線は光の 反射によって評価され、格子面の法線方向はX線 回折によって評価する。



図4 自然光による球面加工Si(111)ウエ 本試料ではウエハのほぼ全面が ハの表面反射。 設計道理の曲率を持っていることに対応し、光が 1点に集光されている。

一方、より外側についてはウエハの結晶面に依存して異なる対称性をもつパターンが出現することが見出さ れた。 その典型的な例を図5に示す。 図5は図4に示したような配置で試料とスクリーンの距離を焦点距 離より長くとった場合の投影像をSi(111)、(110)、(100)の3つの片面鏡面研磨ウエハのR= 50mm加工について示したものである。(111)は6回、(110)は2回、(100)は4回の明確な 対象性を持った模様が観察されている。 この現象は今回はじめて観察されたものであると考えられる。 興味深い点は、Si(111)に認められる6回対称パターンは米永らによって観察されている同様の変

形を加えたSi (111)結晶の エッチピットパタ ーン (米永ら: 日本物理学会2007 年春季大会) に酷 似していることで ある。まだ現象の 発見という段階で あり、このような パターンと実際の 組織の対応関係、 あるいはこの反射 像の形成メカニズ ムなどに関しては 今後の定量的な検 討の結果を待つ必 要があるが、現状 では主要な造形性 メカニズムはマク ロな変形帯などの 変形の集中と、局 所的な曲率分布の

変動(最周辺部)





| 図5 反射光によるスクリーン上での像。 像の対称性の違いが明確に認められる。

による光学的な鏡面反射領域の分域化(ある境界をはさんで表面面法線方向が急に変化するなど)による反 射光の重なり合い効果が支配的ではないかと予想している。 この観点からは、光学的な像は例えばダイ変 形、深絞り変形などで取り扱われる変形の耳の形成などとの類似性に興味が持たれ、今後の検討課題である と考えられる。

本実験においては未だに系統的な報告のない完全単結晶を出発材料とする高温型押し変形の特徴をまず 明らかにするという必要から、変形温度をはじめ、変形条件を一定とした場合の種々の曲率半径に対する加 工の結果を比較した。 そのため今回の光学像をとった加工条件は各曲率半径に対して最適の条件ではない ことは注意を要するが、条件をそろえることによって同じ加工条件下で曲率半径、基板面方位を変えること によってどのような変化が起こるかを明瞭に知ることができた。

次に結晶の格子面曲率の完全性に関するエックス線による評価結果について示す。X線および中性子に関 する集光回折素子への適用のための性能評価の一環として、球殻(球状)変形において単結晶ウエハの結晶面 方位ならびに結晶性がどの程度保たれているかを調べた。この球殻状Siウエハの最大の特徴は、ウエハ単体 で球殻形状を保っている(Self-standing)塑性変形結晶であるという点である。 本評価では図6に示すよ

うにチャネルカットモノクロメータに より平行化されたCuKa1特性X線 を用いて試料の位置によるピーク位 置、ωのシフトを評価した。 回折中 心からのずれ補正を加えた後の結晶の 位置、xにおける回折ピーク位置のシ フト量∆ωと、結晶が設計通りの曲率 をもっているとした場合のピークシフ トの期待値の関係を図7に示す。 図7 はR=50mmの球面加工のSi (1) 11) ウエハに対するピークシフトの 位置による変化を示している。 図6 に示す直交する2つの方位A, Bに対し て位置のずれ x から期待される角度シ フト∆ωとその実測値が良い一致を示 していることがわかる。 また、その 角度領域も設計値と良い対応を示して いる領域として20°を超えることが 示された。 すなわち、曲率半径5 c mというごく小さな半径での球面加工 で、111単結晶ウエハが111方向を 表面に垂直方向にほぼ保ったままの状



態を保って球面上に変形していることを示し ており、結晶方位の試料表面に対する角度関 係をを高精度で保存した状態での加工が可能 であることを示している。

そこで、次に同じ変形温度、圧力において 異なる曲率半径での型押しにより、どの程度 設計どおりの変形が可能かを調べた。

図8は曲率半径が40-100mmの種々の曲 率で加工されたSi(111)ウエハについ て図7と同様に位置のずれxに対して設計曲率 から期待される回折角度シフトと実測の角度 シフトの対応を示している。 図の一点鎖線 が傾き1の直線、すなわち厳密に設計どおり の曲率が得られている場合に対応し、ここに 示した条件では設計どおりの格子面の曲率が ウエハの直交する2つの方向に対していずれの 試料でも実現されていることを示している。

今回の結果は広い範囲で結晶面方位を高精 度に保つ加工が可能であることが実証されて いるという点で意義がある。 従来Si単結晶

の厳密な球面変形は分厚いガラス型へ の高圧ボンディングなどの手法で部分 的にしか実現しておらず、高効率分光 結晶などのX線回折ならびに分光分析 技術に対する大きなインパクトを持つ 技術へ発展しうることが実証された。 また、加工特性の検討から、加工条件 は必ずしも最適条件ではないため、曲 率半径が50mm以下となる強加工の 条件では回折半値幅の顕著な増加が認 具体的には100mmま められた。 での変形では0.1。程度の半地幅であ ったものが、R=50mmでは約 0.25°程度にまで増加している。 本 加工法は塑性変形であるため、結晶面 を維持するためには曲率半径の逆数に 比例する塑性歪を最低でも内包する必 要があるが、R=50mmからの急激 な増加はそれよりも顕著であり、加 工条件の問題で1/Rに相当する歪よ りも過剰の転位が導入されたまま開 放されていないためであると考えら





れる。 そのため、変形温度などの加工 条件の最適化により半値幅は改善するこ とが実験の結果明らかとなった。

一方、回折集光結晶としての応用を考 えた場合には結晶格子面の曲率の制御精 度単独ではなく、回折半値幅との関係が 重要になる。 すなわち、回折半値幅は X線の入射方向に対する結晶方位のずれ の許容度でもある。結晶性が良好できわ めて半値幅の狭い結晶を使った場合には

図9 R=50mmの変形に対する回折 半値幅の分布。 x=-3の半地幅が 特に広いところはピークスプリット が認められ、ポリゴン化と考えられ る。



わずかの格子面曲率のずれによって回 折条件が満たされなくなってしまうか 図10は図7-8に示し らである。 た角度シフトの設計値と実測値の差を 誤差として、試料の位置による加工精 度(シフト量誤差)をプロットしたも のである。 今回のR=50mmに対す るSi(111)面の評価結果は、加 工条件のチューニングをおこなってい ない状況であるにもかかわらず、回折 半値幅と加工精度の関係はほぼ同程度 であることが示されており、かつその 半値幅は図9に示すようにかなり低い値 であることが明らかになっている。

より曲率半径の大きな結晶については 例えばR=100mmにおいて回折半 値幅が0.13[°]程度で上記の条件をほぼ 満たしていることが示されており、本 方法が回折集光結晶の開発に有効であ ると期待できる。

さらに図11に示すように、このよう な格子面曲率の精度と回折半値幅のマ ッチングがある程度良好な範囲におい て、積分反射強度もほぼ+/-20%程度以

内の均一性を示していることがわかった。 従って、今度曲率ならびに結晶面方位などに 対する加工条件の最適化をおこなうことによ り、バランスの良い集光回折結晶を開発する ことが可能であると考えられる。 また、こ のような加工を可能とする背景となる半導体 単結晶の高温ニアネットシェープ加工の原理 については基礎的な材料加工学の見地からも きわめて興味深いトピックスである。

これらの状況に鑑み、共同研究者である中 嶋・奥田により、2次曲面加工によるX線応用 を中心とした特許をPCT(国際)出願してい る。現在これらの成果はさらに点集光を実現 する非球面回折集光結晶のデザイン・実証に 関するX線光学としての研究として進行してい るとともに、このような加工を実現する変形 メカニズムの解明のために、さらに多くの研 究者とのより広範な共同研究へと発展しつ つある。

4. まとめ

本研究ではSi単結晶ウエハの高温型押し塑性加工法による球面加工Si結晶について、X線ならび に光学的な方法による評価を行い、X線回折集光光学素子としての応用のための評価をおこなった。 変形精度に関して、球面加工では十分なポテンシャルを持つことが確認されたが、非球面曲面については力 学的な安定性に関した新たな問題が存在することが明らかとなり、現在検討を進めている。

5. 発表(投稿)論文

 ロ頭発表
 奥田、中嶋、藤原、宇佐美、落合:応用物理学会連合講演会 秋季大会
 2006年8月29日(立命館大学草津キャンパス、招待講演)
 奥田、中嶋、藤原、落合、米永;日本金属学会春季大会 2007年3月29日(千葉工業 大学 習志野キャンパス)
 特許(国際出願) PCT/JP2006/325491 2006.12.21国際出願

投稿は特許手続きの進行状況を見て検討中

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 大山研司、平賀晴弘、山口泰男、山田和芳

理研 池田 一昭、篠原 武尚

KEK清水 裕彦

本研究は、物質科学に不可欠の中性子散乱装置に新しい中性子集光技術を導入・確立することで、中性子の弱点であるビームの弱さを克服し、金研の中性子散乱装置を世界トップレベルにすることを目指している。 本研究は理研・KEKの中性子光学グループとの共同研究であり、技術的には全面的な協力をいただいた。

1:はじめに

中性子は、スピンを観測できること、軽元素の精密な観測が容易であることから、酸化物、水素化合物や 磁性体での構造物性研究での重要な実験手法である。また中性子は、スピンの時間相関と空間相関を同時に観 測できる唯一の実験手法であり、スピンダイナミクス研究に不可欠である。金研は原子力研究開発機構(原研) の改三号炉に独自に2台の特徴ある中性子散乱装置(HERMES, AKANE)を設置しており、中性子による物質科 学研究の拠点として、重要な役割を果たしてきた。また、現原研の敷地内では、現在、世界最高強度の中性子 散乱施設を含む巨大加速器施設J-PARCが建設中であり、平成20年度には最初のビームがでる。このため、 中性子散乱の重要性は今後ますます高まっていくと考えられる。

しかし、中性子実験をする上での最大の困難は、線源強度が放射光 X 線とくらべてはるかに弱い上に、 中性子と物質中のスピン・原子核との相互作用が弱いため、散乱中性子強度が弱い事である。そのため、 中性子散乱実験には、グラム単位の大きな試料と数日間の長い測定時間が必要となる。放射光実験がミ リグラム単位の試料を用いることを考えれば、中性子散乱強度の弱さは最先端の物質科学研究にとって 大きな障害となっている。中性子実験に際して巨大な純良単結晶を用意する努力が続けられているが、 巨大化には限界があり、すべての物質で巨大な単結晶ができるわけではないので、中性子散乱で世界の トップサイエンスを行う上での限界が生じている。さらに、重要な測定手法である極端条件下で物性測 定についても、大きな障害となっている。たとえば、超強パルス磁場での物性測定技術が実用化されて



いて、放射光 X 線では 50T 以上での構造物性実験が行われている。しかし、磁場発生の要請から、試料 の大きさは最大でも数 mm 角程度に制限されており、これが中性子散乱実験を困難にしている。したが って、金研が中性子散乱で世界トップサイエンスをリードするには、ビームの高輝度化によって数 mm 角の小さい試料でも中性子散乱実験が行えるようにすることが至上命題となる。図1はビーム集光を行 った場合に可能になる、超強パルス磁場での中性子回折実験の概念図で、ビームを数 mm まで集光できれ ば、パルスマグネット内の試料に高い輝度でビームを当てることができる。さらに、検出器に位置敏感 型検出器を用いれば、スキャンなしでピークプロファイルが測定でき、中性子でも世界最高磁場での実 験が可能になる。ビーム集光など新しい中性子測定技術の導入により、高磁場、高圧などの極端条件測 定が可能になり、これまでできなかった新しいサイエンスが広がっていくものと期待できる。

本研究では、最近急速な発展をとげた中性子集光技術を金研の装置に導入し、ビーム輝度を向上させるこ とを目的としている。そのために、以下のことを行った。

- (1) 中性子スーパーミラーを用いてビームを集光し、AKANE試料位置でのビーム輝度をあげる。
- (2) モンテカルロシミュレーションによる、理想的なミラー形状の探査
- (3) スーパーミラーに変わる高性能デバイスの探査

2. 研究経過

図2は本研究で使用したスーパーミラーの反射率で、横軸 はNi全反射臨界角で規格化した散乱角である。Niの臨界角 の3倍まで反射できることから3Ocミラーと呼ばれ、現在、 標準的に使われているミラーである。金研3軸分光器 AKANEの波長は2Åなので、散乱角20の上限は約1.2°になる。 このミラーを使ってデバイスの作成をおこなった。 本研究は平成17年度から始まっており、平成17年度に はHERMES用の集光デバイスを作成し、テストを行った。 今年度は、新たにAKANE用のデバイスを作成し、平成18 年10月、11月に中性子ビームを用いて性能評価を行っ た。一方で、理想的なミラー形状をみつけるために、モン テカルロミュレーションを集中的に行った。この結果を踏 まえ、1月に理研グループに来所いただき、性能と今後の 方向性を議論した。また新たに、スーパーミラー以外の集 光の手法を探査するため、多層膜テストピースの作成を行 った。

3. 研究成果

(1):スーパーミラーでの集光デバイス作成 平成18年度に、やはり金研共同研究の支援でHERMES用の 放物面集光デバイスを作成した。図3はその配置図と入射 口(IN)と試料側(OUT)の写真である。右図の上方から入った 平行ビームは、放物面で反射し焦点に集まる。この焦点位 置に試料を置くことで、輝度の増強が期待できる。これを



図2 本研究に用いたスーパーミラー(スイス ニュートロニクス社製)の反射率((株)アバ ンセ提供)。横軸は、波長 4.74Åでの散乱角 20 で、Nuの全反射臨界角 20。で規格化してある。



図3理研が作成したスーパーミラーデバイス。右 図のようにスーパーミラーを放物面状に配置し、 焦点に試料をおくことでビームを集光できる。

用いてHERMESで測定を行った結果、期待通り空間密度で2倍か ら3倍の増強がえられた。しかし、平成17年度の報告書にも 示したように、粉末試料で回折実験で、ブラッグピークが3つ に分裂するのが観測された。この分裂を詳細に調べるため、平 成18年度の共同利用の支援でAKANE用のデバイス(図4)を 作成し、単結晶でのブラッグ測定を行った。図5は試料位置で の空間分布でみた集光の結果で、空間分布としては約2倍の増 強が確認できた。一方、図6はTbB,単結晶での(200)ブラッグ ピークをQ空間で二次元測定した結果である。ピークが3つに 分裂していることが分かる。中央が本来の集光がない場合のピ ークで、両わきのピークが集光ビームにより生じたピークで ある。この測定により、図3のタイプの集光デバイスは、空 間でのビーム密度は増強できるものの、Q空間でのビーム密 度は増強できていないことが分かった。これは、ミラーで反 射したビームと反射せずにダイレクトで試料に当たるビー ムとで入射角度に不連続が生じてしまうためであり、図3の 方式をとる限り避けられない。しかし、その分裂は今回の条 件で結晶の回転角について1度程度であり、Q分解能を必要 としない非弾性散乱実験では2倍程度のビーム輝度増強を 生かせる可能性がある事が、今回の測定で分かった。この結 果を踏まえ、現在非弾性散乱用のスーパーミラー集光デバイ スを作成中である。

(2):モンテカルロシミュレーション

放物面を用いて両側から集光させる図3のタイプは、Q空間 の分裂を避けられないことが分かったので、我々は、集中的 にモンテカルロシミュレーションを行い、分裂のない集光方 法の探査を行った。その内の一つのモデルが、X線で用いら れる方式で、図7のように一枚の放物面ですべての中性子を 反射し1点に集めてしまう方式である。これならばビームの 入射角は連続して変化するので、ピークの分裂は起こらな い。実際、シミュレーションでピークが分裂しないことを確 認した。図8は、デバイスの焦点位置での強度分布の計算結 果で、同じ位置で比較すれば集光の有無で2倍以上の増強が 可能なことが分かった。しかし、X線では成功しているこの



図4 AKANE 用集光デバイス。矢印の先が 試料位置





方式も、中性子ではビームの実質的な増強は見込めないことが、我々の計算から示された。これは、図7の 方式では集光に必要なパスが長く、試料位置が標準位置より2mから3m程度後方に下がることに原因がある。 中性子ビームはX線にくらべ角度分散が大きく、AKANEの場合15分程度の広がりをもっているため、中性子の 飛行距離が長いとビームは広がり輝度が低下してしまう。その効果と集光効果が相殺して、集光の意味が消 えてしまうのである。散乱角の小さい反射体を使うかぎりこの問題は避けることができない。したがって、 Q分解能を必要とする回折実験でも有効な集光を行うには、できる かぎり散乱角を大きくする事が最も重要であることが分かった。

(3) スーパーミラーに変わる高性能デバイスの探査

本研究は、中性子スーパーミラーを使用することを前提にして 進めてきた。しかし現在入手可能なスーパーミラーは3Qcミラーで あり、上述のように散乱角の上限は1.2度と非常に小さい。そのた めに、図7の片側放物面による集光のように集光を最大限に行お うとすると飛行距離を数m程度に延ばさざるを得ず、結局集光のメ リットが失われる事が、本研究であきらかになった。この結果か ら、ビーム輝度増強のブレークスルーを得るには、より反射角の 大きい反射体が不可欠であると結論できる。もしデバイスの散乱 角上限を2.5°程度にできれば、それだけで飛行距離はおおよそ半 分になり、飛躍的な増強が期待できる。あるいは中性子プリズム など反射によらない集光デバイスも考慮する価値がある。

我々は、本研究でのスーパーミラーデバイスの性能評価にもと づき、平成19年1月から新しい集光デバイスの探査研究を開始 した。平成17年度、18年度の金研共同利用研究の次のステッ プとして、平成19年度中に新しいデバイスを開発し、テストを 行う計画である。この試みが成功すれば、これまでにない画期的 な集光デバイスとなり、金研の装置で世界トップのサイエンスが できるようになると期待している。

4. まとめ

○理研・KEK の NOP グループと共同で、3Q スーパーミラーによる集光デバイス開発を行った。その結果、空間分布で2倍から3倍のゲインが得られることを実験的に確かめた。

○集光ビームによる散乱実験によって、ブラッグピークが Q 空間では3つに分裂してしまうことが確認され たが、その分裂は角度にして1度程度であり、Q分解能を必要としない非弾性散乱ならば実用になる。現在、 非弾性散乱用デバイスを作成中である。

○本研究での結果から、Q分解能を必要とする回折実験では、スーパーミラー集光には限界がある事がはっき りしたため、スーパーミラーに変わる新しい集光デバイスの開発に着手した。

本研究での集光技術の蓄積により、ごくちかい将来、金研中性子散乱装置の強度の大幅な増強が可能になると 期待している。また、ここで蓄積される技術は、平成20年度完成予定の J-PARC での生かされることにな る重要な技術である。



5. 発表(投稿)論文

Neutron Diffraction under 30T Pulsed Magnetic Fields K. Ohoyama, N. Katoh, H. Nojiri1, Y.H. Matsuda, H. Hiraka, K. Ikeda, H.M. Shimizu J. Magn. Magn. Mat. 310 (2007) e974-e976

Neutron Diffraction Experiments with 40T Pulsed Magnets K. Ohoyama, N. Katoh, H. Nojiri, Y.H. Matsuda, H. Hiraka, K. Ikeda, H.M. Shimizu J. Phys.: Conf. Ser.51 (2006) 506-509.

Versatility of advenced KINKEN triple-axis neutron spectrometer, AKANE H. Hiraka, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, K. Yamada J. Magn. Magn. Mat. 310 (2007) e971-e973

東北大金研三軸型分光器 AKANE 日本中性子科学会誌「波紋」 Vol16 (2006) 214-216. 平賀晴弘、大山研司、山口泰男、山田和芳

学会発表など

多重積層放物面型熱中性子収束光学素子の集光特性

池田一昭, 篠原武尚, 広田克也, 佐藤広海, 清水裕彦, 日野正裕, 鈴木淳市, 奥隆之, 曽山和彦, 大山研司, 平賀晴弘

日本物理学会第61回年次大会(愛媛大学·松山大学 松山)30pXD-7

2D Neutron Scattering Measurements using Position Sensitive Detector System in a Rector Facility Naoki Katoh, Kenji Ohoyama, Haruhiro Hiraka, Daisuke Okuyama, Takeshi Matsumura, Hideya Onodera, Setsuo Satoh, Kazuyoshi Yamada Advances in Neutron, Synchrotron Radiation, μ SR and NMR Researches (Tokai, Japan, August 28 - August 30, 2006) 第一原理計算によるナノテクノロジー研究

横浜国大・院・工 大野 かおる、石井 聡

東北大・金 研 川 添 良 幸、佐 原 亮 二、水 関 博 志

1. はじめに

物質はすべて原子で構成されており、原子は原子核とそれを取り囲んでいる電子でできている。物質の性質はすべて電子の性質で決まっているといえるほど、物質中の電子の役割は重要である。このように、物質を原子核と電子の集合として極めて微視的に捉え、物理学の基本原理である量子力学に則ってその振る舞いを精密に解き明かすことは我々の夢であり、それを行うのが第一原理計算である[1]。1ナノメートル(10⁻⁹m)は原子が数個並ぶことのできる長さであり、ナノテクノロジーはこのような極微の世界の現象をテクノロジーに利用しようとするものであるが、このスケールは第一原理計算の格好の研究対象である。

少数の原子から構成されている小さなクラスターでは、電子の状態はクラスター・サイズに強く依存し、 特にエネルギーギャップがクラスターのサイズによって大きく変わることから、クラスターのデバイスへの 応用が期待されている。特に、光吸収や発光のスペクトルのクラスターサイズ依存性は光デバイス応用に重 要な役割を演ずる。

従来の第一原理計算はハートリー・フォック近似や密度汎関数理論に基づく計算が主流で、これらの計算 手法は物質中の電子の基底状態の理解には大きな成功を収めてきた。これらの方法は、量子力学の基底状態 に関する変分原理に基づいているために、電子の基底状態についての取り扱いは精密であるが、電子の励起 状態については取り扱いが困難である。物質の光との相互作用を論ずるには電子の励起状態の記述が決定的 な役割を演じ、従来の第一原理手法はその精密な記述を与えることが出来ない。

一方、量子力学の多体摂動論に基づく高度な計算手法としてGW近似(GWA)があり、これまで諸外国を 中心に半導体結晶などの一電子励起エネルギー・スペクトルの精密計算が行われてきた[2]。これらの計算は 芯電子の取り扱いを避けるために価電子に対する有効ポテンシャル(擬ポテンシャル)を用いている。しか し、GW近似においてもハートリー・フォック近似と同様に芯電子と価電子の交換相互作用は重要であり、芯 電子は磁性などの物性に大きな影響を及ぼすため、GW近似の全電子計算が望まれてきた。

2. 研究経過

我々は我が国希少の純国産の第一原理計算手法として「全電子混合基底法」を開発し、それをC₆₀への異種 原子内包に関する第一原理分子動力学シミュレーションなどに応用してきた[3]。全電子混合基底法は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するもので、芯電子のような空間的に局在した状態 から真空準位よりも上の自由電子状態までを記述することができる。特に、最近、東北大学大学院理学研究 科附属原子核理学研究施設の大槻勉助教授の実験により、⁷BeがC₆₀に内包されると電子捕獲崩壊(electron capture (EC) decay)による放射性半減期が1%以上短くなることをつきとめ(下図参照)[4]、この結果はNature などに記事として引用された。Beを内包したC₆₀に対して、Beの原子核位置での電子密度を全電子混合基底法 による第一原理計算により計算し、その電子密度がどのようにC₆₀空洞内部におけるBeの吸着位置に依存する かを詳細に解析した。それにより、この系を極低温に冷やすと、Beが最安定位置であるC₆₀の中心に固定されることにより、⁷Beの放射性半減期がさらに短くなるという大槻助教授の実験を説明することに成功した。これは川添研究室で博士課程を修了した森里嗣生氏(現:アクセラリス株式会社勤務)との共同研究の成果である。



図1. 7BeはC60に内包 されると放射性半減期 が1%以上短くなる[4]。

我々は川添研究室との共同研究により、この全電子混合基底法をGW近似に応用し、これまでLi_n, Na_n, Si_n などの小さなクラスターの一電子励起エネルギー・スペクトル計算に適用してきた[5,6]。特に、Si₅, Si₆クラ スターでは、photoemissionとinverse photoemissionにおけるイオン化過程でのクラスターの構造変化が大きく、 それにより、電子親和力の大きさがadiabatic過程とvertical過程で大きく異なることを理論的に初めて明らかに した[6]。本年度の川添研究室との共同研究では、全電子混合基底GWコードのMPI並列化を行い、金属材料研 究所、物性研究所、日本原子力研究開発機構のスーパーコンピュータをネットワーク(Nanotech Virtual Private Network) で連結し、これまで不可能とされてきた全電子GW近似によるC₆₀の一電子励起エネルギー・スペク トルの大規模精密計算を試みた[発表論文1]。国外では、GW近似から出発して光吸収による電子・正孔励起 スペクトルにエキシトン効果を取り入れる進んだ取り扱いも行われるようになってきた[1]。我々も、全電子 混合基底GW近似プログラムをこの方法に応用し、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[7]。また、遷移金属元素を取り扱うために、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、亜鉛(Zn) 孤立原子や、銅(Cu) 不純物を含むNaCl結晶の光吸収スペクトル の計算を行った[発表論文2]。

3. 研究成果

現実の原子系の準粒子エネルギーは、*GW*近似により正確に計算することができる。*GW*近似は乱雑位相近 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。*GW*近似では、準粒子エネルギー ϵ_n^{QP} と準粒子波動関数 $\psi_n(\mathbf{r})$ が

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

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

(2)

で与えられる。ここで T は電子の運動エネルギー、 V_{ext} は外部ポテンシャル、 V_{H} 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、 ε 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。)

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

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

から求めるのが一般的である。 $\Sigma(\mathbf{r},\mathbf{r}';\varepsilon_n^{QP})$ は、Fock交換項 $\Sigma_x(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ とそれ以外の相関項 $\Sigma_c(\mathbf{r},\mathbf{r}';\varepsilon_n^{QP})$ に分けることができる。

我々はこの計算を全電子混合基底法を用いてコード化した。本研究では、この計算手法をC₆₀に適用し、試験的な計算を試みた[発表論文1]。表1は、C₆₀に対して計算された(3)式の各項の寄与と最終結果を実験値と
比較したものである。この計算には、MPI並列化されたコードを用い、金属材料研究所、物性研究所、日本 原子力研究開発機構のスーパーコンピュータを仮想的に連結したNanotech-VAN (Nanotech Virtual Private Network)を使用している。

表1. C₆₀の全電子GW計算結果 (eV) [発表論文1]

	$\mathcal{E}_n^{\mathrm{LDA}}$	$\mu_{\rm xc, n}^{\rm LDA}$	$\Sigma_{\mathbf{x},n}$	$\Sigma_{\mathrm{c},n}$	$\mathcal{E}_n^{\mathrm{GWA}}$	$\mathcal{E}n^{\mathrm{EXP}}$
HOMO	-6.61	- 14.06	- 14.90	0.0 ± 1.0	-7.45 ± 1.0	-7.6^{a}
LUMO	-5.26	- 11.18	-7.80	-0.7 ± 1.0	-2.58 ± 1.0	-2.6^{b}

a Reference [8], b Reference [9].

残念ながら、相関項の計算に対して十分なカットオフエネルギーの計算を行うことができなかったために、 最終結果には1 eVという大きな評価誤差があるが、その他の項についての評価は精密なものであり、これは C₆₀の完全な精密全電子*GW*計算への一歩として意味がある。

光吸収スペクトルにエキシトン効果を取り入れるためには、*GW*近似を超えて電子・正孔の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

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

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 $G(1,2) = G(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2;t_1-t_2)$ を用いた)。相互作用 核 E 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、

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

で与えられる。ここで W は、 Σ^{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[7])。

(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[7]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

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

となる。 Ω 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_{veve} になり、これは良く知られた結果である。

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(¹S→¹P)か3重項エキシトン(¹S→³P)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。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。

(4)

(5)

表 2 Zn の光吸収ピーク・エネルギー (eV) [発表論文2]

Transition	Present result	Experiment
Singlet	6.17	5.78
Triplet	3.84	4.01

次に、銅不純物を含む塩化ナトリウム結晶のLDAおよびGW近似でのバンド・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)の計算結果を表3に示す。比較のために、 表には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) [発表論文2]

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

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の比較 [発表論文2]については昨年度の共同研究報告書にも詳しく記載したので、ここでは省略する。

4. まとめ

本研究において、我々は全電子*GW*計算によるC₆₀の電子励起スペクトルの試行的な計算、孤立亜鉛原子と 塩化ナトリウム結晶中のCu⁺イオンの光吸収スペクトルの計算などを行った。

本共同研究のワークショップは、Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS)-Working Group Meeting on Clusters and Nanomaterialsとの合同で平成18年9月7~9日に東北大学金属材料研究所において行われた。また、本共同研究の一環として、ドイツSpringer VerlagのAdvances in Materials ResearchシリーズよりNano- and Micromaterialsと題する洋書を出版予定であり、目下編集作業中である。エディターは K. Ohno, M. Tanaka, J. Takeda, Y. Kawazoe の4人であり、次の内容を予定している。

Introduction: K. Ohno, 10 pages

Experiment:

Chap. 1 M. Tanaka, K. Shudo, and S. Ohno, Nanometer-scale structure formationon solid surfaces

Chap. 2 J. Takeda, Y. Noguchi, S. Ishii, and K. Ohno, Organic radical 1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl

(TTTA) as strongly correlated electronic systems

Chap. 3 J. Takeda, Ultrafast laser spectroscopy applicable to nano- and micromaterials

Chap. 4 T. Sekiya, Defects in anatase titanium dioxide

Chap. 5 K. Mukai, Recent research in self-assembled quantum dot structurecomposed of III-V compound semiconductors

Chap. 6. T. Arakawa and K. Tada, Potential-tailored quantum wells for high-performance optical modulators/ switches

Chap. 7 S. Maruo, Optically driven micromachines for biochip application

Theory::

Chap. 8 S. Ishii, K. Ohno, and Y. Kawazoe, Ab-initio GW calculations using an all-electron approach

Chap. 9 Y. Noguchi, S. Ishii, and K. Ohno, First principles calculations involving excited states of atoms and molecules using *T*-matrix theory

Chap. 10 A. A. Farajian and Y. Kawazoe, Atomistic modeling of electronic transportat nanoscale

Chap. 11 R. Sahara, H. Mizuseki, K. Ohno, and Y. Kawazoe, Thermodynamic properties of materials using lattice-gas models with renormalized potential

参考文献

- [1] 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] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, Phys. Rev. B 34, 5390-5413 (1986).
- [3] T. Ohtsuki, K. Ohno, K. Shiga, Y. Kawazoe and H. Yuki, "Se atom incorporation in fullerenes by using nuclear recoil and *ab initio* molecular dynamics simulations", Phys. Rev. B **65** 73402 (2002).
- [4] T. Ohtsuki, K. Ohno, K. Shiga, Y. Kawazoe, Y. Maruyama and K. Masumoto, Phys. Rev. Lett. 81, 967-970 (1998).
- [5] S. Ishii, K. Ohno, Y. Kawazoe, S. G. Louie, Phys. Rev. B 63, 155104 (2001); 65, 245109 (2002).
- [6] S. Ishii, K. Ohno, V. Kumar, Y. Kawazoe, Phys. Rev. B 68, 195412 (2003).
- [7] K. Ohno, Sci. Tech. Adv. Mater. 5, 603 (2004).
- [8] E. Muigg, P. Scheier, K. Becker, and T. D. Mark, J. Phys. B: Atomic, Molecular and Optical Physics **29**, 5193 (1996).
- [9] X.-B. Wang, C.-F. Ding, and L.-S. Wang, J. Chem. Phys. 110, 8217 (1999).

5. 発表(投稿)論文

- 1. H. Adachi, S. Ishii, K. Ohno, K. Ichinoseki, and Y. Kawazoe, "All-electron *GW* calculation for quasiparticle energies in C₆₀", Mater. Trans. **47** (11) 2620-2623 (2006).
- K. Ohno, M. Furuya, S. Ishii, Y. Noguchi, S. Iwata, Y. Kawazoe, S. Nagasaka, T. Yoshinari and Y. Takahashi, "First Principles Calculations of Optical Absorption Spectra of Atoms in the Vacuum and Crystals", Comp. Mater. Sci. 36 125-129 (2006).

第 2 部

研究部 萌芽研究

パルス磁場を用いた高機能金属材料の磁歪と磁性の研究

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

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 4.2K 付近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、[001]p 方向にパルス磁場を印加した。 0.5T 以上の磁場で磁場と平行に縮む方向 1.6%の収縮歪みが発生した。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。

次に横歪みを観測した。磁場は[110]p 方向で、歪みはこれに垂直な $\Delta L \perp [110]_p$ である 10 K で 0.2%余りの 伸びが観測された。

4. まとめ

形状記憶合金 Fe₃Pt 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、1.6%の巨大歪みが観 測された。これは可逆歪みであることも実験結果から分かった。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

"Magnetic-Field-Induced Strain of Shape-Memory Alloy Fe₃Pt Studied by a Capacitance Method in a Pulsed Magnetic Field"

T. Sakon, A. Takaha, K. Obara, K. Dejima, H. Nojiri, M. Motokawa, T. Fukuda, T. Kakeshita, Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) 146-151.

YBCO 超伝導線材用基板ハステロイの熱処理による組織変化と熱伝導度

- 微細組織と電気抵抗率 --

一関高専 亀卦川尚子、石川弘孝、 東北大·金研 小林典男

1. はじめに

YBCO 超伝導線材の機器応用において、その熱的、機械的特性に果たす基板の役割は極めて大きい。現在、 YBCO 線材の基板として最も一般的に用いられている材料はハステロイ C-276 である。基板は、超伝導層の成 膜時に 850℃程度の高温におかれる。また、酸素ドープのために 350~400℃で長時間アニールされる。これら の熱処理過程は基板であるハステロイの微細組織を変化させ、その結果、材料の硬さや電気的、熱的伝導特性 が影響を受けると予想される。本研究では、実際に YBCO 線材に用いられているものと同じ、厚さ 100µmの 圧延上がりハステロイ板を用いて、これに 300℃から 1000℃の幾つかの温度でアニールを行い、アニールによ る組織および硬さの変化と熱伝導度および電気抵抗の相関について研究を行った。本書では、電気抵抗との関 係について報告する。

2. 研究経過(実験方法)

試料は、厚さ 0.1 mm の圧延上がりハステロイ C-276 板を長さ 9 mm、幅 4 mm に切り出して用いた。これを Ar ガスフロー雰囲気で一定時間熱処理した後、炉冷した。アニール温度の異なる各試料片について、初めに輸 送特性(電気抵抗または熱伝導度)の温度依存性を測定し、次に SEM による組織観察と WDS による組成分析 を行い、最後にマイクロビッカース法で硬さ測定を行なった。電気抵抗は、直流 4 端子法を用いて 20K~室温 までで測定した。

3. 研究成果

電気抵抗の温度依存性を図 1 に示す。電気抵抗測定に用いた試料のアニール温度は、500℃、600℃、700℃、850℃、1000℃の 5 通りである。アニール時間は全て 30 分とした。500℃以上の熱処理で電気抵抗は圧延上がりの材料 (non annealing) よりも増加し、アニール温度 600℃で最大となり、それより高温では減少に転じる。

一般的に圧延材料に焼きなまし処理を施すと、圧延によって生じた歪エネルギーが解放され再結晶化が進み、材料の硬度は低下する。本研究で行ったアニールによるハステロイ圧延板のビッカース硬さの変化を 300K における電気抵抗率の値とともに図2に示す。アニール温度 600℃以上では、硬さは温度の増加とともに明らかな減少を示すが、600℃以下ではアニール温度を高くするとむしろ硬くなる傾向が見られる。図2 に明らかなように、このアニール温度依存性は、電気抵抗率と全く同じ傾向を示している。600℃以下のアニールで試料を硬化させ、電気抵抗を増加させている要因は何なのか。それを探るために、これらの試料の表面を 3000 番の紙やすりで磨き、SEM 観察を行った。

観察は試料表面の3箇所で行った。そのうちの平均的な 結果を図3に示す。図3(a), (b), (c), (d)に、それぞれアニー ルを行っていない試料、アニール温度600℃、850℃、1000℃ の試料のSEM像を示す。写真の鋭いラインは、取り除く ことのできなかった磨き傷である。全ての試料で、粒径1







μm以下の析出物(写真の白い点)が観測され たが、アニールを行っていない試料では、その 数は極めて僅かである。600℃では、アニールし ない試料に比べて析出物が増加し、線状に並ん で析出しているように見える。850℃では、非常 に細かい粒子が数多く集まって析出しているの が分かる。1000℃では、析出粒子が成長して、 粒径が1μmを超えるものも現れている。

この析出物を同定するために、析出粒子が最 も大きく成長するアニール温度 1000℃の試料 において、WDS によるマトリックスと析出粒子 の組成分析を行った。図4に析出粒子の周りの 分析領域を線で囲んで示す。WDS 分析の分解能 の限界のために、得られた分析結果は、粒子周 りのマトリックスの影響を含んだものとなる。 従って、我々の得た結果は、粒子組成のマトリ ックスに対する変化の傾向を示すに留まる。結 果を表Iに示す。マトリックスの組成に比べて Mo と W が増加し、Ni、Cr、Fe、Co は減少して いるのが分かる。このような組成変化で生ずる 析出相としては、金属間化合物 μ 相が考えられ る。比較のために、表 I に J. I. Akhter らによっ て報告されたμ相の組成を示す[1]。分析を行っ た全ての元素でμ相に近い値が得られているこ とが分かる。この結果は、ハステロイ圧延版で アニールによって生じた微細析出物がμ相であ ることを強く示唆する。

熱処理によるµ相の析出は、容態化処理を施したハ ステロイにおいて、多くの研究者によって観測され

ている。J.I. Akhter らの報告では、容態化試料におけるµ相の析出 は温度 850℃以上の時効によって起こり、その析出量の増加と共に 材料の硬さは増加していく[1]。この結果は、析出温度の違いを除 けばアニール温度 600℃以下で得た我々の結果と一致する。析出 温度の違いは、J.I. Akhter らの試料が容態化処理を施したものであ るのに対し、我々の試料は圧延材であることを考えれば理解でき る。

以上の結果から、アニール温度 600℃以下で硬度と電気抵抗 の増加を引き起こしている要因は、µ相微細粒子の析出である と考えられる。アニール温度 600℃以上ではµ相微細粒子の析 出はより顕著になるが、再結晶化による軟化がこれに勝り、ビ ッカース硬さと電気抵抗を低下させていると考えられる。TEM を用いた詳細な組織観察を行うことで、アニールによる再結晶 化の進行過程を明らかにすることができれば、我々の推論はさ らに裏付けられるであろう。

表 I. マトリックスおよび析出粒子の WDS による組成 分析結果

Element	Matrix	precipitates	μ phase[1]
Ni	59.283	32.721	25.45
Мо	12.232	37.225	46.3
Cr	16.972	13.554	11.77
Fe	6.283	4.136	3.42
W	3.116	10.46	11.38
Со	2.114	1.903	1.68







図4. WDS による析出粒子の分析領域。 析出粒子の大きさに比べて分解能が低い ため、周りのマトリックスの寄与を拾って いる。

4. まとめ

500℃から 1000℃の短時間アニールは、YBCO 超伝導線材に用いられている圧延ハステロイ基板の硬さ と電気抵抗率に顕著な影響を与えることを明らかにした。要因としては、アニールによる微細粒子の析出 と再結晶化が考えられる。析出粒子は高度と電気抵抗を増加させるが、再結晶化が進むにつれて再結晶化 による軟化と電気抵抗率の低下が支配的となる。その結果、アニール時間 30 分の場合は、硬度と電気抵 抗率はアニール温度 600℃で最大となり、これより高温で減少する。YBCO 超伝導線材は、その製造過程 で 350℃~850℃の温度環境に置かれる。我々の研究結果は、線材の機械的強度や伝導特性を考えるとき、 アニールによるハステロイ基板の組織変化を考慮しなければならないことを示している。

5. 謝辞

SEM 観察では、東北大学金属材料研究所・村上義弘技術職員にご協力を頂きました。心より感謝いたします。

6. 参考文献

[1] J.I.Akhter et. Ai. J. Mater. Sci. Lett. 20, 333-335 (2001)

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

本研究では、HPT (High Pressure Torsion)法と呼ばれる形状不変加エプロセスを用いて MgNi₂合金に巨大 ひずみを付与し、水素貯蔵性を調べた。本来、MgNi₂合金は Mg₂Ni 合金と異なって水素貯蔵性を示さない合 金として知られている。しかしながら、昨年度の研究によれば、HPT 法で巨大ひずみを施すと MgNi₂合金は 水素貯蔵性を示すことがわかった。本年度は HPT 加工した MgNi₂合金に水素がどのようなメカニズムで吸蔵 されるのかX線回折(XRD)法を用いて解析した。

2. 研究経過

HPT 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 2, 5, 10 回転行い、 円盤状試料(直径 10 mm、厚さ 0.8 mm)を作製した。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き、粉末状にしてから水素化処理を行い、XRD で構造解析を行った。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。XRD 解析は Rietveld 法 を用い、結晶子サイズ、異方性格子ひずみを測定した。HPT 加工前の試料については、Cohen 法で格子定数 を測定するとともに、高分解能電子顕微鏡による格子像観察から結晶子サイズの測定を行った。昨年度の水素 分析装置による水素含有量の測定結果によれば、5 回転で約 0.1 mass%の飽和状態に達することがわかってい る。

図1はHPT加工回転数に対する結晶子サイズ、異方性格子ひずみをプロットしたものである。回転数とと もに結晶子サイズは急激に減少し、5回転後は約20 nmの大きさとなる。一方、異方性ひずみは回転初期に 1%ほど急激に増加して飽和した状態となる。結晶子サイズは加工前に比べて約1/5に小さくなり、この変化 量は水素含有量の増加と対応している。粒界の体積分率は結晶子サイズの逆数に比例して増加することから、 吸収された水素は結晶子の粒界に存在することが示唆される。一方、四面体位置に水素が入る場合は、[110] 方向に異方性ひずみが大きくなることが MgNi₂と同じ六方晶のLaNi₅で観察されている。これは本研究結果 の異方性格子ひずみが等方的に生じていることと矛盾し、四面体位置に水素が入る予想とは相容れないことに なる。図2は格子定数の変化から求めた格子体積変化を回転数に対してプロットしたものである。HPT加工 による体積膨張は約1x10³⁰m³であるが、これは四面体位置に水素が入ることによる体積膨張, (2.9+0.3)x10³⁰m³、に比べて1/3と小さく、四面体位置に水素が入るとは考えにくい結果となっている。

3. 研究成果・まとめ

MgNi₂は一般に水素貯蔵性を示さないが、HPT 加工で巨大ひずみを付与することで、微量ではあるが、約 0.1 mass%の水素貯蔵性が出現することが確認された。XRD 解析によれば、吸収された水素は主に結晶子間 の粒界に存在し、四面体位置に入る可能性は極めて小さいことが示された。



ラーベス相 HoMn₂水素化物の in-situ X 線回折測定

九州共立大・工 牧原義一,梅田和巳

東北大・金研 中森裕子, 折茂慎一

1. はじめに

水素吸蔵合金の水素貯蔵特性は、その構成元素と結晶構造に大きく依存することが知られている。我々は、 同じ構成元素で同じ組成比を持ちながら、立方晶 C15 型および六方晶 C14 型の2 種類のラーベス相構造をと ることが可能な HoMn2 に注目した。本研究では、この2 種類の HoMn2 水素化物について、それぞれの水素 放出過程における構造変化を in-situ X 線回折実験により測定して、その水素化特性と結晶構造の相関、およ び水素化特性と水素化・脱水素化に伴う構造相転移の相関を明らかにすることを目的とした。

2. 研究経過

アルゴンアーク溶解により C15 型立方晶ラーベス相構造を持つ HoMn₂を作製した。さらに,アーク溶解 後の C15 型 HoMn₂を,900℃,1 週間の熱処理を行って,C14 型六方晶ラーベス相構造を持つ HoMn₂を作 製した。これらの試料を,室温・水素 1MPa 中で十分に水素と反応させた後,80 から 160℃で一様化焼鈍を 行って,X線回折(XRD)実験用の水素化物試料を作製した。

この試料について、高速半導体 X 線検出器を搭載した in-situ X 線回折実験装置を用いて、昇温過程における水素放出過程での構造変化を測定した。測定は He ガス雰囲気(1 気圧)中で行い、Cu-K α 線(45kV、40mA)を用いて、室温~500[°]Cの各温度において 10[°] $\leq 2 \theta \leq 90^{\circ}$ の角度範囲をそれぞれ約 3.5 分で測定した。また、同試料について熱重量/示唆熱(TG/DTA)同時測定を行い、水素放出温度および放出量を調べた。

3. 研究成果

図1および図2に、C14型 HoMn₂水素化物のXRD および TG/DTA の測定結果を示す。室温(25℃)の XRD パターンには、水素化物相(β 相)に加えて少量の水素固溶相(α 相)のピークが観測されるが、150℃ 付近で β 相から α 相への明確な相変態が観測された。さらに、150℃以上では温度上昇とともに α 相のピーク が高角側へシフトし、 α 相からの水素放出に伴う連続的な格子収縮が観測された。このような水素放出に伴う リアルタイムで明確な構造変化は、今回の実験で初めて明らかにされた。一方、DTA 曲線には、図2中の矢 印で示すように、上記の構造変化に対応する温度で、明確な吸熱ピークが観測された。また、TG 測定結果か ら評価した放出水素量は、HoMn₂1分子あたり水素原子 4.2 個となった。

C15型 HoMn₂水素化物では、室温での菱面体構造が 100℃付近で立方晶 C15型構造へ変態した。この構 造変化は水素放出を伴わない吸熱反応であることが、TG/DTA の結果から明らかになった。また、180℃以上 では温度上昇とともにα相からの水素放出に伴う連続的な格子収縮が観測された。

以上のように、 C14 型および C15 型 HoMn₂ 水素化物の水素放出過程における明確で特徴的な構造変化 を、今回初めて観測することができた。現在、さらに詳細な解析と検討を進めている。







4. 発表(投稿)論文 2007 年秋の日本金属学会にて発表予定。また,現在投稿論文を執筆中である。

新規合金型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、岩下 和史(院生) 東北大学·金属材料研究所 今野 豊彦、正橋 直哉、花田 修治

1. はじめに

近年、携帯電話、ノート型パソコンなどモバイル機器の発展にともない、これらの主要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。ここで、陽極酸化皮膜は用いる陽極金属に大きく依存し、現状では小型で大容量の固 体電解コンデンサーとしてタンタル(Ta)を陽極金属としたものが実用化されているが、Ta は高価であることが懸念されている。この ため最近では、Ta の代替材料として、陽極酸化皮膜の誘電率が約40と高く(Ta は約25)、資源が豊富なニオブ(Nb)に注目が集まっ ている。Nb の陽極酸化皮膜は、Ta の陽極酸化皮膜こ比べ、容量がバイアスに依存し漏れ電流が高い等の欠点があるものの、そ れらの諸問題を解決できれば、固体電解コンデンサーの多様化が期待できる。特性改善のための方法は幾つか事例・報告があ り、その中で H. Habazaki らは、Nb-N 合金を陽極酸化材料としたコンデンサー試験体で緒特性が向上することを示している[1]。よっ て Nb-N 合金を陽極酸化材料とした材料の詳細を調査することにより、新規の固体電解コンデンサーを作製するための知見が得ら れると考える。そこで、本研究では N 添加量を系統的に変化させた Nb-N 合金を陽極材料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することを目的とした。

2. 研究経過

Ar+N2ガス雰囲気中アーク溶解によりN含有量が約 0~17at%となるNb-N合金インゴットを作製した。(以下、例えば Nb-1at%N合金は単にNb-1N合金と記述する) これらを板状に切出した後、機械研磨し、さらに試料表面の不純物除去のため に化学研磨(フッ酸:硝酸=1:4 溶液に約 15 秒間浸漬)を行った試料片を準備した。次に、本試料片を電解浴(リン酸 0.6mass.%水溶液)中に浸漬させ、温度 60°C, 化成電圧 16V, 化成時間 7hで陽極酸化処理を行い、試験体とした。

陽極酸化処理前後の試験体の組織表面を観察するために、光学顕微鏡(OM)、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた。TEM 試料 は集束イオンビーム(FIB)加工法により作製した。さらに、試料表面の深さ方向の元素分布をオージェ電子分光法(AES、JEOL, JAMP-7100E)により分析し、純Nb および Nb-N 合金上に形成される陽極酸化皮膜の電子状態を X 線光電子分光法 (XPS, Surf e Science U.S.A SSX-100)を用いて評価した。

静電容量の測定にはインピーダンスアナライザ(ソーラトロン社, 1260 型)を用いた。試験体を電解液(硫酸 40mass%水溶液) 中に浸漬させ、測定周波数 120Hz のもとで印加バイアスを 1.5V として静電容量を測定し、CV 値を求めた。ここで、CV 値とは化 成電圧 V と静電容量 C の積で定義されるものであり、誘電容量を示す指標の一つである。また、漏れ電流(LC 値)の測定には デジタル超高抵抗微小電流計(アドバンテスト, R8340A)を用いた。LC 測定では、試験体を電解液(硫酸 40mass.%、20°C)中に 浸漬させ、印加電圧 11.2V、放電時間 5 分、充電時間 5 分とし、電圧印加時から 2 時間後の値を採用した。

3. 研究成果

(1) 合金組織 : Fig. 1 は陽極酸化処理前のNb-1N、Nb-4N、Nb-11N、Nb-17N合金の組織表面の写真である。Nb-1Nは第二 相の析出は見られずNb固溶体相(Nb_{ss})単相であると考える。Nb-4Nでは1~10μmの微細析出物(Nb₂N)が観察された。また、 N含有量が増加するほど体積分率も増加することが観察される。また、Nb₂N析出相は化学研磨により溶解され、凹状になって いることもわかった。

(2) <u>化成皮膜の形態・構造</u>: Fig. 2 (a)は純Nb基板上に形成された陽極酸化皮膜のTEMによる明視野像、電子回折像である。
 (b), (c)はNb-8N、Nb-13NにおけるNb_s相上およびNb₂N相上の陽極酸化皮膜の断面図である。電子回折像ではわずかにNb₂O₅

に対応するデバイリング状の回折が検出でき、陽極酸化皮膜はアモルファスと結晶性酸化物(Nb₂O₅)から構成されているといえる。また、陽極酸化皮膜は基板に対してほぼ一様に形成している。いずれの合金組成においても純Nb, Nbss, あるいはNb₂N相上に形成される陽極酸化皮膜の厚さは 50~53nmと同程度であった。

陽極酸化処理したNb-N合金試験体についてAESによる深さ方向構成元素の分布プロファイルを測定したところ、スパッタサイクル数から見積もられる酸化皮膜の厚さはいずれも皮膜でもほぼ変化がないことが示唆された。この結果はTEMによる断面観察から見積もられる皮膜厚さの結果と矛盾しない。Fig. 3 はNb-17N合金のAESによる深さ方向構成元素の分布プロファイルである。Nb-17N合金試験体からは、Nb₂和(a)、Nb₂N相(b)上に形成された陽極酸化皮膜に相当するAES図形が得られ、Nb₂和



Fig.1 OM images of (a)Nb-1N, (b)Nb-4N, (c)Nb-10.8N and (d)Nb-16.6N alloy.

上の陽極酸化皮膜と比べ、Nb,N 相上の酸化皮膜ではN元素が顕 著に分布していることが検出され た。

(3) 静電特性の評価: Fig. 4 は Nb-N合金および純Taを基板とし た試験体の単位面積あたりのCV



Fig. 2 Cross-section images of (a)Nb, (b) Nb-8N and (c)Nb-13N alloy.

値である。ここで、純Nbを陽極酸化した試験体のCV値は約 11.5 μF・V と報告されており[3]、本実験結果とよく一致している。 NbにNを約1~17at%まで添加した試験体では純Nb試験体と比べ、Nb-2N以上の試験体では上昇してNb-6Nで最大約 40%の 増加を示した。これは化学研磨によりNb,N相が強く腐食され、実効の表面積が増加したことに起因すると考える。加えて、Nb,N 相上の陽極皮膜ではN含有量が多く、これに依存して静電容量も影響を受ける可能性がある。詳細については更なる研究が必 要である。

Fig.5はNb-N合金および純Taを基板とした試験体の単位面積あたりのLC値である。NbにNを約1~17at%添加した試験体 では、純Nb試験体と比べ、LC値が全体的に減少し、最大で約90%減少した。LC値は、陽極酸化皮膜の欠陥や割れ、強度、熱 特性などが原因と考えられており、N 添加によって陽極酸化皮膜の緻密性や耐性が増したことなどが要因であると考えるが詳 細はまだ不明である





Fig. 5 LC values of anodized Nb-N alloys.

4. まとめ

本研究では、N添加量を系統的に変化させたNb-N合金を陽極材料とした 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。N添加 量が 2at%以上の合金ではNb,Nが析出し、またN含有量にともない析出物 の体積分率は増加する。陽極酸化皮膜では基板となるNb-N合金の組成 によって皮膜厚さは認められないものの、酸化皮膜(Nb₂O₅)中にNが分布 した構造となる。Nb,Nの体積分率および酸化皮膜中のNの存在に影響を 受けて、静電容量(CV値)やバイアス依存性、漏れ電流が変化すると考え る。本研究では、Nb-(6-8)at%N合金を基板とした試験体について、従来の 純Nb固体電解コンデンサーと比較して、CV値では 40%の向上、バイアス 依存性の抑制、漏れ電流では 90%の抑制など種々の特性が改善された ことを確認した。

我々は先に Nb-Ti 合金および Nb-Zr 合金を基板とした固体電解コンデンサーについても研究成果を得ている。こ れらの合金では CV 値は向上するもののバイアス依存性および漏れ電流については、大きな改善が認められなかっ た。このため本年度で得られたN添加に関する成果はNb基合金を基板とした固体電解コンデンサーに特異かつ有効 な手法であると考えるといえる。

投稿論文 5.

- Ko-ichi Bando, Satoshi Semboshi, Naofumi Ohtsu, Yonggu Shim, Toyohiko J. Konno: "Structural and dielectric properties of 1. anodically oxidized film on Nb - Ti alloys" Materials Science and Engineering B, 2006, submitted
- 2. Satoshi Semboshi, Toyohiko J. Konno, Naoya Masahashi, and Shuji Hanada: "Microstructural Observation of Ordered β-Ta₂H in Hydrogenated Tantalum", Metallurgical and Materials Transactions A, accepted on January 30, 2007.
- 3. Satoshi Semboshi, Toyohiko J. Konno, Naoya Masahashi, and Shuji Hanada; "Fracture Behaviors of Niobium Alloys by Hydrogenation and Its Application for Fine Powder Fabrication", Materials Science Forum, 2006, vol. 539-543, 2719-2724.

生体用チタン合金のポリマー修飾

東北大・金研 新家光雄、東京医歯大・生材研 塙隆夫 豊橋技科大・工 伊津野真一、豊橋技科大・工 (現:東北大・金研)赤堀俊和

1. はじめに

生体用チタン合金には、比強度、耐食性および生体適合性に加え、骨のヤング率(約 10-30GPa)に近い低 ヤング率が求められている。金属材料の低ヤング率化に極めて有効な手段のひとつとして多孔質化が挙げられ る。しかし、多孔質化には、機械的強度の低下を招くという問題点も存在する。この強度低下は多孔質体空隙 部の応力集中に起因すると考えられることから、それを緩和することにより、強度低下をある程度抑制するこ とができると推測される。応力集中の緩和には、空隙部への他材料の充填が有効と考えられる。このとき、充 填物として低ヤング率の生体活性物質を用いれば、多孔質化によりもたらされる低ヤング率を維持しつつ強度 低下が抑制されると同時に、金属材料には本来備わっていない生体機能性が付与されることとなる。そこで、 本研究では、医療用高分子のひとつであるポリメタクリル酸メチル(PMMA)を多孔質体純チタンに充填し、 その基礎的な力学特性を調査・検討した。

2. 研究経過

ガスアトマイズ法により製造した球状の純チタン粉末をサイズごとに分級した後、円盤状ジルコニアタップ に充填し、真空焼結した結果、気孔率が異なる3種類の多孔質純チタン(pTi45、pTi150および pTi250)を得 た。これらの多孔質純チタンから、ウォータージェット加工により、平板引張試験片を作製した。重合開始剤 (アゾビスイソブチロニトリル)を適量加えたメタクリル酸メチルモノマー溶液を試験管に注ぎ、そこに多孔 質純チタンを浸漬させた。試験管を真空デシケータ内に設置し、減圧雰囲気にて多孔質純チタン空隙部の気泡 を取り除いた。その後、313Kの恒温槽中に試験管を設置し、モノマー溶液を重合させた。重合後、多孔質純

チタン/PMMA 複合体を試験管から取り出し、機械加工により余 分な PMMA を取り除いて、平板引張試験片とした。引張試験を 行い、引張強さおよびヤング率を求めた。

3. 研究成果

Fig. 1に多孔質純チタン単体および多孔質純チタン/PMMA 複合 体の引張強さと気孔率の関係を骨の引張強さ範囲とともに示す。 引張強さは、両材料ともに気孔率の増大に伴い低下しているが、 PMMA 複合化により約 10-20MPa 上昇している。骨の引張強さと 比較すると、複合化前は骨の引張強さ範囲に達していなかった pTi45 の引張強さが、PMMA 複合化によりその範囲に含まれるま でに改善されている。Fig. 2 に多孔質純チタン単体および多孔質 純チタン/PMMA 複合体のヤング率と気孔率の関係を骨のヤング 率範囲とともに示す。両材料のヤング率は、骨のヤング率である 約 10-30GPa の範囲に入る程度の低ヤング率を示している。ヤン グ率については、PMMA 複合化後も元の多孔質純チタンとほぼ同 様の値が得られている。この結果は、元の多孔質純チタンの気孔 率を調整することにより、本複合体のヤング率を骨のヤング率範 囲内に収まるよう制御可能であることを示唆している。

4. まとめ

球状純チタン粉末を焼結した多孔質純チタンの空隙部に PMMA を充填し、その引張強さあるいはヤング率に及ぼす影響 を調査した結果、以下の結論を得た。

(1) PMMA の充填により多孔質純チタンの引張強さが向上する。 (2) PMMA の充填により多孔質純チタンのヤング率はほとんど 変化しない。

5. 発表論文

"多孔質純チタンと医療用高分子の複合化", 篠崎洋輔, 新家光雄, 赤堀俊和, 仲井正昭, 戸田裕之, 伊津野真一, 原口直樹, 伊藤芳典, 小笠原忠司, 第139回日本金属学会講演概要 (2006)471.



Fig. 1 Effect of PMMA filling on tensile strength of porous pure titanium.



Fig. 2 Effect of PMMA filling on Young's modulus of porous pure titanium.

低次元電子・正孔系に関する理論的研究

阪大 浅野建一

1. はじめに

ノンドープの半導体を光で強励起し、伝導帯に電子、価電子帯に正孔を多数作ると、擬似的な平衡状態に ある電子-正孔系を実現することができる。この系は、3次元(バルク)系について古くから研究されてき た。近年、実験技術の進歩により、電子と正孔を低次元構造に閉じ込めた系が実現され始めているが、その 理論的理解は未だ立ち遅れている。この系の特徴は、同種粒子間の斥力と異種粒子間の引力が共存する点に ある。特に相関効果が強まる低次元系では多体効果によって、新奇な物性が生まれる可能性がある。一方、 応用面でも低次元電子-正孔系を使った低閾値レーザーを実現する試みがあり、理論研究の推進が急務とな っている。今の所、3次元の場合については、RPAレベルの摂動計算による以下の予想がある。

(1) 電子-正孔対密度が小さい時は、電子と正孔が束縛状態を作り、絶縁的な励起子ガスとなる。

(2) 電子-正孔対密度を大きくすると遮蔽効果で束縛状態が乖離し電子-正孔液体となる

(3) 極低温では励起子のボーズ凝縮(BEC)状態や超伝導類似(BCS)状態が実現する。

しかし、低次元系で何が起こるかは明らかではない。そこで、電子-正孔密度と温度をパラメータとした相図 の全体像を明らかにし、これが光学応答にどう反映されるか調べることを目標に研究を行った。

2. 研究経過

まず、一次元電子正孔について、密度行列繰り込み群(DMRG)によって、低密度から高密度領域に至る基底 状態の性質を系統的に調べることを目標に、数値計算のプログラム開発を行った。その際、遠山貴己教授に種々 のアドバイスをいただいた。これについては現在も開発作業が進行中である。

これとは別に、スレーブボゾン平均場法を用いて、二次元電子-正孔ハバードモデルの相図を調べる研究を 行った。このモデルは、現在盛んに研究されている2バンドハバードモデルと深い関連があり、その面からも 興味深いものである。

1. 研究成果

スレーブボゾン平均場法を用いて、二次元電子—正孔ハバードモデルの基底状態を(凝縮相の可能性を排除 して)調べた。電子と正孔のバンドの状態密度は矩形型とし、正孔のバンド幅は電子のバンド幅の半分とした。 またオンサイトクーロン相互作用は、電子間、正孔間で U>0、電子-正孔間では -V<0 が働くとした。

計算によって得られた相図によると、引力相互作用が斥力相互作用より大きい領域で、すべての電子と正孔 が励起子分子を形成した励起子分子ガス絶縁相が実現する。逆に斥力相互作用の方が大きい場合には、引力相 互作用が弱い所で、電子と正孔が乖離した電子・正孔プラズマ金属相、引力相互作用が強い所ではすべての電 子と正孔が励起子を形成した励起子ガス絶縁相が実現する。これらの結果は、相転移の次数を除けば、最近富 尾と小川によって得られた動的平均場近似による相図と半定量的に一致するものである。

密度を下げると、励起子分子ガス絶縁相と他の相との境界がほとんど動かないのに対し、電子・正孔プラズ マ金属相と励起子ガス絶縁相の領域は、励起子ガス絶縁相を広げる方向に移動する。これはパウリブロッキン グの効果が低密度領域では弱められることに起因していると考えられる。

4. まとめ

スレーブボゾン平均場法を用いて、二次元電子・正孔ハバードモデルの基底状態を調べた。これにより弱相 関から強相関領域に至るグローバルな相図が明らかになった。一次元電子・正孔系に対する DMRG を用いた研究 が現在も進行中である。

5. 発表(投稿)論文

高品質 SiGe 擬似基板の開発とその歪み Ge チャネル構造への応用

東北大学 金研	中嶋一雄、宇佐美徳隆	
武蔵工業大学総研	白木 靖寛、丸泉 琢也、マクシムミロノフ、	澤野 憲太郎

1. はじめに

これまでLSIの発展は素子サイズの縮小化による高集積化と高速化によって達成されてきた。しかし近年、 LSIの基本素子である Si-MOSFET の微細化において解決困難な問題が顕在化し、微細化によらない性能向上 が必須となっている。その方法の一つが Si/Ge 系へテロ構造によるチャネルエンジニアリングの導入であり、 特に歪みを有する Si をチャネルに用いることで大幅な移動度増大が報告されている。本研究では、特に正孔 においてさらに大幅な移動度増大が期待できる、歪み Ge チャネル構造に焦点を絞り、超高速デバイスの開発 へ向けた詳細な電気伝導特性を調べた。

2. 研究経過

歪み Ge チャネル構造の形成には、Si 基板上に歪み緩和 SiGe バッファー層(SiGe 擬似基板)を作製するこ とが必須であり、それをいかに高品質化できるかが高移動度チャネルの実現には不可欠である。これまでに、 SiGe バッファー層内に低移動度のキャリアが多数存在することが報告されており、これは、パラレル伝導と して構造全体の移動度を大きく低下させてしまうばかりでなく、Ge チャネル層の電気伝導特性の評価を大き く妨げてしまう。つまり、キャリア密度が低く、低欠陥密度かつ薄膜の SiGe 擬似基板と、その上部への高品 質歪み Ge チャネル層の形成が必要である。

本研究では、それらの要求を満たすべく、ガスソースおよび固体ソースを使い分けた分子線エピタキシー法 (MBE)による結晶成長技術を開発した。それにより、高移動度 Ge チャネル構造を実現するとともに、歪み 量の異なる高品質な Ge チャネル構造を種々作製し、それらの磁気輸送特性を詳細に調べることで、正孔有効 質量、散乱メカニズムの歪み依存性を調べた。さらに Ge チャネル構造のデバイス応用へ向けて、SiGe 擬似基 板の薄膜化および歪み場均一化技術として、イオン注入法の開発を行った。

3. 研究成果

SiGe 擬似基板の成長には、ガスソース MBE を用いることで、キャリアの発生を大幅に抑制することができた。これは、固体ソース成長に見られる点欠陥がキャリア発生源であることを示唆し、これがガスソース成長によって抑制できたためであると考えられる。作製された SiGe 擬似基板上に、固体ソース MBE により歪みGe 層を成長した。固体ソース特有の低温成長が可能であり、ヘテロ界面のラフネス発生、歪み緩和を抑え、非常に歪みの大きく、かつ結晶性のよいGe チャネル構造の作製に成功した。圧縮歪み量としては最大 3%近くまで達していることが、X線逆格子空間マッピング、ラマン分光法から確認され、これはこれまでに報告されているものに比べて格段に大きい値である。

これら各種歪みを有する構造から、正孔有効質量の歪み依存性が得られた。正孔バンドの強い非放物線性を 考慮して、等キャリア密度で比較した場合、有効質量は歪みの増大とともに単調に減少していくことが確認さ れた。これはまさに歪みの増加が正孔移動度を向上させることを意味しており、歪み Ge チャネルデバイスの 実現へ向けて非常に有用な知見が得られたと言える。さらに磁気輸送特性の解析から量子緩和時間が導かれ、 輸送緩和時間との比(ディングル比)から主散乱要因が特定された。その結果、低温ではイオン化不純物散乱 が主な散乱要因であることが分かり、ラフネス散乱の影響はないことが分かった。これは、非常に大きな歪み を有しているにもかかわらず、良質なヘテロ界面を有するチャネル層が形成されていることを示している(発 表論文②③)。それにより、正孔移動度としては、23800 cm²/Vs という非常に大きな値が得られている。

さらに、SiGe 擬似基板の薄膜化を目指して、イオン注入法の開発を行った。まずは空間分解ラマン分光法に より、通常の SiGe 擬似基板において面内に大きな歪み場のゆらぎが存在することを示し、これが膜厚減少と 共に大きくさらに短周期になっていくことを示した。さらにこの歪み場は SiGe 層の表面ラフネスを生じさせ る最大の要因であることを突き止めた(発表論文①)。これらの結果は、通常の SiGe 擬似基板をデバイスに応 用した場合に大きな問題が生じる可能性を顕著に示した結果である。本研究で開発されたイオン注入法は、 SiGe 成長前の Si 基板にイオン注入を施すことによって欠陥を導入し、それらを転位発生源とすることで、歪み緩和を促進すると共に、転位分布の均一化を達成する手法である。最適なイオン注入条件を見出すことで、100nm という通常の 10 分の 1 以下という非常に膜厚の薄い SiGe 擬似基板の作製に成功した。さらに歪み場不均一が大きく抑制されていることも示された。この手法は、ガスソース、固体ソースの両 MBE にも適用可能であることが確認され、これはデバイス応用において非常に有利な点であると言える。

4. まとめ

ガスソース MBE 成長と固体ソース MBE 成長を組み合わせることにより、パラレル伝導のない SiGe 擬似基 板上に、高品質歪み Ge チャネル層を作製することができ、高移動度を達成すると共に、歪みに依存した正孔 有効質量、散乱要因の詳細な評価を行った。これにより、Ge チャネル構造のデバイス化へ向けた非常に有用 な知見が得られた。さらに同時に開発したイオン注入法により SiGe 擬似基板の更なる高品質化を達成し、Ge チャネル構造と組み合わせたデバイス応用化への可能性を示した。

5. 発表(投稿)論文

- "Strain field and related roughness formation in SiGe relaxed buffer layers" K. Sawano, N. Usami, K. Arimoto, K. Nakagawa, and Y. Shiraki Thin Solid Films 508 (2006) 117-119.
- (2) "Magnetotransport properties of Ge channels with extremely high compressive strain"
 K. Sawano, Y. Kunishi, Y. Shiraki, K. Toyama, T. Okamoto, N. Usami, and K. Nakagawa
 Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 162103.
- ③ "Fabrication of Ge channels with extremely high compressive strain and their magnetotransport properties" K. Sawano, K. Toyama, T. Okamoto, N. Usami, K. Nakagawa, and Y. Shiraki Journal of Crystal Growth 301-302 (2007) 339-342.

太陽電池用球状シリコン結晶の物性解析

東北大·金研 中嶋一雄 宇佐美徳隆

立命館大 峯元高志 林翔太 川井弘貴

1. はじめに

我々、立命館大学では、溶融 Si 滴下法により直径約 1mm の球状 Si 結晶を作製し、これを太陽電池基板とした球 状 Si 太陽電池の研究を行っている。この溶融 Si 滴下法は、無容器プロセスかつ急速冷却であるため過冷却が深く入 り、球状 Si 結晶は概ね多結晶体となる。本研究では球状 Si 結晶における結晶粒界に着目し、結晶粒界が球状 Si 太 陽電池の性能に与える影響を調査した。さらに、粒界構造を解析することにより球状 Si 結晶の成長メカニズム解析を 行った。

2. 研究経過

本研究では、SEM-EBSP 法によって球状 Si 結晶における粒界性格を解析した。ただし、球体での EBSP 測定は不可能であるため、球状 Si を研磨により太鼓形状に整形した試料にて測定した。さらに、EBIC 装置によって粒界性格ごとの再結合速度を測定し、結晶粒界が球状 Si 太陽電池に及ぼす電気的影響を測定した。最後に、Dash etching(HF:HNO₃:CH₃COOH=1:3:12) により欠陥部の選択エッチングを行い、結晶粒内におけるエッチピットを観察した。

3. 研究成果

主な研究成果は以下の3点である。

1. 球状 Si 結晶における粒界性格と再結合速度

EBSP 法によって、球状 Si 結晶における粒界性格は、ダングリングボンドを多 く持つランダム粒界が5割以上を占めることが明らかになった。そして EBIC 法に より、ランダム粒界は一様に強い再結合中心として働くことが確認された(図1)。 このことから、球状 Si 結晶における結晶粒界はデバイス特性に大きく影響を与 えると考えられる。

2. 結晶成長痕跡の発見

上記1. と同様な試料の EBSP 測定から、過冷却度が 100K 以下においてのみ 成長する<110>デンドライト結晶が観察された(図 2)。この結果より球状 Si 結晶 は 100K 以下の過冷却度から成長したと推測される。

3. 粒界性格と粒内結晶性の関係

Dash etching 後のエッチピット密度測定から、ランダム粒界の割合が高い球状 Si 結晶ほど、その結晶粒内のエッチピット密度が高い傾向があることが明らかになった。このことから、結晶成長速度が速い滴下法においては、粒界性格が粒内の結晶性に影響を与えると考えられる。

4. まとめ

本研究により、球状 Si 結晶における結晶粒界が強い再結合中心となりデバイス 特性に大きく影響を与えていることが明らかになった。そして、急速急冷成長となる 滴下法において、100K 以下の深い過冷却が進行することが確認された。さらに、 粒界性格が粒内の結晶性に影響を与えていることが判明し、今後の球状 Si 結晶 成長メカニズム解析への糸口となるであろう。





図 2. 球状 Si 結晶における デンドライト成長

5. 発表(投稿)論文

1) 峯元高志,林翔太,宇佐美徳隆,中嶋一雄,室園幹夫,高倉秀行、「滴下球状 Si 結晶の過冷却度と太陽電池 特性の相関」第54回応用物理学関係連合講演会(2007年3月、青山学院大学)

2) 林翔太, 峯元高志, 宇佐美徳隆, 中嶋一雄, 室園幹夫, 高倉秀行、「球状 Si 太陽電池における粒界性格とその影響」第54回応用物理学関係連合講演会(2007年3月、青山学院大学)

局所ドーピング半導体における格子歪場に関する研究

埼玉大・院理工 矢口 裕之、谷岡 健太郎、遠藤 雄太、 東北大・金研 宇佐美 徳隆、中嶋 一雄

1. はじめに

GaAsN や InGaAsN などの、窒素を少量含む III-V-N 混晶半導体は、巨大バンドギャップなどの特異な性 質を有することから、温度特性に優れた高性能な半導体レーザーのための材料として期待され、研究が進めら れている。また、GaAs 中において窒素原子は等電子トラップとなることから、このことを利用して、δドー ピングなどによって局所ドーピング半導体構造を作製することによって単一光子発生への応用が考えられる [1]。しかしながら GaAs や InGaAs 中に窒素を混入させるためには、結晶成長温度を下げる必要があり、そ の結果、点欠陥などが発生し、発光効率の低下を引き起こしている。このような問題を解決するために、通常 は、成長後に熱処理することによって発光効率を改善する方法が行われている。一方、我々は4 K 程度の極低 温下でレーザーを照射することによって熱的効果を伴わずに発光効率を向上させられることを見出した[2]。 このような経緯から、単一光子発生への応用が期待される窒素をδドーピングした GaAs における格子歪場を 顕微ラマン散乱測定によって調べること、および GaAsN 混晶半導体の一部にレーザーを照射した試料を用意 し、顕微ラマン散乱測定によって、照射部の様子を調べることを目的として研究を行った。

窒素をδドーピングした GaAs を用意し、顕微ラマン散乱測定によって、窒素原子の分布を反映した格子 場の様子を調べた。窒素濃度の異なる試料に対して、格子 歪場がどのような違いが生じるかを検討したが、あ まり大きな差異は見られなかった。一方、GaAsN 混晶半導体の一部にレーザーを照射した試料については、 レーザーを照射した部分においても図(左:顕微フォトルミネッセンス像)に示すように、発光効率が向上し ない部分が存在することがわかったので、これを顕微ラマン散乱測定によって調べた。

3. 研究成果

図(左)に示すような発光の弱い部分は、顕微 鏡観察では、他の部分と全く違いは見られなかっ たが、顕微ラマン散乱測定によって調べた結果、 図(右:顕微ラマン像)に示すように、GaAs-like LOフォノンによるピーク位置のシフトとしてと らえることができた。図(左)に示した、発光の 弱い部分では、図(右)においては、ピーク位置 が高波数側へシフトしており、圧縮歪が局所的に 生じていることがわかった。





4. まとめ

GaAsN 混晶半導体の一部にレーザーを照射した試料について、レーザー照射したにもかかわらず発光効率 が向上しない箇所について顕微ラマン散乱測定によって調べた結果、局所的に圧縮ひずみが生じていることが わかった。この圧縮歪は、不均一な窒素分布を反映している可能性があり、詳細の解明については、今後さら なる検討が必要である。

Y. Endo, K. Tanioka, Y. Hijikata, H. Yaguchi, S. Yoshida, M. Yoshita, H. Akiyama, W. Ono, F. Nakajima, R. Katayama, K. Onabe J. Crystal Growth, 298 (2007) 73.
 H. Yaguchi, T. Morioke, T. Aoki, Y. Hijikata, S. Yoshida, H. Akiyama, N. Usami, D. Aoki, and K. Onabe, Phys. Stat. Sol. (c) 0 (2003) 2782.

5. 発表(投稿)論文

"Photo-induced improvement of radiative efficiency and structural changes in GaAsN alloys", H. Yaguchi, T. Morioke, T. Aoki, H. Shimizu, Y. Hijikata, S. Yoshida, M. Yoshita, H. Akiyama, N. Usami, D. Aoki, and K. Onabe, Physica Status Solidi (c) 3 (2006) 1907-1910. X線トポグラフによる II-VI 族化合物半導体単結晶の転位発生メカニズムの解明

宮崎大・エ 木下綾、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・緑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 ZnTe)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、引き上げ法で育成した ZnTe 単結晶である。ガリウム(Ga)を 添加しており、キャリア濃度は、およそ1×10¹²/cm³である。Ga は、Zn サイトと置換し、N 型となり、ド ナー性不純物として振る舞う。面方位は(110)で、表面を臭化メチルでエッチングして測定した。また、 転位密度とフォトルミネッセンス(PL)の発光特性との相関も調べた。

3. 研究成果

図1に測定した単結晶の写真とX線トポグラフの写真を示す(gベクトルの向きを矢印で示す)。(100) 方向に成長したインゴット垂直にカットしたものである。ZnTeは、Siに比べて、X線の透過率が低いの で、ボルマン効果を利用するため、転位は黒っぽく観察される。写真を拡大し、転位密度を見積もるとト ップ付近でおよそ4000/cm²で、底に向かうにしたがって、増加傾向にあった。トップから30mm付近の転 位密度が最も多かった(7000/cm²)。低温でのマクロ的なPLスペクトルを図2に示す。Gaの束縛励起子発 光が支配的に観察されて、その発光強度は、転位密度の少ないところで強く、転位密度の多い所で弱く、 PLの発光強度は、転位密度と相関関係を示した。

4.まとめ

引き上げ法で育成した高品質な ZnTe 単結晶のX線トポグラフを測定し、転位密度を見積もることができた。転位密度は、トップ付近が少なく、底に向かうにしたがって増加傾向を示した。PL 発光強度は、Ga の 束縛励起子発光が支配的に観察され、転位密度と相関関係を示した。

5. 発表論文

"Dislocation of high-quality large DCP-ZnTe substrate examined by photoluminescence and X-ray topography", K. Yoshino, T. Kakeno, M. Yoneta and I. Yonenaga, Mater. Sci. Process. 9 (2006) 45-48.





凝縮系中のナノ構造微細制御による機能発現

山口大・メディア 赤井光治 山口大院・理工 仙田康浩、嶋村修二 山口東理大・理工 古賀健治 宇部工専・高木英俊 放送大・山口学習セ 松浦満

1. はじめに

IV 族クラスレート化合物はナノサイズのクラスターが互いに連結し、IV 族元素のネットワークを構成している。同時に、クラスター構造の持つ大きな空隙内にゲスト原子を内包した構造を持つ。このため、クラスレート化合物はナノサイズのかご構造が周期的に並び、3 次元構造を持つ格子系でありその構造と構成元素に依存して発現する物性に興味が持たれる。我々は、この物質群について、新規熱電変換材料としての視点から研究を進めている。熱電変換材料では大きな熱電能および電気伝導および低い熱伝導が要求される。一方、クラスレートはカゴ内のゲスト原子の影響により、ガラス並みに低い熱伝導度を持ち、IV 族ネットワークによる良好な移動度を持つ可能性があることから、「phonon glass and electron crystal(PGEC)」材料と考えられており、高効率熱電材料の候補物質である。

クラスレート構造は IV 族ベース系でもいくつもの構造を持つことが知られており、12 面体構造と 14 面体 構造で構成された type-I。それらの一部のカゴが開いた type-III。また、type-I と同じ元素組成比で表される type-VIII。12 面体と 16 面体で構成された type-II など。本研究ではこれらの構造の中で、特に type-III 構造 に注目し熱電材料としての可能性について第一原理計算を用いて検討した。また、Ba-Al-Si 系や Ba-Ga-Ge 系を対象物質として選んだ。このとき、Ba はクラスレートのカゴに内包されるゲスト原子であり、2 価のカ チオンとして存在するため、ホスト層に電子を供給することになる。また、熱電材料としては半導体領域のキ ャリアー密度で特性が最適となることが知られており、IV 族クラスレートでは III 族元素で置換することによ り、キャリアー補償される。

2. 研究経過

本研究において、ナノ構造材料の物性発現として、クラスレート半導体での高性能熱電材料探索を計算の立 場から進めた。これまでに type-I 構造のクラスレートについて、遷移金属置換の効果や type-VIII 構造クラス レートの可能性などを検討してきた。今回は type-III のクラスレート半導体について、FLAPW-GGA 法によ る電子構造計算を行った。また、半導体のバンドギャップを補正するため、GGA として Engel-Vosko GGA を用いて計算したバンド構造を用いて、熱電特性計算を行なった。

3. 研究成果



図 1.は type-III 構造のユニットセルおよび構造を構成する基本クラスター構造を示している。b)はベースとなる 12 面体構造、c)は 14 面体構造の一部が欠損し開いた構造、d)はホスト原子クラスターを構成せず、隙間に入ったゲスト原子周辺の構造を示す。ホスト原子において青球は4配位サイト、赤球は3配位サイトを示す。計算では IV 族および III 族元素の効果は仮想元素近似を用いて考慮した。図2 は図1の原子配置を用いて計算したバンド構造および状態密度を示す。Type-III 構造ではバンドギャップが比較的広いことがわかる。また、type-I 構造のクラスレートとことなり、価電子帯の頂点付近が方物バンド的になっており、伝導電子帯と価電子帯のバンド構造が逆の傾向を持つ。

得られたバンド構造を用いて、熱電能計算を行った。Ba-Ga-Ge 系の場合、伝導電子帯のバンド分散が 小さくバンドギャップが 0.5eV 程度であるため、type-I と同程度以上に大きな熱電能を持つことが示さ れた。一方、Si 系ではバンドギャップが小さく高温では熱電能が小さくなるため、高温での熱電材料と しては使えない可能性が高いことが示された。

4. まとめ

本研究では IV 族クラスレート半導体について、第一原理計算を用いて新規高効率熱電材料の探索を行った。 今回 Type-III 構造を中心に電子構造および熱電特性計算を行い、type-III クラスレート半導体の熱電材料とし ての可能性を明らかにすることができた。Ge 系では高い熱電特性が期待されるが、Si 系ではバンドギャップ が小さく、高温での熱電発電には向かないことを示唆する結果となった。

5. 発表(投稿)論文

(1) "Band structure and thermoelectric properties of Na_xCoO_2 ", G.J. Zhao, K. Akai, M. Matsuura, in Proc. of 25^{th} Int. Conf. on Thermoelectrics, Vienna, Austria (2006) 611.

(2) "Band structure and thermoelectric properties of type-III barium clathrates", K. Akai, K. Koga, M. Matsuura, in Proc. of 25th Int. Conf. on Thermoelectrics, Vienna, Austria (2006) 614.

(3) "Electronic structure and thermoelectric properties of noble metal clathrates: Ba₈M₆Ge₄₀(M=Cu, Ag, Au)", K. Akai, K. Koga, M. Matsuura, Materials. Trans., **48** (2007) 684.

学会発表等

- (1) 赤井光治、古賀健治、松浦満、"IV 族ベースクラスレートの電子構造と熱電特性"、ナノ学会第4回大会講 演予稿集、(2006) p.141.
- (2) 赤井光治、岸本堅剛、小柳剛、松浦満、"Te 充填クラスレート Te₈P₁₆Ge₃₀の P 原子配置と電子構造",第 3回熱電学会学術講演会論文集(2006) p. 102.
- (3) K. Akai, K. Koga, H. Takagi, M. Matsuura, "Band structure and thermoelectric properties of nano-cage lattice systems: Group-IV based clathrates", ACCMS First Working Group Meeting on Clusters and Nanomaterials, Program Abstructs (2006), Oral-18.
- (4) K. Koga, T. Tanaka, K. Akai, T. Uemura, H. Takagi, H. Anno, M. Matsuura, "Electronic structure and thermoelectric properties of Eu substituted clathrate compounds", ACCMS First Working Group Meeting on Clusters and Nanomaterials, Poster-13.
- (5) 赤井光治、松浦満:" IV 族ベースクラスレート化合物の電子構造と熱電特性",日本物理学会 2006 年秋期大会講演概要集 4 分冊 23pYK-6p, (2006) p. 782.
- (6) K. Akai, K. Koga, H. Takagi, M. Matsuura, "Guest atom effects on the electronic structure of semiconducting type-I clathrates", in Program&Abstracts of Foundation General Meeting of ACCMS-VO, (2007), Oral-6.
- (7)赤井光治、松浦満:" IV 族ベースクラスレート化合物の電子構造と熱電特性 II",日本物理学会 2007 年 春期大会講演概要集 4 分冊 18aXA-3,(2007) p. 930.

蛍光X線ホログラフィーによる希薄磁性半導体 Cd1-xMnxTe 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

II-VI 族半導体 CdTe、ZnTe の陽イオンを Mn²⁺で置換した三元系の混晶 Cd_{1-x}Mn_xTe、Zn_{1-x}Mn_xTe 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。また、他の磁性 金属 (Fe や Co など)の希薄磁性半導体が数パーセントしか置換されないのに比べて、格段に高濃度 (80%程度まで)の 良質な結晶が出来るという特徴を持っている。構造は母体の閃亜鉛鉱型を保持しており、その格子定数は Mn 濃度に 対して直線的に変化することがX線回折の結果から知られている¹⁾。そのために陽イオンー陰イオン間の長さも Mn 濃度 に比例すると信じられていた (Vegard 則)。一方、X線吸収微細構造 (XAFS)の測定からは、組成にほとんど依存しない 2種類の結合長があること (Pauling 則) が分かっている^{2,3)}。この一見矛盾する結果に対して Balzarotti らは、Cd_{1-x}Mn_xTe の XAFS の研究において、Cd²⁺と Mn²⁺からなる陽イオンの副格子は歪まずに Mn 濃度に対して直線的に変化してX線 回折の結果を満足させ、その陽イオンに囲まれた陰イオン (Te²) が XAFS の結果を満たすように歪むというモデルを提 唱した³⁾。彼らのモデルの正否を判定するためには、XAFS より広範囲の局所構造について明らかにしなければならな い。

このような経緯の中、これまでに我々は Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te に対する Zn- K_a 、Mn- K_a の蛍光X線ホログラフィー(XFH)の実 験を実施してきた。XFH は極めて新しい局所構造解析法であり、基本的に最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、近年では最大で第7近接までもの三次元的原子配列を 0.001 nm の分解能で明らかにする ことが可能となってきている^{4,5}。この Zn- K_a および Mn- K_a XFH 実験の結果から、最近接と第三近接に位置する Te 元素のイメージが、おおよそ閃亜鉛鉱型 MnTe で推測される位置にはっきりと認められた^{6,7)}。これは Te²⁺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。このことから陽イオンの副格子の方には、非常に大きな歪みがあることが推測される。 しかし、Zn_{1-x}Mn_xTe の場合は、陰イオンに比べて陽イオンのX線散乱強度が弱いために、再生した原子像の強度も低く なることが予想され(理論計算では 1/10 程度となる)、陽イオンの原子像が雑音の中に埋もれていることも考えられる。こ れに対して Cd_{1-x}Mn_xTe では、陽イオンの Cd²⁺のX線散乱強度が陰イオンと同程度となるため、Cd の原子配置の秩序の 有無の判定が容易になることが期待される。そこで本研究では、希薄磁性半導体 Cd_{1-x}Mn_xTe の Mn- K_a XFH より Mn 周辺の局所構造の三次元的イメージを求め、三元系混晶の歪みのメカニズムを明らかにすることを目的とする。

 D. R. Yorder-Short *et al.*, J. Appl. Phys. **58**, 4056 (1985). 2) N. Happo *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **8**, 4315 (1996).
 A. Balzarotti *et al.*, Phys. Rev. B, **31**, 7526 (1985). 4) K. Hayashi *et al.*, Nucl. Instrum. Met. Phys. Res. B **196**, 180 (2002).
 K. Hayashi, Phys. Rev. B, **71**, 224104 (2005). 6) S. Hosokawa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 1011 (2005). 7) N. Happo *et al.*, *Proc. 8th Int.Conf. X-ray Microscopy* (XRM2005, Himeji, JAPAN), IPAP Conference Series **7**, 273 (2006).

2. 研究経過

 $Mn-K_{\alpha}$ 蛍光 X 線ホログラフィーの測定は、大型放射光施設 SPring-8/ BL37XU にて行った。ブリッジマン法に より作製した Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te 単結晶の(110)表面に X 線を入射した。入射 X 線のエネルギーは 13.5~17.0keV の範 囲で 0.5keV 刻みで変化させた。回折計を駆動した。放出される Mn-K. 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、0° $\leq \theta \leq$ 75°、0° $\leq \phi \leq$ 360°の角度範囲を、それぞれ 1° と 0.3° 刻みで高速の アバランシェ・フォトダイオードで検出した。一つの照射X線エネルギーでの生データの測定には約3時間を 要した。2006 年 7 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、測定結果の解析(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)を行った。

3. 研究成果

測定・抽出したホログラム信号に対して3次元フーリエ変 換的なデータ処理(Barton のアルゴリズム)を施して再生し たCd_{0.6}Mn_{0.4}TeのMnの周りの(110)面内の原子イメージ を図1に示す。赤色(黒色)は、見いだされた原子位 置を示し、黄色はバックグラウンドである。緑色の+ 印で示したのは中央のMnの位置、水色と赤色のO印 は、それぞれ母体のCdTe(閃亜鉛鉱構造)の陰イオン (Te²⁺)と陽イオン(Cd²⁺/Mn²⁺)の原子位置を示す。 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Te²⁺陰イオンのイメージが、お およそ母体のCdTeで推測される位置(水色のO印)にはっ きりと認められた。このことはZn_{0.4}Mn_{0.6}Teの場合と同様に 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。また、Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te では全く認めら れなかった第二近接と第四近接の陽イオンの像が、母体の



図1. $Cd_{0.6}Mn_{0.4}$ Te の Mn- K_{α} XFH より再生した Mn の周りの(110)面内の原子イメージ。+印は 中央の Mn 原子、水色と赤色の〇印は、それぞ れ母体の閃亜鉛鉱型構造 CdTe の陰イオンと陽 イオンの原子位置を示す。

CdTeで推測される位置(赤色の〇印)付近に観測された。陰イオンの位置と比較すると、中心のMn²⁺から遠ざかる方向 に位置がずれ、陽イオンの副格子が、若干、歪んでいることが分かった。Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te においては、陽イオンのX線散乱 強度が弱いために再生原子像の強度が低下して雑音の中に埋もれていた可能性が高い。Balzarotti らのモデルの正否 については、彼らのモデルを再現した理論計算や、原子像の強度・位置についての詳細な解析を行って慎重に考察し なければならない。この結果は J. Appl. Phys.または Jpn. J. Appl. Phys.に投稿する予定である。

4. まとめ

希薄磁性半導体 Cd_{1-x}Mn_xTe の Mn の周りの局所的な原子配置を明らかにするために Mn-K . XFH の測定を行った。 解析の結果、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若干の歪みが あることが明らかになった。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、今後の更な る実験・解析・理論計算が必要となる。

5. 発表(投稿)論文

"Existence of tetrahedral site symmetry about Ge atoms in a single-crystal film of Ge₂Sb₂Te₅ found by X-ray fluorescence holography", S. Hosokawa, T. Ozaki, K. Hayashi, N. Happo, M. Fujiwara, K. Horii, P. Fons, A. V. Kolobov, and J. Tominaga, Appl. Phys. Lett. (2007) in press.

"X-ray fluorescence holographic study on a single-crystal thin film of a rewritable optical media", S. Hosokawa, K. Hayashi, N. Happo, K. Horii, T. Ozaki, P. Fons, A. V. Kolobov, and J. Tominaga, 9th Int. Conf. on Synchrotron Radiation Instrumentation, (Daegu, 28 May-3 June 2006) AIP Conf. Proc. 879, 1309-1312 (2007).

"Three-dimensional structural image of $Zn_{0.4}Mn_{0.6}$ Te diluted magnetic semiconductor obtained by X-ray fluorescence holography", S. Hosokawa, N. Happo, and K. Hayashi, 17th Int. Conf. on Magnetism (Kyoto, 20-25 August 2006) J. Magn. Magn. Mater. **310**, 2707-2709 (2007).

酸化亜鉛薄膜結晶中の不純物・欠陥の構造とその物性への寄与

物質・材料研究機構 大橋直樹,坂口勲 東北大学金研 川崎雅司,大友明

1. はじめに

高機能性酸化亜鉛の素子応用を測る上で必要となる、価電子制御、および発光特性制御のための基礎研究を 実施した。酸化亜鉛の価電子制御にあたっては、不純物同士の電荷補償、特に、不意の不純物や内因性欠陥の 生成による電荷補償の克服が最も重要な課題となっている。特に、真空中、また、比較的低温での結晶成長を 余儀なくされる酸化物の薄膜結晶成長にあたっては、平衡状態のバルク結晶とは異なった特異な欠陥構造、特 に、非平衡欠陥の生成がその物性を大きく左右する。そのため、酸化亜鉛への正孔注入、酸化亜鉛 LED の構 成においても、プロセス依存性などの様々な問題が生じている。

そこで、本研究では、不純物を添加した酸化亜鉛、および、種々の結晶成長条件、および、その後熱処理条件を変化させた酸化亜鉛結晶について、その欠陥・不純物の様子を詳細に検討した。

2. 研究経過

特に、薄膜結晶中での非平衡欠陥の生成に関する検討を行った。まず、熱処理やカウンタードーピングによ る欠陥制御について検討した。特に、欠陥の存在に伴う固相拡散現象の変化を捕らえることによって、欠陥濃 度を推定すると共に、熱処理やカウンタードーピングによって生じる、電気的性質、および、光学的性質の変 化を検討した。

また、これらと合わせ、酸化亜鉛が中心対称性をもたない結晶構造を持つことから、酸化亜鉛結晶がもつ自発分極が結晶の化学的性質に与える影響について、酸性溶液との反応性の視点から検討した。

3. 研究成果

下記発表にあるとおり、酸化亜鉛にアルミニウムを添加した材料において、その誘導放出閾値が極端 に減少する様子を捕らえた。この効果は、アルミニウム天下によってもたらさせるキャリアーが、非輻 射再結合の原因となるドナーに対して供給されることによって、その欠陥を介した非輻射遷移が低減さ れることによる物と理解された。

また、結晶の極性の視点からは、表面分極を持った結晶表面が化学反応して生じる表面凹凸の内、凸 構造と、凹構造では、顕在化するファセット面が異なることが明らかとなった。

4. まとめ

本共同研究によって、酸化亜鉛中の非平衡欠陥の存在を明らかにすると共に、熱処理によってこれを制御す ることの可能性を示した。また、結晶の自発分極がもたらす表面形状の違いについて、知見を得ることができ た。

5. 発表(投稿)論文

"Lowering of stimulated emission threshold of zinc oxide by doping with thermally diffused aluminum supplied from sapphire substrate", Y.-G. Wang, N. Ohashi, Y. Wada, I. Sakaguchi, T. Ohgaki, H. Haneda, J. Appl. Phys., 100 (2006) 023524

"Contribution of defects and impurities on optoelectronic properties of zinc oxide", N. Ohashi, T. Ishigaki, K. Hayakawa, I. Sakaguchi, Y.-G. Wang, H. Ryoken, S. Hishita, H. Haneda, European Materials Research Society 2006 Spring Meeting, Nice(France), 2006

"Fabrication of ZnO microstructures by anisotropic wet-chemical etching", N. Ohashi, K. Takahashi, H. Hishita, I. Sakaguchi, H. Funakubo and H. Haneda, J. Electrochem. Soc., 154 (2007) D82-D87

"無添加および Al 添加(Zn,Mg)O 薄膜の硬 X 線光電子分光",大澤健男,両見春樹,大橋直樹,羽田肇,長谷 川晃子,野本大介,上田茂典,吉川英樹,小林啓介、第 54 回応用物理学関係連合講演会,青山学院(相模原 市), 2007 極性制御 ZnO 系エピタキシャル薄膜における非輻射過程と点欠陥との相関関係

東北大・金研 川崎雅司 東北大・多元研(元筑波大学) 秩父重英 筑波大・数理物質科学研究科 上殿明良

1. はじめに

バンドギャップが大きく、励起子のクーロン相互作用が強い酸化亜鉛系半導体において、励起子の振動子 強度を増強させる効果と非発光再結合速度を低減させる効果を同時に実現できれば、発光効率の著しい向上 や応答速度の飛躍的短縮が期待できる。この目的を達成するためには、材料自身の欠陥物理を把握し、現状 で作製可能な材料から情報を得てデバイス化に値する薄膜が呈する特性を把握する必要がある。

本共同研究では、上記目的達成のため(1)金研川崎研究室にてレーザ MBE 法を用いて ZnO および MgZnO 混晶薄膜を形成し、(2) 筑波大(平成 19 年 2 月 1 日以降東北大多元研)秩父研究室においてそれ らの試料における励起子遷移エネルギーや、発光効率を決定する相反する 2 つの再結合過程(輻射過程と非 輻射過程)による再結合ダイナミクスの評価を、静的および時間分解分解蛍光分光法を用いて行って発光効 率の制限要因を定量的に見積もった。また、(3) 筑波大上殿研究室において、空孔型欠陥に敏感な低速陽 電子消滅法を用いて空孔欠陥密度の評価を行い、点欠陥と再結合過程の関係の把握を行った。

H18年度は、レーザ MBE 成長 Mg0.11Zn0.89O 混晶薄膜の欠陥科学から見た特性を、それまでに得られていた ZnO 単膜のそれと比較すべく、高温熱処理自己緩衝層(HITAB)と成長後の高真空高温アニールを施した、高温成長 MgZnO 薄膜の発光ダイナミクスを調査し、焼結ターゲット使用の限界を明らかにした。

2. 研究経過

被測定試料は川崎研において温度可変 L-MBE 法により成長された Mg0.11Zn0.89O、混晶薄膜であり、随時 筑波大に供給された。筑波大においては低温~室温までの静的・変調反射分光と時間分解ルミネッセンス (TRPL)評価を行い光学特性を解析し、室温における低速陽電子消滅実験を通じて陽電子捕獲中心の相対密度 と、陽電子散乱種を含む欠陥種の同定が行われた。

3. 研究成果

SCAM 基板・HITAB・高温成長・低酸素圧徐冷と、高品質化のエッセンスをすべて盛り込んで成長した ZnOエピ層の8Kにおけるフォトルミネセンス(PL)スペクトルを図1に示す(比較としてバルク単結晶のデータも 示してある)。スペクトルは3.36 eV 付近の中性ドナ束縛励起子発光ピークが支配的な発光帯を呈し、その高エ ネルギ側には励起子ポラリトン及び励起子の第一励起状態による発光がバルク単結晶のそれよりも明瞭に観 測された。昇温に従って積分 PL 強度は減少し、室温ではA,B自由励起子発光ピークが支配的となった。自 由励起子発光ピークエネルギでのTRPL 信号は低温から室温まで単一指数関数型に近い時間減衰特性を示 し、PL 寿命(t_{PL})は図2に示すように、10Kから275Kまで昇温に従って長くなった。この結果は、高温領域に



おいてもTPLに輻射再結合寿命(TR)が寄与しているため と考えられる。ある温度での積分 PL 強度を低温のそれ











で割った値を η_{int}^{eq} と定義して用い、 τ_R と非輻射再結合寿 命(τ_{NR})の温度依存性を算出し図 2 にプロットした。 τ_R と τ_{NR} が交差する温度は約 160 K と高く、NRC 密度が低

減されために、室温におけるη^{eq}が 6.3%と高いことが分かった。

次に、HITAB上に成長した MgZnO 薄膜(MgZnO/HITAB)及び SCAM 基板上に直接成長した MgZnO 薄膜(MgZnO/SCAM)の8KにおけるPLスペクトル及びTRPL信号をそれぞれ図3(a),(b)に示す。スペクトルは、両試料とも3.6 eV 付近のバンド端発光(NBE)が支配的であり、2.2 eV 付近には深い準位による発光帯を呈した。HITAB 挿入によって、NBE ピークの半値全幅は133 meV から94 meV に減少し、深い準位による発光帯の積分強度に対する NBE のそれは、約3倍に増加した。293 K における NBE ピークエネルギでのTRPL信号は単一指数関数型の時間減衰特性を示し、PL 寿命tPLは HITAB 挿入により約49 ps から 60 ps に増加した。これらの結果より、HITAB 挿入によって NRC 密度及び点欠陥密度(深い準位によ

る発光帯)が低減されたと考えられる。しかしながら、室温における等価内部量子効率(η_{int}^{eq})は0.04%であった。これらの値から、 τ_R と τ_{NR} の温度依存性を算出し、図4にプロットした。 τ_R と τ_{NR} が交差する温度は

約 50 K であり、ZnO のそれ(~160 K)と比較して低い。従って、300 K におけるTNR は 30 ps と短く、ŋ^{eq}は

0.04%と低いことが分かった。これらの値は ZnO(t_{NR}=1.4 ns, η_{int}^{eq}=6.3%)と比較して約 2 桁も劣っている。 これらの試料では、既に SCAM 基板・HITAB・高温成長・低酸素圧徐冷と、高品質化のエッセンスはすべ て取り込んであり、点欠陥制御技術と関係しない、「原料自身の高純度化」が必須であることがわかった。 現実的には L-MBE に用いる焼結体ターゲットの高純度化は困難であるため、個別ソースを用いる通常の MBE 法が有利であるという知見が得られた。

4. まとめ

時間分解蛍光分光法による輻射寿命・非輻射寿命の定量的評価から、L-MBE 成長 MgZnO 薄膜の高効率化を阻害している要因が明らかになった。すなわち、高温成長+高真空徐冷(熱処理)により元々純度の高いターゲットを用いている ZnO では空孔密度低減+点欠陥総量の低減がシーケンシャルに行われ高品質化が行えるが、MgZnO の場合は個別ソースエピタキシャル成長技術の導入が望まれる。

5. 発表論文

"Improvements in quantum efficiency of excitonic emissions in ZnO epilayers by the elimination of point defects", S. F. Chichibu, T. Onuma, M. Kubota, A. Uedono, T. Sota, A. Tsukuazaki, A. Ohtomo, and M. Kawasaki,

Journal of Applied Physics **99** (2006) 093505 1-6.

"Recombination dynamics of excitons in Mg_{0.11}Zn_{0.89}O alloy films grown using the high-temperature-annealed self-buffer layer by laser-assisted molecular-beam epitaxy", M. Kubota, T. Onuma, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Sota, and S. F. Chichibu, Applied Physics Letters **90** (2007) 4/9 発行 1-3.

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、陳 君、陳 斌 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 陥の発生や増殖を抑制するための、材料開発の指針を得る。

本年度は、シリコンナノ細線および歪 Si/SiGe 薄膜の構造観察と特性評価を行った。

2. 研究経過

シリコンナノ細線は、Si-Ni/Bターゲットを使ったレーザーアブレージョン法により、Si 基板上に堆 積させた。歪 Si/SiGe 薄膜では、歪 Si (30nm および 100nm)/均一 SiGe (Ge 濃度 20%, 1µm)/傾斜 SiGe (Ge 濃度 0-20%, 2µm)/Si 基板 (成長温度 850℃)を用意した。

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、物質・材料研究機構では、 電子線誘起電流法(EBIC)やカソードルミネッセンス(CL)によって欠陥やナノ構造の電気的・光学的 作用を明らかにした。歪 Si/SiGe 薄膜では、エッチングと原子間力顕微鏡(AFM)を併用して、特に基板 側の転位の分布と表面の凹凸を評価した。

さらに、太陽電池用多結晶 Si の小角粒界と、貼合せによる人工粒界との比較を行った。

3. 研究成果

(1) シリコンナノ細線の構造評価

シリコンナノ細線の形状、コア-Si およびシェル-SiO2の径を測定し、Si ナノ細線の構造を明らかにした。

(2) 歪 Si/SiGe 薄膜/欠陥発生のメカニズム

前年度に引き続き、欠陥発生のメカニズムを調べた。基板の転位密度が高い領域は凸になり、低い領域は凹になることをつきとめた。また、凸凹の境界に、貫通転位が多く存在し、これが、歪 Si/SiGe 薄膜界面のミスフィット転位の発生源になっていることを明らかにした。

(3) 多結晶 Si の小角粒界

我々はこれまでに、多結晶 Si 中の結晶粒界のうち、小角粒界が最も電気的に活性であることを明らか にしてきた。この小角粒界と貼合わせによって作成した人工粒界の対比を行い、小角粒界の EBIC 活性度 のずれ角依存性を議論した。

4. まとめと今後の課題

歪 Si/SiGe 薄膜では、ミスフィット転位の発生のメカニズムを議論し、欠陥の低減化には、転位密度 が均一な組成傾斜層を成長させることが大事であることを提唱した。

5. 謝 辞

SiGe 材料を提供してくださった SUMCO(歪 Si/SiGe 薄膜)に感謝いたします。

6. 発表論文

"Doping and hydrogen passivation of boron in silicon nanowires synthesized by laser ablation"

Fukata N, Chen J, Sekiguchi T, Okada N, Murakami K, Tsurui T, Ito S, Appl. Phys. Lett. 89 203109 (2006)

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

高知工大・総研 牧野 久雄、 東北大・学際 八百 隆文

1. はじめに

酸化物半導体 ZnO 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 ZnO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 ZnO 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

前年度までに、4インチガラス基板上への無添加 ZnO 薄膜の ALD 成長に関して調べてきた。原料供給量の増加に対して自己停止機構により成長が飽和し、4インチ基板上で均一な ZnO 製膜が実現する こと、および、基板温度に対する ALD ウィンドウは約 140℃~180℃の範囲であることを見出した。

本年度は、成長前のガラス基板処理が ZnO-ALD 成長に与える影響を検討するとともに、比較のた めにサファイア基板上への ZnO 製膜を行った。原料のジエチル Zn (DEtZn)と H₂O は、N₂キャリアガス のバブリングによりプロセスチャンバ内に交互に供給した。基板は、4インチガラス基板、および、c面サ ファイア基板を用いた。標準的なガラス基板洗浄として、中性洗剤洗浄、アルコール超音波洗浄を行っ た。さらに、SC-1 溶液(アンモニア過酸化水素水溶液)による洗浄処理、および、HMDS(ヘキサメチル ジシラザン)処理を施し、それぞれの基板処理に対する ZnO 薄膜成長を比較した。試料の評価として、 X線回折測定、ホトルミネッセンス測定により、試料の結晶構造、光学的特性の評価を行った。

3. 研究成果

図1に、ガラス基板上での ALD サイクル数(原料ガス交互供給サイクル数)に対する成長膜厚を示 す。基板温度140℃で、原料供給条件は固定した。図に示すように直線で外挿すると、製膜初期におい て、供給サイクルに対する成長膜厚が抑制される潜伏期間が、基板処理によって変化する。しかし、そ の後の成長レートは、すべての基板処理に対してほぼ一定となる様子が見て取れる。このような潜伏期 間は、他の材料の ALD 成長においても観測され、成長初期の結晶核形成過程が関与していると考えら れている。ZnO-ALD 成長では、基板表面の-OH 官能基が DEtZn の化学吸着サイトとして働く。HMDS 処理では、 -OH 基は -O-Si(CH₃)₃ 基に置換される。-O-Si(CH₃)₃ 基は、成長ブロック層として ZnO 成 長を妨げ、結晶核形成に影響していると予想される。つまり、基板表面の-OH 基の密度の違いに起因 して、SC-1 処理では小さな結晶核が高密度に発生し核形成時間も短いが、HMDS 処理の結晶核生成 はより低密度となり、核形成時間も長くなる。実際、X 線回折から見積もられる面内の結晶子サイズは、 SC-1処理に比較して HMDS 処理した場合の方が2倍程度大きくなっていることも確認された。

ガラス基板上に製膜した今回の試料は、基本的にランダムな方位に成長した多結晶薄膜であった。 しかし、薄い膜厚の試料では弱い c 軸配向を示し、膜厚の増加に伴い c 軸が面内に配向する傾向が強 くなることが分かった。このような結晶配向性の変化は、SC-1 処理した試料においてより顕著であった。

サファイア基板上での ZnO-ALD 成長における成長膜厚の基板温度依存性を図2に示す。原料供 給条件は固定で、ALD サイクル数は 300 サイクルである。 サイクルサイクル ALD ウィンドウは、ガラス基 板上と同様の温度範囲(約140℃~180℃)であることが分かる。図3に示すように、基板温度175℃にお ける ALD サイクルに対する成長膜厚は、ALD サイクルに対してほぼ線形に増加しており、ガラス基板の 場合に観測されたような成長潜伏時間はガラス基板に比較してより短いと考えられる。直線近似から成 長レートを見積もると、1サイクルあたり 0.25nm となり、ZnOの c 軸方向の1分子層の間隔に近い値が得 られている。試料の結晶構造は、c軸配向膜であることがX線回折によって確認されていることから、c軸 方向での原子層単位の成長に近い製膜が実現されている可能性がある。ただし、c軸の軸揺らぎが大 きく、現時点では結晶性は低いものと考えている。図4に、室温での発光スペクトルを示す。深い準位か らの発光に比較して、バンド端発光が支配的である。しかし、バンド端発光は低エネルギー側に大きく 裾を引き、残留不純物起源の発光であると考えられる。

4. まとめ

基板表面状態は、結晶核形成過程に強く影響するだけでなく、薄膜成長過程における配向性の変化 にも影響することが明らかとなった。また、サファイア基板上での ALD 成長では、残留不純物由来の発 光が支配的である。ALD 成長の特長を生かしたドーピング技術を確立するためには、結晶配向性の揃 った成長モードでのドーピングが望ましく、原料ガスの検討とともに、基板薄膜界面制御による配向性の 制御が今後の課題である。



図1 ALD サイクルに対する成長膜厚(ガラス基板)



図3 ALD サイクルに対する成長膜厚(サファイア基板)



図2 サファイア基板上での成長膜厚の基板温度依存性



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 浅野泰寬

1. はじめに

異方的超伝導の発現機構解明の解明はもとより,最近では異方的超伝導体が示す多彩な現象にも注 目が集まっている. 我々はこれまで超伝導近接効果におけるクーパーペアの対称性の効果を論じてき た. 超伝導体に金属を接合した場合, クーパーペアが金属中に染み出す現象を近接効果と呼んでいる. 近接効果は量子干渉現象の一つであるためにペアの対称性に大変敏感な現象である. 特にスピン 3 重 項p波超伝導体に接合した金属中で起きる近接効果が大変異常な性質を示す事を我々は明らかにした. この異常な近接効果を担うのがいわゆる奇周波数ペアと呼ばれる対称性をもつ事が明らかになった. また, こうした奇周波数ペアはハーフメタルと呼ばれる強磁性体に通常の金属超伝導体を接合した場 合にも現れる事, そうした奇周波数ペアが運ぶジョセフソン電流の性質を明らかにした.

2. 研究経過

異方的超伝導体の量子輸送現象に関する知見を基に,異方的超伝導体/金属/異方的超伝導体という SNS 接合のジョセフソン効果をリカーシップ・グリーン関数法と準古典グリーン関数法を用いてしら べた.また,金属超伝導体/ハーフメタル/金属超伝導体という SFS 接合のジョセフソン効果も同様な 手法によって明らかにした.これらの他に,有機超伝導体における核磁気共鳴のスピン緩和率の温度 依存性をボゴリュウボフ・ドゥジェンヌ方程式を数値的に解く事によって明らかにした.

3. 研究成果

異方的超伝導体のSNS接合において特に重要だった事は接合界面に発生するミッドギャップ共鳴状態の役割である.このため金属中にも準粒子の共鳴状態が侵入し,極めて異常なジョセフソン効果の 原因になっていることが明らかになった.この現象は見方を変えると,奇周波数ペアがジョセフソン効 果を異常にしているともいえることが後になって明らかになった.SFS 接合のジョセフソン電流を担 うのもやはり奇周波数ペアであり,我々の計算結果は実験を説明することがわかった.同時にわれわれ は,奇周波数ペアを観測する実験的方法も提案した.有機超伝導体のペアの対称性はp波,d波,f波な ど多くの候補があり,未だに確定していない.スピン緩和率の温度依存性を磁束を考慮に入れて調べた ところ,低温においてコリンハの関係式を示す実験結果はd波およびf波を支持することが明らかに なった.

4. まとめ

異方的超伝導体の輸送現象は、大変多彩で魅力的である.本研究が明らかにしたのは、その一部 分に過ぎない. 今後は輸送現象だけでなく、磁気的な応答などにも対象を広げ、異方的超伝導体が示 す様々な現象を調べる事が必要であると考えている.

5. 発表(投稿)論文

"Josephson Effect due to Odd Frequency Pairs in Diffusive Half-metals", Y.Asano, Y.Tanaka, A.A.Golubov, Physical Review Letters Vol.98, Art.No.107002(1)-(4) (2007).

"Anomalous Josephson Effect in p-wave Dirty Junctions",

Y.Asano, Y.Tanaka, and S.Kashiwaya,

Physical Review Letters Vol.96, Art.No.097007(1)-(4) (2006).

"Effects of Vortices on Nuclear Spin Relaxation Rate in Unconventional Pairing States of an Organic Superconductor (TMTSF)2PF6",

M.Takigawa, M.Ichioka, K.Kuroki, Y.Asano, and Y.Tanaka,

Physical Review Letters Vol.97, Art.No.187002(1)-(4) (2006).

"Josephson Spin Current in Triplet Superconductor Junctions", Y.Asano,

Physical Review B Vol.74, Art.No.R220501(1)-(4) (2006).

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、南野忠彦 日本原子力機構、JST-CREST 町田昌彦 東北大工、JST-CREST 林正彦、海老澤丕道 大阪府立高専 佐藤修 東北大金研、JST-CREST 小山富男

はじめに 1.

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。 微細加工された超伝導体においては、初期には電子の閉じ込め効果による超伝導状態の破壊や超伝導電子数に よる偶奇効果などが研究された。近年では、超伝導の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、すなわち、巨大磁束や反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

超伝導ネットワークと超伝導ワイヤーにおける磁束の動力学に関しては、時間依存 Ginzburug-Landau 方程 式を有限要素法を用いて解く方法を用いて、数値的に解いた。特に、超伝導ネットワークの場合は、正方形の 超伝導薄膜に中心に正方形の穴をあけたものに磁場を垂直にかけた場合に生じる磁束が超伝導ネットワーク 中に流した外部電流により運動する様子を調べた。

微小s-波超伝導体に対しては、微視的な連続モデルの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。特に、微小超伝導板で生じる巨大 磁束をこの微視的方法で求め、準粒子構造を調べた。

微小異方的超伝導体の超伝導対称性に関しては、タイトバインディングモデルのBogoliubov-de Gennes方 程式を数値的に解き、超伝導対称性の空間変化を調べた。

d-dot と呼んでいる d-波と s-波超伝導体の複合体に関しては、2成分の時間依存 Ginzburug- Landau 方程 (a)

式を有限要素法を用いて 解く方法を用いて、数値 的に解いた。特に、この d-dot を用いた論理回路 を構成し、その動作のシ ミュレーションを行って いる。



3. 研究成果

正方形の超伝導ネッ トワークに中の渦糸のダ イナミクスに関しては、 外部電流を導入する場所 を非対称な位置にするこ とで、磁束の運動が電流 の向きによって非対称に なるラチェット効果を得 ることができた。図1に そのシミュレーションの 例を示す。この図1では、 超伝導秩序変数を濃淡で 表しており、黒くなって いるところが穴の部分



(d)





(c)



(f)



と渦糸の部分である。図1中で(a)から(f)までで時間発展を示している。

微小 s-波超伝導体に関しては、超伝導体の大きさをコーヒーレンス長の数倍にすると転移温度が上昇する 結果を得て、さらに、正方形の超伝導微小板においては、磁場下で超伝導転移温度の近傍で磁束量子の2倍の 磁束をもつ巨大磁束の発生をえた。このときの渦糸まわりの超伝導準粒子構造から、走査型トンネル分光の実 験で観測できる局所状態密度を計算し、単一の磁束量子を持つ渦糸のまわりの局所状態密度とは定性的に異な る状態密度を得ることができた。

る状態密度を守ることができた。 微小な異方的超伝導体に関し

ては、s-波超伝導体をコヒーレン ス長の10倍程度の大きさの菱形 の形状にした場合に、超伝導対称 性が、 $s \pm id$ という時間反転対称 性を破る状態になる結果を得た。 図2に、この場合の超伝導秩序変 数の分布を示している。図2(a)で は d-波超伝導を表すボンド秩序変 数を、(b)では s-波超伝導を表すサ イト秩序変数の振幅を色は秩序変 数の位相を表している。これらの



二つの秩序変数が共存し、相対的な位相差がπ/2になっており、s ± id という超伝導状態がが生じている ことを示している。

s-波と d-波の超伝導複合体 d-dot に関しては、d-dot は自発的に縮退した2状態をとるため、人エスピン 系や、論理回路を構成する素子としての応用を考えている。論理回路を構成することを目的に、2つの d-dot を並べて、片側の d-dot の状態を反転したとき、反対側の d-dot の状態が反転する結果を得た。この結果は、 d-dot を並べることで、1 ビットの情報を伝達できることを示している。

4. まとめ

様々な微小超伝導体において、渦糸構造を中心に、新奇な物性を調べてきた。今後は、シミュレーション に基づいたラチェット効果のような機能性を持つ非周期的な超伝導ネットワークの提案や、d-dot を用いた新 たな論理回路の提案、微小異方的超伝導体に特有な新奇な物性の探索等を行っていきたい。

5. 発表(投稿)論文

"Ginzburg-Landau approach for vortex states of superconducting micro-plates with anti-dots", O. Sato, M. Kato, J. Phys. Chem. Solids, **67** (2006) 476.

"Quasi-particle spectrum of nano-scale superconducting plate under a magnetic field", M. Kato, H. Suematsu, M. Machida, T. Koyama, T. Ishida, J. Phys. Chem. Solids, **67** (2006) 369.

"Direct numerical simulation on non-equilibrium superconducting dynamics after neutron capture in MgB2 superconductor", M. Machida, T. Koyama, M. Kato, T. Ishida, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, **559** (2006).594.

"Phase Transition and Fluctuations in Superconducting Nanostructures", M. Hayashi, H. Ebisawa , M. Kato, AIP Conference Proceedings **850** (2006) 775.

"Quasi-particle Spectrum of Nano-scale Superconductors under External Magnetic Field", H. Suematsu, M. Kato , M. Machida , T. Koyama, T. Ishida. AIP Conference Proceedings **850** (2006) 777.

"Phase Dynamics of a closed 0- π Josephson Junction", T. Koyama , M. Machida , M. Kato, T. Ishida AIP Conference Proceedings **850** (2006) 779.

"Three-dimensional superconducting wire networks in a magnetic field", O. Sato, M. Kato, Physica C, **437-438** (2006). 278

"Quasi-particle spectrum of the nano-scaled anisotropic superconducting plate", M. Kato, H. Suematsu, M. Machida, T. Koyama, T. Ishida, Physica C, **437-438** (2006) 132.

"d-dot: as an Element of Superconducting Device", M. Kato, M. Hirayama, H. Suematsu, M. Machida, T. Koyama, T. Ishida, Journal of the Korean Physical Society, **48** 2006). 1074

"Spontaneous vortex formation in a quench process in superconducting films with small holes", T. Koyama, M. Machida, M. Kato, T. Ishida, Physica C, **445-448** (2006). 257.

"The interaction between square d-dot's", M. Hirayama, M. Kato, M. Machida, T. Koyama, T. Ishida, Physica C, **445-448** (2006). 264

"Nano-scaled anisotropic superconductors", M. Kato, M. Machida, T. Koyama, T. Ishida, Physica C, 445-448 (2006) 270.

"Non-equilibrium vortex states of superconducting inhomogeneous micro-plate with external current", O. Sato, M. Kato, Physica C, **445-448** (2006) 274.

Artifcial Spin System Using Composite Structures Of D- And S-Wave Superconductors, M. Kato, M. Hirayamaa, S. Nakajima, T. Koyama, M. Machida and T. Ishida J. Mag. Mag. Mat., **310** (2007) 495.

高磁場 STM/STS 測定による 銅酸化物高温超伝導体における"隠れた秩序"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

近年の研究から、銅酸化物高温超伝導体において高温超伝導と競合・共存した"隠れた(電荷/スピン)秩序"の 存在が指摘され、高温超伝導が発現する舞台である"キャリアドープされたモット絶縁体"の本質を解き明かす 鍵として大いに注目されている。ただこうした認識は一部の物質における実験事実に立脚しており、その普遍 性に対しては未だ統一的な理解が得られていない。本研究は YBa₂Cu₃O₇₋₆ (YBCO)での走査型トンネル顕微鏡 /分光法(STM/STS)測定から、まだ高温超伝導が現れない低ホール濃度域の CuO₂ 面の電子状態を原子分解能 で実空間観察し、強相関銅酸化物の基底状態に対する理解を目指すものである。

2. 研究経過

YBCO の STM/STS 実験では、清浄測定表面を得るため試料を低温、超高真空中で破断するが、このときに 終端面(の1つ)となる BaO 面ではその直下に位置する CuO₂面の情報が得られる。たとえば CuO₂面の Cu サ イトの一部を Ni で置き換えたとき、BaO 面の STM 像には Ni 周りの局所的な電子状態変化が映し出される。 BaO 面が終端となったとき、直下の CuO₂ 面ではホールが不足した状態になる。これはホール供給源であ り、BaO 面の直上に位置するはずの CuO 鎖が既に剥ぎ取られていることに起因する。我々は BaO 面の STM 像に一次元短距離的な電荷密度変調を観測しているが、これは低ホール濃度の CuO₂面にある"隠れた秩序"の 存在を示す実験結果と考えられる。そこでさらに不純物置換効果や磁場効果を調べ、"隠れた秩序"の実体解明 を目指すことにした。

3. 研究成果

右図上段は0.45%のZnを混入したYBCO単結晶におけるBaO 面のSTM像である。一次元的な変調はZn置換でより顕著になる 傾向がある。他方、Ni置換体では一次元模様の強度に大きな変化 は認められない。なおNi置換では明確に確認できる不純物周り の局所的な像変化は、Zn置換体では観測されていない。

試料に磁場を印加した場合は、これまでのところ特別な像変化 は観測されていない。ただし一次元的な変調模様が非常に鮮明な Zn 混入体では、その一次元性がいくぶん弱くなるようにも見え る。その様子を右図の下段に示す。ただ、変調の一次元性や相関 距離には元々多少なりとも個体差(分布)があるため、この変化を 有意なものと考えるべきか否かは、今後のさらなる実験から再現性 を検証しなければならない。



図 Zn 混入した YBCO の BaO 面像
 上段:零磁場下での STM 像
 下段:5T の磁場を印加したもの

4. まとめ

YBCO の STM/STS 実験を行い、低ホール濃度領域の CuO₂ 面の電子状態を反映していると考えられる電荷 密度変調像について、その不純物効果および磁場効果を調べた。不純物が STM 像に及ぼす影響は Zn と Ni とで大きく異なっている。一方で磁場の影響は弱いとみなせる。平成 19 年度も継続して本研究を進め、こう した測定結果を包括的に説明したい。

5. 発表(投稿)論文

- "STM studies of electronic order in the underdoped surface of YBa₂Cu₃O_y", T. Nishizaki, N. Kobayashi and M. Maki, Int. J. of Modern Physics B (2007), in press.
 "STM/STS studies on vortex and electronic state in YBa₂Cu₃O_y",
- T. Nishizaki, K. Shibata, M. Maki and N. Kobayashi, Physica C 437-438 (2006) 220-225.

酸化物超伝導体 YBCO におけるジョセフソン磁束系相転移と面内異方性の相関

岩手大・エ 内藤智之、 北陸先端大・マテリアル 岩崎秀夫 東北大・金研 西嵜照和、小林典男

1. はじめに

これまで種々の酸化物超伝導体を用いてジョセフソン磁束状態下における超伝導面面内異方性の研究を行ってきた。その結果、磁場が面内結晶軸に平行になったときにジョセフソン磁束のピン止めが強くなる、すなわちピン止めポテンシャルの4回対称性を見出した。これより、ジョセフソン磁束のピン止め機構は超伝導ギャップ関数(高温超伝導体のクーパー対の対称性はd波である)と密接な関連をもつと予想し平成17年度の共同利用申請を行った。しかしながら、キャリアドープ量を精密に制御したYBCO単結晶を用いた電気抵抗率の面内異方性の実験(測定磁場は1.5テスラのみ)からジョセフソン磁束系のピン止め機構が超伝導ギャップ関数と必ずしも関連を持たないことが明らかとなった。そこで、本年度はジョセフソン磁束系相転移と面内異方性の相関を詳細に調べ、ジョセフソン磁束系のピン止め機構に対する知見を得ることを目的とする

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 450°C、1 週間熱処理することで弱オーバー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 92.8K であった。電気抵抗率は通常の直流四端子法で測定した。

3. 実験結果

図1に電気抵抗率の温度依存性p(T)(最大印加磁場 15T)を示す。θ=0°のとき磁場⊥電流、θ=90°のとき

磁場||電流である。7T以上の高磁場領域ではp(T)曲 線にキンク構造が見られた(0=90°の場合、かなり不明 瞭となった)。一方、5T以下の低磁場領域のp(T)曲線は 連続的にゼロ抵抗率に転移した。従って、ジョセフソ ン磁束系の相転移は、7T以上で1次、5T以下で2次 になっている。図2および図3に15Tと1Tにおける 電気抵抗率の面内異方性p(θ)をそれぞれ示す(図中に示 した測定温度は図1の矢印で示した温度に相当する)。 15T の (の) 曲線は 2 回対称性を示し、面内結晶軸方向 である*θ*=0°および 90°で異常は観測されなかった。 一方、1T の $\phi(\theta)$ 曲線は2回+4回対称性で記述され、面 内結晶軸方向で明瞭なディップ構造を示した。ディッ プ構造はジョセフソン磁束のピン止めを反映した現象 と考えられるので、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は相関があると言える。つまり、 面内異方性にディップ構造が観測される、すなわちピ ン止めが強い場合の磁束系相転移は2次になり、ディ ップ構造が観測されない(ピン止めが弱い)場合は 1 次 になる。但し、現時点ではそのピン止め機構の起源は 明らかに出来ていない。

4. まとめ

ジョセフソン磁束系のピン止め機構を明らかにする 目的で、YBCO単結晶を用いて最大15Tの磁場下で電 気抵抗率を測定した。その結果、ジョセフソン磁束系 相転移と面内異方性のディップ構造(ピン止め効果)が 強い相関を有することを見い出したが、その詳細は明 らかになっていない。

5. 発表(投稿)論文

"In-plane anisotropy of the resistivity in $YBa_2Cu_3O_{7\text{-}\delta}\,single$ crystals with various doping conditions" , T. Naito et al., Physica C to be published.



水和物コバルト酸化物超伝導体の良質単結晶育成

京都大学・国際融合創造センター 石田憲二、京都大学大学院・理学研究科物理学第一教室 井原慶彦 京都大学大学院・理学研究科化学教室 太田寛人

1. はじめに

2002年高田らにより、水和物層状コバルト酸化物における超伝導が報告され、コバルト酸化物への興味 が集まっている。また層状コバルト酸化物は寺崎らにより熱電材料としての有用性が指摘され応用の面から 注目されている物質である。現在までの実験からこのコバルト酸化物の超伝導状態においても、銅酸化物高 温超伝導同様に、異方的超伝導状態が実現していることが確実視されている。このコバルト酸化物超伝導の 起源を明らかにすることは銅酸化物高温超伝導体の機構を解明にもつながる強相関電子系の研究における重 要な問題と位置づけられている。超伝導状態を明らかにするのは、異方性も含めた詳細な実験データを取る 必要がある。そのためにも良質な単結晶の作成は不可欠である。今回我々は金研の山田和芳、藤田全基氏と 共同してこの物質における単結晶育成を試みた。

2. 研究経過

今年度、今回の共同実験の費用により、私と博士課程後期の井原慶彦氏、太田寛人氏が東北大学金研の山田研究室を訪れ、単結晶育成に関して色々と教わった。また超伝導を示す試料の育成に関しても金研に在籍している P.Badica 氏に教わった。その情報をもとに京都大で単結晶の育成を試みた。

3. 研究成果

今回の共同研究で東北大学金研の方々から色々な情報を頂き、それを基に京都大学の吉村教授の実験室の FZ 炉を使用して Nao.7CoO2の単結晶の育成を行った。右図に示すような良質な単結晶を安定して育成することが出来るようになった。X 線の結果、良質な単結晶の試料であることが分かった。現在この試料を使っての核磁気共鳴実験や、この試料に水を入れて超伝導化を試みている。



生)による]

4. まとめ

今回、山田和芳教授、藤田全基助手との共同実験のおかげで、Na0.7CoO2の単結晶の育成が京都大学でも出来るようになった。今後この単結晶を用いた詳細な研究により、この系において新しい物理が進展することを期待している。本共同研究の経費は我々が東北大学金研に出張する際に使わせていただいた。我々には大変有意義なものであり、このような共同研究が今後もつづくことを期待する。最後に研究関係者に感謝致します。

1. 発表(投稿)論文

"Phase diagram in bilayered-hydrate Na_xCoO₂ yH₂O revealed by Co nuclear quadrupole resonance", K. Ishida, Y. Ihara, H. Takeya, C. Michioka, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, and E. Takayama-Muromachi,

Physica B-Cond. Matter 378-80: 869-870 (May 2006).

"Unconventional Superconductivity Induced by Quantum Critical Fluctuations in Hydrate Cobaltate $Na_x(H_3O)_zCoO_2 \cdot yH_2O$ —Relationship between Magnetic Fluctuations and Superconductivity Revealed by Co Nuclear Quadrupole Resonance",

Y. Ihara, H. Takeya, K. Ishida, H. Ikeda, C. Michioka, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, and E. Takayama-Muromachi,

J. Phys. Soc. Japan. 75, 124714 -1-12 (Dec. 2006).

214型高温超伝導体の広域キャリア濃度における磁性・非磁性不純物効果

原子力機構 脇本秀一、松田雅昌、加倉井和久、武田全康 東北大・金研 山田和芳、藤田全基 Brookhaven National Laboratory G. Gu, J. M. Tranquada

1. はじめに

銅酸化物高温超伝導体に共通の「砂時計型」磁気励起の発見は、超伝導と磁気励起の関係の統一的理解の可 能性を示唆する重要な実験事実である。しかし、砂時計型磁気励起の起源については電荷とスピンのストライ プ構造に起因するモデルやフェルミ面のネスティングによるモデルなどが提唱されており、最終結論に至って いない。砂時計型磁気励起の起源を探る上で、磁性・非磁性不純物が同磁気励起に与える影響を調べることは 重要な課題である。平成18年度はその萌芽研究として、不純物を含まない系での磁気励起の詳細を偏極中性 子散乱手法を用いて調べ、今後の不純物効果を明らかにする基礎となる研究を行った。

2. 研究経過

砂時計型磁気励起の起源と予想されるストライプモデルに着目し、強固なストライプ構造を持つ La_{1.875}Ba_{0.125}CuO₄と非常に弱いストライプ秩序しか示さないLa_{1.92}Sr_{0.08}CuO₄の単結晶を用いて偏極非弾性散乱実 験を行い、低エネルギー領域(ω < 8 meV)の磁気励起の偏極性を調べた。実験は日本原子力研究開発機構 の研究用原子炉 JRR-3M に設置された 3 軸型中性子分光器 TAS-1 に、鉛直・水平の両方向に集光したホイ スラーモノクロメータとアナライザーを使用して行った。

3. 研究成果

La_{1.875}Ba_{0.125}CuO₄の試料では 10K でストライプ構造に起因する格子非整合弾性散乱ピークが観測され、偏極解析により秩序化した Cu²⁺スピンは CuO₂ 面内に寝ていることを確認した。偏極中性子非弾性散乱実験ではω=4 meV のエネルギーでスピンが面内にのみ揺らいでいることを観測した。この異方性はストライプ秩序温度を大きく上回る 200K 付近でも確認された。これとは対照的に La_{1.92}Sr_{0.08}CuO₄の試料では 10K, 4meV での磁気揺らぎは完全に等方的であった。以上の結果は低エネルギー磁気励起はストライプの影響を強く受けていることを示唆する。

4. まとめ

本研究では強固なストライプ構造を持つ La_{1.875}Ba_{0.125}CuO₄ と非常に弱いストライプ秩序しか示さない La_{1.92}Sr_{0.08}CuO₄ の単結晶を用いて偏極非弾性散乱実験を行い、砂時計型磁気励起の低エネルギー部分はストラ イプ秩序による影響を強く受けていることを示した。ストライプ秩序の弱い LSCO 系に不純物をドープする ことでストライプがピン留めされて強いストライプ秩序が現れることが知られているが、今後、これらの試料 を用いて研究を行い、ストライプモデルの検証を行って行くことが重要である。

5. 発表(投稿)論文

「La2-x(Sr,Ba)xCuO4の磁気揺動とその偏極性」 脇本秀一、藤田全基、G.Gu、加倉井和久、松田雅樹、武田全康、J.M.Tranquada、山田和芳、 R.J.Birgeneau、C.D.Frost、日本物理学会春季大会、平成19年3月、鹿児島
ランタン系高温超伝導体におけるインコヒーレント局所構造

上智大理工:後藤貴行、遠西淳、大沢明、 理研ミューオン:鈴木栄男 東北大金研:藤田全基、山田和芳、 東北大工学部:足立匡、小池洋二

高温超伝導体の局所構造とストライプ秩序

高温超伝導体は銅原子と酸素原子から形成される"超伝導面"が低温で波打ち構造(buckling)を取ることにより、ストライプ秩序と呼ばれる電荷密度波をピン止め・安定化させ、超伝導を阻害してしまうことがある。その一方、ストライプ 秩序の動的ゆらぎが超伝導を引き起こしているという理論も提唱されており、解明が待たれている。通常、結晶構造の 研究は、X線や中性子線を固体に照射し、Bragg 散乱を利用して調べられる。しかし Bragg 散乱による研究手法は乱 れた局所構造(インコヒーレント構造)の検出は一般に困難である。これまで、X線回折などの手法で観測される平均 構造とは異なる局所的な構造が隠れているという議論が中性子散乱、XAFS、ラマン散乱など多くの実験から、繰り返 し報告されている一方、そのようなものは存在しないという反論も同程度あり、未だ一致をみていない。

我々はストライプ秩序を始めとした高温超伝導体で見られる様様な異常物性が、散乱実験で見えない局所構造に 由来した可能性を探るために NMR と純良な単結晶試料を用いて研究を行っている。本研究では通常の核電荷と結 晶場との相互作用から来る四重極シフトによって核周囲の局所構造を見る。NMR の probe である原子核はデルタ関 数的な点とみなせるため、全ての波長の構造変化、特に散乱実験では検出できない空間インコヒーレントな構造も捉 えること、さらに、核スピンの相互作用エネルギーが極めて小さいため、他の手法と異なり静的な構造を選択的に見る ことができるのが特徴である。

2. 単結晶試料回転 NMR による局所構造の検出

単結晶試料は東北大(金研・山田研究室)においてFZ法によって作製した。局所構造の 検出原理は、局所結晶場の主軸方向と印加磁場とのなす角によって核スピンのエネルギー 準位が変化する、いわゆる電気四重極相互作用によるシフトを用いて行う。右図に示すよう に、磁場方向をc軸($\theta_1 = \theta_2$)からずらして行くと、二つのバクリング面が磁場に対して非等価 になり、NMR ピークの分裂が起こる。この分裂パターンと磁場の回転方向から、CuO₂ 面の バクリングパターンを知ることが出来る。なお、実際の測定は単結晶試料を極めて低速(0.1



度/秒)で回転させながら同時に NMR 信号強度を測定して行くという新しい手法で行った。測定された典型的な回転 スペクトルを右図に示しておく。一見、単純な四重極分裂した三つの遷移と同位体によって説明できそうであるが、こ れを拡大して見ると下図のように分裂しているのがわかる。これが CuO2 面の波打ち構造である。本研究のエッセンス はこの波打ちが、たとえ、空間インコヒーレントで散乱実験では見えなくとも、NMR は検出できるということにある。

次に、本研究で得られた局所構造に関する成果の説明に移る前に、ランタン系高温超伝導体における CuO₂ 面の 波打ち(buckling)についての平均構造についてまとめておく。これまでコンセンサスが得られている結果として、まず、 室温付近の高温では、CuO₂ 面の平均構造はフラットであり、CuO₆ 八面体は直立しており、正方晶構造(HTT)をとる。 低温にして行くと(±1,0,0)方向へのバクリングが起こる。同時にマクロな結晶構造も斜方晶(LTO)へと変化する。これ は CuO2 面とそれに挟まれるブロック層(LaO 面)との格子ミスマッチ(一種のエピタキシャル歪み)によるものとして良く 説明される。ここで、Ba や Nd などイオン半径の著しく異なるイオンを含んだ系においては、さらに温度を下げて行くと、 (±1,±1,0)方向へのへのバクリングが起こる場合がある。この場合 CuO6 八面体底面は菱形に変形し、かつ、対角線 を軸として水平面から傾くために、鉛直方向からは正方形に見え、結果として結晶系は再び正方晶に戻るが、CuO2 面は著しく波打っており、高温(HTT)と構造は異なる空間群となり、この LTT 型と呼ばれるパターンが電荷密度波をピ ン止めし、超伝導を阻害すると言われて来たが、LTT 構造に転移しない系(LSCO)においても超伝導の阻害や磁気秩 序が起こる場合があり、詳細は未だわかっていない。また、LTT が出現する条件は LTO と異なり CuO2 面とブロック層 のトーレランスファクタではなく、乱れの度合いが関係していると考えられる。

3. 実験結果

A) 希土類をドープしない LSCO における LTT 構造

まず、これまでバクリングを強くピン留めする P42/ncm 相への構造相転移が全く存在しないと思われていた LSCO(La2-xSrxCuO4)の系において 50K 以下の低温で P42/ncm 相に対応するバクリングを反映した NMR スペクトルの 明瞭な分裂を初めて観測した(図1)。特にこれまで x~1/8 の試料で報告されている超伝導の弱い阻害及び反強磁性 磁気転移はこの局所バクリング構造によるピン留め効果が影響していることがわかった。なお、30K 以下で見られる信 号の消失は磁気秩序(SDW)によるワイプアウトである。さらに最近、低温で出現する P42/ncm 相のバクリング角にわず かに磁場依存性があることがわかり、磁場誘起ストライプとの関連を現在調べている。

B) 低濃度の Ba をドープした系における 局所 LTT 構造

散乱実験ではLTT 相(空間群 P42/ncm)への構造相転移が 見えていない低い Ba 濃度を持つ LBCO(x=0.08)において NMR の測定を行った結果、20~100Kという広い温度域で LTT 相が 実現していることがわかった。これは空間的にインコヒーレントな P42/ncm 構造と考えられ、このような相は熱伝導などの輸送現象 にも影響を与えることが期待される。実際、同量の置換量 x にお いてもSr系に比べてBa系の方が遥かに熱伝導率が小さいとい う小池(東北大)らの報告があり、我々の結果とコンシステントで ある。さらに、Cu-NMRの信号強度もBa系はSr系にくらべて十 分の一以下と圧倒的に弱くなっており、これも Baイオンによる局 所的な乱れによるものと考えられる。La サイトへ Ba イオンが置 換されると、イオン半径の著しい違いからCuO6八面体が局所的 にチルトする。Ba 濃度を増やして行き、局所チルトの密度(乱 れ)が増加して行くとマクロな LTT 構造への転移が起こると考え られる Nd など希土類をドープした系では、今度は Nd のイオン 半径が著しく小さいために逆方向へのチルトが起こり、同様に LTT 構造が誘発されると考えられる。一方、Sr のイオン半径は Laと極めて近いため、局所チルトも弱く、マクロなLTT 転移は起 こらない。我々の NMR の結果は、La サイトにイオン半径が著し く異なる元素(Ba 等)で置換を行うと、マクロな LTT 転移の相境 界の外側(組成域・温度域)においても広範囲で局所構造が現 れていることを示している。



図 1 LSCO(0.12)における NMR 回転ス ペクトルの温度変化。磁場方位は *c* 軸から (1,1,0)_T 方向へ回転。下段の曲線は、チルト 角を 5.3°と仮定し、方向を(1,1,0)_T (LTO)あ るいは(1,0,0)_T (LTT)としたシミュレーショ ン曲線。

C) 高温超伝導体の構造相転移における 異常な臨界現象

最後に構造相転移におけるダイナミクスで興味深い結果が得られたのでこれについて述べる。通常、相転移は 秩序変数がゼロから有限値に増加し始めるところを臨界温度と定義する。しかしながら、ランタン系高温超伝導体のバ クリングを伴う構造相転移(I4/mmm→Bmba、二次相転移)では、散乱実験で報告されている臨界温度よりも数十度高 温から、NMRピークに分裂が観測され、静的なバクリングが起こり始めていることを示している(図2)。分裂幅の立ち上 がりは非常に明瞭で臨界指数も決定できる(β=0.33)。二つの臨界温度の間の領域では構造は静的に凍結しているに もかかわらず、空間的にはインコヒーレントな状態が続いている。このインコヒーレントな状態はグラスのようなランダム なものではなく(もしそうであれば、NMR にはピーク分裂でなくブロードニングとして観測される)、はっきりと定まった角



図2 回転 NMR スペクトルの温度変化のコンター マップ。曲線は縦波 7MHz での超音波音速であ り、ソフニングの終点(極小点)が、HTT→LTO 相の マクロな構造相転移温度(X 線散乱ピークが分裂 し始める温度)に対応することがわかっている。 NMR スペクトルでは、マクロな構造相転移温度よ り遥かに高温から顕著なブロードニングが始まる。 度でバクリングしている。

通常の平均場的な構造相転移では、ソフトモードの 特徴的時間スケールとコヒーレンス長はどちらも温度のべ きで、相転移の臨界温度において発散する。しかし本系 ではソフトモードの凍結が先に起こり、構造が静的となって も、依然として空間的コヒーレンス長は有限のままという状 態が数十 K という広い温度域で続くということになる。この ような異常は、深瀬(東北大) らによって 1990 年頃に、臨 界温度より遥かに高い温度からの超音波音速の異常な減 少として報告されているが、一体何が起こっているのか十 年以上の長い間全く不明であった。NMR と言う局所プロ ーブを純良な単結晶試料に適用できて初めて得られた知 見であると言える。

○発表文献

T. Goto, M. Ueda, H. Sumikawa, T. Suzuki, M. Fujita, K. Yamada, T. Adachi, Y. Koike: AIP Conf. Proc. <u>850</u> (2005) 407-408.

J. Tonishi, M. Ueda, T. Suzuki, A. Oosawa, T. Goto, T. Adachi, Y. Koike, M. Fujita, K. Yamada: J. Phys. Conf. Series <u>51</u> (2006) 275–278.

単一次元鎖磁石の HF-ESR による磁化緩和機構の解明

東北大院理 宮坂 等、東北大金研 野尻浩之·大島勇吾

1. はじめに

1963 年 Roy J. Glauber は、「Ising 鎖におけるスピン反転の時間依存性」(Glauber dynamics)を発表し、強磁性的、或いはフェリ磁性的 Ising chain が、交換相互作用 Jに比例するスピン反転のエネルギー障壁 ($\Delta_{Ising} = 8J$; ($H = -2J_F \Sigma \sigma_i \cdot \sigma_{i-1}$))により、準安定状態示す可能性を示唆した。この機構を利用すれば、スピン鎖を用いて極小の磁気メモリを実現できる可能性がある。しかしながら当時は制御された有限一次元鎖を合成することが困難であり、このアイデアの実験的検証は40年後に持ち越された。

宮 坂 ら は 2002 年 に 類 似 の 性 質 を 示 す 世 界 で 初 め て の 強 磁 性 型 孤 立 一 次 元 磁 性 鎖 $[Mn^{III}_{2}(saltmen)_{2}Ni^{II}(pao)_{2}(py)_{2}](ClO_{4})_{2}$ を発表し「単一次元鎖磁石 (Single-Chain Magnet)」と命名した (図 1)。 その後多くの関連物質を合成し、その磁化緩和現象を磁化率測定により明らかにしているが、Glauber dynamics タイプエネルギー障壁と若干異なる $\Delta_{SCM} = 8J_{F}S^{2} + |D|S^{2}$ ($D > 4J_{F}/3$)として考えると実験値をよく表すことが明ら かとなっている。(ここで D は異方性定数である)しかし、交換相互作用や異方性定数と緩和時間の関係を確 立するには、異方性定数などをミクロな測定で決定する必要がある。このために最適なのが High-field and High-frequency ESR(HF-ESR)測定である。本研究では、この HF-ESR の手法により単一次元鎖磁石の磁化反転 ダイナミクスについての解明を目指した。



2. 研究経過

Mn^{III}₂Ni^{II} 型 S = 3 強磁性単一次元鎖磁石 [Mn^{III}₂(saltmen)₂Ni^{II}(pao)₂(py)₂](ClO₄)₂ (1) 及び、 [Mn^{III}₂(5-MeOsaltmen)₂Ni^{II}(pao)₂(bpy)](PF₆)₂ (2)の低温での HF-ESR 測定を行った。化合物 1 及び 2 ともに、 [-Mn^{III}-ON-Ni^{II}-NO-Mn^{III-}(O_{Ph})₂-]の繰り返しユニットを持つ一次元鎖であり、鎖方向に強い一軸異方性を有 する。-NO-を介した Mn^{III-}Ni^{II} 間の強い反強磁性的相互作用 ($J_{Mn-Ni}/k_B \approx -20$ K)により低温で[Mn^{III-}Ni^{II-}Mn^{III} の三核ユニットが S = 3のスピン状態を導き、その三核ユニットが-(O_{Ph})₂-を介した Mn^{III-}Mn^{III} 間の弱い強磁 性的相互作用 (J_{trimer}) で連結した S = 3 強磁性一次元鎖としてみなすことができる。しかし、化合物 1 は、 ただ一つの $J_{trimer}/k_B \approx +0.7$ K で連結した強磁性鎖であるのに対し、化合物 2 は、結晶学的に二種類の Mn^{III-}(O_{Ph})₂-Mn^{III} 結合が存在するために、 $J_{trimer1}$ 及び $J_{trimer2}$ が考えられる。 $J_{trimer1}$ と $J_{trimer2}$ の平均として J_{trimer} を 30 K 以上の高温部で fitting すると、 $J_{trimer1}/k_B \approx +0.4$ K と見積もられたが、有限鎖長はあたかも鎖 内で二量化した一次元鎖 ($J_{trimer1} \gg J_{trimer2} \approx 0$) であると推測された。両者とも、遅い磁化緩和を示し、ac 及び dc 磁化率測定から、磁化緩和のエネルギー障壁Δは、それぞれ 70 K、47 K と求められ、相関の違いによ り異なっていると予想された。そこで、このような一次元鎖内での相関の違いを HF-ESR 測定で明らかにし た。

3. 研究成果

上記二種の化合物について、ESR の 40 K から 1.5 K の温度変化を測定したところ、化合物 1 の容易軸 に関するシグナルは、温度の低下と共に低磁場側にシフトした。この結果は、S=3の繰り返し数 $n \approx 90$

にも達する化合物 1 の一次元鎖としての性質をよく示している。一方、化合物 2 のシグナルは、温度変 化を示さなかった。これは、明らかに一次元鎖内の相関によるもので、化合物 2 が二核化した discrete なユニット、もしくは極めて短い (n \approx 3,4 程度) 相関を持つ一次元鎖であることを示している。化合物 2 の低温での磁化の温度変化を、n = 2 の二量体としてシミュレーションすると、 $J_{\text{trimer1}}/k_B \approx +0.33$ K、 $J_{\text{trimer2}}/k_B \approx +0.01$ K で解釈され、S = 3 ユニットの二量体が極めて弱い相互作用 (J_{trimer2}) で相互作用した一 次元鎖であることがわかった。この結果は、ESR の結果とよい一致を示す。単結晶の磁化測定から、化合物 2 の S = 3 ユニットの一軸異方性パラメータは、 $D/k_B \approx -2.4$ K ~ -3.0 K にあることが明らかとなり、化合物 1 の それとほぼ同程度である ($D/k_B \approx -2.5$ K)。よって、化合物 2 の磁化緩和のエネルギー障壁は、一次元鎖とし て考えたとき、 $A = 8J_{\text{trimer2}}} + 2|D|S$ 、discrete な二量体として考えたとき、A = 2|D|Sの double-spin flip 機構で説明できると予想される。実際に、両者とも $A \approx 50$ K を導き、実験値をよく説明している。



4. まとめ

単一次元鎖磁石挙動は、有限鎖長効果(相関長効果)に強く依存し、HF-ESR 測定でその効果を観測するこ とが可能であることが明らかとなった。このような単一次元鎖磁石に対する測定例は世界で初めてである(発 表論文参照)。逆に、discrete な単分子磁石は HF-ESR の温度変化に依存しないが、今回、極めて短い相関(相 互作用)で連結したユニットの挙動と磁化緩和を説明することに成功した。

5. 発表(投稿)論文

"Collective magnetic excitation in a single-chain magnet by electron spin resonance measutrements," Y. Oshima, H. Nojiri, K. Asakura, T. Sakai, M. Yamashita, and H. Miyasaka, Phys. Rev. B 73 (2006) 214435.

希土類イオンを含む多核錯体の単分子磁石挙動とその機構

東北大 金研 野尻浩之、 電通大 量子物質 石田尚行

1. はじめに

近年、ナノサイズの情報記録素子として単分子磁石が注目を集めている。単分子由来のヒステリシスは磁化 の緩和が遅いことに原因があり、磁化反転のエネルギー障壁が $\Delta = |D|S_z^2$ (D は軸性零磁場分裂定数)として 表されるゆえ、単分子磁石の機能発現のためには、高いスピン多重度をもつこと、磁気異方性が強いことが 必要条件とされている。希土類イオンを用いればこの条件にかなう可能性がある。分子間を磁気的に遠ざけ る目的のために、嵩だかい有機配位子を用いた希土類錯体を合成開発する必要があり、この分野の研究の現 場では、磁性物理研究者と合成開発研究者との連携は必須である。

2. 研究経過

我々は多核系の遷移金属(3d)-希土類金属(4f)ハイブリッドの磁性体を開発するにあたり、4f イオンとしては前述の前提より、Tb³⁺ や Dy³⁺ などが候補と考えた。 3d 金属は 4f 金属と磁気的カップリングを通じて 4f のモーメントを揃える。この線に沿って、直線三核の $[Dy_2Cu]$ 、有中心長方形五核の $[Dy_4Cu]$ 、 $[Tb_4Cu]$ 、単量体ならびに多量体の $[Dy_2Cu_2]_n$ 等の錯体を合成開発することができた。貴研究所内野尻研究室にて、パルス磁場を用いた磁気ヒステリシスの測定および高周波 ESR の測定を行った。

3. 研究成果

これらの錯体について、(1)明確に単分子磁石特有の磁化の量子トンネルを伴ったヒステリシスを示すこと、(2) 4f と Cu の間には反強磁性的相互作用が働くこと、(3) そのカップリング定数を定量的に定めて Zeeman ダ イヤグラムを描くことにより、磁化の量子トンネルをほぼ完全に説明できること、(4) 高周波 ESR において 現れるシグナルの磁場-周波数プロットは提案されたモデルによく合うこと、などを明らかにしてきた。

4. まとめ

磁化過程にあらわれる量子トンネル効果の発現機構については、各希土類イオンを J_z の基底状態をとる Ising スピンとみなすことができ、金属スピン間の交換相互作用で規定される副準位の交差を利用してトンネ ルする、と考えられる。このように、我々は単分子磁石の物理に新しい図式を提案した。

5. 発表(投稿)論文

"Oximate-Bridged Trinuclear Dy-Cu-Dy Complex Behaving as a Single-Molecule Magnet and Its Mechanistic Investigation," F. Mori, T. Nyui, <u>T. Ishida</u>, T. Nogami, K.-Y. Choi, and <u>H. Nojiri</u>, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1440-1441 (2006).

"Tetranuclear Heterometallic Cycle Dy_2Cu_2 and the Corresponding Polymer Showing Slow Relaxation of Magnetization Reorientation," S. Ueki, A. Okazawa, <u>T. Ishida</u>, T. Nogami, and <u>H. Nojiri</u>, *Polyhedron* in press (2007); doi:10.1016/j.poly.2006.09.048.

"Quantum Tunneling of Magnetization via Well-Defined Dy-Cu Exchange Coupling in a Ferrimagnetic High-Spin [Dy₄Cu] Single-Molecule Magnet," S. Ueki, <u>T. Ishida</u>, T. Nogami, K.-Y. Choi, and <u>H. Nojiri</u>, *Chem. Phys. Lett.* (投稿中).

有機低次元磁性体の磁気構造に関する研究

大阪府大・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。平面性 π 共役系分子を用いることで低次元ス ピン格子の構築に成功している。中でも、S=1とS=1/2の混合スピン系物質 BIPNNBNO は分子長軸方向 の c軸方向に隔てられた二次元構造を有し、Xバンド電子スピン共鳴線幅の角度依存性から二次元系に特徴的 な振る舞いが観測されている。しかし、磁化率の温度依存性はダブルピークを示し、磁化過程には 2/3 プラト ーと思われる停留的挙動が見られ、その磁気構造に興味がもたれている。本課題では、BIPNNBNO 単結晶を 用いた電子スピン共鳴の周波数・温度依存性の測定を行い、磁気相互作用について考察を行った。

2. 研究経過

パルスマグネットにヘリウム冷凍機あるいは³He 冷凍機を組み合わせ、各結晶軸方向に磁場を印加し0.5 ~ 50 K の温度範囲、95 ~ 761.6 GHz の周波数範囲(磁場範囲 28.6 T)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、磁化率の温度依存性は、20 K になだらかなピーク、4.5 K 付近に鋭いピークを示した後、急激にゼロ に向かって減少する。0.5 K の磁化過程は、4.5 T のスピンギャップ、6~23 T で 1/3 磁化プラトー、26 T 近 傍に 2/3 磁化プラトーと思われる停留的挙動を示している。

3. 研究成果

磁場をa軸方向に印加して(H/la)、各周波数で温度依存性の測定を行った結果、20 K 以下で線幅の増大が 観測された。磁化が生じる gapless 相では単調増加がみられたが、gap 相は極大を示した。また、g 因子の値 は 30 K 以下で変化し、温度低下に伴い、H/la では減少、H/lb,cでは増大した。温度依存性は gapless 相で は単調変化、gap 相は極大を示し、磁化が飽和すると温度依存性はほとんど見られなかった。また、0.5 K, 1.6 K において周波数依存性の測定を行ったところ、非線形な磁場依存性が観測された。試料形状による反磁場効 果よりも大きなシフトであり、H/lb,cがほぼ同様の傾向であったのに対し、H/laはシフトの方向が異なる 結果となった。これらのことから、a軸が磁気的な特異軸であり、この方向の磁気相互作用が強いと考えられ る。

4. まとめ

 $S=1 \ge S=1/2$ の混合スピン系物質 BIPNNBNO 単結晶について、強磁場電子スピン共鳴実験を行った。 結晶中では、a軸方向にS=1同士およびS=1/2同士の接近がみられ、b軸方向には、 $S=1 \ge S=1/2$ の間 に接近が見らるが、本実験により、強い磁気相互作用はa軸方向に存在することが明らかとなった。 BIPNNBNO 分子は二等辺三角系スピン構造を有し、2つのS=1/2間に強い強磁性相互作用($2J_F/k_B=860$ K) が働きS=1種を形成し、残りのS=1/2との間には弱い反強磁性相互作用($2J_{AF}/k_B=-30$ K)が働くことから、 これをS=1/2で近似すると、a軸方向のスピンネットワークは次近接相互作用のあるジグザグー次元鎖とみ なすことができる。スピンフラストレーションの有無、詳細な磁気構造については、引き続き検討を続ける予 定である。

5. 発表(投稿)論文

"EPR Measurements of a Two-dimensional Spin Frustrated System, BIPNNBNO with S=1 and S=1/2", T. Kanzawa, <u>Y. Hosokoshi</u>, K. Katoh, S. Nishihara, K. Inoue, H. Nojiri, *J. Phys.*: Conference Series. 51 (2006) 91-94.

マルチフェロイック物質 RMn₂O₅における巨大電気磁気効果の研究

東北大・多元研 木村宏之,西畑敬介,福永守,野田幸男, 東北大・金研 平賀晴弘, 早稲田大 近圭一郎

1. はじめに

電気磁気効果(ME 効果),即ち磁場誘起による電気分極或は電場誘起による自発磁化,を示す物質は古く から存在していたが、その効果の大きさは、実用化するにはあまりにも小さすぎた.しかし最近、極めて大き な ME 効果(Colossal Magnetoelectric effect; CME effect)を示す RMnO₃や RMn₂O₅(R は Bi, Y,希土類)という 物質が発見され、基礎科学、応用科学の両面で大きな注目を浴びている.これらの系の特徴は、強誘電転移温 度と磁気秩序転移温度が極めて近く、また磁気伝播ベクトルの変化が誘電率、電気分極の変化に密接に対応し ていることである.しかしながら、CME 効果の起源、即ちスピンと電気分極(原子変位)の相互作用の起源は まだ明らかにされていない.

2. 研究経過

これまで磁気伝搬ベクトルと誘電性の関係について、これまで多くの研究が行われてきているが、明らかに された詳細な対応関係は研究者によって異なっており、本当の意味での磁性と誘電性の関係がまだはっきりし ていないのが現状である.そこで我々は、中性子磁気回折実験と電気分極測定実験を同時に行う事で微視的磁 性の関係と巨視的誘電性の関係を確実に明らかにする事を試みた.

3. 研究成果

ErMn₂0₅ 及び TmMn₂0₅を用いて磁気伝播ベクトルと誘電率・分極の同時測定を行った. ErMn₂0₅は、45K 以下 で,温度の低下に伴って,格子不整合磁気相—格子整合磁気相—格子不整合磁気相の逐次磁気相転移を示す. 同時測定の結果,巨視的な誘電分極は中間相である格子整合磁気相の出現と同時に現れ,最低温相の格子不整 合磁気相では分極の大きさが急激に小さくなる事が分かった.一方,格子不整合磁気相—格子整合磁気相—格 子不整合磁気相—長周期格子整合磁気相の逐次相転移を示す TmMn₂0₅では,やはり巨視的な誘電分極は格子整 合磁気相にのみ存在するが,低温の格子不整合磁気相では一度分極が消失するものの,再び温度低下に伴い分 極が現れることが分かった.更に興味深い事に,最低温相の長周期格子整合磁気相では分極がほとんど消失し た.

4. まとめ

磁気伝播ベクトルと誘電率・分極の同時測定により,逐次磁気相転移と誘電相転移の詳細な関係があきらか にできた. 巨視的な誘電分極と格子整合磁気相との関係や,更に低温でおこる磁気・誘電相転移の微視的なメ カニズムを明らかにする上で,重要な知見を得ることができた.

5. 発表(投稿)論文

Simultaneous Measurements of Magnetic Neutron Diffraction, Electrical Polarization and Permittivity of Multiferroic ErMn₂O₅; M. Fukunaga, K. Nishihata, H. Kimura, Y. Noda and K. Kohn J. Phys. Soc. Jpn. に投稿中

キャリア誘起磁性のコンビナトリアル評価

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(1から5まで10ポイント)

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。

申請者らは、鉄を添加したアナターゼ型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。二酸化 チタンをベースとした磁性半導体としては、コバルト添加系がすでに知られているが、本鉄添加系の場合、強 磁性の発現には、10⁸ Torr といった比較的還元雰囲気で薄膜を合成し、かつニオブを共添加してキャリアを 導入する必要がある

本研究では、鉄添加二酸化チタン薄膜を対象に、強磁性とキャリアとの相関を調べた。

2. 研究経過

鉄を添加したアナターゼ型ニ酸化チタンのエピタキシャル薄膜を、パルスレーザー蒸着法により SrTiOsならびに LaAlOs 基板上に堆積した。また、キャリア密度を制御するため、ニオブを共添加した。ニオブは5価としてチタンサイトを置換し、ほぼ置換量に相当するキャリアを放出する。

合成した薄膜の結晶構造はX線回折により、磁性は SQUID 磁束計、走査型 SQUID 顕微鏡、磁気光学効果 により、また輸送特性は6端子法およびTHz分光法により評価した。

3. 研究成果

走査型 SQUID 顕微鏡により自発じかを測定した結果、ニオブ添加量 0.2%では低温まで強磁性を示さないのに対し、1%添加系では強磁性を示すことを見出した(3K)。また、SQUID 磁束計、磁気光学効果測定より、室温でも同様の非磁性/強磁性の転移を示すことがわかった。

磁性と輸送特性との相関を調べたところ、電気抵抗や、移動度とは明確な関係は見られなかったが、キャリ ア量にたいしては系統的な変化を示し、10²⁰ cm⁻³ 以上のキャリアが導入された場合にのみ強磁性が発現する ことを見出した。

以上の結果は、キャリア誘起による強磁性発現メカニズムを強く支持する。

4. まとめ

鉄添加ニ酸化チタン系でキャリア誘起による強磁性がほぼ確実となった。強磁性発現に、なぜ 10²⁰ cm⁻³ ものキャリアが必要であるかは現時点では不明であるが、今後、理論的な考察が待たれる。

また、本系で、非磁性/強磁性の転移が観測されたことから、デバイス応用への期待もかかる。すなわち、 電場や光によりキャリアを導入することにより、非磁性→強磁性へのスイッチングが起こるものと考えられ る。

5. 発表(投稿)論文

"Development of High-throughput Combinatorial Terahertz Time-domain Spectrometer and its Application to Ternary Composition-spread Film", M. Ohtani, T. Hitosugi, Y. Hirose, J. Nishimura, A. Ohtomo, M. Kawasaki, R. Inoue, M. Tonouchi, T. Shimada and T. Hasegawa, Appl.. Surf. Sci., 252 (2006) 2622-2627.

磁性ナノ粒子の走査プローブ顕微鏡による構造評価と局所磁気伝導

大阪教育大学 川越 毅 東北大・金研 原子大輔、三谷誠司、高梨弘毅

1. はじめに

ナノ磁性粒子のスピン依存伝導現象は、1)クーロンブロッケードに伴う磁気抵抗効果の増大、 2)スピン蓄積効果、3)スピン緩和時間の増大など興味ある現象が見出されている。ナノ粒子の 磁気伝導現象の解明やその素子応用化には、構造の精密評価、粒子1個1個の伝導特性の測定が鍵 となる。そこでわれわれは MBE 法によって作成される高品位ナノ粒子を研究対象として、スピン 依存伝導の詳細を、走査プローブ顕微鏡(SPM)を用いて(サブ)ナノ領域で観察することを目標 として研究を推進している。研究初年度の本年は、MBE 法によって作成される高品位ナノ粒子の STM による精密構造評価に重点をおいて研究を行った。

2. 研究経過

具体的には 1)Au(001)上 Co ナノ粒子2) Pt(001)上 FeAu ナノ粒子の作成とその STM による構造評価を行った。Au-Co, Au-Fe 系は平衡状態では合金を形成しない共晶合金であり、適切な熱処理によってナノスケールで相分離が起きることが期待できる。前者では Au(001)にヘテロエピタキシャルさせた Co 超薄膜であり、バルクとは異なる準安定な bcc Co ナノ粒子が得られることが期待される。後者では同時蒸着により Pt(001)上 FeAu 合金を作製したものである。

Au(001)、Pt(001)は MgO(001)基板上にそれぞれエピタキシャル成長させ、STM または RHEED によってその清浄表面を確認後、Co 超薄膜、FeAu 合金を超高真空下、室温で蒸着した。その後 200-300℃の熱処理後の試料の STM 観察を行った。STM 観察は超高真空下・室温で、W 探針を用 いて行った。

3. 研究成果

室温蒸着後の Au(001)上 Co 超薄膜は STM 観察の結 果、Co が島状成長するが、熱処理後はその構造・モフ ォロジーは著しく異なることが観察された。図1には 2.3MLCo を室温蒸着後、230℃熱処理後の STM 形状像 を示す。

ステップが[100]または[010]方向に配列した長方形の Co ナノアイランド(A)と1次元的な再配列を示すテラス(B) の異なる2種類の表面構造が明瞭に観察された。(B)の再 配列周期は Au(001)清浄表面に特有な(5×n)構造に対応 している。熱処理によって Au の表面偏析と相分離が起 こり、Coナノアイランドが形成されたと考えられる。

Pt(001)上 FeAu 合金でも熱処理によって特異なナノ構造 が観察された。



図1 Co(2.3ML)/Au(001)のSTM形状像

4. まとめ

MBE 法によって作成される磁性ナノ粒子の精密構造評価を行った。これらの知見は RHEED や LEED などの表面敏感な電子線回折で得ることは難しく、SPM によって得られるものである。 今後、粒子1個1個の伝導特性の測定を SPM によって行う予定である。特に強磁性探針を用いた(サ ブ)ナノ領域でのスピン依存伝導の観測によって室温であっても量子化コンダクタンスやクーロン ブロッケードに伴う特異なスピン依存伝導の観測ができると期待している。

ロータス型ポーラス金属の磁気特性に関する研究

阪大・産研 大西 洋史, 玄 丞均, 中嶋 英雄 東北大・金研 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、緻密金属材料にはない特異な性質を有することから、軽量化 を行うためにその低密度を利用した構造材料、大きな表面積を利用しての触媒・電極材料、多孔貫通性を利用 したフィルターなどの機能性材料として幅広い応用が期待されており、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(以下ロータス金属)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.また、この材料は、構造材料としてだけでな く、その一方向に長く伸びた形状のポアを利用した新しい機能性材料、例えばポアの直進性を利用した圧力損 失の少ないフィルターや、ヒートシンクなど様々な用途への応用が期待されている. このロータス金属の実 用化を目指すための基礎研究として、これまで引張り強度や圧縮強度、熱伝導度、電気伝導度の研究が行われ てきたが、電気伝導と密接な関係を有する磁性に関しては研究が行われていないのが現状である.

そこで本年度は、平成17年度に報告したロータスニッケルの磁化曲線測定におけるより詳細な検討および、 ロータスコバルトの作製とその磁化曲線の測定を行った。今回、応用の用途を見出す際の基礎実験として、基 本的な物性値である磁化に、ロータス金属の気孔形態が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. 研究経過

これまで、一方向に長く伸びている気孔を有するロータス型ポーラスニッケルに関して、気孔の成長方向に 垂直・平行な方向での磁気異方性に関して研究を行ってきた.磁場を気孔の伸び方向に垂直・平行に印加した 際の磁化過程の異方性について VSM を用いて調べた結果、磁場印加方向により磁化過程に異方性が存在するこ とがわかった.また、磁気抵抗測定の結果においても、気孔の異方性に起因して磁気抵抗の値が変化すること がわかった.

3. 研究成果

1) ロータス型ポーラスニッケルの磁気特性

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 0eより低磁場および 2000 0e 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 0e の領域において気孔率による 磁化率の変化が観察された.この異方性の大きさを 理解するために、ポーラス試料の磁化を同じ大きさ の印加磁場ごとにロータス金属の経験式(1)でフ ィッテングを行った.

$$M = M_0 (1 - p)^n$$
 (1)

ここで, *M*はポーラス試料の磁化, *M*。はノンポーラス試料の磁化, *p*は気孔率, *n*はフィッテングパラメーターを示している. Fig. 1 に n と印加磁場との関係を示す.印加磁場の絶対値が大きくなるほど n の値は小さくなる傾向を示した.また,0 磁場近傍では試料の保磁力に差が見られたため n の値に大きなばらつきが見られた.この保磁力の差は試料作製時に水分を解離することによって試料内部に取り込まれた酸素濃度の違いに起因するものであると





思われる. 鋳型中の水分を解離して作製するロータスニッケルにおいては,多くの水分を解離した試料ほど内部の酸素濃度が高くなり,保磁力も増加していると考えられる.

また,nの値は約2000eの磁場を印加した際に最大値を取り,気孔の伸び方向と平行方向に磁場を印加した 場合は *m*=1.08,垂直方向に磁場を印加した場合には *m*=1.86 となった.この結果はロータスニッケルの電気伝 導度の異方性の結果と同じ傾向を示している.ここで,*n*>1.1の場合に異方性が存在すると仮定すると,ロー タスニッケルでは-2500~2500 0eの範囲の磁場を印加した際に異方性が現れることがわかった.

2) ロータス型ポーラスコバルトの作製および磁気 特性

2-1 ロータス型ポーラスコバルトの作製

本研究では、ニッケルと異なり結晶磁気異方性の存 在するコバルトを用いてロータスコバルトを作製し、 その磁気特性を観察することを試みた.ニッケルと同 様に鋳造法での作製を行った結果、冷却面からの距離 によって気孔径が変化する傾向が見られたため、連続 帯溶融法を用いて凝固速度を一定に保ちつつ作製を 行った.純度 99.9 %、直径 10 mmの棒状のコバルト を高周波コイル内部で一定の速度で移動させること により、一定の凝固速度で連続的に作製を行った.作 製時の全圧(H_2 +He)は 2.5 MPa で一定とし、 H_2 分圧 を 1.0~2.5 MPa で変化させた.また、それぞれの作 製雰囲気に対して 160、330、500 μ m/s の凝固速度で 作製を行った.

Fig. 2 に気孔率と移動速度の関係を示す. すべて の水素分圧において移動速度が増加すると気孔率が わずかに増加する傾向が見られた. また, Fig. 3 に 330 μm/sの移動速度で作製した試料の気孔率と水素 分圧の関係を示す.水素分圧が増加するのに伴い,気 孔率が増加する傾向を示した.

2-2 磁化曲線測定

作製したロータスコバルトのインゴットから放電 加工機で気孔の成長方向に垂直・平行方向に長手軸 を有する 7×3×1 mm³の磁気特性測定用試料を切り 出した.切り出した試料について VSM を用いて磁化 曲線の測定を行った.上述の条件で作製したそれぞ れの試料に関して,ポアの成長方向に垂直・平行方 向に-20000 ~ 20000 0e の磁場を印加した際の試料 の磁化状態を調べた.

ニッケルの場合と同様にロータスコバルトに関し ても低磁場領域で異方性が確認された.しかしなが ら,ニッケルのように(1)の経験式で近似できるよ うな気孔率に依存した明確な異方性は確認されなか



Fig. 3 気孔率の水素分圧依存性

った.この原因として,非常に大きなコバルトの結晶磁気異方性が考えられる.コバルトは六方晶の c 軸方向 に磁化容易軸を持つことが知られており、この c 軸への配向度の違いが異方性のばらつきの原因となっている と考えられる.X線回折の結果と異方性のばらつきを比較してみたところ、c 軸に強く配向している試料ほど 磁化しやすい傾向を示していることがわかった.また、試料作製時の移動速度や水素分圧が配向度に及ぼす影響についても調べたが、両者の明確な関係は得られなかった.

4. まとめ

ロータスニッケルの磁化過程における異方性の解析を行い,ロータス金属の経験式における nの値により異 方性の大きさが印加磁場によって変化することを示した.また,n>1.1 の場合に異方性が存在すると仮定す ると,ロータスニッケルでは-2500~2500 0eの範囲の磁場を印加した際に異方性が現れると考えられる.

また,連続帯溶融法でロータスコバルトを作製した.作製した試料の磁化曲線を測定した結果,ニッケルの データとは異なり磁化過程の異方性にばらつきが見られた.これはコバルトの結晶磁気異方性に起因している と考えられる.

ウラン化合物高濃度スピングラス挙動の高圧制御に関する研究

Spin Glass Behavior of Uranium Compound Under High Pressure

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

Spin glass (SG) behavior observed in uranium-based nonmagnetic atom disorder (NMAD) compounds U_2TSi_3 (*T* is a *d*-electron transition metal) have attracted much interest in recent years. These compounds (expect U_2CuSi_3) crystallize in the hexagonal AlB₂-type structure, where *T* and Si atoms are randomly distributed into the trigonal prisms of a primitive hexagonal array of uranium atoms. Frustration of the magnetic interactions, *one necessary condition for SG state*, could be induced by this topology in the case of antiferromagnetic (AF) coupling between nearest neighbours. Such an origin of SG behavior in U_2TSi_3 is evidently different from that in amorphous or diluted metallic SG and relates to the inherent nature of the AlB₂-type crystal structure. Recently, we have been paying special attention to U_2TGa_3 , another series of NMAD uranium compounds with the CeCu₂-type structure *without a triangular magnetic lattice* because of their characteristic magnetic and structural features. Here, we report the discovery of SG behavior in U_2AuGa_3 , a new member that we have confirmed to exist in the U_2TGa_3 family, and present the dynamical parameters characterizing the frozen state of this system. In particular, we report the variation of SG behavior in U_2AuGa_3 under pressure.

(2) Experimental

The polycrystalline sample of U_2AuGa_3 was synthesized by arc melting the constituent elements with high purities (3N for U, 4N for Au and 6N for Ga) in a purified argon atmosphere, then seal in an evacuated quartz glass tube, and anneal at 800 °C for a week. X-ray diffraction measurements show the pattern structure of U_2AuGa_3 as the same as that observed for our U_2PdGa_3 and U_2PtGa_3 samples, and the diffraction lines can be indexed based on the disordered orthorhombic CeCu₂-type structure model (space

group *Imma*) with U atoms on the 4*e* sites and Au and Ga atoms statistically distributed over the 8*h* sites. Note that for U₂PdGa₃ and U₂PtGa₃, the CeCu₂-type crystal structure has also been confirmed by neutron-powder-diffraction (NPD) measurements. The determined room-temperature lattice constants of U₂AuGa₃ are a = 4.435 Å, b = 7.079 Å and c = 7.799 Å. The magnetic properties were measured using a SQUID magnetometer.

(3) Results

Figure 1 shows the temperature dependence of the in-phase component $\chi'_{ac}(T,\omega)$ of the ac susceptibility of U₂AuGa₃ between 15 and 34 K at the frequency range $0.1 \le \omega/2\pi \le 1000$ Hz under zero pressure. The χ'_{ac} curve exhibits a characteristic pronounced maximum with amplitude and position $[T_f(\omega)]$ depending on the frequency of the ac magnetic field. As ω increases, T_f increases from 24.4 K at $\omega/2\pi = 0.1$ Hz to 25.8 K at $\omega/2\pi = 1000$ Hz. This is a typical behavior characteristic of SG materials suggesting the formation of the SG state in U₂AuGa₃. The initial frequency shift of T_f defined as $\delta T_f = \Delta T_f$



FIG. 1.Temperature dependence of the real component of ac susceptibility for U₂AuGa₃ measured at different frequencies under zero pressure. The frequency dependencies of the dynamic spin freezing temperature T_f plotted as T_f vs. $\ln(10^{13}/\omega)$ and T_f vs. $100/\ln(10^{13}/\omega)$ are shown in the inset (a) and the inset (b), respectively.

 $/(T_f \Delta \log \omega)$ is determined to be $\delta T_f = 0.01$ comparable to the typical values (from a few thousandths to a few hundredths) for most spin glasses. In contrast, we do not find any upward shift of the peak position T_N in the χ'_{ac} curves for long-range AF ordered compounds U₂PdGa₃ and U₂PtGa₃ up to 1000 Hz. In order to estimate the dynamical parameters characterizing the SG state of U₂AuGa₃, the obtained $T_{f}(\omega)$ data are fitted to the standard expression $\tau_{\text{max}} = \tau_0 [(T_f - T_s)/T_s]^{-\nu}$ (the critical to the Vogel-Fulcher slowing down) and law $\omega = \omega_0 \exp[-E_a / k_B (T_f - T_0)]$, respectively. Following Tholence, $\tau_0 = 1/\omega_0 = 10^{-13}$ s was kept fixed, the fit using the former equation [solid line in the inset (a) of Fig. 1] yields the static freezing temperature $T_s = 23.6$ K and the critical (dynamical) exponent zv = 9.4, and the fit using the latter one [solid line in the inset (b) of Fig. 1] yields the activation energy $E_a \approx 4.4 k_B T_S$ and the Vogel-Fulcher temperature $T_0 = 21.2$ K. It is worth notice that many experimental results give $zv = 4 \sim 12$ for different SG systems, while zv is usually around 2 for conventional phase transitions.



FIG. 2. Comparison of the lowtemperature FC (open symbols) and ZFC (filled symbols) susceptibilities ($\chi = M/H$) for U₂AuGa₃ measured in various magnetic fields. The inset shows the field dependence of the characteristic temperature T_{ir} (from where magnetic irreversibility occurs), plotted as T_{ir} vs. $H^{2/5}$.

The field cooling (FC) and zero-field cooling (ZFC) dc susceptibilities χ (= *M/H*) of U₂AuGa₃ were measured in various magnetic fields between 10 and 70 kOe under zero pressure. A part of the data is shown in Fig. 2. There exists a characteristic temperature $T_{ir}(H)$, below which magnetic irreversibility manifesting as a bifurcation between the χ_{FC} and χ_{ZFC} curves is observed. The χ_{ZFC} curve in low applied field exhibits a sharp peak, which becomes broader, and its height decreases with increasing *H*. As typical features, these behaviors also signify the formation of SG state in U₂AuGa₃. The temperature $T_{ir}(H)$ in 10 Oe is about 25.9 K, which varies as $-H^{2/5}$ and shifts to about 5.0 K in 70 kOe as clearly shown in the inset of Fig. 2. Note that the variation of T_{ir} with *H* does not follow the Almeida-Thouless law (AT line: $T_{ir} \propto$ $-H^{2/3}$). It should also be mentioned that, although the $H^{2/3}$ -behavior of $T_{ir}(H)$ was indeed observed for some uranium and rare earth SG materials, it was predicted for the case of an Ising-type SG in the infinite-range, random-bond mean-field model. On the other hand, above 40 K, the χ_{ZFC} data in H = 100 Oe (not shown here) can be nicely fitted using a modified Curie-Weiss law with the effective magnetic moment $\mu_{eff} = 2.92$ μ_B/U and the paramagnetic Curie temperature $\theta_p = 14.7$ K. The obtained μ_{eff} value is much smaller than that ($\mu_{eff} \sim 3.6 \ \mu_B/U$) expected for a free U ion with an f^2 or f^3 electronic configuration, indicating the itinerant behavior of 5*f* electrons and/or Kondo effect in this compound.



FIG. 3 AC susceptibility of U_2AuGa_3 vs. temperature at a pressure of 1 GPa.



FIG. 4 The pressure dependence of the initial frequency shift of spin freezing temperature T_{f} .

Figure 3 shows the ac susceptibility of the U₂AuGa₃ compound under a pressure of 1 GPa. The characteristic feature, that is, the frequency dependence of ac susceptibility peak position, could also observed. Comparing with the results under zero pressure, however, the peak strength decreases and the position shifts to high temperature with increasing pressure. Under zero pressure and at $\omega/2\pi=1$ Hz, the peak in χ'_{ac} (*T*) curve was observed at 24.7 K, which shifts to about 25.6 K under 1GPa with the pressure coefficient $dT_f/dP=0.009$ K/GPa. Moreover, up to 1 GPa the obtained $T_f(\omega)$ data can also be described by the standard expression of critical slowing down and by the Vogel-Fulcher law. In addition, the initial frequency shift of T_f calculated using $\delta T_f = \Delta T_f / (T_f \Delta \log \omega)$ decreases linearly with increasing pressure as clearly shown in Fig. 4. Based on these experimental results, it is considered that the SG effect in U₂AuGa₃ becomes weak under high pressure, and the influence of long-range magnetic interaction gradually increases with pressure. Thus the random degree of the nonmagnetic atoms in the U₂AuGa₃ sample seems to decrease with increasing pressure, and strength of f-d (p) mixing seems to become strong due to the shortening of distance between atoms. Detailed analysis of the data obtained under high pressure is in progress now.

(4) Conclusion

In conclusion, the CeCu₂-type uranium compound U₂AuGa₃ is confirmed to exist in U₂TGa₃ family. This compound undergoes a SG transition with a static spin freezing temperature $T_S = 23.6$ K. The up-shift of the ac susceptibility peak with increasing frequency, the down-shift of the dc susceptibility peak with increasing field and the low temperature irreversible magnetism can be considered as the typical features characteristic of SG state. We find that the variation of T_{ir} (the bifurcation point between the FC and ZFC susceptibilities) with *H* for U₂AuGa₃ does not consistent with the AT line, but follows a $T_{ir} \propto -H^{2/5}$ law. Under high pressure, the SG behavior becomes weak and the influence of long-range magnetic interaction gradually increases.

(5) Publications

- "Random Spin Freezing in Uranium Intermetallic Compound UCuSi", D. X. Li, S. Nimori, Y. Shiokawa, J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) 3299-3306.
- [2] "Magnetic Ordering in Ternary Germanide Nd₂CuGe₆", D. X. Li, S. Nimori, Y. X. Li, Y. Shiokawa, J. Alloys and Compounds, 408-412 (2006) 122-126.
- [3] "Metastable Magnetic Behavior in Geometrically Frustrated Compound CePdAl", D. X. Li, S. Nimori, H. Kitazawa, Y. Shiokawa, *Physica B*, 378-380, (2006) 805-806.
- [4] "Magnetic Properties of Rare-earth Compounds GdPdIn AND TmPdIn", D. X. Li, T. Yamamura, S. Nimori, K. Koyama, Y. Shiokawa, J. Alloys and Compounds, 418 (2006) 151-154
- [5] "Crystal Structure and Magnetic State of U₂XSi₃ (X= Fe, Pt)", T. Yamamura, D. X. Li, K. Yubuta, Y. Shiokawa, J. Alloys and Compounds, 408-412 (2006) 1324-1328.
- [6] "A Pressure Study of the Magnetization in La₃Ir₂Ge₂ and La₃Rh₂Ge₂", S. Nimori and D. X. Li, *Physica B*, 378-380, (2006) 413-414.
- [7] "Studies of the Reentrant Spin-glass Behavior in Dy₂PdSi₃", S. Nimori and D. X. Li, J. Phys. Soc. Jpn. 75 (2006) Suppl. 195-197.

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

秋田高専 桜田良治, University of Texas Tina Marie Briere, University of California Abhishek Kumar Singh, 東北大学金属材料研究所 川添良幸

1. はじめに

セメントの主要鉱物であるエーライト C_3S とビーライト β - C_2S の水和物としては、Hillebrandite や Tobermorite などに代表されるケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) と水酸化カルシウム (CH) があり、 ケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) は全水和物の約 60%、水酸化カルシウム (CH) は 25%を占める. このうち、セメント硬化体の強度発現に寄与するのはケイ酸カルシウム水和物であるが、その構造は 低結晶性で組成がはっきりしないものが多い.これまで解明された水和物の結晶構造は一部に過ぎず、 Ca/S_i比に依存した結晶構造の変化に関する原子レベルでの解析は、ほとんど行われていない.また、 主要なセメントクリンカー鉱物であるエーライト C_3S やビーライト β - C_2S の結晶構造についても、原 子レベルからの理論的な解析は行われていない.

本研究では、セメント水和物として 11Åtobermorite をとりあげ、Ca/Si 比の違いが 11Åtobermorite 結晶構造の変化に及ぼす影響について、第一原理計算に基づいて解析を行った. さらに、主要鉱物であるビーライト β -C₂S の水和活性に係わる結晶構造についても、第一原理計算による計算機シミュレーションにより解析した.

2. 研究経過

2.1 セメントクリンカー鉱物の水和反応性の熱力学的検討:セメントの主要鉱物であるエーライト C₃S や石膏 Cs 共存下でのアルミネート相 C₃A 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(C₅S₆H_{5.5})は, Foshagite(C₄S₃H_{1.5})より水和反応性は高いが, Xonotlite (C₆S₆H)や Gyrolite (C₂S₃H_{2.5})よりは小さく, Xonotlite (C₆S₆H)と Gyrolite (C₂S₃H_{2.5})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 11Åtobermorite の第一原理計算による結晶構造の解析:セメントの水和物の中では結晶性の高い, 11Åtobermorite (Ca_{4+x}[Si₆O_{14+2x}(OH)_{4-2x}]·(H₂O)₂ 0 \leq x \leq 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 SiO₃ 鎖ーCa-O 層ーSiO₃ 鎖の三重層構造を示すが, Ca/S_i 比が 0.833 に増加した場合には, SiO₃ 鎖ーCa-O 層の二重層構造に近い構造を示すことを明らかにした. 2.3 ビーライト β -C₂Sの第一原理計算による結晶構造解析:密度汎関数法に基づく第一原理計算に より,ビーライト β -C₂Sの結晶構造と水和活性との関係を解析した.解析では,Beliteの冷却に伴う4 種の変態中(α , α' , β , γ)の γ -C₂Sと比較した.

計算には,第一原理計算プログラム VASP を使用した. 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. 研究成果

エーライト C₃S および石膏 Cs 共存下でのアルミネート相 C₃A の水和反応による,水和物の生成の 序列を Gibbs の自由エネルギーにより検討した.これより,ケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) である Tobermorite(C₅S₆H_{5.5})は, Foshagite(C₄S₃H_{1.5})より水和反応性は高いが, Xonotlite (C₆S₆H)や Gyrolite (C₂S₃H_{2.5})よりは小さい.さらに, Xonotlite (C₆S₆H)と Gyrolite (C₂S₃H_{2.5})は 273K と 373K では,自由エ ネルギーの値が逆転することが判明した.

			Ca-Ca dis.	Ca-Ca dis.	Ca-Ca dis.	Ca-Ca dis.	Hydraulically	Total energy
Cement Compounds			Mean dis. Å	Mean dis. Å	Shortest dis. Å	Shortest dis. Å	active	eV
			less than 4 Å	less than 4Å	less than $4\mathrm{\AA}$	less than 4\AA		
			this work	K.H.Jost ¹⁾	this work	K.H.Jost ¹⁾		this work
С	CaO	Lime		3.40		3.40	Yes	
C_3S	Ca ₃ SiO ₅	Alite		3.47		3.16	Yes	
β -C ₂ S	β-Ca ₂ SiO ₄	Belite	3.54	3.58	2.97	3.43	Yes	-195.56
γ -C ₂ S	γ -Ca ₂ SiO ₄	Belite	3.75	3.75	3.39	3.38	No	-204.86

表-1 β -C₂S および γ-C₂S における Ca-Ca の原子間距離 (\leq 4Å)

Shorthand Notation in Cement Chemistry C: CaO, S: SiO₂, A: Al₂O₃, F: Fe₂O₃, H: H₂O

1) K. H. Jost, B. Ziemer and R. Seydel, Acta. Cryst., B33, pp.1696-1700, 1977.

11Åtobermorite (Ca₄ [Si₆O₁₄ (OH)₄]・2H₂O)の結晶構造に与える Ca/S_i 比の影響を,密度汎関数法に基 づく第一原理分子動力学計算により解析した. Ca/S_i=0.667 では,SiO₃ 鎖ーCa-O 層ーSiO₃ 鎖の三重層 構造を示すが,Ca/S_i比を 0.833 とした場合には,SiO₃ 鎖ーCa-O 層の二重層構造に近い構造を示すこ とが確認された.また,基底状態での HOMO-LUMO ギャップは,Ca/S_i=0.667 で 4.85 eV,Ca/S_i=0.833 で 5.40 eV であり,Ca/S_i比の大きい構造の方がギャップは大きくなる.Ca/S_i=0.667 および 0.833 の 両構造において,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.フェルミ準位 E_f は、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.

次に、ビーライト β -C₂S (a = 5.502 Å, b = 6.745Å, c = 9.297Å, β = 94.59°, monoclinic)の第一原 理計算を行い、原子レベルから水和活性と結晶構造との関係を解析した. 独立したCa原子から4Å 以内の範囲に隣接するCa原子との距離として、 β -C₂SにおけるCa-Caの平均距離は3.54Å, γ -C₂Sは3.75Åで、 β -C₂SのCa-Ca距離は γ -C₂Sより短く、Ca原子とCa原子は近接している(表-1). また、Ca-Caの最近接距離は、 β -C₂Sでは2.97Å, γ -C₂Sでは3.39Åで、 β -C₂SのCa-Ca最近接距離は γ -C₂Sより0.42Å短い.

K. H. Jost¹⁾ らが行ったBeliteのX線回折実験に基づくCa-Ca距離の解析では, β -C₂SでのCa-Ca の平均距離は3.58Å, γ -C₂Sは3.75Å, 水和活性が極めて高いエーライトC₃Sでは 3.47Å, CaOでは 3.40Åであることを示している.本研究での第一原理計算による結果は,K.H.JostらのX線回折実験 に基づく解析結果と一致する.これらのことより,Ca-Ca距離が短いほど,水和活性が高いことが結 論づけられた.

4. まとめ

今後は、 β -C₂Sや γ -C₂S におけるS_iの一部がFe²⁺やAl³⁺、Pなどとイオン置換した場合の、結晶の 格子ひずみと水和活性との関係についても追求する.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を利用させていただ きました.ここに記して、関係各位に謝意を表します.

発表論文

- <u>Ryoji Sakurada</u>, and <u>Yoshiyuki Kawazoe</u>: Control of Mixing Water Content and Durability of Concrete, 31st Conference on Our World in Concrete and Structures, Singapore, Vol.25, pp.337-344, 2006.
- [2] <u>Ryoji Sakurada</u>, Takumi Shimomura, Kyu-ichi Maruyama and Sumiyuki Matsubara: Bending Behavior of RC Beam Reinforced with Braided Aramid FRP Bar, 31st Conference on Our World in Concrete and Structures, Singapore, Vol.25, pp.345-352, 2006.
- [3] <u>Ryoji Sakurada, Abhishek Kumar Singh</u>, Masami Uzawa, <u>Yoshiyuki Kawazoe</u>: Crystal Structure Analysis of Dicalcium Silicates, Foundation General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science -Virtual Organization, PS-1, 2007.

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, 菅野良弘 岩大・エ(院) 六槍英人, 馬場由美 東北大金研 正橋直哉, 千葉晶彦, 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.本研究では、計算機シミュレーションにより機械的特性変化を予測することを目的とする.

2. 研究経過

通常、構造物の応力解析をする場合,解析対象の材料は一様であるという仮定のもとで行う.しかし, 多孔質材料や微視構造を無視し難い非均質材料の場合は,材料を一様とは見なしがたい.そこで今回の解 析では、ミクロ構造とマクロ構造をつなぐマルチスケール理論の一手法である均質化法を用いた.解析対 象の構造物(マクロモデル)は周期的に配列されている微視構造(ミクロモデル)から成り立つと仮定す る.ミクロ構造にマクロ的な単位歪みを与えたときの応答変位のことを特性変位(characteristic deformation)と呼び、2次元問題では,垂直ひずみ2つ,せん断ひずみ1つ,合わせて3つの特性変位が 得られる.この特性変形を受けたときに発生する応力の体積平均を求めることによって、等価な材料定数 D^Hを求めることができる.この等価な(平均的な)材料特性を求めることを均質化(homogenization)と呼ぶ. 均質化したモデルの材料定数 D^H と、得られた歪みを入力値として、ある任意の着目点でのミクロモデル の状態を得(局所化:localization)、均質化弾性率 E^Hを計算した.

解析に用いたミクロモデルは(a) 単純立方構造 (SC), (b) 体心立方構造 (BCC), (c) 面心立方構造 (FCC) の3種類とした. 粒子直径は 300 μm、ネック直径は 87, 137, 150 μm とした. これは焼結温度の違いによ りネック径も変化するためである.

ー連の解析には均質化法ソルバーの Voxelcon (Quint)を用いた. ミクロ解析モデルは, 一辺が約 1.8[µm] のボクセル要素を生成し解析を行い,均質化弾性係数を求めた. このとき,ミクロモデルは周期的に規則 正しく配列していると仮定し解析を行った. また,空隙の部分を超高分子ポリエチレン(UHMWPE)とした ものについても計算を行った.

3. 研究成果

均質化法を用いて算出した均質化弾性率 E^H と 気孔率の関係を図1に示す。丸印が多孔質チタン, 角印は多孔質チタン複合材についての計算結果で ある.ミクロモデルの密度が上昇するにつれて弾 性率の値が増加する.FCC および BCC モデルの 計算結果は,これまで作製した多孔質チタンの弾 性率とほぼ一致する.一方,多孔質チタン複合材 の弾性率は多孔質チタンの弾性率より10 GPa 程 度高い値を示す.UHMWPEの弾性率は2 GPa 程 度であることから,線形的な複合則は成立せず, この弾性率の増加分は多孔質焼結体の特異な内部 構造に影響されることを示している.また,この

複合材における弾性率の増加傾向は、実験により

GPa 70 (i) 87 μm 60 Ш 50 FCC Young's modulus, BCC 40 30 20 10 0 15 20 25 30 35 40 10 45 50 Porosity (%)



得られた結果と同様である.しかしその上昇値は実験値(1.3 GPa 程度)に比べてかなり大きい. このことは,多孔質体内部に侵入した UHMWPE とチタンとの密着が十分に得られていないことを示唆している. 今後はチタンと UHMWPE の密着性を考慮したモデルを検討する必要がある.

4. まとめ

多孔質チタンの空隙部に UHMWPE が充填されると、その弾性率は増加する. その増加分は UHMWPE 自体の弾性率よりも大きいことが明らかとなった. 骨の弾性率は 10-30 GPa 程度であることから、骨侵入後を考慮した多孔質チタンの設計と弾性率制御が必要となるだろう.

5. 発表(投稿)論文

N. Nomura, Y. Baba, A. Kawamura, S. Fujinuma, A. Chiba, N. Masahashi and S. Hanada, "Mechanical Properties of Porous Ti Compacts reinforced by UHMWPE", Materials Science Forum, Vols. 539-543 (2007) pp 1033-1037.

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、川村明広 東北大金研 小尾俶久、高梨弘毅

1. はじめに

代表的な強相関電子系を形成する Ce 等を基とした希土類金属化合物では、近藤格子、重い電子、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、Ce の 4f 電子と伝導電子との相関や、4f 電子同士の相互作用など、強相関 4f 電子の存在 が重要であると考えられる。これに対し、構造不規則合金に関しては、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きたが、構造不規則性を有する強相関 4f 電子 系物質については、その存在さえ明らかではない。我々はこれまでに、Ce と 2 元結晶化合物をもたない Mn を相手元素とした、構造不規則型 CeMn 合金をスパッタリング法で初めて作製し、電気抵抗、比熱等を測定し た。その結果、Ce 高濃度側の低温領域において、重い電子系の特徴である電気抵抗での $\rho = AT^2$ 依存性が観測 され、その係数A は非常に大きく、電子比熱係数 /が、 $\gamma > 200$ mJ/Ce-molK²と非常に大きいことがわかった。 これらのことから、構造不規則型合金においてほとんど初めて重い電子状態を観測したといえる。これまでの 重い電子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。さらに最近、CeRu₂等の結晶化合物をもち、これまでに研究例のある Ru を相手元素とした、 構造不規則型 CeRu 合金において、Ce 高濃度側で CeMn と同様に重い電子状態、Ce 低濃度側では超伝導転移 ($T_c \sim 3.6$ K, Ce15 at%)を確認した。このことから、CeRu においては、Ce 濃度が物性に影響を与えることが示唆 される。

2. 研究経過

そこで本年度は、CeRu 合金等を中心とする構造不規則型希土類合金を系統的に作製し、電気抵抗測定、比 熱測定、磁化測定等からその Ce(4f 電子)濃度依存性を調べ、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することを目的とした。さらに、超伝導を示す Ce 低濃度側に対して、 超伝導への 4f 電子の寄与を調べるため、Ce を希土類元素で 4f 電子を持たない La で置換した、構造不規則型 (Ce,La)Ru 合金を作製し、4f 電子と超伝導の関係を調べた。超伝導の出現に際しては、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。このようにして得られた結果を重い電子系の理論や構造不規則系の遍 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。

実験試料は、アーク溶解で母合金ターゲットを作製し、DC 高速スパッタ装置により水冷された Cu 基板上 に得られた。スパッタ条件は、初期真空度がおよそ 2×10^7 torr、スパッタ中の Ar ガス圧は 4×10^2 torr でスパッ タレートはおよそ 1000 Å/min である。Cu 基盤は、カーボンカッターおよび機械的研磨により除去した。作製 した試料は、Ce_xRu_{100-x} (x = 15, 16, 23, 39, 47, 67, 80)、Ce_{20-y}La_yRu₈₀ (y = 5, 10, 15, 20)である。構造評価は XRD に より行い、すべて不規則構造であることを確認した。電気抵抗測定は、通常の 4 端子法により 2K から RT ま で行った。比熱測定は、光交流法により 5K から 280K まで行った。磁化測定は、SQUID 法により 2K から 280K まで行った。

3. 研究成果

Fig. 1 に、構造不規則型 CeRu 合金の超伝導転移温度 T_c と電子比熱係数γの Ce 濃度依存性を示す。 T_c は、電気抵抗測定と磁化測定の結果から判断した。その結果、Ce 濃度と共に線形的に減少することがわかった。Ce47 at%の試料においては、0.4 K までの電気抵抗測定を行ったが、超伝導に伴う抵抗の減少は観測されなかった。このことから、Ce 濃度が約 50 at%前後で超伝導が消失すると思われる。γは、比熱の低温領域において $C_p = \gamma T + \beta T^3$ に従ったことから、第一項より見積もった。その結果、超伝導を示す Ce 低濃度側($x \le 39$ at%)では、10 mJ/molK² 前後と小さな値を示すが、 $x \ge 67$ at%になると急激な増加を示し、Ce80 at%では、180 mJ/molK² と一般的な構造不規則合金と比較して 1 桁以上も大きな値を示す。この振る舞いは、前年度に報告した磁化測定から見積もられた有効磁気モーメント p_{eff} の Ce 濃度依存性に対応する。超伝導を示す組成範囲では $p_{eff} < 0.2 \mu_B$ であるが、Ce 高濃度では急激に増加し、 $p_{eff} \approx 2 \mu_B$ を示す。また、前回の報告より、Ce 高濃度においては電気抵抗の低温で T^2 に従う傾向が観測され、その係数 A が非常に大きく、coherent Kondo 状態の形成を示唆している。今回の比熱の結果も踏まえると、巨大な γ は重い電子状態の形成を裏付ける結果となる。そこで、Ce 高濃度側で観測されたこの巨大な電子比熱係数 γ と電気抵抗の T^2 則の係数 A から、重い電子系の指標のひとつとなる $\gamma < A$ の対数プロット(Kadowaki-Woods plot)を CeRu と以前に報告した CeMn もあわせて作成した(Fig. 2)。その結果、CeMn においては、 $A/\gamma^2 = 0.59 \times 10^6 \mu\Omega cm(Ce-molK/mJ)^2$ 、CeRu では、 $A/\gamma^2 = 3.5 \times 10^6 \mu\Omega cm(Ce-molK/mJ)^2$

とそれぞれの合金でほぼ一定の値を示した。通常、Kadowaki-Woods(KW)則で与えられている $A/\gamma^2 = 1.0 \times 10^5 \mu\Omega cm(Ce-molK/mJ)^2$ (Fig. 2 実線部)に対し、CeRu においてはやや近いが、CeMn に関してはずれが見られる。 近年、このずれに関して軌道縮退を考慮した KW 則 $A/\gamma^2 = 1.0 \times 10^5/(N(N-1)/2)$. (N は縮退度)が提案されている。 縮退がない場合、N = 2 でこれは通常の KW 則を与える。もし、Ce の 4f 軌道(J = 5/2)がすべて縮退していると すれば、N = 6 で $A/\gamma^2 = 0.67 \times 10^6 \mu\Omega cm(Ce-molK/mJ)^2$ (Fig. 2 破線部)となる。CeMn に関してはこのラインにほ ぼ従うと考えられる。構造不規則系においては、原子のランダムさが高い対称性を実現し、結晶場が小さくな り Ce の 4f 軌道が縮退する可能性があるかもしれない。これらから、構造不規則系においても、Ce 高濃度に おいて重い電子状態が出現することが充分に考えられる。

一方、CeRuのCe低濃度側におけるLa置換系のCe_{20-y}La_yRu₈₀合金に対し、電気抵抗、比熱、磁化の測定を行った。電気抵抗と磁化の結果から、すべての組成で超伝導が観測され、 T_c はほぼ一定の3.3Kを示した。また、有効磁気モーメントは $p_{eff} < 0.2 \mu_B$ 、電子比熱係数は $y < 10 \text{ mJ/molK}^2$ と、Ce15Ru85の超伝導とほぼ同じ結果が得られた。完全置換のLaRuにおいても、同様の結果が得られたことから、CeRuのCe低濃度側の超伝導は、Ceの4f電子の寄与が消失し、一定の T_c が与えられると推察される。このことも踏まえると、CeRuにおいて、Ce高濃度になると急激な $p_{eff} \ge \gamma$ の増加が観測されるのは、超伝導を示すときのCeの価数がCe⁴⁺で4f電子を持たなく、Ce濃度が増加するとCe³⁺へと価数が変化し、強相関4f電子によって重い電子状態が形成されると考えられる。

4. まとめ

構造不規則型 CeRu 合金を系統的に作製し、電気抵抗、比熱、磁化の測定を行った。その結果、Ce 低濃度($x \le 39$)で超伝導が観測され、その転移温度 T_c は Ce 濃度と共に減少し、Ce 濃度約 50 at%前後で超伝導が消失する。Ce67 at%以上になると、電子比熱係数 γ と有効磁気モーメント p_{eff} が急激に増大し、電気抵抗の低温領域で T^2 則に従う重い電子的な振る舞いを示す。また、 A/γ^2 の値は Kadowaki-Woods 則で示されている値に近い。このことは、Ce 高濃度では、構造不規則系においても強相関 4f 電子が存在し、重い電子状態を形成したと考えられる。一方、Ce 低濃度の超伝導は、La 置換系でも T_c の変化は観測されず、 χ p_{eff} もほぼ一定である。このことから、CeRu の Ce 低濃度の超伝導は、Ce の 4f 電子の寄与が消失することで現れたと考えられる。

5. 発表(投稿)論文

1) Specific heat of amorphous Ce_xRu_{100-x} alloys, Y.Amakai, S.Murayama, H.Takano, M.Mizutani, K.Asano, Y.Obi, K.Takanashi, J.Magn.Magn.Mater., 310(2007)416.



Fig. 1 Superconducting transition temperature T_c and electronic spesific heat coefficient γ vs. Ce concentration of CeRu alloys.





単層カーボンナノチューブなどを用いた電子及びスピンデバイスの研究

東北大·金研 竹延 大志 阪大院·基礎工 白石 誠司

1. はじめに

近年、カーボンナノチューブやフラーレンといったナノカーボン分子や、π電子系分子を利用した電子素 子・スピン素子の研究が活発に行われている。この背景として、電子素子研究においてはムーアの法則の限界 を超えるために、いわゆるボトムアップ型素子の作製に有利であり、なおかつアモルファスシリコンなどと比 較しても良好なキャリア輸送特性を示すこれらの分子の特徴に注目が集まっていること、スピン素子研究にお いては分子がスピン軌道相互作用の小さな軽元素からなることから長いスピン緩和時間が期待できることか ら金属スピントロニクスでは実現できない新奇スピン素子を創成できる、という期待がある。そこで本研究で はこれら分子の持つ多様な物性を引き出すことから優れた電子・スピン素子を創出することを目的とした。 2. 研究経過

本研究計画は2年目を迎え、萌芽期・黎明期にある分子スピントロニクス領域を本格的に立ち上げるために 重要な知見・成果を挙げることを1st priority として研究を行った。具体的には、従来、磁性電極の磁化過程 に関する議論が欠如していたことや、磁性体/分子界面での大きな接触抵抗が spurious な信号を生じさせるこ となどから、結果として信頼性に欠ける報告がこれまでの大多数を占めている状況を憂慮し、これらの問題点 を解決ないし回避できる素子構造の構築を目指した。結果として C60、rubrene、Alq3 の分子を用いたナノ コンポジット素子でそれぞれ4Kで 30%、78%、12%というスピン依存伝導に基づく大きな磁気抵抗(MR)効 果を観測した。同時に室温においても MR 効果の発現を確認した。室温における分子系でのスピン依存伝導 の観測は世界初である。電子素子研究においては報告者オリジナル技術である液相プロセスによる単層カーボ ンナノチューブ(SWNT)-FET の特性をさらに向上させ、分子系では単結晶 rubrene を除けば最大の移動度を 示している。

3. 研究成果

スピン素子においては、先にも述べたように信頼性ある測定が何よりも重要である。そこで報告者らのグル ープでは Co ナノ粒子を分子マトリクス中に分散させたナノコンポジット膜が Co の磁化過程の観測と MR 効 果の観測を同時に可能とする系であることを見出した。これにより上記のように 4 K における大きな MR 効 果が Co 粒子の磁化に起因するものであることを確実に証明することに成功した。これは分子スピントロニク ス分野においてスピン依存伝導に起因する MR 効果の観測を確実に証明したものとしては非常に数少ないも のの1つであり、このようなナノコンポジット系が分子を介したスピン依存伝導現象の学理を研究する上で非 常に potential なものであることを証明するものである。さらに当初予想していなかったことであるが、この ような精密な測定を可能とする系において分子を介した室温における世界初の MR 効果の観測に成功した。 電子素子においては、液相プロセスによる薄膜 SWNT-FET において依然世界トップの素子パフォーマンスを 維持することができ、金研共同研究者(竹延大志博士)による NEDO プロジェクトの開始にもつなげること ができた。

4. まとめ

分子スピン素子研究においては世界初のスピン依存伝導を用いた分子スピン素子の室温動作に成功した。分子電子素子研究においては薄膜 SWNT-FET において依然世界をリードする成果・素子性能を達成・実現した。 5. 発表(投稿)論文

1) S. Miwa, M. Shiraishi, M. Mizuguchi, T. Shinjo and Y. Suzuki, "Spin-dependent transport in C60-Co nano-composites", JJAP 45, L717 (2006).

2) S. Tanabe, S. Miwa, M. Shiraishi, M. Mizuguchi, T. Shinjo and Y. Suzuki, "Spin-dependent transport in Alq3-Co nano-composites", submitted to Appl. Phys. Lett.

3) H. Kusai, S. Miwa, M. Shiraishi, M. Mizuguchi, T. Shinjo and Y. Suzuki, "Large magnetoresistance ratio in rubrene-Co nano-composites", submitted to Adv. Mat.

4) S. Nakamura, M. Ohishi, T. Takenobu, Y. Iwasa, H. Kataura and M. Shiriashi, "Band structure modulation by carrier doping in random-network carbon nanotube transistors" APL 89, 13112 (2006).

5) T. Takenobu, Y. Murayama, M. Shiraishi and Y. Iwasa "Optical observation of carrier accumulation in single-walled carbon nanotube transistors", JJAP 45 L1170 (2006).
6) T. Fukao, H. Kataura and M. Shiriashi "Solution-processed single-walled carbon nanotube transistors"

6) T. Fukao, H. Kataura and M. Shiriashi "Solution-processed single-walled carbon nanotube transistors with high mobility and large on/off ratio", JJAP 45, 6524 (2006). ほか2件

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

構成原子数(サイズ)が100程度以下のクラスターは、粒径1nm以下の超微粒子であり、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・反応性の計測およびそのような性質の発現機構の解明は、原子レベルでの物質設計の指針として重要である。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、その実験結果を解明するために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) Cr₃⁺の光解離分光による幾何・電子構造解明、および(2) Ni₃⁺および Ni₄⁺に対するメタノール分子の吸着構造に関して報告する。

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^+ を生成した。これを飛行時間法により質量選別し、 Cr_3^+ のみに波長可変レーザー(光子エネルギー1.3-4.0 eV)を照射した。光解離イオン(Cr^+ , Cr_2^+)お よび未解離の親イオン 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 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(d)を用い、交換・相関汎関数には BLYP を用いた。

(2) イオンスパッタリング法を用いて、真空中に Ni^{*}を生成し、ヘリウムガス雰囲気下でメタ ノール蒸気を吸着させた。このようにして生成した Ni^{*}(CH₃OH)_mを四重極質量選別器によって 質量選別した。この Ni^{*}(CH₃OH)_m に波長可変赤外レーザーを照射し、解離生成した Ni^{*}(CH₃OH)_{m-1}を四重極質量選別器により検出した。赤外レーザーの振動数が Ni^{*}(CH₃OH)_mの 振動数に等しい場合に、Ni^{*}(CH₃OH)_mが光を吸収し、解離する。したがって、測定された赤外 光解離スペクトルに現れるピークは Ni^{*}(CH₃OH)_mの振動に由来したものになる。一方、計算で は、密度汎関数法を用いて Ni^{*}(CH₃OH), Ni^{*}(OH)(CH₃)などの構造を求めた。基底関数としては 6-311G+(d,p)を用い、交換・相関汎関数には BPW91 を用いた。このようにして求めたクラスター の振動数を計算し、スペクトルとの比較を行なった。

3. 研究成果

(1) Cr₃⁺の構造最適化の結果、2 つの構造異性体(対称性 C_{2v}および C₈)の安定構造が得られた(図



図1.Cr3⁺の幾何構造とポテンシャル面。



図 2. Cr₃⁺の光(吸収)解離スペクトル。

1 参照)。これらの構造異性体を隔てるエネルギー障壁は 0.02 eV であり、これは零点エネルギーよりも小さい。そのため、Cr₃⁺はこれらの構造の間を揺らいでいるものと考えられる。測定された光解離スペクトルは、計算によって得られた各異性体の光吸収スペクトルの時間平均でよく再現されており(図 2 参照)、Cr₃⁺の構造がこのような構造の間を頻繁に転移していることを裏付けている。

(2) 実験で観測された脱メタン反応は以下のように進行するものと考えられる。

 $Ni_{n}^{+} + CH_{3}OH \rightarrow Ni_{n}^{+}(CH_{3}OH) \rightarrow [Ni_{n}^{+}(OH)(CH_{3}) \rightarrow \cdots \rightarrow Ni_{n}O^{+} + CH_{4}$ (1) $\pm \hbar k_{3} Ni_{n}^{+}(OCH_{3})(H)]$

計算によって得られた Ni₃⁺(CH₃OH)、Ni₃⁺(OH)(CH₃)、Ni₃⁺(OCH₃)(H)の幾何構造を図 3 に示す。 エネルギー的には Ni₃⁺(OH)(CH₃)が最も安定であった。一方、実験で得られたメタノール付着 Ni₃⁺のピーク振動数に最も近い振動数を持つものは Ni₃⁺(CH₃OH)であった(図 4 参照)。このこと から、実験で得られたスペクトルのピークは Ni₃⁺(CH₃OH)の OH 伸縮振動に由来するものであ ることが推測される。3 量体では、Ni₃⁺(CH₃OH) → Ni₃⁺(OH)(CH₃)における活性化エネルギー障 壁が比較的高く、中間体として Ni₃⁺(CH₃OH)の存在比が高くなるものと考えられる。一方、4 量体では、計算によって求めた振動数との比較から、観測されたピークは、Ni₄⁺(OH)(CH₃)の OH 伸縮振動に由来するものと考えられる。4 量体では、Ni₄⁺(CH₃OH) → Ni₄⁺(OH)(CH₃) にお ける活性化エネルギー障壁が比較的低く、脱メタン反応(1)が進行しやすいものと考えられる。 これによって、Ni₄⁺ではメタノールからの脱メタン活性が大きいという実験結果を説明できる。 また、Ni₃⁺(CH₃OH)₂および Ni₃⁺(CH₃OH)₃では、吸着したメタノール分子はそれぞれ別のニッ ケル原子に吸着している。吸着分子数の増加ともに、分子 1 個当たりの吸着エネルギーは減少 する。これは吸着分子数の増加によって Ni₃⁺と各吸着分子との相互作用が弱くなっていること

を示している。このため OH 伸縮振動の振動数は気相中のメタノール分子の振動数に近づいて いく。

4. まとめ

密度汎関数法を用いて光解離スペクトルの帰属を行なった。Cr₃⁺では、安定構造間での構造揺 動が起こっていることが明らかになった。また、Ni₃⁺および Ni₄⁺とメタノールとの反応では、 メタノールの吸着構造の違いを観測し、サイズによる活性化エネルギー障壁の違いを見出した。

5. 発表(投稿)論文

[1] "Photodissociation Spectroscopy of the Chromium Trimer Ion", T. Majima, K. Tono, A. Terasaki, Y. Kawazoe, and T. Kondow, Eur. Phys. J. D, in press.

[2] "Size-Specific Reactivity of Metal Cluster —Cross Section Measurements and Identification of Chemisorbed Species", M. Ichihashi, T. Hanmura, S. Hirabayashi, R. Okawa and T. Kondow, International Workshop on Clusters —A Bridge across Disciplines, Jekyll Island, Georgia, USA, December 2006.



図 3. Ni₃⁺(CH₃OH), Ni₃⁺(OH)(CH₃), Ni₃⁺(H)(CH₃) の構造。下の数字はエネルギーと振動数。



図 4. 実験によって得られたメタノール付着 Ni₃⁺の赤外光解離スペクトル。

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

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。我々の研究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(N₂)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N₂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タングステン5量体(W₅)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。担持されたクラスターに室温で№2を吸着させた後 水素ラジカルを照射し、反応の様子をX線光電子分光法(XPS)で調べた。また、比較のためにタングステン バルク表面に140Kで吸着させた№2についても同様の実験を行いクラスターの場合と比較を行った。 3. 研究成果

昨年度に、 W_5 を担持した基板に 140K で N_2 を単独で吹き付けると N_2 は解離の前駆体状態 (α - N_2) に選 択的に吸着されること、 N_2 と H_2O 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 (N_2O) の生成されることを報告した。 N_2O の脱離は、(dry) N_2 だけを吹き付けたときは観測されず、 N_2 と H_2O が 共存する時のみ観測されることから、 N_2O は N_2 と、 H_2O 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、 N_2 分子は W_5 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 示唆している。今回は、 N_2 が W_5 により確かに活性化されるということを、実験、理論の両面から明らかにす ることを目的とした。

実験においては、まずバルクタングステン表面について比較のための実験を行った。140Kの低温バルクタングステン表面には N₂は弱い吸着エネルギーを持つ分子状吸着状態(γ -N₂)および解離吸着状態(β -N₂)として吸着されるが、これに水素ラジカルを照射したところ、 β -N₂では N-1sXPS スペクトルの形状、強度に全く変化が見られなかった。また γ -N₂では N-1s ピークの強度の減少が観測されたものの、そのスペクトル形状には大きな変化が見られなかった。これらの結果は水素ラジカルと β -N₂ γ -N₂の間では反応が起こらないことを示している(γ -N₂のスペクトル強度が減少したことは、 γ -N₂が弱い吸着種であり、照射した水素ラジカルに表面から追い出されたものと解釈される)。大きなポテンシャルエネルギーを有する水素ラジカルを照射してもそれとの反応が起こらないことは、 γ -N₂と β -N₂はともに反応性に乏しい吸着種であることを示している。

一方、 W_5 に吸着した α - N_2 に水素ラジカルを照射したところ、その XPS スペクトルの形状が大きく変化することが観測された。解析の結果、この形状変化は N_2 と水素ラジカルの反応により、窒素の水素化物が生成したことに起因するものであることが分かった。以上のバルク表面およびクラスターの結果は、 N_2 は W_5 に吸着することにより活性化されるということを直接的に示している。

この結果を理論的に裏付けるために W₅に吸着した N₂の構造を DFT 計算によって調べた。その結果、W₅ 上の α -N₂の N-N 結合距離は 1.26Å、N-N 伸縮振動の振動数は 1260cm⁻¹ (気相ではそれぞれ、1.09Å、2360 cm⁻¹) と気相の値から大きく変化しており、確かに α -N₂は活性化されていることが確かめられた。 4. まとめ

基板に担持したタングステンナノクラスターに吸着したα-N₂が活性化された吸着種であることを実験、 理論計算の両面から明らかにした。今後、この活性化されたN₂がマイルドな条件化でクラスターに共吸着し た水素と反応するかを明らかにしていきたい。

5. 発表(投稿)論文

準備中

Fe 単原子層を含む Pt/Fe(111) 人工格子の RBS による研究

山口大・院理工 中山 則昭・佐藤 啓 東北大・金研 永田 晋二

1. はじめに

単原子層に相当する膜厚のPtとFeの交互蒸着による垂直磁化Ll₀-PtFe合金薄膜の作製や、Fe/Pt 多層膜の熱処理によるPtFe合金膜の研究が多数報告されている。これらのほとんどが、fcc-[100] 配向した薄膜に関する研究である。これに対し、fcc-[111]配向した多層膜については、1980-90 年代に磁気異方性や光磁気記録特性に関する研究が報告されているものの、以後余り進展がみら れていない。本研究では、Fe層を単原子層あるいは1/2原子層に相当する厚さとし、良質な[111] 配向Pt/Fe人工格子を作製し、構造評価と磁化測定を行なうことを目的とした。本研究を遂行する にあたっては、多層膜中のFeの原子密度の評価が重要である。試料作成中に、単原子層相当の膜 厚を水晶振動子膜厚計でモニターし制御しているが、RBS法によるFeの原子密度の正確な評価を行 い、膜厚制御の精度や磁気モーメントの評価を行った。

2. 研究経過

山口大学において、超高真空電子ビーム蒸着装置を用いて作製した試料について、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。Fe 層を単原子層に相当する膜厚とし、Pt 層の厚さを 1~8 原子層とした一連の試料[Fe(1ML)/Pt(nML)]₄₀/Au(111)を作成した。バッファ層を Au[111]一軸配向膜とすることにより比較的良質な構造を有する試料を得た。RBS スペクトルは、 2MeV-He⁺⁺イオンビームを用い直入射法で測定した。また、基板温度を室温から 300℃までの範囲で 変えて作成した試料、試料作成後、超高真空槽内で熱処理した試料についても、同様に検討した。

3. 研究成果

RBS スペクトルから求めた [Fe(1ML)/Pt(nML)]₄₀多層膜中の Pt および Fe の面密度は、ほぼ設計値 と一致したが、若干 Pt の値が設計値より小さく、Fe の値が設計値より大きい値であった。室温に おいて、全ての試料の磁化曲線は強磁性的であり、Pt 層が 8ML の試料の Tc は 350-420K とみなせる。 また、Fe 原子当たりの磁気モーメントには Pt 層厚依存性がみられ、Pt 層の膜厚の増加とともに磁 気モーメントは増大する。RBS による Fe の原子密度を用いて求めた Fe1 原子当たりの磁気モーメン トは、Pt の厚さに対しほぼ直線的な変化を示している。Pt 8ML の場合、バルクの bcc-Fe に相当す る 2.2 μ Bに対し、Pt 1ML の場合 3.2

μ B となった。Pt 1ML の場合には、 XRDパターンに人工周期よるBragg ピ ークは見られないことから、合金的 な状態に有ることが示唆された。な お、Pt 層の膜厚が 5ML 以上の試料で は、5K において垂直磁気異方性がみ られた。

4. まとめ

Fe 層を単原子層に相当する膜厚と し、Pt 層の厚さを 1~8 原子層とした 一連の Pt/Fe(111)多層膜について、 RBS による組成分析を行い、Fe1 原子 当たりの磁気モ-メントと Pt 層厚依 存性を明らかにすることが出来た。 現在 Fe 層の厚さ依存性についても検 討しており、この場合にも RBS 法に よる組成分析を行っていく計画であ る。



Fig.1 RBS spectra of [Fe(1ML)/Pt(nML)]/Au(111) multilayers and Pt layer thickness dependences of composition and magnetizations

有機金属化学堆積法による酸化亜鉛発光デバイスの開発

(独)物質·材料研究機構 角谷正友 東北大·金研 川崎雅司

1. はじめに

酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜の pn 接合による発光デバイス (LED) が、世界で初めてパルスレーザー堆積法 (PLD) によって実現された (川崎研究室)。そのキーテクノロジーの1つにレーザーを熱源とした基板加熱機構がある。低温(400℃程度)で堆積された ZnO は、レーザー加熱で高速に高温(1000℃程度)まで上げると表面がより 平坦化し、結晶性がさらに向上する。基板温度の反復変調と窒素ラジカルの連続供給によって ZnO 薄膜の高 い結晶性を維持したまま高濃度に N をドープすることができ、かつ再現性よく ZnO の p 型化を実現すること ができる。

研究室レベルで実証された ZnO-LED を実用化するためには ZnO 薄膜成長を PLD から有機化学堆積法 (MOCVD) へ展開することが重要である。本研究では ZnO-LED をゴールとして、レーザー基板加熱機構を CVD プロセス用に開発し、MOCVD による ZnO 薄膜を高品質化することについて検討した。

2. 研究経過

MOCVD 用にレーザー加熱機構の開発を行ってきた。PLD ではファイバーを介してレーザー光を装置内に 導入していたのに対して、MOCVD ではコリメーション型高出力半導体レーザー光(中心波長 808nm)をダ イレクトに装置内に導入した。ファイバーによるロスを低減できて効率よく基板を加熱できる特徴があり、フ ァイバーを用いない分設計の自由度が上がるといった利点がある。また、CVD 用の原料ガスがレーザー光の 導入窓へ付着するのを防ぐ工夫を行った。このようなレーザー加熱機構を MOCVD 装置に取り付けて、ZnO 薄膜の成長を行った。原料ガスには有機金属材料である DEZ n と O₂ ガス、基板にはサファイア基板を用いた。 基板温度の最適化にはコンビナトリアル手法の1つである温度傾斜法を取り入れた。

3. 研究成果

本研究で開発したレーザー加熱機構では、真空下で 1500℃を超えるような高温の加熱が可能であった。また、温度変調においても 500℃から 1000℃への急加熱・冷却が 30 秒以内にできることも確認した。MOCVD の通常プロセス圧力(数 10Torr)でも 1000℃以上の加熱と基板温度の急加熱・冷却をすることができた。

本装置を用いてさまざまな条件で ZnO 薄膜を成長させたところ、柱状成長する ZnO 薄膜しか得られなかっ た。しかしながら、レーザー加熱によって基板温度を急加熱・冷却した場合のみ、柱状成長が抑制されて表面 平坦な ZnO 薄膜を成長することができた。さらに基板温度を温度コンビで最適化することによって、 MOCVD-ZnO 薄膜の高速電子線回折パターンはストリークで、1 次ラウエと菊池ラインが明瞭に観察される ようになった。極性構造は O 面極性であることがわかった。低温の光学特性において束縛励起子と自由励起 子からの発光、およびそれらのフォノンレプリカが明瞭に検出されるようになった。

4. まとめ

MOCVD プロセス用にレーザー加熱機構を開発して ZnO 薄膜成長について検討した。レーザー加熱によっ て基板温度を変調させると表面平坦で O 面極性を持つ ZnO 薄膜が成長することを見出した。MOCVD-ZnO 薄膜成長におけるレーザー加熱の有効性を示すことができ、ZnO-LED に向けて MOCVD ではトップレベル の光学物性を示す ZnO 薄膜を成長させることができた。

発表(投稿)論文
 第 21 回応用物理学会 講演奨励賞受賞 (平成 19 年 3 月 27 日)
 「レーザー基板加熱 MOCVD 法による ZnO 薄膜の作製」
 藤本英司、角谷正友、ミックリップマー、大西剛、鯉沼秀臣

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. はじめに

研究代表者らは最近、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い出した。すなわち、最近接原子間の電子 密度分布ρ(r)が最小値pminとなる距離を rmin (原子半径またはイ オン半径)と定義すると、多くの物質は、pmin/Z³と 2(Z/n)rmin の間に、log(pmin/Z³)=-0.529×log[1.01+0.285×2(Z/n)rmin]の関係 が普遍的に成立している(Z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pmin/Z³と原子(またはイオン)半径パラメ ータ 2(Z/n)rminによって表されることに由来している。そこで本 研究ではこれまで、種々の錯体水素化物およびペロブスカイト 型水素化物について、第一原理計算による電子分布の計算と高 輝度 X線回折測定による MEM/Rietveld 解析を行い、構成原子 間の化学結合について調べてきた。また、錯体系水素化物の構



成イオン間の化学結合の特徴から、図1に示す「錯体系水素化物の相安定性指標図」を提案してきた。この相 安定性指標図によれば、Mg(AlH₄)₂ や Ca(AlH₄)₂ などの『多価のアラネート水素化物』は、電気陰性度が小 さく比較的不安定な水素化物であると予想される。

本研究では、これまでほとんど明らかにされていない $Mg(AlH_4)_2$ に注目し、昇温水素脱離(TDS)測定、圧力 -組成-等温(PCT)測定によりその相安定性と水素化特性を調べた。また、 $Mg(AlH_4)_2$ と LiAlH₄の複合化 による相安定性への影響を検討した。

2. 実験方法

Mg(AlH₄)₂は、MgCl₂とNaAlH₄をジエチルエーテル中で環流し、メタセシス反応によって合成した。その 後、ソックスレー抽出装置を用いて反応副生成物であるNaClを分離し、真空脱気により高純度のMg(AlH₄)₂ を抽出した。合成後の試料について、XRD測定およびラマン分光分析を行い相の同定を行った。LiAlH₄との 複合化にはメカニカルミリング法を用いた。Mg(AlH₄)₂とLiAlH4をモル比1:1で混合し、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。ミリング前後の試料について、XRD測定およびラマン分光分析を行うとともに、昇温水素脱離(TDS) 測定より相安定性の評価を行った。さらに、TiCl₃触媒の添加効果について調べた。

3. 実験結果

XRD 測定およびラマン分光分析より、反応副生成物を含まない単相の Mg(AlH₄)₂の合成を確認した。TDS 測定の結果、Mg(AlH₄)₂は 2 段階で分解することが分かった。1 段目の反応は MgH₂を形成する分解反応であ り、2 段目の反応は、MgH₂が幾つかの Al 合金相へ分解する反応である。また、1~5mol%の TiCl₃を添加し た Mg(AlH₄)₂では、それぞれの分解温度が著しく低下した。特に、5mol%の TiCl₃を添加した Mg(AlH₄)₂で は、室温でミリング中に大半の水素を放出した。1mol%の TiCl₃を添加した Mg(AlH₄)₂では、333K で約 3.0mass%の水素を放出した。PCT 測定によれば、Mg(AlH₄)₂のプラトー圧は 10MPa 以上であると予測され る。しかし、TiCl₃を添加した試料においても再水素化反応はほとんど確認されなかった。このことより、 Mg(AlH₄)₂は LiAlH₄, NaAlH₄, KAlH₄のような他のアラネートに比べ、不安定であることが分かった。 XRD 測定より、Mg(AlH₄)₂ と LiAlH₄をメカニカルミリングによって LiMg(AlH₄)₃の合成を確認した。



図 2 (a) LiMg(AlH₄)₃, (b) LiAlH₄および(c) Mg(AlH₄)₂ のラマンスペクトル

LiMg(AlH4)₃のラマン分光分析の結果を図2に示す。 Al-H の伸縮振動および変角振動のラマンスペクトルが 明瞭に現れている。ここで、最も高い伸縮振動モードの ピークは、LiAlH4 < LiMg(AlH4)₃ < Mg(AlH4)₂の順に変 化した。

LiMg(AlH4)₃のTDS スペクトルを図3に示す。これに より、LiMg(AlH4)₃は3段階で分解することがわかった。 1段目の分解反応はLiAlH4あるいはMg(AlH4)₂よりも低 温で開始し、そのピーク温度は、LiMg(AlH4)₃ < Mg(AlH4)₂ < LiAlH4の順に変化した。従って、 LiMg(AlH4)₃は複合化によって安定性がさらに低下して いると考えられる。

TG-DTA-MS の測定結果を図4に示す。重量変化の解 析より、2段目の反応は、LiMgAlH₆ \rightarrow MgH₂+LiH + Al + 3/2H₂であることが示唆された。また、383K、10MPa の高水素圧力雰囲気において再水素化試験を行ったが、1 段目及び2段目の反応とも可逆性は認められなかった。

4. 発表論文

論文発表:

- 1. K.Komiya, N.Morisaku, K.Ikeda, S.Orimo, H.Yukawa, M.Morinaga, Synthesis and Dehydrogenation of LiMg(AlH₄)₃ for Hydrogen Storage, J. Alloys Compd., (in press)
- 2. K.Komiya, N.Morisaku, Y.Shinzato, K.Ikeda, S.Orimo, Y.Ohki, K.Tatsumi, H.Yukawa, M.Morinaga, Synthesis and Dehydrogenation of M(AlH₄)₂ (M=Mg, Ca), J. Alloys Compd., (in press)
- 3. K.Ikeda, S.Kato; Y.Shinzato; N.Okuda, Y.Nakamori, A.KItano, H.Yukawa, M.Morinaga, S.Orimo, Thermodynamical stability and electronic structure of a perovskite-type hydride, NaMgH₃, J. Alloys Compd., (in press).
- 4. K.Komiya, N.Morisaku, R.Rong, Y.Takahashi, Y.Shinzato, H.Yukawa, M.Morinaga, Synthesis and decomposition of perovskite-type hydrides, MMgH₃(M=Na,K,Rb), J. Alloys Compd., (in press) 口頭発表:
- 1. カルシウムアラネート Ca(AlH4)2 の合成と脱水素化反応、守作直人,小宮健嗣,新里喜文,大木靖弘,巽 和行,池田一貴,折茂慎一,湯川 宏,森永正彦:日本金属学会,9月17-19日,新潟大学,(2006).
- 2. マグネシウムアラネート Mg(AlH₄)₂ の合金化と安定性、小宮健嗣, 守作直人, 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 17-19 日, 新潟大学, (2006).
- 3. カルシウムアラネート Ca(AlH₄)₂ の合成と脱水素化反応(2)、守作直人,小宮健嗣,李宇展,池田一貴, 折茂慎一,湯川 宏,森永正彦:日本金属学会,3月27-29日,千葉工業大学,(2007).



図 4 LiMg(AlH₄)₃の(a) Mass スペクトルおよび (b) TG-DTA プロファイル

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・エ 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 H17 年度の共同研究の成果として、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</u> 接観察に世界ではじめて成功した。また、ステップの前進・後退のその場観察により、溶解度を迅速にか つ高精度に得る事ができた。さらに、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。

そこで本年度は、濃度、温度および圧力をかえて多くの測定を行い、活性化エネルギー・活性化体積を 求めて、グルコースイソメラーゼ結晶の結晶化における活性化機構を明らかにする事を目的とした。

2. 研究経過

昨年度は、高圧光学セルをテラメックス(株)とともに共同開発し、主にその「試作機」を用いて実 験を行った。しかしながら、試作機には光学窓が一つしかなかった。よって、高圧力下の結晶表面観察の ためには、光学窓上に適切な個数・サイズの種結晶を育成した後、(1) その結晶周囲の溶液濃度を測定の 濃度に変える為、測定用の溶液でリンスした後(ここで結晶が光学窓から離れたりして消失する事が多 い)、(2) 高圧セル内をその溶液で満たしつつ光学窓ごと装置に取り付けるという、技術的にかなり難し い作業が必要であり、失敗する事が多かった。そこで、本年度はその反省の元、溶液入れ替え及び透過光 観察を可能にするもう一つの光学窓を備えた高圧光学セルを購入し、複数条件の実験を行った。

ところが今度は、もう一つの光学窓を通した溶液の正確な入れ替え難しいという問題に直面した。高圧 光学セルはコンパクトかつ高圧力下対応のため、試料空間が狭い(直径 1.6 mm、深さ 8 mm)ということ により、(1)溶液入れ替え時に内部の様子を観察しながら行う事ができなかったり、(2)溶液のハンドリ ングの際に、試料空間内に容易に気泡が混入する等の理由で、正確な溶液の交換が困難であった。その結 果として、多くの測定にもかかわらずデータが不正確になった。

また、試料空間壁面に付着していた結晶を破壊(溶液入れ替え時に)する事によって生じる無数の結晶 片が溶液中に漂い、それが観測中の結晶表面に降り積もる事でデータが乱れた。さらに、圧媒のメタノー ルとタンパク質溶液のセパレータとして用いた、不活性液体のフロリナートが、圧漏れが起こっている時 等、過剰に試料空間内に侵入する事で大部分の溶液がシールの隙間から流失してしまい、やはり観測でき なくなったりという問題のせいで、正確なデータを取得する事が困難となった。

そこで、以上の問題を解決すべく内部セル方式を試みた。

3. 研究成果

内部セルとして、サファイヤ窓の中心にパスツールピペットの先端ガラス部分を垂直に接着剤で固定したものを作製した。これにより、以下の通り溶液ハンドリングの問題点が解決した。

- (1) サファイヤ窓上の結晶の消失の恐れなく、かつ目視で気泡混入の有無を確認しながら溶液の入れ替え を行う事ができるようになった。これにより溶液交換を容易かつ正確に行えるようになった。
- (2) タンパク質溶液は内部セル中に入っているので、圧漏れが生じてもサファイヤ窓と O-ring の隙間から 溶液が流失する事がなく、それによる失敗を防ぐ事が可能となった。

4. まとめ

溶液のハンドリングに問題点が見つかり、大幅に実験計画が遅れてしまったが、最終的に考案した内部 セル方式により、その問題点をクリアする事ができた。

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、第8章 タンパク質結晶表面のステップ前進速度に及ぼす圧力効果、高圧力下の生物科学、さんえい出版、p. 63-70, 2006. (分担著書)
- 2) 鈴木良尚、佐崎元、松本雅光、永澤眞、中嶋一雄、田村勝弘、圧力印加による酵素の結晶成長の促進、 *食品と容器*、Vol. 47, No. 6, p. 320-327, 2006. (解説)
- 3) 鈴木良尚、佐崎元、松本雅光、永澤眞、中嶋一雄、田村勝弘、高圧力下における蛋白質結晶表面の 分子ステップのその場観察、高圧力の科学と技術、Vol. 17, No. 1, p. 50-56, 2007. (解説)

タンパク質の光誘起核形成機構の解明

東北大·金研 佐崎 元, 群馬大 奥津哲夫

1. はじめに

タンパク質の光誘起結晶化機構を理解する上で,光化学反応中間体がどのようにしてクラスターを形成し結晶に至るのか,その機構を共同研究した。光化学反応中間体ラジカルが結晶化に関与していることが判明していた。反応中間体ラジカルはラジカルーラジカル反応により二量体を形成すると予想された。奥津はここまでの機構を推測していたが,それを証明する決定的な実験結果が得られていなかった。

2. 研究経過

反応中間体がクラスター化する過程が観 測可能であると佐崎がアドバイスを与え SDS-PAGE 電気泳動実験を行った。共有結 合性ダイマーが光化学反応により生成する ことを見出し、結晶化機構の理解を深めた。 また、リゾチーム以外のタンパク質結晶化の 実験も共同研究により進めた。

3. 研究成果

Figure 1 に SDS-PAGE 電気泳動実験の結 果を示す。Lane1-4 は NaCl を含むリゾチー ム溶液に光照射を 0, 15, 30, 60 分間行った もの、Lane5はコントロール実験としてリゾ チームダイマー, Lane6-9 は NaCl を含まな いリゾチーム溶液に光照射を同条件で行っ たもの, Lane10 は分子量マーカである。 NaCl を含むリゾチーム溶液に光照射を行う とリゾチームモノマーの2倍の分子量の位 置にスポットが観測された。SDS-PAGE 法で 検出されるタンパク質は水素結合やファン デルワールス力のような弱い相互作用で結 合したクラスターは解離し, 共有結合性の分 子しか検出されないことから、光化学反応に より共有結合性ダイマーが生成したことが 明らかとなった。

4. まとめ

この実験結果をもとに結晶化機構を考察 した(Scheme 1).一般的に核形成の初期段階 とは1つの分子に別の分子が衝突し二量体 が形成され、それが三量体、四量体・・・と 凝集体のサイズが大きくなり、臨界核サイズ を超えて安定核が形成される過程である.こ のような過程の中で最初の凝集体である n=2



Figure 1. Photograph of gel. Lanes 1-4: lysozyme solution contains NaCl (0.1 M), lane 5: lysozyme dimer, lanes 6-9: lysozyme solution without NaCl, lane 10: molecular weight marker. These sample solutions were irradiated by UV light for 0, 15, 30 and 60 min. Irradiation times are indicated below lane numbers.





のクラスター形成は表面自由エネルギー不利の点で不安定な化学種であり、核形成の律速段階である. 電気泳動法で確認された光化学反応生成物であるダイマーは共有結合をしているので溶解せず安定 である.このダイマーが核形成過程の最も不安定な n=2 のクラスターと同じ役割を果たすと考えると, 安定な化学種から核形成の初期過程が始まるのであるから、核形成が促進されると考えることができ る.

- 5. 発表(投稿)論文
 - 1. T. Okutsu, K. Sugiyama, K. Furuta, I. Watanabe, H. Mori, K. Obi, K. Horota, H. Horiuchi, G. Sazaki, S. Veesler and H. Hiratsuka, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, in press.
 - 2. Kenji Furuta, Tetsuo Okutsu, Gen Sazaki, Izumi Yoshizaki, Hiroaki Horiuchi, Tetsuya Shimizu, Masaki Yamamoto, Yoshihito Tanaka, and Hiroshi Hiratsuka, Chem. Lett., in press.

Si(110)基板上に成膜した歪みSi/SiGeの歪み緩和メカニズムの解明

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

Si系デバイスの特製を向上させる為に歪みSiが広く用いられている。これは結晶の対称性を制御してバンド 間散乱を抑制し、かつキャリアの有効質量を下げることによってキャリア移動度を向上させるという技術であ り、これによって電子の移動度を飛躍的に高めることができる。しかしながら、正孔の移動度は電子と比べて 依然として低い。

本研究では、この課題を克服するためにSi(110)面上への高品質歪みSi/SiGe構造デバイスの形成を目指して いる。(110)面を表面にした歪みSi薄膜では、(100)基板を用いた場合と比べて正孔移動度が向上することが確 認されているが、結晶性や表面モフォロジーが悪い点が課題である。これは歪み緩和メカニズムが(100)基板 の場合と異なることが原因であると考えられるが、詳しい研究はなされていなかった。そこで我々は(110)基 板上にガスソース分子線エピタキシー(GSMBE)法でSiGe/傾斜組成バッファー構造を成膜した場合に関し て、SiGe層の歪み緩和メカニズムを明らかにした。

2. 研究経過

我々はこれまでに、SiGe/傾斜組成バッファー構造をSi(110)基板に成膜した場合、成長温度を700℃以上に するとSiGe結晶の[110]軸が<001>方向に倒れるような変化が起こることを見出していた。そこで今回は、 600℃~700℃の範囲で成長した各試料について、SiGe層のモフォロジーがどのようなメカニズムで発生して いるかを系統的に調べた。また、傾斜基板上への成長を行い、応力の影響と成長欠陥の影響を切り分けること によって結晶格子の<001>方向への傾斜のメカニズムを詳しく調べた。

3. 研究成果

結晶性は 700℃を境に不連続的に変化していた。以下では 650℃(低温)と 700℃(高温)で成長した試料 に関する観察結果を示す。図1は、[110]方向から見た断面STEM像である。低温で成長した場合は双晶の体 積が非常に大きく、結晶性が悪い。これは、表面原子の運動が活発ではないために、界面エネルギーを最小化 するような配置を取ることができないまま結晶成長が進行したためだと考えられる。一方高温での結晶成長で は、このような成長欠陥としての双晶(growth twin)の体積が明らかに減少している。もう一つの特徴は microtwinが多く見られることであるが、これについては以下で詳しく述べる。図2にAFM観察による表面モ フォロジーを示す。低温成長時には成長双晶の不規則的な発生を反映してランダムなモフォロジーを示し、高 温成長時には[110]方向に筋状の突起部が認められる。この筋状の突起部は、microtwinに関連するモフォロ ジーであると考えられ、数100umに亘るものも観察された。以上の事から、700℃を境とする両温度域での結 晶性の違いは、growth twinとmicrotwinという起源の異なる2種類の双晶が存在し、成長温度によって支配 的な双晶の種類が異なるためであると説明できる。もしそうであれば、前述のSiGe結晶格子の<001>方向への 傾斜もmicrotwinの発生に関連する現象であると考えざるを得ない。この点について調べる為に、図3に示す ような傾斜基板上へのgraded SiGe結晶成長を試みた。基板は、表面方位が[110]軸を<001>方向に5°傾斜し た方位となるように研磨してある。また、成長温度は 700℃であった。この場合、{111}面は基板表面に関し て非対称となり、それらにかかるせん断応力は等しくない。この結果、断面STEM像に示す通り、大部分の microtwinがより大きな応力がかかる(111)面に沿って形成された。この試料のX線回折逆格子マップは、SiGe 結晶全体が図3(左)の矢印の向きに回転していることを示している。このことから、SiGe層の<001>方向へ の傾斜は傾角粒界のように粒界の両側が相対的に異なる方位に傾斜するのではなく、図4に示すように、 microtwinの発生と共にその両側が隆起・沈下する動きに伴って回転が発生していることが示唆された。この ような歪み緩和の様式はSiGe系半導体では初めて観測された現象であり、本研究が目標に掲げているSi(110) 基板上への超高移動度歪みSiデバイスの開発を行う上で、極めて重要な知見が得られたと考えている。



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

信州大教育 干川圭吾、太子敏則*、西尾太佑 東北大金研 米永 一郎 *現: 東北大金研

<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(LiNbO3:LN)、 タンタル酸リチウム(LiTaO3)、サファイア(Al2O3)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。本研究では、表面弾性波(SAW)デバイスや光デバイス用圧電結晶として広く実用化されている LN 単結 晶について、CZ 法よりも低コスト化を実現できる 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。今回は一致溶融組成における LN 結晶成長を行い、異相の晶出や欠陥の発生について検討した。

2. 研究経過

結晶成長は抵抗加熱式 VB 炉にて大気中で行った。白金るつぼを使用し、種子結晶としては CZ 法で成長した Z 方位(0001)の単結晶を用いた。成長速度 1mm/h、るつぼ回転 6rpm、実験炉内の固液界面近傍の温度勾配 10~12℃/cm として直径 2 インチの結晶成長を行った。成長した結晶を切断し、両面研磨後の厚さ 0.5mm 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

成長した結晶を図1に示す。最終固化部においてわずかに 異相が晶出していたが、それ以外の部分は見た目上クラック フリーで異相フリーであった。図 2(a)、(b)はそれぞれ種子結 晶および成長結晶から切り出したウェハのX線トポグラフ写 真である。ともに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、成長結晶の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。一方、 種子づけ界面近傍を縦割りにしたウェハのX線トポグラフか ら、成長界面は下凸であることがわかった。今回実施した成 長条件では種子および成長結晶中の転位密度に顕著な違いは 見られなかったが、成長界面が上凸になるような成長条件で 結晶成長を行うことにより、より低転位密度の結晶が得られ ると考えられる。今回の結晶評価により、VB法が高品質LN 単結晶を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。

<u>4. まとめ</u>

VB法により直径2インチLN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。今後は、得られた知見を参考に、ニ オブ酸カリウム等のLN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。

5. 発表(投稿)論文

"Single crystal growth of langasite (La₃Ga₅SiO₁₄) by vertical Bridgman (VB) method in air and in an Ar atmosphere", T. Taishi, T. Hayashi, T. Fukami, K. Hoshikawa and I. Yonenaga, J. Cryst. Growth in printing.



図1 VB法で成長した直径2インチLN単結晶



(a) 種子結晶から切り出したウェハ



(b) 成長結晶から切り出したウェハ
 図2 VB-LN結晶のX線トポグラフ
 (MoK α 1、45kV, 300mA、g ← 1120)

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	窓

1. はじめに

第2高調波発生などの2次非線形光学効果を用いた波長変換技術は、既存のレーザでは得られない波長領域 のコヒーレント光源を得るための重要な技術である。高効率な波長変換を行うためには、基本波と高調波との 間で位相整合を達成することが重要である。我々は、単結晶育成中に結晶成長界面に外部電場を印加すること によって、人工的な周期的双晶構造をバルク結晶中に形成し、擬似位相整合波長変換デバイスへ応用すること を目的に研究を進めてきた。この手法が確立されれば、ボレート結晶などの非強誘電体結晶においても、強誘 電体材料において行われている電圧ポーリングを用いた擬似位相整合構造の作製が可能となり、応用波長領域 の飛躍的な拡大が期待される。

2. 研究経過

我々は、外部電場印加技術確立の前段階の基礎研究として、Li₂B₄O₇(LB4)や LiNbO₃(LN)などの酸化 物結晶を対象に、それらの結晶成長に付随する成長界面近傍の電場について、その測定実験及び解析を進めて きている。その結果、融液のイオン伝導性に起因するゼーベック効果の電場と、成長界面におけるイオン種の 偏析に起因する結晶化起電力(Electromotive force: EMF)の電場が発生していることを実証している[1]。 本年度は、これらの内部電場について更なる理解を進めるために、LB4 及び LN の両者について、結晶化 EMF の組成依存性を調べた[2]。

3. 研究成果

内部電場の測定は、2 組の熱電対を設置したマイクロ引き 下げ成長システムによって行った。測定は、Li₂O-Nb₂O₅系 (LN)におけるLi₂O組成30~36 mol%、及びLi₂O-B₂O₃系(LB4) については、Li₂O組成32~34.7 mol%の範囲で行った。

図1に、Li₂O-Nb₂O₅系の結晶化 EMF の組成依存性を示す。 結晶化 EMF は、Li₂O 組成が増加するに従い減少する傾向が 見られた。これは、成長界面における各イオン種の濃度及び 各イオンの平衡分配係数 k_0 が組成とともに変化した結果であ ると理解できる。注目すべきは、原料融液の Li₂O 濃度が 36 mol%と 60 mol%付近で結晶化 EMF がゼロとなる事である。 このふたつの組成点は状態図上の共晶点組成であり、この結 果は、状態図上でギブスの相律における自由度がゼロである 融液組成では、成長界面での charge neutrality が必ず成立する ことを示唆している。

図2にLi₂O-B₂O₃系における結晶化EMFの組成依存性は、 コングルエント組成(Li₂O=33.33 mol%)を中心に、ほぼ対称 的な変化を示した。これは、コングルエント組成以外の結晶 成長では、イオン偏析による結晶化EMFが生じることを示し ている。コングルエント組成では、成長速度(6~12 mm/h)に 依らず、結晶化EMFはゼロとなった。この結果は、コングル エントLB4の成長では、イオン種を含めたすべての溶質につ いての k_0 が1であることを示している。



図 1: Li₂O-Nb₂O₅ 系における結晶化 EMF の組成依存性



図 2: Li₂O-B₂O₃系における結晶化 EMF の 組成依存性

5. 発表(投稿)論文

[1] S. Koh, S. Uda, M. Nishida and X. Huang

" Study of the mechanism of crystallization electromotive force during growth of congruent LiNbO₃ using a micro-pulling-down method "

J. Cryst. Growth, 297, 247-258 (2006)

[2] Shinji Koh, Satoshi Uda, Xinming Huang

"Partitioning of ionic species and crystallization electromotive force during the melt growth of $LiNbO_3$ and $Li_2B_4O_7$ " Submitted to J. Cryst. Growth 高エネルギーX線回折法と示差走査熱量分析を用いた酸化物融液構造に関する研究

学習院大・理 渡邉匡人,水野章敏 東北大 金研 黄晋二,黄新明,宇田聡

1. はじめに

光技術の進歩により、レーザー用結晶やレーザー波長変換用非線形光学結晶の用途は益々拡大し、さらに光 通信技術の進歩は、光アイソレーターや、位相整合器などの光学結晶が活躍する領域は拡大している.このた め、光学用材料としての酸化物単結晶の育成技術を革新していく必要がある.酸化物単結晶育成では、成長開 始時の液相状態が複雑であり、物性が時々刻々と変化することが制御を困難にしている.また、酸化物結晶は 多成分系であり、非平衡相を含め結晶構造が組成と温度変動に敏感に変化するため、この液相状態での変動を 制御することが結晶成長制御にとって重要である.このため、酸化物融液の物性と構造に関しての研究は古く からおこなわれてきたが、酸化物融液の構造変化が結晶成長時の構造に与える影響については、現在において も明らかとなっていない.このため、本共同研究において、酸化物融液の構造変化と結晶成長時における構造 の関係を明らかにすることが目的である.平成18年度においては、宇田研究室で研究において、液相状態で の自由エネルギー変化がガラス状態にも反映し、自由エネルギーの異なったガラス状態から結晶化する際に結 晶化温度が異なることを明らかにした.この現象をより詳細に調べるために、広い温度範囲、および冷却速度 を変化させてガラス化をおこなうため、無用器浮遊技術を用いて酸化物融液のガラス化実験に着手した.これ までに、BBO (BaB₂O₄) と LB4 (Li₂B₄O₇) について、ガス浮遊法を用いた非接触法でガラス試料の作成を おこないガラス状態の構造解析を高エネルギーX 線回折法でおこなった.

2. 研究経過

これまでに我が開発してきた無容器溶融技術を用いて,酸化物に関して従来はガラス化が困難とされていた 物質に関しても,無容器法では容易にガラス化できることを明らかにしてきた.本研究を進めるにあたり,ガ スジェット浮遊装置のノズルを改良し,酸化物融液を長時間安定浮遊できるようにした.図1に改良したガス 浮遊装置とノズル部分の写真を示す.この装置を用いることにより,長時間の安定浮遊が実現でき,冷却速度 を変化させて固化することが可能になった.この装置を用いることにより,冷却時間を変化させて酸化物ガラ ス試料を作製し,得られたガラスの構造を高エネルギーX線回折法で解析できるようになった.



図1ガスジェット浮遊装置



図2ガスジェットノズル

3. 研究成果

BBO ガラスを作成した際の,冷却曲線を図2に示す.図には冷却速度が速い場合と冷却速度が遅い場合を 示してあるが,どちらの場合にもBBOガラスを得ることができた.これは,無容器法を用いた場合,核形成 を抑止できるため,過冷却液体状態からガラス化することが容易になるためであると考えられる.この装置を 用いて,宇田研究室において育成した,LB4(Li₂B₄O₇)結晶をガス浮遊法により無容器溶融後,凝固させガ ラス化することにも成功した.このLB4ガラスをSPring-8 BL04B2ビームラインにおいて,113.4keVの 高エネルギーX線回折法の測定をおこなった(図3).この実験に先立ち,LB4と同じボレート系酸化物結晶 であるBBOについても,無容器技術を用いてガラス化に成功しガラスと過冷却液体の構造解析をおこなった (図4).BBOの結果より,ガラス化と結晶化に際して,液体状態においてのボレートリングの切断が結晶化 とガラス化の選択に影響を与えていることがわかっており,LB4に関しても構造解析をおこない,融液構造 とガラス化/結晶化の選択則を今後明らかにしていく.



図2. BBO 結晶を融解. 凝固した際の冷却曲線と得られたガラス試料の写真





図3. LB4 ガラスの構造因子 S(Q)と動径分布関



また、宇田研究室で育成した定比組成の LiNbO₃(S·LN)結晶をガスジェット浮遊装置で溶融後凝固した が、冷却速度を変化しても LN はガラス化することができなかった.このガスジェット浮遊法により無容器凝 固した試料について、宇田研究室で示差走差熱量測定をおこなった.この結果を図5に示す.この結果より、 この試料は 1060 °C および 1160 °C にピークが現れたことから、試料には LiNbO₃ 相の中に共晶である Li₃NbO₄ 相が含まれていることがわかった.キュリー点は、ほぼ S·LN の組成に対応する温度(1200[℃]) で あるため、LN 固相は、そのほとんどが S·LN (50mol%) であると考えられる.これは、凝固開始の温度が 50 mol%に対応する固相線の温度(~1170 °C)まで達しておらず、凝固開始時の固相組成は、50 mol%よ りも小さかったと考えられる.その後結晶成長が進行していく際に成長速度が速いため、ほとんどの部分では S·LN 固相が得られるが、最終的には融液組成が共晶組成に達し Li₃NbO₄ 相を含む結果になったと考えられ る.このように、無容器法による溶融凝固・結晶成長実験と示差走査熱量分析をおこなうことにより、結晶成 長時の相変化が詳細にわかり、X線回折による構造変化の計測と併せることで、結晶成長の詳細なメカニズム 解明へつながる.



図5. 無容器凝固した S-LN の示差走差熱量測定結果.

4. まとめ

酸化物融液の構造変化が結晶成長時の構造に与える影響は、現在でも明らかとなっていないため、酸化物融液の構造変化と結晶成長時における構造の関係を明らかにするために、無用器浮遊技術を用いて酸化物の溶融・ 凝固実験をおこなえるような、ガスジェット浮遊装置を製作し、BBO(BaB2O4)とLB4(Li2B4O7)につい て、ガス浮遊法を用いた非接触法でガラス試料の作成をおこないガラス状態と融液状態での構造解析を高エネ ルギーX線回折法でおこなった.また、ガスジェット浮遊法により無容器凝固した試料について、示差走差熱 量測定をおこなった.この結果、無容器法による溶融凝固・結晶成長実験と示差走査熱量分析をおこなうこと により、結晶成長時の相変化を詳細に調べることができた.今後、X線回折による構造変化の計測と示差走査 熱量測定を組み合わせることで、結晶成長の詳細なメカニズム解明へつながると期待される.

5. 発表(投稿)論文

1. "Supercooled Barium Boric Oxide Melts: X-Ray Diffraction Measurements and Glass Formation", S. Matsumura, M. Watanabe, A. Mizuno, and S. Kohara, J. Am. Ceram. Soc., 90 (2007) 742–745.

2." Structure of glass and liquid studied with a conical nozzle levitation and diffraction technique" A. Mizuno, S. Kohara, S. Matsumura, M. Watanabe, J.K. R. Weber and M. Takata, Materials Science Forum Vols. 539-543 (2007) 2012-2017.

3."Glass formation of supercooled BBO melts by containerless technique", S. Muramatsu, M.Watanabe, A. Mizuno, and Shinji Kohara, 2006 年 9 月 25 日, Jackson Hole, Wyoming, 8th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids. (ポスター)

4."高エネルギーX線回折による BaB₂O₄ ガラスと融液の構造解析" 松村誠一,渡邉匡人,水野章敏,小原真司,2006 年 3 月 30 日,愛媛大学,日本物理学会第 61 回年次 大会
マルチシード CZ シリコン結晶成長における結晶欠陥形態および形成機構の解明

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 宇田 聡、黄 新明 *現東北大学金属材料研究所

1. はじめに

多結晶 Si 太陽電池の変換効率の低下要因となる結晶欠陥の解析・解明を目的として、結晶成長時のこれ ら欠陥の形成機構とその影響を明らかにするために、キャスト法多結晶と CZ 法単結晶の中間にあたる結 晶形態として、複数の特定方位単結晶種子(マルチシード)を用いた CZ-Si 多結晶成長を試み、成長結晶 の形態および発生する結晶欠陥の様態およびこれら欠陥分布と少数キャリアライフタイムとの関係につい ても検討した。その結果、代表的な3つの成長方位<100>、<110>、<111>の種子結晶を組み合わせ て育成した多結晶で、<111>方位成長結晶粒と他の結晶粒との境界付近の<111>結晶粒側にのみ高密度 の転位やスリップおよび小傾角境界、多結晶粒が多数発生し、ライフタイムが低下することが分かった。 この研究手法を発展させることにより、キャスト法 Si 多結晶で課題となっている太陽電池変換効率の低下 要因の解析・解明が可能になるとの知見を得た。

2. 研究経過

直径 7 インチの石英るつぼに 11N の多結晶原料 2kg を充填し、結晶中の B 濃度が 1×10¹⁶ atoms/cm³ (1.4 Ωcm 相当)となるように 5N の顆粒状 B を添加して融液とした後に、代表的な3つの方位<100>、<110 >、<111>の3本からなるマルチシードを融液に接触させ、結晶成長を開始した。種子づけ界面に発生し た転位を除去するためにネッキングを行った後に結晶の直径を大きくし、異なる方位で成長した結晶同士 を接触させた。接触後は、直径 60~65mm となるように結晶の直径を制御し結晶を育成した。成長した結 晶を成長方向に垂直に切断して厚さ 1mm のウェハとし、ミラーエッチング後に HF: HNO3: CH3COOH=1: 3:3の混合液で3分間選択エッチングし、エッチピットの観察を行った。ライフタイム評価は、提供した 結晶試料を用いての関連の研究機関で行われ、情報を共有した。

<u>3.</u>研究成果

3本の種子結晶を用いた CZ-Si 結晶成長中の写真を図1 に示す。接触直後の結晶は複雑な形をしているが、成長が 進むにつれて単結晶のように円形になった。図 2(a)はこの 結晶の肩部から切り出したウェハの非選択エッチングの 写真である。この段階で大きく分けて5つの結晶粒が存在 し、面指数はその結晶粒の上に存在する種結晶の方位を示 している。図 2(b)は(a)のウェハと隣り合うウェハの選択エ ッチング後の写真である。高密度に欠陥が発生した結晶境 界は(100)/(111)境界および(111)/(110)境界近傍に限られた。 図3は(100)/(111)境界近傍の顕微鏡写真であるが、(111)側 にのみ高密度に転位ピットやスリップおよび小傾角境界 が多数見られたことから、欠陥形成には結晶境界を形成す る成長面、接触面と、交差するすべり面が関与しているこ とが示唆された。このような欠陥部分において少数キャリ アライフタイムが低下することが確認された。

<u>4. まとめ</u>

マルチシードを用いて、大粒径で結晶面方位既知の CZ-Si 多結晶を成長することができた。<111>成長結晶 粒と他の方位成長結晶粒との粒界の<111>成長結晶粒側 に高密度に転位や小傾角境界および多量の結晶粒とそ れに伴う複雑な粒界が高密度に発生することがわかった。 さらに、これらの結晶欠陥が少数キャリアライフタイム の著しい低下要因であることも関連の研究から示された。

5. 発表(投稿)論文

- (1) T.Taishi T.Hoshikawa, X.Huang, S.Uda, M.Yamatani. K.Shirasawa and K.Hoshikawa: Influence of crystalline defects in Czochralski-grown Si multicrystal on minority carrier lifetime (JCG へ投稿中)
- (2) T.Hoshikawa, T.Taishi, X.Huang, S.Uda, M. Yamatani, K.Shirasawa and K.Hoshikawa: Si multicrystals grown by Czochralski method with multi-seeds (JCG 个投稿中)





図3 (100)/(111)境界 (図2(b)点線内部分) の光学顕微鏡写真

(100) 1 (111) 0.2mm

モリブデンシリサイド基超高温熱遮蔽コーティング材料の開発

東北大・環境 吉見享祐 北大・エネマテ 山内啓 黒川一哉

東北大·金研 後藤孝 塗溶

1. はじめに

近年、地球環境への負荷低減を目指して発電用ガスタービンや航空機用エンジン等の高出力エネルギー変換 システムにおけるエネルギー変換効率の向上、すなわち稼働温度の超高温化が指向されている。現在、上記の 部材にはNi基超合金にTBCを施して使用されているが、これ以上の温度上昇は部材表面近傍温度がNi基超合 金の融点近傍まで達していることもあり非常に困難である。そこで、Ni基超合金の耐用温度を超える温度域 (超高温)で使用可能な超高温耐熱材料の開発は必要不可欠である。そこで本研究では、Mo-Si-B系複合材料 に対する超高温遮熱性コーティング材としてMoSi₂及び基材のMo-Si-B系複合材料の合金設計について調査す ることを目的とした。

2. 研究経過

SPS により作製した MoSi2 及び 1mol%Al、B 添加焼結体及び MA-SPS プロセスにより作製した Mo-Si-B 合金について組織及び耐酸化性についての評価を行った。これらの試料の組織観察・元素分析には走査型電子 顕微鏡(SEM)と電子線マイクロアナライザー(EPMA)を用いた。さらに、耐酸化性の評価を目的として、MoSi2 及び 1mol%Al、B 添加 MoSi2 焼結体は、Ar-20%O2 及びその減圧雰囲気下、1773 K で、Mo-Si-B 合金は、大 気中、1273 K で酸化試験を行った。酸化皮膜の表面及び元素分析には電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM) と電子線マイクロアナライザー(EPMA)、表面生成物の同定には X 線回折法(XRD)を用いた。

3. 研究成果

1mol%Al 添加試料では、Al 添加によって SiO₂介在物の生成が抑制されていた。1mol%B 添加試料では、SiO₂介在物量は MoSi₂ とほぼ変わらなかったが、B 添加によって Mo₂B₅相の生成が確認された。Al と B 添加によるマトリックスへの効果は異なるが、両者共に 1773 K、大気圧・減圧下における耐酸化性の向上に寄与していると考えられる。

MA-SPS プロセスによって作製された Mo-Si-B 合金は、アーク溶解により作製された Mo-Si-B 合金よりも 非常に耐酸化性に劣ることが明らかとなった。この原因としては、MA-SPS プロセスにおける酸素吸着によ る SiO₂介在物の形成や不純物元素の混入が考えられる。そこで、MA プロセスの改善を行ったところ、C 添 加(図 1 参照)やヘキサン雰囲気において MA を行うことにより、MA プロセス由来の SiO₂介在物量を軽減す ることができた。今後、様々な特性を向上させることを目的として、MA 時の不純物元素の軽減についても研 究を進めていく予定である。

4. まとめ

(1) MoSi2への 1mol%程度の Al 及び B 添加はマトリックス中の SiO2 介在物の抑制や保護性 SiO2 皮膜形成 能の向上を伴い、大気圧及び減圧下においても耐酸化性の向上をもたらすことが明らかとなった。

(2) Mo-Si-B 焼結体の耐酸化性が低いのは、SiO₂介在物の存在による Si 活量の低下や MA 時における不純物 元素の混入に影響を受けていると推測される。しかしながら、C 添加やヘキサン雰囲気において MA を行う ことにより、Mo-Si-B 焼結体中に形成される SiO₂介在物量の軽減が可能となった。

5. 関連発表(投稿)論文

投稿論文

- ・ 伊庭野朗、吉見享祐、丸山公一、山内 啓、黒川一哉、塗溶、後藤孝: SPS 法によって合成した Al 添加及 び B 添加 MoSi₂ 多結晶体の 1500℃・低圧下での耐酸化特性、耐熱材料 123 委員会研究報告, 47, (2006), pp. 381-392
- · A. Yamauchi, K. Yoshimi, Y. Murakami, K. Kurokawa and S. Hanada: Oxidation behavior of Mo-Si-B

in-situ composites., Solid State Phenomena, 127, (2007), pp.215-220

口頭発表

- ・伊庭野朗、山内 啓、塗溶、黒川一哉、後藤孝、吉見享祐、丸山公一: MoSi2 合金の酸化挙動に及ぼす圧 力および添加元素の影響、日本金属学会 2006 年(第139回) 秋期講演大会(新潟県新潟市 新潟大学、2006 年9月16日)
- ・伊庭野朗、吉見享祐、丸山公一、山内 啓、黒川一哉、塗溶、後藤孝: SPS 法によって合成した Al 添加及び B 添加 MoSi₂ 多結晶体の 1500℃・低圧下での耐酸化特性、耐熱材料 123 委員会先進材料分科会(東京都 目黒区 東京工業大学、2006 年 11 月 13 日)

 ・山内 啓、黒川一哉、吉見享祐: MA-SPS プロセスによる Mo/Mo₅SiB₂ composite の作製およびその耐酸 化性評価、日本金属学会 2006 年(第 139 回) 秋期講演大会(新潟県新潟市 新潟大学、2006 年 9 月 16 日)
・山内 啓、黒川一哉、吉見享祐: MA-SPS プロセスによる Mo-Si-B 合金の創製、日本金属学会・日本鉄 鋼協会両支部合同 2007 年冬期講演大会(北海道室蘭市 室蘭工業大学、2007 年 1 月 26 日)

図1 MA-SPS プロセスにより作製した Mo-Si-B 及び C 添加 Mo-Si-B 焼結体の SEM 写真

核融合炉用バナジウム合金の液体金属環境下における機械特性変化

核融合科学研究所 室賀健夫、西村新、長坂琢也、田中照也、徐祺 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>

平成 17 年度は、高純度低放射化バナジ ウム合金の共通材料 NIFS-HEAT-2 を 973 K または 1073 K の液体 Li に 250 ~ 2000 hr 浸 漬した試料について、化学分析、硬さ試験、 室温~1073 K での引張試験を行った。液体 Li 浸漬により、バナジウム合金中の酸素濃 度は低下したが、窒素濃度は増加した。特 に高温(973,1073 K)での引張強度が低下 することが明らかとなり、バナジウムの高 温強度には窒素よりも酸素の寄与が大き いことが示唆された。窒素濃度の増加は粗 大(>1 μm)な Ti-C-N 型析出物を増加させ

表1 液体 Li 浸漬したバナジウム合金の不純物濃度

Exposure	Exposure	С,	N,	О,	Li
temperature,	time,	C _C /	C_N /	C ₀ /	batch
T _{Li} / K	t_{Li} / h	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

(t _{Li} =0hが浸漬前、	t _{Li} >0 h が浸漬後の濃度)

たことから、窒素が混入しても低数密度に析出して強度に及ぼす影響は小さいと考えられた。平成18 年度はこのような不純物濃度と析出状態の変化がクリープ特性に及ぼす影響について明らかにするため、Li浸漬後の試料についてクリープ試験を進めた。

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。表 1 に液 体 Li 浸漬前後の不純物濃度を示す。浸漬後の試験片から、微小引張型試験片(0.25×4×16 mm)を打 ち抜き、クリープ試験片とした。クリープ試験は荷重 30-200 MPa、試験温度 973-1073 K を予定してい るが、18 年度はまず、試験時間の短い高温(1073 K)、高荷重(100-200 MPa)の条件を中心とした。 クリープ試験は真空中(真空度 10⁻⁴ Pa 以上)で行った。

<u>3. 研究成果</u>

図1にLi浸漬前及び1073Kで428hLi浸漬後の試料におけるクリープ曲線を示す。それぞれの不 純物濃度は表1の t_{Li} =0h及び T_{Li} =1073K, t_{Li} =428hで示されている。Li浸漬により炭素、窒素濃度 は倍程度に増加する一方で、酸素濃度は半分以下に低下している。図1において破線で示すように、 最小クリープ速度を求めたところ、Li浸漬後の試料は、浸漬前に比較して約一桁クリープ速度が大き かった。図2では、最小クリープ速度の荷重依存性を示す。図1で示した t_{Li} =428hの試料は、Li浸 漬前に比較してクリープ速度が増加しているが、 t_{Li} =943h,1443hの試料は同様に酸素濃度が低下して いるにもかかわらず、クリープ速度の上昇の程度は小さい。表1より、これらの試料では2000 wppm 以上の窒素混入があることから、窒素濃度上昇とそれによるTi-C-N型析出物の形成は、引張強度には



図 3 (a), (b) Li 浸漬前後の微細組織変化、及び(c), (d)析出処理後の微細組織

影響が小さかったが、クリープ強度には寄与する可能性がある。

図 3 (a), (b)に Li 浸漬前後 ($t_{Li} = 428 h$)の微細組織観察結果を示す。微細組織では 100 nm 程度の微細な Ti-C-O 析出物と、1 µm 以上の粗大な Ti-C-N 型析出物が観察された。比較的数密度が大きく、より強度に寄与する可能性が高いのは Ti-C-O 析出物であるが、Li 析出前後の数密度、析出形態の変化は不明瞭であった。この Ti-C-O 析出物を 1373 K 熱処理で分解し、さらに 973 K で均一に再析出させた場合の微細組織を(c), (d)に示す。Li 浸漬前の試料において、再析出した Ti-C-O 析出物の数密度は 2.3 × 10^{20} m^{-3} であるのに対し、浸漬後の試料では $8.0 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ と一桁以上小さくなっていることが明らかとなった。このとき、再析出に寄与するのは、熱処理前の固溶酸素と Ti-C-O 析出物であり、Li 浸漬中の酸素除去によって、酸素による固溶硬化、析出硬化のいずれか、あるいは両方が低下したと考えられるが、両者を分離評価するのは今後の課題である。

4. まとめと今後の予定

液体 Li 浸漬により、バナジウム合金中の酸素濃度は低下するが、窒素、炭素濃度は増加した。Li 浸漬中の酸素除去によって、酸素による固溶硬化、析出硬化のいずれか、あるいは両方が低下した。 これに伴ってクリープ速度の増加が起こっていると考えられる。窒素混入の大きな試料ではクリープ 速度の上昇は小さく、窒素の寄与も明らかにする必要がある。まだ、クリープ試験データが非常に限 られているため、今後はそれぞれの浸漬条件においてデータ取得をすすめる予定である。

<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.

酸化ビスマス系材料における不規則構造

東工大・総理工 八島正知、石村大樹 東北大・金研 大山研司

1. はじめに 燃料電池,ガスセンサー,電池など多くの応用のためイオン伝導体が長年注目されてきた。ここでイ オン伝導体とは酸化物イオン(O^2)やリチウム陽イオン(Li^+)などの可動イオンが伝導する物質のことをいう。優れたイオ ン伝導体を開発するためにはイオン伝導の機構を理解することが重要であり、そのためにはイオン伝導度が高い高温 においてイオン伝導体の結晶構造を詳しく知る必要がある。蛍石型構造(欠陥蛍石型構造)を有する酸化ビス マスδ-Bi₂O₃およびその固溶体δ-Bi_{2(1-x)}M_{2x}O₃(M: 3価の陽イオン: Yb や Y など)は、酸化物イオン伝導度が最も 高い物質群として知られている。そのためδ-Bi₂O₃ とδ-Bi_{2(1-x)}M_{2x}O₃の結晶構造は 100 年近くもの間、多くの研 究者の研究課題であり続けている。しかしながら、酸化物イオンの拡散経路を可視化した例は今まで無かった。 本課題では、738°と 384℃において Bi_{1.4}Yb_{0.6}O₃の不規則構造と酸化物イオンの拡散経路を明らかにした。

2. 研究経過 : <u>高純度試料の合成</u>:不純物があると精度が落ちるので、酸化ビスマスを高温で焼成 して炭酸塩を除去した。そして、酸化ビスマス-酸化イッテルビウム固溶体Bi_{1.4}Yb_{0.6}O₃を固相法により合成 した。<u>高温中性子回折測定用加熱装置の製作</u>: 20<25°の散乱角度で精度良く測定できなかった高温中性 子粉末回折測定用試料加熱装置を改良した。最大エントロピー法MEMでは最低角度のピークの強度を正確に 測定できるかどうかで解析精度がかなり変わるので重要な改良であった。<u>高温中性子回折データの測定</u>:開 発した加熱装置を利用して、高温中性子回折データを得た。安定したMEM解析の解を得るために数万カウン ト以上の計数を蓄積する必要がある。そのため中性子回折計としては日本原子力研究開発機構の研究用原子 炉JRR-3Mに設置された東北大金研のHERMESを利用した。中性子の波長は1.82Åであった。<u>データの解</u> 析: まずはリートベルト解析を実施した。その後にMEM解析を実施した。特にMEMにより得られた構造 因子を用いて元のデータをパターンフィッティングするMPF法を用いた。

3. 研究成果

738°と384°Cで測定したBi_{1.4}Yb_{0.6}O₃の中性子回折プロファイルにおけるすべてのピークは欠陥蛍石型構造 (空間群 *Fm*3*m*)により指数付けされた。回折パターンは複雑な形をしたバックグラウンドを示したので、コ ンピュータープログラム PowderX を用いて、バックグランドを差し引いた。差し引いたデータに対して、欠 陥蛍石型構造を用いてリートベルト解析を行った。すべての原子に対して等方性原子変位パラメーターを用い た。熱膨張のため738°Cにおける格子定数は384°Cにおける値より大きかった。738°Cにおける原子変位パラ メーターは384°Cにおける値より大きいが、これは高温ほど熱振動が大きいことを示している。MEM 核密度 分布から、単純な構造モデルでは表現できない、酸化物イオンの不規則構造がわかった。酸化物イオンは陽イ オンに比べて複雑な不規則構造を示し、大きく広がっている。酸化物イオンは陽イオンとは反対の<111>方向 にシフトしている。これは陽イオンと酸化物イオンの間の反発力に起因するものと考えられる。最も注目され る結果は、[001]方向に沿った酸化物イオンの拡散経路が可視化されたことである。酸化物イオンは[100], [010] または[001]方向に沿って最近接のサイトに3次元的に移動する。安定位置付近では酸化物イオンが<111>方向 ヘシフトするのに対して、拡散経路は<100>方向に沿っているというのはおもしろい。

4. まとめ

本課題では、738°と384°Cにおいて Bi1.4Yb0.6O3の不規則構造と酸化物イオンの拡散経路を明らかにした。

5. 発表(投稿)論文

八島正知、「依頼解説:イオン伝導体における不規則構造と可動イオンの拡散経路」,日本結晶学会誌, 48,[1],25-29 (2006).

B-C-N系ナノ物質の原子配列と物性に関する研究

阪大・産研 奥 健夫、小井 成弘、菅沼 克昭、東北大・金研 川添 良幸、Rodion V. Belosludov

1. はじめに

C₆₀の発見以来、20年が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(Eg = 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。

本研究では、B 系粉末を窒素ガス雰囲気中で熱処理することにより、BN ナノチューブ構造を形成し、 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

BN ナノ物質の合成として、Fe₄N、 Fe、 FeB、B 粉末及び B 圧粉体上に鉄を蒸着した試料をアルミナボート上に準備し、100 sccm の窒素ガス流下で加熱を行った。加熱条件は 450~1000 ℃である。得られた BN ナノ物質の精製として、HCl、HNO₃、ピリジン処理、遠心分離、高温酸化を行うことにより、Fe 内包 BN ナノ物質、巨大 BN ケージやカップスタック型 BN ナノチューブを選択的に分離した。

JEM-3000F(加速電圧 300 kV)を用いて高分解能電子顕微鏡(HREM)観察を行った。サンプルは、カ ーボングリッドに試料を分散させることで準備した。HREM 観察は 300 kV 電子顕微鏡で行った。また、 合成した物質の組成分析は、JEM3000F に搭載されている EDX (energy disperisve X-ray spectroscopy)分析装 置を用いた。HREM 像の画像処理にはフーリエ変換を用いた。

HREM による構造像観察の結果から、基本構造モデルを構築した。構造最適化は分子力学及び半経験的 分子軌道計算法を用いた。原子の個数が多いため、基本構造を第一原理計算により行い、構造最適化計算 の妥当性を調べた。エネルギーレベル及び電子状態密度は、DV-X α 法による第一原理分子軌道計算を用 いた。HREM シミュレーションは、Multi-slice 法を用いた。

選択的に分離された BN ナノチューブの TEM 像を図 1(a)に示す。BN {002} 面がナノチューブ軸に対し て傾いていることがわかった。これは HREM 像及び電子回折パターンからも確認されている。これらの 実験データより提案された構造モデルが図 1(b)である。これはカップが重なったようなカップスタック型 構造であり、構造のエネルギー計算から積層することにより安定化することがわかった。

3. まとめ

これらのカップスタック型BNナ ノチューブを、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(投稿中)

Formation and atomic structure of boron nitride nanotubes with cup-stacked structure, T. Oku, N. Koi, K. Suganuma, Rodion V. Belosludov and Yoshiyuki Kawazoe.



図1. カップスタック型BN ナノチューブの(a) TEM 像と(b) 構造モデル

書き換え可能な光学メディア中の Ge のまわりの 3 次元原子イメージ

広島工大・工 細 川 伸 也、東北大・金研 林 好 一

1. はじめに

書き換えが可能な光ディスク DVD-RAM の代表的な情報記録材料として、Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜が使われている。この物 質にレーザー光を照射することで結晶-アモルファス相変化を起こさせ、高速でミクロサイズの記録、消去が行われてい る。現在、DVD の実用化が広く進んでいるにもかかわらず、なぜこの物質で高速の相変化が起こるのか、これまで20 年以上にわたって議論されてきたが、そのメカニズムはいまだに明らかではない。

最近、Kolobov、Fons 両博士らによってX線吸収微細構造(XAFS)の精密な測定が行われ、その結晶構造は Ge、Sb、Te 原子が格子点から外れて位置している「ゆがんだ岩塩構造」から構成されているらしいことが明らかになった。 そしてそのアモルファス化による記録は、格子内の Ge 原子がそのまわりの Te 原子とつくる弱い八面体構造(結晶状態) から強い四面体構造(アモルファス状態)へと遷移する「アンブレラ・フリップ」(傘が風で裏返ったり戻ったりするよ うな動き)によって起こるのではないかと想定された。しかしながら、XAFS 実験から得られる情報は、観測している 元素のまわりの原子配列についてすべての方向について平均化したものに過ぎず、相転移のメカニズムを明らかにする ためには、立体的な情報の得られる別の実験手法が必要不可欠である。

本研究で採用したX線蛍光ホログラフィー(XFH)は、X線の照射によってある特定の元素から生じるある特定のエ ネルギーの蛍光X線が、まわりの原子によって散乱、干渉を起こすことを利用して、蛍光X線を出す特定の原子のまわ りの三次元的な原子配列イメージを描くことのできる新しい構造解析手法である。最近の大型放射光施設で得られる、 非常に強く指向性の良い、新しいX線源を用いることにより、原子像を鮮明に描くことが可能になっている。本研究で は、GaSb 基板上にスパッター法によりエピタキシャル成長させた Ge2Sb2Te5 薄膜単結晶の Ge 元素のまわりの三次元原 子配列イメージを、XFH で構築することにより、DVD 内で起こっている高速書換、消去のメカニズムを原子配列の立 場から明らかにしようとした。

2. 研究経過

X線を照射する試料は、つくば市・産業技術総合研究所近接光応用工学研究センターの P. Fons、A. Kolobov 両主任 研究員から提供していただいた。スパッター法により、格子定数がほぼ等しい GaSb(100)基板上に厚さ2ミクロン、大きさ5mm 角程度の Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜単結晶を積層成長させた。

まず、金研にある研究室 X 線蛍光ホログラフィー測定装置を用いて、Ge K α XFH スペクトルを測定し、提供を受けた試料の結晶性の確認を行った。試料を照射 X線 (Mo K α 線)に対して 0° $\leq \theta \leq$ 70°、0° $\leq \phi \leq$ 360°の角度範囲で回転させ、そのとき Ge K α 蛍光 X線 (9.885 keV)の強度が 0.1%程度変化していく様子(ホログラム)を観測した。原子の熱的な揺動を抑えるために、試料はクライオストリームを使って 100 K 程度まで冷却した。検出器としては、高感度でエネルギー分解能の良い半導体検出器 (SSD)を用いた。

さらに著しく精度の高い原子配列の情報を得るために、茨城県つくば市にある放射光施設 PF・KEK のビームライン BL3A (年度途中で BL6C に移転) に設置されている大型ゴニオメータ、および兵庫県佐用町にある大型放射光施設 SPring・8 のビームライン BL37XU に設置されている多目的ゴニオメータに、X線蛍光ホログラフィー測定装置を搬入、 接続してインバースモードによる Ge Ka (9.885 keV) の XFH 測定を行った。蛍光 X線は、円筒型結晶アナライザー でエネルギー分解した後、アバランシェ・フォトダイオード検出器で高速検出した。測定は、測定精度を向上させ、偽 イメージを抑圧するために、PF・KEK では 11.5-14.0 keV の範囲で 0.5 keV おきに、SPring-8 では 22.0-27.0 keV の範 囲で 0.5 keV おきに XFH スペクトルの測定を行った。得られたスペクトルの生データからホログラム信号を抽出し、 Barton のアルゴリズムを用いて Ge 原子のまわりの 3 次元原子配列イメージを構築した。得られたイメージから、原子 間距離の正確な導出、などのデータ解析を行った。

3. 研究成果

図1に、BL3A/PF・KEK で得られた原子配列イメージを示す。(a)が(100)面、(b)が(110)面を示す。粉末 X 線回折、 XAFS の測定結果からは、歪んだ岩塩構造が示唆されていたが、最近接 Te 原子はその構造で存在するべき(a)の破線の 〇で示した位置には見出せなかった。代わって(b)で明瞭に見られるように、Ge のまわりに四面体構造で Te が配置する、 新たな結晶構造を見出した。すなわち、結晶の歪んだ岩塩構造(八面体構造)とアモルファスの四面体構造の間の、中 間的構造とも言える四面体構造が、エネルギー的に非常に近い準安定な相として結晶中に準備されている、という興味 のある結果が得られ、アンブレラ・フリップモデルを強く支持すると思われる。この結果は、Applied Physics Letter 誌で現在印刷中である。



図1 BL3A/PF-KEK で得られた Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜単結晶の Ge のまわりの原子イメージ。(a) (001)面、(b) (110)面

図2に、BL37XU/SPring-8 で得られた原子イメージを、(a) (110)面、および(b) (002)面で示す。図で明らかなよう に、四面体構造とは別の原子イメージを、(a)の破線で示した□の位置に見出した。この原子イメージは、Te 原子による ものと思われ、以前に XAFS による測定結果から予測されていたように、岩塩構造(図(b)の◆の位置)から中心方向に (図(b)で斜めの〇の位置)に大きく歪んでいる。このイメージの予備的な解析結果については既に、昨年開かれた放射 光装置国際会議で林が、ヨーロッパ結晶学会議で細川がオーラル発表を行った。



図 2 BL37XU/SPring-8 で得られた原子イメージ。(a) (110)面、(b) (002)面

4. まとめ

Ge2Sb2Te5薄膜単結晶のGeKaXFHの測定を行い、XAFS、粉末X線回折の結果からは予知できなかったGeのま わりに四面体構造でTeが配置する、新たな結晶構造を見出した。すなわち、結晶の歪んだ岩塩構造(八面体構造)とア モルファスの四面体構造の間の、中間的構造とも言える四面体構造が、エネルギー的に非常に近い準安定な相として結 晶中に準備されている、という興味のある結果が得られた。また、さらに精度のよい結果を目指し、高エネルギーX線 の得られる第三世代放射光施設SPring:8を用いた測定結果より、上記の四面体構造とは別の原子イメージを見出した。 この原子イメージは、Te原子によるものと思われ、以前に粉末X線回折、XAFSによる測定から予測されていた岩塩構 造からきわめて歪んだサイトに位置している。これらの結果より、DVD材料のレーザー誘起結晶-非結晶転移のメカニ ズムをGe原子のまわりで捉えることができた。今後さらに、TeあるいはSb原子のまわりについて同様な研究を推し 進め、転移のメカニズムを視覚的に明らかにしたい。

5. 発表(投稿)論文

"Existence of tetrahedral site symmetry about Ge atoms in a single-crystal film of Ge₂Sb₂Te₅ found by X-ray fluorescence holography", S. Hosokawa, T. Ozaki, K. Hayashi, N. Happo, M. Fujiwara, K. Horii, P. Fons, A. V. Kolobov, and J. Tominaga, Appl. Phys. Lett. (2007), in press.

"X-ray fluorescence holographic study on a single-crystal thin film of a rewritable optical media", S. Hosokawa, K. Hayashi, N. Happo, K. Horii, T. Ozaki, P. Fons, A. V. Kolobov, and J. Tominaga, AIP Conf. Proc. 879 (2007) 1309 -1312.

"Three-dimensional structural image of Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te diluted magnetic semiconductor obtained by X-ray fluorescence holography", S. Hosokawa, N. Happo, and K. Hayashi, J. Magn. Magn. Mater. 310 (2007) 2707-2709.

有機トランジスタにおける高効率電子注入の試み

北陸先端大、CREST-JST 藤原明比古、仕幸英治、井波暢人、佐藤亮太 東北大・金研、CREST-JST 岩佐義宏、竹延大志

1. はじめに

有機トランジスタは、ユビキタス情報社会において必要不可欠な電子デバイスである。しかし、そのデバイス性能は、外的要因である電極と動作(チャンネル)部分の接触抵抗に大きく支配されているのが現状である。本研究では、p型に比べ開発が遅れているn型有機FETに着目し、n型有機FETの中で最もデバイス特性が良いものの一つであるC60FETを用いて、以下の2項目を目的として研究を推進した。

1) デバイス特性における接触抵抗の効果を明らかにする。

2) デバイス応用として期待される高効率電子注入電極材料を開発する。

2. 研究経過

 C_{60} FET は、ボトムコンタクト、バックゲート型の FET を作製した。チャンネル幅は 100-400 μ m、チャン ネル長は 5-20 μ m とした。電極材料は、Au、Pt、ITO (In₂O₃+SnO₂(10wt%))を用いた。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1に、異なるデバイスサイズの特性から得たC60FETのチャンネル 抵抗*R*hと接触抵抗*R*。のゲート電圧*V*GS依存性を示す。*R*hと*R*が同程度 であり、かつ*V*GSの印加により双方が減少している事がわかる。このこ とから、n型有機FETであるC60FETにおいても、接触抵抗がデバイス 特性に大きな寄与をしていることが明らかになった。このことは、有 機FETは、単なるキャリア蓄積だけでなく、界面のバリア制御もデバ イス制御に重要な役割をしていることを示している。

図2に、電極材料の異なるC60FETの出力特性を示す。通常用いられているAu電極に比べ、ITO、Pt電極を用いたFETの特性が向上している事がわかる。ITOは有機ELなどにおいてホール注入電極として用いられているが、作製方法に寄ってはAuよりも仕事関数が小さくなり、電子注入電極としても利用できる。本実験結果は、この考察と矛盾せず、ITOがC60に対してよい電子注入電極材料である事を示している。また、PtはAuより仕事関数が大きいが、これまでの報告と同様、仕事関数から予測される結果よりも良いデバイス特性を示した。この原因としては界面での電荷移動など局所的な電子構造が寄与していことが示唆される。

4. まとめ

代表的なn型有機FETであるCeoFETのデバイス特性の、デバイスサイズ、および、電極材料依存性を調べた。その結果、電極とチャンネル界面の接触抵抗もゲート電圧で変調され、デバイス特性に大きな寄与があることを明らかにした[1]。また、一般にホール注入電極と知られているITOは、CeoFETに対しては通常用いられているAu電極より良い電子注入電極材料である事を明らかにした。この結果から、ITO電極は有機電子デバイスにおいて電子、ホール双方の注入電極材料として有用である事を示した[2]。



図1. C_{60} FET の $R_{ch} \geq R_{c} O V_{GS}$ 依存性.



5. 発表(投稿)論文

- "Intrinsic transport and contact resistance effect in C₆₀ field-effect transistors", Y. Matsuoka K. Uno, N. Takahashi, A. Maeda, N. Inami, E. Shikoh, Y. Yamamoto, H. Hori, and A. Fujiwara, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 173510-1 173510-3. [Field Number : 15]
- [2] "Output properties of C₆₀ field-effect transistors with different source/drain electrodes", N. Takahashi, A. Maeda, K. Uno, E. Shikoh, Y. Yamamoto, H. Hori, Y. Kubozono, and A. Fujiwara, Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 083503-1 083503-3. [Field Number : 15]

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)バイポーラ 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、新規錯体分子 FET 材料を開発することを目的とした。

2. 研究経過

昨年度の共同利用により、 M^{II} (SQ)₂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。そこで18年 度の共同利用研究においては、類似骨格を有する金属錯体、 M^{II} (Cat)(bpy-R)(M = Pt, Pd; Cat = カテコラー ト, bpy-R=含長鎖 2, 2' -ビビリジル誘導体)が示す固液転移を利用した結晶融解法による薄膜作成法の開発と トランジスタ能の発現に焦点をあて研究を遂行した。

3. 研究成果

 M^{II} (Cat) (bpy-R)は200℃以下の温度で結晶から等方性液体へと融解する。本研究ではその後の徐冷により錯体がシリコン基盤上に自発的一軸配向することをXRD 測定等により見出した。これにより真空蒸着法によらない分子配向の可能性が示唆された。更にこの配向性が bpy-R 部位に含まれる長鎖の長さに依存することを見出し配向制御の精度を向上させた。このように作成した薄膜の中でも Pt^{II}(Cat) (C17bpy)においてはボトム及びトップコンタクトデバイスにおいて再現性ある p型トランジスタ能が発現することを見出した。そのキャリア移動度は 10⁻⁶ cm²/Vs であった。以上の結果は、M^{II}(Cat) (bpy-R) 骨格が FET 能を有する事を示す初め点の実験結果であり、これまに我々が合成した多くの類似体に対しても電界効果トランジスタとして作動することが大いに期待できる。特にポリイミド配向膜を利用した融解法によっては、短時間、省エネルギーで単結晶性の高い薄膜を創成することを見出しており、今後の完全配向制御に向け多くの知見を得られた。最後にM^{II}(Cat) (bpy-R) 骨格が bpy 部位が電子アクセプターとして働くことからもアンバイポーラの発現も大いに期待される。

4. まとめ

このように本研究では、昨年度の研究成果を更に発展させるべく、レドックス活性金属錯体を基本骨格に真空 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、長鎖を有する Pt^{II}(Cat)(C17bpy)において p 型トランジスタ能を初めて見出すにいたり、今後の新展開が期待される新しい物質、物性、デバイス作成法を 見出すことができた。

5. 発表(投稿)論文

"Melting-assisted Self-organizing Property of Redox-active Catecholato Complex and Its Field Effect Transistor Ability" Ho-Chol Chang, Taishi Takenobu, Tomoki Shiozaki, Keisuke Kishida, Shin-ichiro Noro, Susumu Kitagawa, Yoshihiro Iwasa, in preparation. 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単一 成分アンバイポーラーOTFT 材料は限られている。そこで優れた



R = H(1), Me(2)

図1. 本研究に用いた金属錯体半導体

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、新規半導体材料の系統的な開発研究 が必要不可欠である。

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 (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)を利用したアンバイポーラーMetal-Organic TFT(MOTFT)の構築を行った。

2. 研究成果

我々は既に1を用いて高ホール移動度(~10² cm²/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 初期待していたアンバイポーラーTFT 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(5.1 eV)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(SiO₂/金属錯体)におけるシラノール基(Si-OH)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)デバイス構造の最適化による錯体1のアンバイポーラー TFT 特性発現、(2)誘導体錯体2の薄膜化及び TFT 特性の評価、 を目的に研究を行った。

我々は、電子キャリア注入障壁を減少させるために Ca 金属(仕 事関数:2.87 eV)をソース・ドレイン電極に用いた。また、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着目し(*Nature*, 2005, 434, 194-199)、



図2. 錯体1のデバイスの輸送特性

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。SiO₂(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 10nm の絶縁膜を作成した。次に、錯体 1 及び 2 の蒸着膜を PMMA 絶縁膜上 に作成し(基板温度 293K)、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、錯体 1, 2 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。最後に Ca 電極を錯体薄膜上に作成し、トップコンタクト型デバイスを作成した。 なお Ca 電極の作成及び半導体特性の評価は、すべて東北大金研・岩佐研究室所有のグローブボックス内で行 った。その結果、錯体 1 及び 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TFT 特性を示した(図 2)。 移動度及び閾値電圧の値は、 $\mu_{\rm h} = 4.3 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}, V_{\rm h} = -1 \text{ V}, \mu_{\rm e} = 1.6 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}, V_{\rm h} = 41 \text{ V}$ (1)及び $\mu_{\rm h} = 1.7 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}, V_{\rm h} = -20 \text{ V}, \mu_{\rm e} = 1.3 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}, V_{\rm h} = 58 \text{ V}$ (2)であった。単一成分半導体を用いたデバイスとして両キャ リア移動度共に非常に高い値を示し、本錯体がアンバイポーラーTFT デバイスの半導体材料として有用である ことが明らかとなった。

3. まとめ

本研究では、デバイス構造の最適化を行うことで、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及び2の半導体薄膜が、アンバイポーラーTFT特性を 示すことを見出した。今後は、電子吸引性基を配位子に導入し、フロンティア軌道レベルを深くすることによ る(1)大気安定性向上及び(2)金電極を用いたアンバイポーラーTFTの構築、を試みる予定である。

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、強相関ヘ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研究を行った。

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_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ (LSMO) と絶縁バリ アー材料である SrTiO₃ (STO) とのヘテロ界面電子状態を調べるために、その *in-situ* 高分解能電子分光を行っ た。その結果、Ti の価数は界面でも 4 価を保っていることを見出した。また、LSMO および遍歴強磁性体で ある SrRuO₃ (SRO) と半導体 Nb ドープ STO (Nb:STO) との接合におけるバンドダイアグラムを実験的に決 定し、その結果、SRO/Nb:STO では理想的なショットキー障壁が形成されること、LSMO/Nb:STO では界面ダ イポールが形成されることを見出した。

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

- 1. The band structure and Fermi surface of La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ thin films studied by *in-situ* angle-resolved photoemission spectroscopy; A. Chikamatsu, H. Wadati, H. Kumigashira, M. Oshima, A. Fujimori, N. Hamada, T. Ohnishi, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma, *Phys. Rev. B* **73**, 195105[1-7] (2006).
- Photoemission from buried interfaces in SrTiO₃/LaTiO₃ superlattices; M. Takizawa, H. Wadati, K. Tanaka, M. Hashimoto, T. Yoshida, A. Fujimori, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Shibuya, T. Ohnishi, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma, S. Okamoto, and A. J. Millis, *Phys. Rev. Lett.* 97, 057601[1-4] (2006).
- Robust Ti⁴⁺ states in SrTiO₃ layers of La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃/SrTiO₃/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ junctions; H. Kumigashira, A. Chikamatsu, R. Hashimoto, M. Oshima, T. Ohnishi, M. Lippmaa, H. Wadati, A. Fujimori, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* 88, 192504[1-3] (2006).
- Observation of step-induced magnetic domain formation in La_{1-x}Sr_xMnO₃ thin films by photoelectron emission microscopy; T. Taniuchi, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Wakita, T. Yokoya, M. Kubota, K. Ono, H. Akinaga, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* 89, 112505[1-3] (2006).
- Band diagrams of spin tunneling junctions La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ / Nb:SrTiO₃ and SrRuO₃ / Nb:SrTiO₃ determined by *in-situ* photoemission spectroscopy; M. Minohara, I. Ohkubo, H. Kumigashira, and M. Oshima, *Appl. Phys. Lett.* 90, 132123 (2007).

Si-Si 原子サイズ接点の電子伝導特性東北大・金研櫻井利夫京大・国際融合創造センター酒井京大・工・材料工学岩成朋紀

1. はじめに

接触させた接点を引き離して原子サイズの接点を作製する break junction 法は,金属の原子サイズ接点の有効な作製法として使用されているが,最近 Si カンチレバーを Si 表面に接触・破断させて Si の原子サイズ接点を作る研究が行われており,室温でも Si の数 nm 幅の原子サイズ接点が形成されることが報告されている.本研究は Si 探針-Si 清浄表面間に形成される原子サイズ接点のコンダクタンス測定を行い,その接点長さ依存性を通して Si 接点の伝導特性の解明を試みた.

2. 研究経過

Si 探針は高ドープ p 型 Si ロッドを作製し、これを化学研磨して先端を先鋭化した後、超高真空中で電子ビーム加熱により清浄化を行った. Si(111)表面は n 型・p 型どちらも使用し、超高真空中で加熱して清浄表面を得ている. 接点の形成と伝導度測定は室温・超高真空中で行った.

3. 研究成果

Si-Si 接点の伸長は Si 表面の型とバイアス電圧に依存し, Si 表面が n 型でそれに正バイアスを加 えたときに大きな伸びが観測され,他の条件では接点が余り伸びない館に破断するケースが多く見 られた.上記の条件は探針-試料の p-n 接合に逆バイアスを加えた状態に相当し,電流による破断 促進効果が小さいために接点が伸長するのではないかと推測される. p 型表面の場合にも接点が伸 びる場合もあり,そのときには図 1 のようにコンダクタンスは~10⁻⁵Goまで低下する(Goはコンダ クタンスの量子化単位).この低い伝導土壤体を解析するために,Si-Si 接点の伸び,すなわち Si 探針の変位量 L に対するコンダクタンスの変化を調べた結果,図 2 に示すようにコンダクタンス(の 平均)の対数 log(G/Go)は L に対して 2 次関数的な依存性を示すことが明らかになった.このよう なコンダクタンスの L 依存性は局在伝導を示す系に特徴的に現れることが知られていることから, 探針-試料間に形成される Si-Si 接点は不規則(disordered)構造をとっており,その電子状態が 局在しているために接点伝導度が低下していることが推定される.



図1 Si-Si 破断接点のコンダクタンス変化.



図2 コンダクタンスの接合距離依存性.

4. まとめ

- Si 探針-Si 表面間に形成される原子サイズ接点のコンダクタンス測定を行い,以下の結果を得た. (1)逆方向バイアス p-n 接合のときに接点は長く引き伸ばされ,コンダクタンスは10⁻⁵G₀ 程度の低い値 に達する.他のバイアス条件では,多くの接点はあまり伸びずに破断する.
 - (2) Si 接点が伸長するとき、コンダクタンスの対数は接合距離 L の 2 次関数で変化する. このコンダク タンスの距離依存性は接点が disorder 構造であり局在伝導を示すことを示唆している.

5. 発表(投稿)論文

Si-Si 接点の伝導特性に関する論文を投稿準備中.

酸化物ヘテロ界面における電気伝導特性

東北大学 金属材料研究所 川崎研究室 東京大学 物性研究所 リップマー研究室

1. はじめに

The purpose of this collaboration project is to further the development of two-dimensional carrier systems in ultra-thin oxide films and epitaxial oxide heterostructures. Several oxide systems have been identified where carrier mobility is approaching 10,000 at liquid helium temperature and where carriers are confined in at least semi two-dimensional layers. Such systems are known to exist, for example, in ZnO heterostructures and in polar titanate heterointerfaces. While the development of two-dimensional electron systems is mainly of academic interest, e.g. for the observation of quantum Hall effect, the techniques and methods for fabricating suitable heterostructures are applicable to a wide range of novel electronic devices that make use of the functional properties of oxides. The key factors that determine the level of carrier confinement and carrier mobility in heterostructures are the level of crystallinity, i.e. the density of impurity-related defects and the presence of crystal growth defects. Another important aspect is the doping of oxide layers to achieve the desired level of conductivity. These challenges have all been addressed in developing p-type ZnO-based structures and oxide field-effect transistors. This collaborative project allowed our respective laboratories to exchange information and organize discussion seminars for the purpose of developing better oxide thin film growth techniques, with a particular focus on thin film growth chamber design, temperature control during crystal growth, and the monitoring of the thin film growth front by in situ and real time electron diffraction.

2. 研究経過

Work in our respective laboratories has proceeded on all planned fronts. A critical component of synthesizing high-quality oxide heterostructures is the functionality of the thin film growth chamber. The development effort has proceeded in the direction of developing more compact pulsed laser deposition systems in Kashiwa. The aim is to downsize the deposition system in order to increase throughput and to perform sample synthesis at a lower cost of equipment, materials, and energy. In particular, we are studying the effects of changing the temporal characteristics of the ablation laser pulse in order to perform thin film growth by laser ablation at lower laser fluence levels. This would allow us to use significantly cheaper and smaller lasers and therefore increase the number of samples that can be synthesized and ultimately characterized. Since the physical properties of oxide films are exceedingly sensitive to process parameter variations, it is always necessary to fabricate a large number of samples to find the optimal growth conditions. Being able to do this work much more quickly has a direct impact on developing novel oxide films and heterostructures. The Sendai group has further developed high-throughput sputter deposition systems for fabricating many samples in sequence. Extending the deposition techniques to other thin film growth methods will allow an expansion of the development of electronic materials beyond oxides. We are also continuing the development of laser heating techniques for thin film growth. Using a laser for sample heating has a number of advantages, including maintaining a clean vacuum even at very high growth temperatures, and allowing for rapid temperature changes. Temperature modulated growth of oxides has, for example, been the key to developing p-type ZnO thin films with dramatically improved crystallinity.

3. 研究成果

The specific projects that we have worked on during this year involved the development of laser heating. We have designed and constructed new optical solutions for delivering heating laser light into a chamber

coaxially with the optical pyrometer. A hot mirror will be used to separate the high-power semiconductor laser light from the broadband infrared signal used for measuring the sample temperature. This heating design will allow a significant reduction of heating stage size and can be used to measure directly the temperature of the metal block that is used for sample mounting. This technique can therefore be used to obtain a more reliable temperature reading when the thin film surface temperature measurement is not possible due to the presence of combinatorial masks in the chamber or because the emissivity factor of the sample changes during film growth, as is common for non-transparent materials.



This particular optics will be used for integrating compact semiconductor lasers in the 40W range with miniature thin film growth systems. The electron diffraction monitoring system development work has been an ongoing project for the past several years. Reflection high-energy electron diffraction (RHEED) is a standard technique for monitoring the surface morphology and growth rate of thin films. We have further developed this technique to allow for rapid electron beam scanning in order to monitor the growth of a film simultaneously at several points on the sample surface and to measure real-time rocking curves of a crystal surface. During this year we have continued the development of the diffraction monitoring software and have designed and tested new electron beam optics for achieving more efficient beam scanning.

4. まとめ

We are grateful for the support that we have received for the continuation of collaborative research efforts between the Kashiwa and Sendai groups. The financial support provided by the joint use program has allowed us to exchange ideas and organize meetings to discuss thin film growth and develop new methods for growth control. This joint work has, in part, helped us in our respective research projects, developing low-dimensional oxide systems.

5. 発表(投稿)論文

"Local switching of two-dimensional superconductivity using the ferroelectric field effect", Takahashi KS, Gabay M, Jaccard D, Shibuya K, Ohnishi T, Lippmaa M, Triscone JM, Nature, 441 (2006) 195-198

"Field-effect modulation of the transport properties of nondoped SrTiO3", Shibuya K, Ohnishi T, Uozumi T, Sato T, Lippmaa M, Kawasaki M, Nakajima K, Chikyow T, Koinuma H, Appl. Phys. Lett., 88 (2006) 212116

"Growth and characterization of epitaxial DyScO3 films on SrTiO3", Uozumi T, Shibuya K, Ohnishi T, Sato T, Lippmaa M, Jpn. J Appl. Phys. 45 (2006) L830-L832

"An in situ transport measurement of interfaces between SrTiO3(100) surface and an amorphous wide-gap insulator", Shibuya K, Ohnishi T, Uozumi T, Koinuma H, Lippmaa M, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 8147-8150.

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 高橋英明,小山 瞬,坂入正敏,菊地竜也,長原和宏 東北大・金研 永田晋二

1. はじめに

アルミニウムアノード酸化皮膜を誘電体として利用するアルミニウム電解コンデンサは、電子機器に不可欠 なデバイスである. 昨今の電子機器の小型化にともない、アルミニウム電解コンデンサの小型化、高容量化が望 まれている.

本研究においては、電気泳動ゾル-ゲルコーティングにより Nb₂O₅ を被覆したアルミニウム箔をアノード酸化し、高い誘電率を有する Al-Nb 複合酸化物皮膜の形成を試みるとともに、その誘電的性質について検討した.

2. 実験方法

(1) 試料および前処理: 高純度アルミニウム箔(純度 99.99 %, 15 mm × 15 mm, 厚さ 110 µm)を, エタノール中で 超音波洗浄したのち電解研磨した.

(2) Nb₂O₅ コーティング: 塩化ニオブ(V)1.621 g および 60 %硝酸 1 ml を脱水エタノール 50 ml に溶解させ, ゾルを 作製した. 試料をゾル中に浸漬し, 試料をカソード, 白金板をアノードとして $i_c = 0.1 \text{ A m}^2$ の定電流を 900 s 印加 した. その後, 試料を 0.3 mm s⁻¹の一定速度で引き上げ, 大気中で 300 s 自然乾燥させたのち, 573 K の電気炉中で 1.8 ks 加熱処理を行った. これらの浸漬, 電流印加, 自然乾燥および加熱処理のプロセスを 1 回もしくは 2 回繰 り返すことにより Nb₂O₅ を被覆した.

(3) アノード酸化: Nb₂O₅被覆試料および未被覆試料を 0.5 kmol m⁻³-H₃BO₃/0.05 kmol m⁻³-Na₂B₄O₇溶液(293 K)中において $i_a = 10 \text{ Am}^{-2}$ の定電流を与えてアノード酸化した.

(4) インピーダンス測定: アノード酸化後の試料を 0.5 kmol m⁻³-H₃BO₃/0.05 kmol m⁻³-Na₂B₄O₇溶液中で 10⁻¹~10⁵
Hz の正弦波(100 mV)を与えてインピーダンスを測定し, Bode 線図の解析により皮膜の並列等価容量を求めた.

(5) ラザフォード後方散乱分光分析(RBS): Nb₂O₅被覆試料およびそれをアノード酸化した試料を5mm×5mmに 切り出し, ラザフォード後方散乱分光分析装置を用いて測定を行った.

(6) 皮膜の断面観察: 超箔切片法により, 皮膜断面の TEM 観察を行った.

3. 結果と考察

RBS の結果より求めた Nb₂O₅ 皮膜の厚さは, 1 回被覆試料では 15 nm, 2 回被覆試料では 32 nm であった.

図1は, $i_a = 0.1 \text{ A m}^2$ で Nb₂O₅を被覆したのちアノード酸化したさいのアノード電位の時間変化を示したもの である. Nb₂O₅ 被覆試料の場合には, アノード酸化初期において電位がジャンプし, その後, 未被覆試料とほぼ 等しい傾きで直線的に増加することがわかる. また, 2 回被覆試料(n = 2)における電位のジャンプは, 1 回被覆試 料(n = 1)と比較して高いことがわかる.

図2は、(a) 2回被覆試料を100 Vまでアノード酸化した試料について得られた RBS スペクトル、および (b) その解析により得られた Al, Nb および O の深さ方向濃度分布を示したものである. 図3は、同じ試料について得られた縦断面 TEM 写真である. これらの結果から、アノード酸化した試料の皮膜は、Nb₂O₅ からなる外層と、Al₂O₃ からなる内層の 2 層構造を有することがわかる. E_a の増大とともに Al₂O₃ 層の厚さは増大するのに対し、Nb₂O₅層の厚さは減少する傾向を示す. また、 E_a の増大とともに Al₂O₃層と Nb₂O₅層との界面が不明瞭になるが、これは Al-Nb 複合酸化物層ができたためであると考えられる.

図4は、Nb₂O₅被覆試料をアノード酸化することにより生成した皮膜の並列等価容量の逆数を、アノード酸化 電位に対してプロットしたものである.Nb₂O₅被覆試料の並列等価容量は、未被覆試料の容量より大きく、また2 回被覆試料の並列等価容量は1回被覆試料と比較して大きいことがわかる.

4. まとめ

電気泳動ゾル-ゲルコーティングによりアルミニウム表面上に Nb₂O₅を均一に被覆することができ、その厚さは2回被覆試料において32nmである.Nb₂O₅を被覆したアルミニウム箔をアノード酸化することにより、Nb₂O₅の外層とAl₂O₃の内層からなる2層構造を有するアノード酸化皮膜が得られる.2回被覆試料をアノード酸化して得られる皮膜の並列等価容量は、未被覆試料と比較して、最大53%増大した.

5. 発表(投稿)論文

"Mechanism of formation and growth of sunflower-shaped imperfections in anodic oxide films on niobium", K. Nagahara, M. Sakairi, H. Takahashi, K. Matsumoto, K. Takayama, and Y. Oda, *Electrochimica Acta*, **52**, 2134 – 2145 (2007).

"Formation of Al-Si composite oxide films on aluminum by electrophoretic sol-gel coating/anodizing", H. Takahashi, M. Sunada, T. Kikuchi, M. Sakairi, and S. Hirai, Passivity of metals and semiconductors, and properties of thin oxide layers, P. Marcus and V. Maurice(Edits.) Elseviour B.V. Oxford, U. K. 685-690 (2006).



Fig. 1. Changes in the anode potential, E_a , with time, t_a , during anodizing at 10 A m⁻², obtained for Nb₂O₅ coated specimens.



Fig. 2. (a) RBS spectrum and (b) concentration profiles of Al, Nb, and O in depth for specimens anodized up to $E_a = 100$ V after Nb₂O₅-coating with n = 2.



Fig. 3. Transmission electron micrograph of the vertical cross section of specimen anodized up to $E_a = 100 \text{ V}$ after Nb₂O₅-coating with n = 2.



Fig. 4. Changes in the reciprocal of capacitance, $1/C_p$, with anode potential, E_a , obtained for Nb₂O₅-coated specimen.

新潟工科大 村山 洋之介、東北大金研 正橋 直哉

1. はじめに(1から5まで10ポイント)

高齢化社会の到来と医療の発達に伴い、人工骨や人工歯根などといった人工補填材料の需要が、今後増加す るものと予測されることから、生体との親和性がよく、毒性もないチタンをベースとした、生体用低弾性高強 度チタン合金の開発が望まれている。本研究では、Ti-20mass%Cr合金を中心とした組成のTi-Cr系合金を簡 便な SPS 粉末法により作製し、Ti-Cr系合金の組成および組織と力学物性、とくに弾性率との関係を明らか にすることを目的とした。

2. 研究経過

純チタン粉末および純クロム粉末を Ti・14Cr から Ti・26Cr まで5組成となるように秤量し、混合粉末を、放 電プラズマ焼結(SPS 焼結)を行った。SPS 焼結の条件は、40MPa の圧力下で 1200℃10 分間行った。SPS 焼結後の組織から、一部の合金で組成の偏析が観察されたので、さらに、真空中で 1200℃6 時間の均質化熱 処理を行った。力学物性の評価は、圧縮試験および引っ張り試験によって行い、弾性率は、試験片にひずみゲ ージを貼り付け、一定応力下でのひずみを測定し算出した。いずれも室温で行った。

3. 研究成果

図1は均質化熱処理後のTi-Cr 合金の、圧縮試験による0.2%耐力である。Ti-26Cr の降伏応力は1GPa を超 えている。本実験で得られた降伏応力は小池らによる⁶⁰Ti-19Cr 鋳造合金よりも高くなっており、これは、本 実験の試料が酸素を約0.26%含んでいるためと思われる。

均質化熱処理後の Ti-Cr 合金の弾性率の結果を図2にまとめて示した。ひずみゲージ法による弾性率は、 Cr 量とともに変化し、Ti-23Cr 近辺に最小値を持つように見える。図中に共振法による弾性率の結果も示し た。また、Koike 6⁶⁾および Simpson 6¹⁰⁾の結果も図中に示し比較した。Koike 6の試料はアーク溶解後 473K (200℃)の magnesia-based mold に鋳造した試料、Simpson 6の試料はβ域から水焼き入れした試料を 1273K(1000℃)まで加熱し、50K/min(50℃/分)の速度で冷却した試料である。純チタンの弾性率が約 110GPa であることを考えると、Ti-14Cr 合金の弾性率がかなり大きいことがわかる。また、Ti-17Cr から Ti-23Cr の 組成範囲では明らかに純チタンよりも弾性率が低減している。Ti-14Cr 合金にω相が生成しているかどうか、 今のところ不明であるが、Ti-14Cr 合金の弾性率が高いため最小値を持つような傾向を示したといえる。

4. まとめ

準安定β相の Ti-Cr 系合金の弾性率は、Cr 量によって変化し、Cr 量 17 から 23%付近ま Cr 量とともにや や増加傾向にあるが、純チタンの弾性率よりも明らかに小さな値を持つことがわかった。



図1 Ti-Cr 合金の 0.2% 耐力と組成



金属ガラスの構造と塑性変形能

東北大・環境 吉見享祐 蓋暁輝 北大・エネマテ 山内啓

東北大・金研 加藤秀実 正橋直哉 東北大・学際セ 才田淳治 東北大・金研 井上明久

1. はじめに

金属ガラスは、結晶構造を持たないガラス状のアモルファス金属材料で、高強度、低ヤング率、高耐食性という性質のほか、優れた磁気特性を持ったものが多く、産業分野に広く応用されることが期待されている。近年、一部の金属ガラスで、ガラス遷移温度以下の低温で良好な塑性変形能を発現するものが見出され、その塑性変形挙動の解明研究が盛んに行われている。以前の研究¹⁾で、ZresAl_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5}のCuをPdで完全に置換することにより、室温において巨大な圧縮塑性伸びを発現することが報告された。しかし、引張試験では両者の塑性変形能に明瞭な差異は見られなかった。そこで本研究では、両者の塑性変形能および変形挙動の差異を明らかにするために、マイクロスモールパンチ(MSP)法により多軸応力下で ZresAl_{7.5}Ni₁₀Pd_{17.5} およびZresAl_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5} を変形させ、その塑性変形挙動を調査した。

2. 研究経過

バルク金属ガラスである ZresAl7.5Ni10Pd17.5 および ZresAl7.5Ni10Cu17.5 から ϕ 3mm、厚さ 0.2mm の試験片を 切り出し、MSP 試験に供した。MSP 試験は室温で、クロスヘッド速度 0.1mm/min にて荷重を加えることに よって試験片を変形させ、破断させた。記録した荷重—変位曲線および走査型電子顕微鏡(SEM)より、こ れらバルク金属ガラスの塑性変形挙動を解析した。

3. 研究成果

図1に、MSP 試験によって破断亀裂が発生した時点の、ZresAl7.5Nin0Pd17.5および ZresAl7.5Nin0Cu17.5 試 験片の外観写真を示す。ZresAl7.5Nin0Pd17.5 (a)は、ZresAl7.5Nin0Cu17.5 (b)に比べて、約4倍の大きな塑性歪み が観察された。SEM によって試料表面を詳細に観察したところ、ZresAl7.5Nin0Pd17.5では変形が集中した試験 片の中央部で、高密度の同心円状と放射状のせん断帯が交差している様子が見られた。荷重—変位曲線からは、 弾性変形、塑性変形、塑性伸び変形、塑性不安的変形の各段階を経て最終的に破断に至った様子が示された。 これに対してZresAl7.5Nin0Cu17.5は、放射状のせん断帯のみの発生となっており、その密度もZresAl7.5Nin0Pd17.5 ほど高くなかった。また荷重—変位曲線からは、弾性変形段階を経た後、塑性変形段階で最大変形抵抗に達し 破断に至ったことが示された。このように、MSP 法は、金属ガラスの塑性変形挙動を評価するのに極めて有 効であることが示された。図2に、主要構成元素である Zr に対する他の構成元素の原子寸法比および組成の 関係を示す。この図からも明らかなように、Pd の原子寸法は Al に近いのに対して Cu は Ni のそれと近く、 したがって Cu を Pd で置換した場合、金属ガラス中の原子の局所構造が大きく変化したことが示唆された。 このことが、塑性変形挙動に何らかの影響を及ぼしたものと考えられた。

4. まとめ

本研究によって、MSP 法は金属ガラスの塑性変形挙動の評価に有効な手法であることが示された。塑性変形能の差異は、構成元素の組成および原子寸法比に影響されているものと考えられた。

5. 発表(投稿)論文

"ROOM TEMPERATURE PLASTICITY OF Zr65Al7.5Ni10Cu17.5 xPdx BULK METALLIC GLASSES", K. Yoshimi, H. Kato, J. Saida and A. Inoue, Mater. Sci. Forum 539 – 543 (2007) 2054 – 2058.



Fig. 1. SEM micrographs of the side view of the specimens after MSP test.



混合による MAlH₄ 及び MBH₄ (M=Li、Na)の融点及び 構成原子の化学結合状態の変化に関する研究

東北大・金研 折茂慎一、中森裕子 関西大・エ 竹下博之、飯田遼、安達正人、高岡秀年、中村耕生

1. はじめに

MAlH₄、MBH₄(M:アルカリ金属)等の錯体型水素化物は理論水素貯蔵容量が高く、環境調和型エネルギーシステムと して普及が期待される水素エネルギーシステムにおける水素貯蔵媒体としての応用が期待されている。中でもLiやNaな どの軽量元素からなる錯体水素化物は燃料電池自動車等の移動体の水素燃料貯蔵材料としての応用が期待されている。こ れらを水素貯蔵媒体として適用する上で解決すべき問題点は、水素化・脱水素化温度が高く、反応速度が遅いことである。 これは、主として当該水素化物の水素化・脱水素化反応が、一般的な水素吸蔵合金と異なり、水素原子のみならず構成金 属原子の拡散・再配列をも必要とすることにある。

我々は、当該水素化物の構成金属原子の拡散能を改善し、脱水素化温度の低下を図るには、その融点の低下が極めて重 要であると考えている。これまでに行った予備検討より、LiAlH4にNaAlH4を加えて混合物とすると、LiAlH4単体と比べ て系の融解温度が約45K低下するとともに、LiAlH4の脱水素化温度も約45K低下することを見出した。よって本研究で は、融解温度と水素放出温度の変化に影響を及ぼす因子を抽出し、材料設計の指針を打ち立てることを目的とする。MBH4 に関しては、東北大金研の折茂らによるラマン分光法等を用いた研究により、その振動モードと融点の間に密接な関係が あることが示唆されていることから、これらの錯体水素化物の混合物においても振動モードによって示される化学結合状 態が融解温度や水素放出温度の変化に何らかの影響を及ぼしていることが期待される。よって本研究では、ラマン分光法、 FT-IR 分光法による振動モードの測定および第一原理計算に基づく振動モードの解析により、錯体水素化物の混合物の化 学結合状態に関する知見を得ることを主たる研究内容とする。

2. 研究経過

- ① NaAlH₄のラマンスペクトルの温度変化
 - Ti 無添加 NaAlH4の TG-DTA-MASS 測定結果から、
 - NaAlH₄(s) \rightarrow NaAlH₄(l) \sim の融解温度 ……… 180℃付近 NaAlH₄(l) \rightarrow Na₃AlH₆(s) \sim の分解反応 ……… 250℃付近 Na₃AlH₆(s) \rightarrow NaH(s) \sim の分解反応 ……… 280℃付近

であることが分かっている。そこで室温、NaAlH₄が融解していると考えられる 190℃、NaAlH₄が Na₃AlH₆(s)へ分解していると考えられる 260℃、同様に Na₃AlH₆(s)が NaH(s)へ分解していると考えられる 300℃の 4 つの温度でのラマンス ペクトルを測定した。測定点はそれぞれの温度で場所を変えながら 5 点測定した。

LiBH₄+NaAlH₄混合物の顕微ラマンスペクトルの温度変化

高容量水素貯蔵材料である LiBH₄と比較的融点が低く触媒添加により可逆的な水素貯蔵・放出特性を示す NaAlH₄との 混合物の水素放出特性について検討した。原料として LiBH₄ は試薬を1年ほどグローブボックス中で保管したもの、 NaAlH₄はハワイ大学で製造されたものであった。これをモル比で LiBH₄: NaAlH₄=6:4 となるように秤量し、メノウ 乳鉢とメノウ乳棒で手で混合した。このようにして作製した試料の分析では、約 50℃で吸熱ピークが、50~100℃にかけ てブロードな発熱ピークとともに 2.5mass%の重量減少が認められた。残留ガス分析計とジーベルツ装置を用いて放出ガ スの同定を行ったところ、放出ガスはほぼ全て水素であることが分かった。そこで、25℃(室温)、45℃、75℃、100℃に 加熱した試料を顕微ラマン分光分析で分析した。混合物の構成相の分布についての情報を得るために、各温度で 10 回の 測定を行った。

③ グローブボックス中で長期保存した LiBH4のラマンスペクトルの温度変化

②で用いた LiBH₄の温度による状態変化についての情報を得るため、25℃(室温)、150℃、300℃、305℃の温度にて 試料の状態を光学顕微鏡で観察するとともに、顕微ラマン分光分析を行った。室温まで冷却後、再びラマン分光分析を行 った。それぞれの温度で4点から10点程度分析を行った。

④ LiAlH₄+NaBH₄混合物の光学顕微鏡観察

LiAlH₄: NaBH₄=6:4 の混合物および原料の NaBH₄試料について、様々な温度で顕微鏡観察を行い、試料の融解・凝固 に関する情報を得ることを目的とした。原料として LiAlH₄ (Johnson Matthey Co.Ltd., 97%)および NaBH₄ (Aldrich Chem. Co. Ltd., 99%) を用いた。混合物は、LiAlH₄ と NaBH₄ をモル比で 6:4 となるよう秤量し、メノウ乳鉢を用いて 18 分混合して作製した。室温、80°C、130°Cの 3 つの温度で加熱保持し、その間の試料の様子を光学顕微鏡により観察し た。

3. 研究成果

① NaAlH₄のラマンスペクトルの温度変化

図1に試料の各温度でのラマンスペクトルおよび調和振動子モデルと第一原理計算より得られた NaAlH₄、Na₃AlH₆のフォノンスペクトルを示す。190℃でのラマンスペクトルを室温でのスペクトルと比較すると、600cm⁻¹以下の結晶格子全体の振動に起因する低波数側のピークが無くなっている。このことから、Na⁺とAlH₄⁻がそれぞれ流動できる状態が考えられる。また試料によっては同じ温度で Na₃AlH₆の存在を示すピークが出現した。次に、260℃、300℃でのスペクトルには OH:結合に起因するピーク以外に有意なピークは観察されなかった。また、観察中、レーザーにより試料の色が灰色になるのが観察された。このことから試料がレーザーによりエネルギーを吸収し、本来ならば NaH に分解しない温度で、NaH に分解したと考えられる。

LiBH₄+NaAlH₄混合物の顕微ラマンスペクトルの温度変化

図2に各温度で測定した混合物のラマンスペクトルとLiBH4、NaBH4、NaAlH4、Li₃AlH₆のフォノンスペクトルを示 す。加熱により、Al·H ボンドの振動には顕著な違いは認められなかったが、B·H ボンドのストレッチングモードに起因 するピークが著しくブロードになることがわかった。100℃のスペクトルではわずかであるがLi₃AlH₆の存在を示すピー クが出現した。次にAl·H ボンドとB·H ボンドのストレッチングモードに起因するピークの強度比をNaAlH₄とLiBH4 の存在比の指標として使用し、ピーク強度比のばらつきの温度依存性を検討した。その結果を図3に示す。45℃以下では かなり大きなばらつきがある一方、75℃以上ではそのばらつきが極めて少なくなった。以上のことから、当該混合物は50℃ での吸熱ピークおよび 50℃~100℃での発熱ピークに対応する反応の過程で均一に混合されたと考えられ、後者では水素 放出が認められることから、前者において混合物の一部が融解し、後者ではLiAlH4 が生成してその分解によって水素を 放出したのではないかと考えられる。

③ グローブボックス中で長期保存した LiBH4のラマンスペクトルの温度変化

図4にLiBH4を構造変化(111℃)および融解温度(280℃)以上の305℃まで昇温した時のラマンスペクトルを示す。ここでF298Kとは305℃から降温して、再び室温で測定した時の温度を示す。1320 cm⁻¹、2300 cm⁻¹の波数に(BH4)・イオンのB・Hに由来するピークが存在した。融解現象を目視で確認することができたが、どういうわけか融解後直ちに再凝固したため、融解した状態におけるLiBH4のラマンスペクトルを測定できなかった。ただし、最凝固した資料のB・H結合のピークは図2の75℃以上におけるそれと同様、極めてブロードになっており、試料の履歴の類似性を示唆している。 ④ LiAlH4+NaBH4混合物のラマン分光分析

LiAlH4:NaBH4=6:4 の混合物を室温から 130℃まで加熱したところ、80℃→130℃への昇温中に試料の融解と思われる粉 末の動きと下方への落下現象を確認した。試料の完全融解は認められなかったが、少なくとも一部が融解したと考えられ る。当該試料は 120℃で加熱時に吸熱反応、冷却時に発熱反応と可逆的な反応を示すことから、この反応が混合物の融解・ 凝固に対応することが明らかになった。

4. まとめ

NaAlH₄および LiBH₄の加熱によるラマンスペクトルの変化を観察し、その結果を元に両者の混合物のラマンスペクト ルを測定、解析した。その結果、50℃付近での吸熱ピークが混合物の融解に対応すると考えられること、50℃~100℃にか けて生成した LiAlH₄の熱分解が起こっていることがわかった。一方、ラマンスペクトルからは B-H 結合に起因するピー クが著しく変化しており、この実験事実と混合物の水素放出特性の間の関係については更なる検討が必要である。当該混 合物は XRD 分析により LiAlH₄と NaBH₄の混合物に変化することがわかっており、このようなカチオンとアニオンの交 換に上述の現象が関連している可能性が高い。また、カチオンとアニオンの交換によって得られる LiAlH₄と NaBH₄の混 合物については、従来より 120℃付近で融解・凝固すると考えられたが、今回その挙動を目視にて直接観察することにより さらにその知見を補強することができた。

5. 発表(投稿)論文 現在、論文準備中である。



FePt 合金ナノ粒子の合成と電子構造解析

九工大・工 古 曵 重 美 物質・材料研究機構 三 留 正 則東北大・金研 奥 正 興、我 妻 和 明

1. はじめに

FePt ナノ粒子(4nm⁴)の自己組織化 3 次元集積膜は、窒素中で 600°C の熱処理を行うことにより強磁性(Ku = 5.9×10⁶J/m³)を示し、超高密度磁気メモリ開発に有望であると報告されている[Sun et al., Science 287, 1989 (2000)]。面心正方(FCT)構造の FePt 合金が大きな磁気異方性定数 Ku = $(6.6-10)\times10^{6}$ J/m³を持つことは既知で あったが[Inomata et al., J. Appl. Phys. 64, 2537 (1988)]、Sun et al の報告以降は特に FePt ナノ粒子自己組織化膜 の研究が盛んになった[Liu et al., J. Magn. Magn. Mater. 266, 96 (2003)]。自己組織化は簡便、安価なナノ粒子 の作製法であり、実用化には有力な手法であるが、FCT 構造化に必要な熱処理(600-700°C)によりナノ粒子 の凝集、粒径と粒径分布の増大が生じることが大きな問題となっている[Wang et al., J. Magn. Magn. Mater. 282, 127 (2004)]。そこで、我々は珪酸塩メソ多孔体 MCM-41 の細孔($\phi \approx 3$ nm)を FePt ナノ粒子合成の反応場に用い、メソ細孔中に生成した 3nm⁴の FePt ナノ粒子をアモ ルファス SiO₂で自動的にキャップした構造に造り込むことを発想した。このアモルファス SiO₂キャップ層 が拡散バリアとして働けば、熱処理を施して FCT 構造化しても、FePt ナノ粒子の粒径増大を防止できることになる。

一般にナノ粒子の電子構造はその粒子径に大きく影響される。バルクでは非磁性のAuがナノ粒子となると 強磁性を示すとの報告もあり、ナノサイズのFePt合金の磁気特性はその粒径の影響を免れ得ないと考えられ る。しかし、これまでFePt合金ナノ粒子の磁気特性とその電子構造について明らかにされているとは言い難 いのが現状である。そこで我々は上述のMCM-41のメソ細孔をナノ粒子合成場に用いて作製した∲≈3nmの アモルファス SiO₂キャップFePtナノ粒子を対象としてその磁気特性と電子構造を調べることとした。長期的 にはナノメートルからデカナノメートル、そしてマイクロメートルのサイズに亘ってFePt合金極微少粒子の 磁気特性と電子構造を調べる予定であるが、平成18年度は超高密度磁気記録媒体として焦眉のサイズとな っている 3nm⁶前後のFePtナノ粒子に的を絞り、その合成と電子顕微鏡を用いた構造解析を行い、磁気特性と 電子スペクトルの測定を行うこととした。

2. 研究経過

九州工業大学でアモルファスSiO₂キャップFePtナノ粒子(∮≈3nm)を合成し、超伝導量子干渉素子(SQUID)帯 磁率計を用いて磁場中冷却(FC)と零磁場冷却(ZFC)のDC磁化率温度依存性、AC磁化率温度依存性、非線形帯磁 率温度依存性、磁化の磁場依存性を測定した。透過型電子顕微鏡(TEM)による構造解析を行うにあたっては物 質・材料研究機構の協力を得た。東北大学金属材料研究所でこのFePtナノ粒子の高分解能光電子スペクトル測 定を行った。

3. 研究成果

先ず我々が水熱合成法を用いて合成した珪酸塩メソ多孔体 MCM-41 の TEM 像を Fig.1 に示す。TEM 像と 挿入した電子線回折図形より約 3nm 径の細孔が六方配列していることが分かる。この MCM-41 を合成場と して用いて作製したアモルファス SiO₂キャップ FePt ナノ粒子の 600℃ 熱処理後の TEM 像を Fig.2 に示す。 ¢≈3nm の粒子がアモルファス層によりそれぞれ分離されて存在している。これより、FCT 化熱処理による 凝集は生じておらず、SiO₂層が拡散バリアとして働いていることが分かる。それぞれのナノ粒子は FePt 合 金の(111)面間隔に相当する 0.22nm のフリンジを示しており、また各ナノ粒子の外形は球ではなく多角形をな しているように見えることから、各ナノ粒子中では FCT 構造化が進んでいることが分かる。

このアモルファス SiO₂ キャップ FePt ナノ粒子($\phi \approx 3$ nm)の FC と ZFC の DC 磁化率温度依存性を Fig.3 に示した。ZFC 磁化率の値が最大となる温度は 230K であり、これを超常磁性体のブロッキング温度とするとその磁気異方性定数の値は 5.7 x 10⁶ J/m³ と計算される。この値は Sun et al が報告した値(5.9 x 10⁶ J/m³)と一致しており独立した強磁性 FePt ナノ粒子が分散した系の合成に成功したものと考えられる。

この強磁性 FePt ナノ粒子($\phi \approx 3$ nm)の Fe 2p 及び Pt 4f 電子のスペクトルを Fig.4 の上図と下図にそれぞれ示す。 これらの図中には参照試料として作製した FCT 構造強磁性 FePt 粉末(バルク)のスペクトルも併せて示した。 C1s = 284.6eV として帯電補正した Fe 2p_{3/2} と Pt 4f_{1/2} 電子の結合エネルギーはナノ粒子で 711.7eV と 72.6eV、バルク試料で 710.8eV と 71.3eV であった。Fe で 0.9eV だけ、Pt で 1.3eV だけ高結合エネルギー側にシフトしているが、これは FePt ナノ粒子が低誘電率のアモルファス SiO₂ 中に分散したためと考えられる。バルクのそれと異なるナノ粒子のスペクトルの特徴は Fe 2p の衛線が 10eV から 6eV ヘシフトすることと、Pt の 4f_{1/2} と 4f_{5/2}の間の落ち込みが減少することである。

4. まとめ

FePt ナノ粒子がバルクのそれと異なる電子構造を有することを示唆する光電子スペクトルが得られたが、その解析はまだ途上である。今後サイズの異なるナノ粒子の分散系を合成しサイズに依存する光電子スペクトルの変化を確認し、解析を進めていく必要がある。

5. 発表(投稿)論文

S.Kohiki, H.Shimooka, T.Yoshitomi, S.Nishi, K.Kawahara, M.Mitome, M.Oku, "Fabrication of size-controlled FePt nanoparticles using the MCM-41 molecular sieves", [to be submitted].



Fig.1 Representative TEM image of synthesized MCM-41 molecular sieves. Inset: ED pattern



Fig.2 TEM images of FePt nanoparticles dispersed in the MCM-41. Separated spheres with irregularities were observed. Size distribution of the nanoparticles is shown as the inset.



Fig.3 Normalized FC (closed symbol) and ZFC (open symbol) temperature-dependent susceptibilities measured in the *dc* field of 100 Oe with a Quantum Design MPMS 5S SQUID magnetometer. The arrow indicates blocking temperature where the ZFC branch reached the maximum.



Fig.4 XPS spectra of the FePt nanoparticles in the MCM-41 molecular sieves. The Fe 2p and Pt 4f electrons are depicted in the upper and lower panels, respectively.

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

1. <u>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。しかし試料調整を 簡略化するとスパーク放電が特定の場所で起きやすくなる。例えば特定の場所の一つである非金属介在物の析出した場所では、スパーク放電によりサンプリングされる試料中に分析対象である鉄鋼試料の平均組成とは大きく異なる非金属介在物の含まれる割合が大きくなるため、スパーク放電分析法による分析結果は、鉄鋼試料の平均組成からはずれたものになる。また放電の起きやすい欠陥や汚れがある場所の組成も試料の平均組成と は異なる傾向があるため、この場合も同様に分析結果のずれを生じ、分析値の正確さは低下する。またスパーク放電は毎回必ずしもその特定場所で起こるわけではないので、一発の放電ごとの分析値が大きく変動し、その結果として分析誤差(エラーバー)が大きくなり分析精度が低下する。

もし、スパーク放電の開始地点を自由に制御できれば、上に述べた問題を解決することができる。そこで本 研究では、鉄鋼試料表面にレーザーを照射してレーザー誘起プラズマを発生させ、スパーク放電を強制的にそ の場所から成長させることにより、スパーク放電開始点を制御することを目的として研究を行った。

2. 研究経過

実験は平成17年度の共同研究で開発した装置を用いて行った。試料(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た。

3. 研究成果

本実験では鉄鋼試料表面にレーザー誘起プラズマを発生させているので、レーザー誘起破壊発光スペクトル(LIBS)も同時に測定できる。そこで、LIBSと本法(以後LIBS + Sparkと記述する)の比較 を含め発光スペクトルの特性を

nm), signal to background ratio (S / B) for each delay time of laser firing							
Delay time of laser firing ^a / μs	Signal ^b / 373.49 nm	Background / 378.4 nm	S / B	Spark discharge ^c			
- 100	103496	3474	29.8	А			
- 75	81254	2783	29.2	А			
- 50	101834	3546	28.7	А			
- 25	127107	4323	29.4	А			
- 6	145604	5346	27.2	А			
0	5262	23	228.8	NA			
25	4940	24	205.8	NA			

Table 1 Intensities of emission signal (Fe I 373.49 nm), background (378.4 nm), signal to background ratio (S / B) for each delay time of laser firing

a) Delay time of laser firing was measured from the onset time of high voltage applied by the ignitor circuit. Minus sign shows advancement

b) Signal intensity was calculated by subtracting a background intensity at 378.4 nm from an emission intensity at 373.49 nm

c) A: appeared, NA: not appeared.

調べた。 測光のための光ファイバー端 を、レーザー誘起プラズマの側方 100 mm 離れた場所に設置して発

2、レーサー 調ビノノス * の例方 100 mm 離れた場所に設置して発 光スペクトルを測定した。検出器 である ICCD のゲートは、パルス レーザー照射 1 µs 後に、1 ms の 間開けているので、LIBS 及びス パーク放電による発光信号は、そ れぞれ発光している期間ほとん どすべての信号が検出器上に蓄 積されている。

スパーク放電電極に高電圧が 印加される 6~100 μs 前、同時、 及び 25 μs 後にレーザー誘起プラ ズマを発生させた場合の Fe I 373.49 nm の発光強度、バックグ ラウンド強度 (378.4 nm)、S/B 比、 スパーク放電の状態についてまと めた表を Table 1 に、また測定され た Fe の発光スペクトルの一例を

Fig. 1 に示す。

LIBS のみの発光強度(スパーク放電が起こらない状態)に比べて、この実験条件の LIBS+Spark では、 i) スパーク放電による励起が加わることにより約30倍ほど発光強度が上昇する、ii) スパーク放電+レーザ ーアブレーションによる場合(Delay time: -6 µs)の Feの発光強度が、スパーク放電単独の場合(例えば Delay time: -100 µs)に比べて約1.5倍に増加する(つまり、レーザーアブレーションにより発光にかかわるサンプ リング量の増加分は高々50%程度である)、iii) S/B比は LIBSに比べて LIBS+Spark が、約1桁悪化してい ることがわかった。

今回の実験では a) 発光スペクトルは大気中で測定しており、この測定雰囲気はスパーク放電発光スペクトルにとって最適ではないこと、b) 測光は集光光学系を使わずに光ファイバーで直接行っているため、発光信号は最適条件で取り込めていないこと、c) 今回の実験では検出器 (ICCD) のゲート幅を1 ms と広く取ってあるため連続バックグラウンドが強調される傾向にあることを考慮すると、LIBS+Spark が LIBS に比べて1桁以上大きい発光強度を容易に得られることは、迅速分析という観点から本法は非常に魅力的な分析法であることがわかった。



Fig. 5 Fe emission spectra of LIBS (delay time of laser firing : $25 \ \mu$ s) and LIBS + Spark (delay time of laser firing: $-6 \ \mu$ s).

4. 発表(投稿)論文

"Stabilization of spark discharge point on sample surface by laser irradiation for steel analysis", Hideyuki MATSUTA, Kuniyuki KITAGAWA, and Kazuaki WAGATSUMA, Analytical Sciences **22** (2006)1275-1277.

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

東北大学金研 我妻 和明、松田 秀幸 岐阜大学 義家 亮

1. はじめに

石炭燃焼や廃棄物焼却の高温プロセスにおいて、Pb、Cd等の揮発性有害重金属はサブミクロン微粒子へ濃縮して大気中へ排出され、人体や環境へ悪影響を及ぼすことが懸念されている。よって粒径別に分級された飛灰の重金属濃度の定量的な評価は重要である。本研究では、カスケードインパクタの一種である ELPI (Electrical Low Pressure Impactor)と固体直接分析としての LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy)を組み合わせた簡便で短時間の粒径別元素分析を提案し、実灰を用いた分析実験によって、その実証を行ってきた。また、飛灰中の微量重金属を目的元素とした分析では、分析精度の観点からシグナル強度を増大させる工夫は不可欠である。よって、本年度は減圧下での発光分光分析に注目した。減圧下では雰囲気ガス由来のバックグラウンド光が低減し、測定対象元素の発光の緩和時間は長くなるため、SBR (Signal to Background Ratio)の増大が期待される。本研究で分析対象とした重金属元素の中から、常圧大気中での濃度評価が困難であった Cd について、分析試料の減圧チャンバー内設置による分析条件の改善を行った。

2. 研究経過

ELPI は粒径分布のオンライン測定が可能であり、粒子を 12 段階(0.03 ~ 10 μ m)に分級しつつ、最終的に粒子はプレート上で捕集される。よって、その元素分析により粒径別の重金属分配を調べることが可能となる。一方、LIBS はレーザ励起プラズマを用いた発光分光分析の一種である。レーザには Q スイッチ Nd:YAG レーザ(Spectron Laser Systems LTD. SL803G, laser wavelength: 532 nm, repetition rate: 10 Hz)を使用して試料表面にブレイクダウンプラズマを発生させて、各元素固有の線スペクトルを分光器(ORIEL, MS257)および ICCD 検出器(ORIEL, INSTASPEC IS520)により分光検出した。分析試料には一般廃棄物ガス化熔融焼却飛灰(平均粒径 16.9 μ m, Pb: 0.39wt%, Cd: 75ppm)を使用して、これを空気搬送によって浮遊させた上で ELPI に導入することにより、飛灰の分級試料を得た。そして ELPI によって測定される飛灰質量の粒径分布と、粒径毎に 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 Pb および Cd の重金属濃度評価を行った。これらの分析には内部標準元素として Y または Al に関する近傍線スペクトル強度を利用した相対発光強度による検量線法を用いた。測定波長は Pb の 405.8nm (Y: 410.2 nm), Cd の 228.8nm (Al: 226.9 nm), 480.0nm と 508.6nm (Y: 467.8 nm)である。

一方,大気圧下での飛灰中 Cd の粒径別分析において,Cd 線スペクトルは窒素等のバックグランド光によ る妨害を受けて,その SBR は小さくなった。そこで,減圧チャンバーを利用して,雰囲気ガスを希ガスに変 更するとともに減圧条件を検討した。Fig.1 に減圧チャンバー付き LIBS 測定系の概要を示す。チャンバー内 をロータリーポンプ(ULVAC,G-10DA)で真空にした後にガスを導入し、マノメータ(COPAL electronics, PG-100-102-VP)を使用して所定の圧力に調整した。希ガスは不活性ガスであるために試料中の原子が励起 しやすい。その中でも電離ポテンシャルが小さいためにプラズマの緩和時間が長い Ar を使用した。圧力条件 の最適化においては、高周波放電プラズマに関する文献を参考にして 1 kPa 付近を中心に探索した。なお、 既往の研究成果から、レーザパルスエネルギーは 10 mJ/ Pulse、分光検出条件としては Gate Delay, Gate Width をそれぞれ 1 μs に固定した。



3. 研究成果

Fig.2(a)に ELPI により捕集された粒径別飛 灰の質量値(図中:◆),および内部標準物質Y を用いた検量線法により得られた粒径別飛灰 中 Pb の質量値(○)を重ねたグラフを示す。 図には検出限界値(Limit Of Detection: LOD) 以下であった測定値(×)と検量線の標準偏差 (エラーバー)も併せて示してある。グラフか ら,飛灰質量値の粒径分布は2µm付近にピー クを持つことがわかる。そして飛灰の質量値が 減少していくとともに,飛灰中 Pb の質量値も 減少していくが、その質量値は 0.2 µ m 以下の 2 点を除き LOD 以上であり、サブミクロン粒 子の Pb 質量測定に成功した。さらに、粒径別 飛灰中 Pb 質量値を飛灰全体の質量値で除する ことにより、粒径別飛灰中 Pb 濃度を求めるこ とが可能となる。これにより求められた粒径別 飛灰中 Pb 濃度を Fig.2(b)に示す。 LIBS により 得られた飛灰中 Pb 濃度を比較するために, ICP-AES により得られた飛灰のバルク平均の Pb 濃度(破線)を示す。破線を大きく上回る 濃度については Pb の濃縮傾向を表すと考えて よい。つまり、これより飛灰の粒径が1µm以 下の範囲における Pb の濃縮傾向を確認でき た。Pb は代表的な揮発性重金属であるため、 飛灰へ凝縮する可能性が十分に考えられる。

一方,分析条件が大気圧下での濃度評価が困難であった Cd において分析条件の検討を行った結果を Fig.3 に示す。大気圧空気と減圧(1 KPa) Ar とでの,それぞれの Cd スペクトルにおける SBR を比較した。図より,大気圧下空気と比較して減圧下Ar での全ての Cd線スペクトルにおける SBR は高く,最大で約 3.7 倍高







Fig.3 SBR of several Cd line spectra under atmospheric pressure air and reduced pressure Ar conditions

い SBR が得られた。これは希ガスが二原子分子から成る大気と比較して、反応性が低く安定であるため、線 スペクトルの形がシャープになること、減圧することによりバックグラウンド光が低下したことが挙げられ る。これらの結果より、飛灰中 Cd の粒径別元素分析を行うにあたり、大気圧空気より減圧 Ar の方が有効と なるということが確認された。

ただし、内部参照元素との相対発光強度による検量線を用いる本測定法では、測定対象元素の発光線スペクトルに関する SBR の増加が必ずしも直接的に分析精度の向上に結びつかない。実際に本研究においても上記の 480nm の線スペクトルを用いた検出限界の評価においては、大気圧空気条件の 0.52 倍までしか低減できなかった。つまり、バックグランド光の影響を抑制することには成功したが、ブレイクダウンプラズマ自体のばらつきに依存した測定対象元素と内部標準元素の発光強度間のゆらぎは今後解消すべき課題として残された。

4. まとめ

ELPIと LIBS を組み合わせた短時間且つ簡便な分析手法により,一般廃棄物焼却飛灰に含有される揮発性 重金属である Pb の微粒子への濃縮傾向を確認することができた。また,大気圧下空気での飛灰中粒径別重金 属濃度評価が困難であった Cd は,雰囲気ガスの変更(アルゴンの利用,減圧化)により Cd スペクトルの SBR を最大で 3.7 倍向上させることができた。

5. 発表(投稿)論文

"Simple and rapid analysis of heavy metals in sub-micron particulates in flue gas", <u>Ryo</u> <u>YOSHIIE</u>, Yusuke YAMAMOTO, Shigeyuki UEMIYA, Shinji KAMBARA and Hiroshi MORITOMI, *Powder Technology*, (2007) in press.

研究課題名

光カーゲート時間分解光学利得スペクトル測定法の開発とZnO 関連物質の キャリアダイナミクスの解明

東北大・金 研 八百隆文、 横浜国大・工学研究院 武田 淳

1. はじめに

半導体中に高密度に生成した励起子や電子・正孔対の再結合(発光)過程のダイナミクスを明らかにする ことは、半導体物理の基礎分野、半導体光デバイス開発の応用分野にとって極めて重要である。このために は、フェムト秒からピコ秒で生じる高密度光励起キャリアの非平衡過程を直接発光現象から捉える超高速分 光手法の確立が必要となる。

本共同研究では、申請者が開発した光カーゲート時間分解発光分光法を進展させ、200~300 フェムト秒の時間分解能を持つ「光カーゲート時間分解光学利得スペクトル測定法」を開発する。そして、II-VI 族ワイド ギャップ半導体 ZnO 及びそのナノ構造物質の励起直後の非平衡キャリアダイナミクス及び光学利得特性など を定量的に解明することを目的とする。

2. 研究経過

2-1. ZnOエピタキシャル薄膜の励起子--励起子散乱、励起子--LOフォノン散乱過程のダイナミクス

ZnO エピタキシャル薄膜の高密度励起子状態からの発光のダイナミクスを光カーゲート時間分解発光分光 法により測定した。その結果、励起子共鳴励起の場合(図 1a)には、励起子–励起子散乱発光(P 発光)は、 音響フォノン散乱による励起子の冷却を反映しながら励起直後から生じることがわかった。一方、バンド間 励起(図 1b)すると、まずは励起子ポラリトン分枝に沿ったカスケード的な多重 LO フォノン散乱による冷 却が~5 ピコ秒で生じ、それからはじめて励起子–励起子散乱過程が効率的に生じて P 発光が起こることを 見出した。また、このことを、簡単な理論計算から定量的に評価した。



図1 ZnO 薄膜の時間分解 P 発光

2-2. ZnOナノ構造体の高密度励起子からの誘導放出発光

この発光は励起光の偏光方向に強く偏光しており、挿入図にあるように、~44 mJ/cm²を閾値として非線形 的にその強度が増大する。このことから、この鋭い発光ピークは、P 発光が何らかの共振器構造によりレー ザー発振したものと思われる。また、レーザー発振の閾値や発振波長は、試料の場所、形態により異なるこ とがわかった。モード間隔からおよその共振器長を評価すると 10~30µm 程度であり、multipod 試料の針状 部分の長軸方向が共振器になっていることが示唆された。一方、ZnO nanowire においては、励起強度を上げ ても励起子—励起子散乱発光やレーザー発振は観測されなかった。



図 2 ZnO multipod の時間積分発光スペクトル

2-3. 光カーゲート時間分解光学利得スペクトル測定法の開発

申請者が開発したフェムト秒光カーゲート法の光学系に設計したプリズムを組み込むことにより、サブピ コ秒の時間分解能を持つ時間分解光学利得スペクトル測定法を立ち上げた。Ti:sapphire レーザーの第2高調 波(~400nm)の散乱光の時間幅を測定してみたところ、励起長の長さ*l*を数十ミクロン~200 ミクロンと変 えても、その値は~400フェムト秒と一定であることがわかった。このことは、プリズムを予め光学系に挟 むことにより、励起パルスの各場所に(設計通りの)適切な遅延時間をつけられたこと、そして励起長に沿 ったサンプル各場所での励起パルスの到達時間が散乱光の到達時間と一致するようにうまく調整できたこと を示している。今後、この光学系を用いて、ZnO薄膜やナノ構造物質の励起子–励起子散乱や電子–正孔プ ラズマからの誘導放出の時間分解光学利得スペクトルを計測したい。

3. 研究成果

- ✓ ZnO エピタキシャル薄膜の励起子→励起子散乱、励起子→LO フォノン散乱過程のダイナミクスを明らかにした。またその成果は、5に記した学術論文として公表した。
- ✓ ZnO ナノ構造体である ZnO multipod 試料において、励起子→励起子散乱からの誘導放出発光、レーザ 一発振を確認した。
- ✓ サブピコ秒(~400 フェムト秒)の時間分解能を持つ光カーゲート時間分解光学利得スペクトル測定 法を立ち上げた。

4. まとめ

フェムト秒光カーゲート法を用いて ZnO エピタキシャル薄膜の励起子–励起子散乱からの時間分解発光を 観測することにより、励起子–励起子散乱過程、励起子–LO フォノン散乱過程のダイナミクスを明らかにし た。一方、ZnO ナノ構造体では、ZnO multipod 試料において励起子–励起子散乱からの誘導放出発光、レー ザー発振を時間積分発光スペクトルから確認した。しかしながら、励起スポット中に様々なサイズや形状の ZnO multipod が混在するため、誘導放出発光やレーザー発振に関する明確な議論が行えないのが現状である。 そこで、来年度以降、立ち上げた光カーゲート時間分解発光分光法や光学利得スペクトル測定法に顕微分光 システムを組み込み、1 つの ZnO multipod からの誘導放出発光やレーザー発振に関する時間分解分光測定を 行っていく所存である。

5. 発表(投稿)論文

"Ultrafast Dynamics of Exciton-Exciton and Exciton-Longitudinal Optical-Phonon Scattering Processes in ZnO Epitaxial Thin Films", J. Takeda, N. Arai, Y. Toshine, H-J. Ko and T. Yao, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, pp. 6961-6963 (2006).

グロー放電・飛行時間型質量分析法を用いた有機材料の分析方法の開発

東北大·金研 朴賢國 産総研 津越 敬寿

1. はじめに

最近科学の進歩により機能性有機材料の技術が進歩し、有機発光ダイオード(OLED)のようなディスプレイ素 材から伝導性有機コーティング材料まで、産業全般にかけて使われている状態である。しかし、これらの有機 素材に対して物性を測定する装置は存在しているが、素材の化学的な成分や有機物の中に含まれている不純物 にたいしては分析方法がまだできてない状況である。本研究では、固体材料の極微量分析や金属薄膜の深さ方 向分析に使われたグロー放電プラズマを有機材料の質量分析に応用するために新しいイオン化源を開発する。 また、このイオン化源を 高感度・高分解能検出および広質量範囲である飛行時間型質量分析法と結合して、 高感度分析を行うことを目的とする。

分析化学においてプラズマは一般的に高いエネルギーを持っているため、これまで主に無機物の分光分析や 質量分析の励起源として応用されてきた。また電子衝撃など一般的に用いられているイオン化源では、試料に 大きなエネルギーが供給されるため、有機分子ではその電離と同時に分子解離(フラグメンテーション)が起 こることが避けられない。これにより得られる質量スペクトルは複雑なものとなり、試料分子の同定が難しく なると共に定量性の劣化が起こる。本研究では、新しい電極構造を持つグロー放電プラズマをイオン化源とし て用いることにより、電子の平均運動エネルギー(電子温度)が低いプラズマを安定に生成し、これにより有

機分子がプラズマ内に導入されてもその分子 の結合が切れないソフトイオン化が可能な質 量分析装置の開発を目標とする。右の図には、 ソフトイオン化プラズマの生成原理を示した。 本研究で開発されるソフトイオン化プラズマ 源は、従来装置にはない独創的なコンセプト (フラグメンテーションの抑制とイオン化の

両立、単純な分析情報の取得)から設計・製作 されるものであり、有機材料や有機薄膜の質量 分析に幅広く適用できると期待される。特に、 セラミックス製造プロセス等に用いられる有 機バインダーの加熱に伴う化学構造変化をト レースしうる手法となることも期待される。



2. 研究経過

本研究では、次の四つの課題に分けて研究を行う。また、本研究を遂行するため産業技術研究所から寄贈された飛行時間型質量分析装置により研究を行う。

1. ソフトイオン化プラズマの最適化

放電パラメーターである電流、電圧、圧力などの変化によって安定なプラズマが得られる条件を検討して、 放電電圧270~320V、電流5~15mA、圧力1~2Torrで最適化条件が得られるのを確認した。

2. ソフトイオン化プラズマのメカニズム研究

互いに違う結合エネルギーを持つ有機物に対して質量スペクトラムのパターンを観測して次のようなイオン化メカニズムを持つと予想される。

Electron impact ionization (process in the outer region)

 $A + e^{-}$ (primary electron) $\rightarrow A^{+} + 2e^{-}$ (secondary electrons) ------ (1)

Penning ionization (process in the inner region)

 $A + G^m \longrightarrow A^+ + G + e^-$ (ultimate electron) ------ (2)

3. GD-MS の作製

イオン化プラズマ装置を質量分析器に結合するため、次の図に示したようにコンピューターシミュレーショ

ンを通じてインターフェース及びイオンガイドの最適化をおこなった。



4. <u>有機材料の質量分析</u>

PMMA および有機バインダーなどの有機材料の分析は今後行う予定である。

3. 研究成果

これまでの結果をまとめて、雑誌(TALANTA)に出して今年5月にACCEPTされた。

4. まとめ

本研究では有機材料の高感度質量分析のためにソフトイオン化プラズマを開発しそのメカニズムと質量分 析装置の作製を行った。これからは高感度のために試料の導入やイオン化の最適化なとを行い最終目的である 有機材料の高感度質量分析に適用する予定である。

5. 発表(投稿)論文

"Development of soft plasma ionization (SPI) source for analysis of organic compounds," Hyunkook Park, Ickhee Lee, Kyu Seong Choi, Kazuaki Wagatsuma, and Sang Chun Lee, Talanta, 2007, 5 (accepted) 放射光X線共鳴非弾性散乱法による銅酸化物の電荷励起に関する研究

原子力機構放射光 石井賢司、稲見俊哉、水木純一郎、 東北大金研 筒井健二、前川禎通、工藤一貴、 京大基研 遠山貴己、 東北大理 村上洋一、 国際高等研 遠藤康夫、 東北大工 小池洋二、 北大理 熊谷健一

1. はじめに

硬X線を用いた共鳴非弾性X線散乱(Resonant Inelastic X-ray Scattering, RIXS)は、SPring-8 などの高輝 度放射光を用いることで可能となった新しい分光法である。入射X線により物質中の内殻電子を共鳴励起し、 その励起状態が緩和する過程で放出されるX線を分光するものであり、その中間状態で内殻正孔との相互作用 によって価電子が励起される。この手法の最大の特徴は、用いるX線の波長が結晶の格子定数と同程度である ことから、励起の運動量依存性が観測できるという点にある。我々は、この RIXS を用いて、モット絶縁体お よびそれに電荷ドープされた系において、クーロン相互作用が電子状態に与える効果を運動量依存性まで含め て調べることを目的として研究を行っている。

RIXS では、散乱前後のエネルギー変化(数 eV)に比べて入射X線のエネルギー(例えば Cu の K 吸収端 は 8.98 keV)が非常に大きい、つまり、エネルギー変化の大きな散乱プロセスを経ており、実験で得られた スペクトルの解釈には理論計算が大きな役割を果たしている。これまでも、理論側を東北大金研、実験側を原 子力機構が行う共同研究として行ってきた。

2. 研究経過

本年度は、二本足梯子格子と辺共有一次元鎖の両方を持った複合結晶(La,Sr,Ca)₁₄Cu₂₄O₄₁ についての研究 を行った。Sr_{14*}Ca_xCu₂₄O₄₁の Ca の多い組成(x≥10)では梯子格子にホールがドープされ、圧力下で超伝導が 出現する。この超伝導は梯子格子で起きていると考えられるが、高温超伝導体と共通の特徴として、低次元の 反強磁性スピン系に電荷をドープすることにより超伝導が出現する、という点が挙げられる。従って、モット 絶縁体母物質にホールをドープしていったときの電子状態の変化がそれぞれの系でどのように起こるかとい う点は興味深く、かつ、重要な問題であると考えられる。

実験は、X線非弾性散乱分光器が設置された SPring-8 の BL11XU で行った。測定した試料は、 La₅Sr₉Cu₂₄O₄₁、Sr₁₄Cu₂₄O₄₁、Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu₂₄O₄₁ であり、この順に梯子格子のホール濃度が増加する。理論 計算では、Zhang-Rice バンドを下部 Hubbard バンドに焼き直した 2×8 サイトの単一バンド Hubbard モデル について数値的厳密対角化を行い、RIXS スペクトルを求めた。

3. 研究成果

図1に代表的な運動量でのRIXS スペクトルを示す。運動量は q=(qrung,qleg)の形で表している。辺共有一次 元鎖のみを含む物質である Ca2+*Y2-xCu5O10 との比較、および、梯子格子と一次元鎖の周期の違いを利用する ことで、2-4 eV の励起が梯子格子に由来していることがわかり、Zhang-Rice バンドから銅の上部ハバードバ ンドへの励起(モットギャップ励起)に対応する。この励起の分散関係やホールドープに鈍感であるという特徴 は、図2に示す理論計算の結果と良く一致している。後者の特徴は、ホールドープによりスペクトルが変化す る CuO2 面の場合とは対照的であり、梯子格子においてはスピンシングレットを壊さないようにドープされた ホールがペアを形成していると考えることで理解できる。

一方、モットギャップ励起よりも低エネルギー側(1.6 eV 以下)にはホール濃度に比例して強度が増大する励 起が現れており、これはドープしたホールのバンド内でのダイナミクスに対応すると考えられる。

4. まとめ

(La,Sr,Ca)₁₄Cu₂₄O₄₁の共鳴非弾性X線散乱により梯子格子型銅酸化物の電子状態を実験と理論の両面から 研究を行った。モットギャップを越える励起のホール濃度依存性は小さく、梯子格子の特徴であるホールのペ ア形成によって理解できることがわかった。

5. 発表(投稿)論文

"Momentum Dependent Charge Excitations of Tow-Leg Ladder: Resonant Inelastic X-ray Scattering of (La,Sr,Ca)₁₄Cu₂₄O₄₁", K. Ishii, K. Tsutsui, T. Tohyama, T. Inami, J. Mizuki, Y. Murakami, Y. Endoh, S. Maekawa, K. Kudo, Y. Koike, and K. Kumagai, submitted to Phys. Rev. B.



Energy Loss [eV] 図1(左): (La,Sr,Ca)¹⁴Cu²⁴O⁴¹の共鳴非弾性X線散乱スペクトル。2-4eV に現れる構造はモットギャップを 越える励起で、そのホール濃度依存性は小さい。1.6eV 以下に現れる励起はバンド内励起と考えられ、ホール 濃度に比例して強度が増大している。

図2(右):梯子格子における共鳴非弾性X線散乱スペクトルの計算結果。phはホール濃度を表す。励起の分 散関係やホールドープに鈍感であるという特徴は、実験結果と良く一致している。
中性子線を用いた原子分解能ホログラフィー

東北大金研 林 好一、大山研司、折茂慎一、中森裕子 原研 柴田 薫 東北大環境 高橋英志

1. はじめに

X線や電子による原子分解能ホログラフィーは、通常の回折法と異なり散乱波の位相が記録できるために、 特定元素周辺の三次元原子配置を直接的に取得できる画期的な手法として、高く評価されてきた。執筆者の一 人である林は X線ホログラフィーの研究に8年間携わり、特にドーパント周辺の局所構造の解析に関して著 しい成果を挙げてきた。しかしながら、軽元素、特に水素原子を中心としたホログラムの測定は困難であるた めに、産業的に注目されているにも拘わらず、水素吸蔵材料などは全くの対象外であった。中性子線を用いた ホログラフィーは軽元素だから不利という問題点はなく、水素原子核を中心とした原子像が得られることや、 電子スピンに関して感度があることから光電子ホログラフィーや蛍光 X線ホログラフィーには無い特徴を有 する。このため、新しい構造解析技術として注目されているが、国内における研究は皆無であった。このよう な状況を受け、申請者らは平成18年度から、JRR3のHERMESを用い、中性子線ホログラフィーの基礎研 究を開始した。

2. 研究経過

水素核からの非干渉性散乱を利用したホログラフィー技術は、Chalk River 研究所における Rogge 博士らの実験により既に紹介されている¹⁾。ホログラムは、単結晶の周りに放出される非干渉性散乱の空間(角度)分布を三次元的に計ることによってホログラムを記録できるが、彼らはシングルディテクターの回折装置(N5)で角度をスキャンしながら測定しているために効率が悪かった。この点を我々は改善し、HERMES の 150本³He カウンターを用い、ホログラムを測定した。図1に、その実験配置を示す。用いた中性子線の波長は、1.83Åである。試料は、6mm ϕ ×1mmtのPd単結晶((001)面)に対し水素の吸蔵処理を行い、その後、放出を防ぐために銅によるメッキを行った。スキャンした角度範囲は、試料の回転角に対して 0° ≤ ϕ ≤ 360°($\Delta\phi$ =1.0°)であり、7° ≤ θ ≤ 157°($\Delta\theta$ =1.0°)の範囲で試料から放出される非干渉性散乱を測定した。測定時間は、各 ϕ に対して 840秒であり、合計で4日間ほど必要とした。1ピクセルあたりに観測された中性子のカウント数は、約 250 カウントである。



図1 中性子線ホログラムを測定するためのセットアップ

3. 研究成果

図 2(a)に示すのは、PdH_{0.78}単結晶の周りに散乱される中性子線の強度分布 I(θ, ϕ)の生データである。 ϕ 方向 に筋のように見えるパターンは、試料を支える棒(アルミニウム製)からの回折であり、 θ =39 または 72°におい て、 ϕ に対し 90°おきに観測される強い線状のパターンは、PdH_{0.78}単結晶からの回折である。これらの Bragg 反射に伴うパターンは、基本的にホログラムとは、関係ないために除去した。その処理の後、バックグランド の強度 I₀(θ, ϕ)を評価し、 $\chi(\theta, \phi)$ =(I-I₀)/I₀の式を用いて、図 2(b)に示す強度変調を求めた。このパターンからは、 θ =80°付近に比較的強いスポットが 90°おきに観測され、このような散漫パターンに対しても、試料の 4 回対 象性が確認できた。しかしながら、 χ において 1%以下の振幅を抽出しなければならないホログラフィーの解 析において、1 ピクセルあたりのカウント数が 250 では少なすぎるために、図 2(b)のデータでは、これ以上の データ処理は困難であった。従って、結晶の対象性を用いて対象操作処理を行った。ここでは、図 2(a)におい て、PdH_{0.78}からの Bragg 回折のパターンが観測されているために、試料の結晶方位が確認できる。図 2(c)に、 対象操作処理を行った後のパターンを示す。この操作により、見かけ上は、1 ピクセルあたりのカウント数が 2000 程度の統計精度となる。



図 2 PdH_{0.78}単結晶の周りに散乱される中性子線の強度分布。(a):生データ、(b):(a)における Bragg ピークを取り除いた もの。(c):(b)を4回対象操作したもの。

図 2(c)に見えるパターンから、まず、0=80°付近、そして、0=50°付近において強いスポットが現れているの が分かる。本来、ホログラムパターンであれば、0=90°において上下に対象的なパターンになる筈であるが、 ここでは、そうなっていない。このために、本来、観測すべきホログラムパターン以外の信号が、比較的強く 観測されたことが分かる。スポットの原因として考えられるのが、熱散漫散乱である。熱散漫散乱の強度は、

$$I_{diff}(k_0,k) = \frac{I_0}{R^2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} f_j \exp(-M_i) f_j^* \exp(-M_j) \cdot \exp(-i(k-k_0)(r_i-r_j)) \cdot (\exp(k^2 \langle u_j u_i \rangle) - 1)$$
(1)

で表すことができる。この式を用いて、散漫散乱の強度を計算したところ、図 2(c)で見られたスポットが再現 できた。従って、熱散漫散乱の影響が、本来、測定すべきホログラムパターンよりも強く現れていることが分 かった。このような事実は、同じく PdH を測定した Cser らの論文には全く触れられてはいない。しかしなが ら、今後、非干渉性散乱を用いてホログラムを測定する場合には、無視できない問題である。熱散漫散乱は、 原子核の熱揺らぎによって生じるものなので、試料をクライオスタットなどで冷却することにより、低減する ことが可能と思われる。

理論的に計算した散漫散乱のパターンを、図 2(c)のパターンから引いたデータより、実空間像の再生を行った。その結果を、理論計算により得られたホログラムより再生した像とともに図3に示す。実験及び理論の両者の原子像に対して、½00のPd核及び100のH核が強く再生されていることが分かる。このことから、実験データから、散漫散乱の効果をうまく差し引くことができたのだと考えられる。一方、理論の実空間像に関しては、½00と100の像の間に強いアーティファクトが現れており、この点が実験の原子像と大きく異なる。



図3 中性子線ホログラムより得られた実空間像。(a):実験、(b):理論。

4. まとめ

東海村にある原研改三号炉に設置されている金研中性子回折装置 HERMES を用いて、効率よく中性子線ホ ログラムを測定することを試みた。本来、測定されるべきホログラムパターンより、散漫散乱の方が強く測定 された。理論的に計算された散漫散乱パターンを、測定したデータから除去することにより、比較的良好な原 子像が得られた。散漫散乱の影響を避けるためには、試料を冷却することが、一つの友好な改善策と考えられ る。

参考文献

1) B. Sur et al., Nature (London) 414, 525 (2001).

2) L. Cser et al., Appl. Phys. Lett. 85, 1149 (2004).

5. 発表論文

"HERMES を用いた中性子線ホログラフィー測定の試み",林 好一、大山研司、折茂慎一、中森裕子、 柴田 薫、高橋英志,日本物理学会 2007年春季大会 2007年3月 鹿児島大学(鹿児島市) X線分光を用いた超強磁場下での新奇電子・磁気状態の探索法の確立

岡山大・院自然 原田 勲 東北大・金研 野尻浩之、松田康弘

1. はじめに

スピンを用いた物質制御は21世紀のキーテクノロジーとして期待されており、強磁場を用いたスピン制御が注目されている。一方、最近の放射光施設の進展により、高エネルギーX線分光を用いた元素別かつ殻別電子状態の詳細な研究が可能になっている。従って、この高エネルギーX線分光を用いて、強磁場下での新しい 量子物理現象やそれらに伴う新機能の研究を基本的な電子状態に立ち返って理解し、それらより新しい材料の 開発を行うことが可能になりつつある。

研究経過

しかしながら、未踏の強磁場を用いたX線分光は多くの技術的難題をクリアーしなければならない。その一 つの重要な柱が理論的解析手法の確立である。この様な状況のもと、高エネルギーX線分光およびそれらの磁 気円二色性の理論解析に実績を持つ岡山大・原田研と強磁場下におけるX線分光に実績を上げている東北大金 研・野尻研が協力し、強磁場下における磁性体の新しい相の解明や機能を探索するため、様々な物質の実験ス ペクトルの集積とそれらの定量的な理論解析を行うことに同意し、この1年間共同研究を実施してきた。この 様な得意分野を持つ両研究室が共同研究を開始し、新しい研究分野を切り開きつつあることはタイムリーで、 十分価値のあることである。

3. 研究成果

私たちはこれまで、理論的立場より長い間混乱していた希土類元素L吸収端磁気円2色性の解釈に1つの解答 を与え、その機構について様々な角度から検討し、多くの実験結果と矛盾しないことを確かめてきた。この 共同研究の初期段階においても、そのことを確認する研究を行い、USAで開かれたXAFS13などで成果を発表し た。

それらの基礎に立ち、本年度は特にEuNi2(Si1-xGex)2 における磁性と磁場誘起価数転移についての研究 を行った。金研・野尻グループによって観測されたEuNi2(Si1-xGex)2 x=0.82 でのEu L 端X線吸収スペク トルはEu の2つの原子価に対応する特徴的な2つのピーク構造を持っており、それらの強度は磁場とともに 変化する。測定されたこのEu L吸収端スペクトルの磁場変化を解析し、Euの価数転移について詳細な検討を 行い、これが磁場による価数転移であることを確認した。この価数転移は温度効果としても観測されている が、両者(量子揺らぎと温度揺らぎ)の類似性と相違性について現在検討中で、それらをまとめた成果とし て論文を準備中である。

これらの成果をもとに、理論の側からは更に実験中にリアルタイムで解析できるソフトを開発し、実験グル ープに提供することを目指している。

4. まとめ

本研究は単に実験の解析に留まらず,X線分光による強磁場下での未知なる電子・磁気状態の探索,解明に カ点を置き、新しい物理現象の起源解明,機能性材料の評価,新しい機能性材料の開発指針の発見に寄与する ことを目指した。

このように、強磁場下での高エネルギー分光による研究は始まったばかりであり、将来におけるこの分野の 学問的広がりは計り知れない。そのような状況で私たちの研究、実験家と理論家の密接な協力による共同研究、 は未開拓の分野では欠かせない作業であり、1つの方向を示している。勿論、実験手法の開拓や理論からの新 しい観測の提案など各々による努力が必要であることは言うまでもない。

1. 発表(投稿)論文

"X-ray magnetic circular dichroism at Rare-Earth in the L_2,3 absorption edges in various compounds and alloys", J.C.Parlebas, K.Asakura, A.Fujiwara, I.Harada and A.Kotani, Phys. Rep. 431 (2006) 1-38

"X-ray magnetic circular dichroism at L edges of Er in Laves phase compounds, I. Harada, A. Fujiwara and A. Kotani, AIP Conf. Proc. 51 (2006) 425-427. 小型強磁場分光システム開発

熊大·院·自然 横 井 裕 之 東北大·金研 野 尻 浩 之

1. はじめに

近年、パルス磁場発生技術の大幅な進展により、非破壊で80 T級の磁場が得られ、非破壊100 T磁石の開発 も夢でなくなりつつある。従来、80~100 T以上の磁場は、破壊的に数マイクロ秒のパルス幅でしか得られな かったが、ミリ秒オーダーの非破壊100 T磁場が得られるようになれば、測定精度が格段に上がるとともに、 極低温域の超強磁場物性など、新たな物性探索を大いに進められると期待される。しかしながら、そのような システムは、フライホイール等を有する大型施設となり、ランニングコストやマシンタイム等の制約を受ける ことが予想されるので、強磁場に関連した研究課題を効率的にこのような非破壊超強磁場システムにステップ アップさせる必要がある。そのためのひとつの方策として、大学の一研究室規模で簡便に運用できるパルス強 磁場物性測定システムを開発して、予備実験を念入りに行うことが有効であると考えられる。

本研究では、数 kJ レベルのミニコンデンサーバンクを電源とするミニマグネットシステムに、磁気光学測 定系を組み合わせた小型強磁場分光システムを開発し、光吸収やフォトルミネッセンスを 30 T 域の強磁場ま で簡便に測定可能とすることを目的とする。本年度は、まず、ミニコンデンサーバンクシステムの設計と製作 を行った。

2. 研究経過

光学測定の場合、Voigt 配置で磁場中心位置にプリズムを2個配置したプローブを挿入することを想定して、 磁場コイルのボア直径を少なくとも8mmとする必要がある。用意したコンデンサーの充電エネルギーは合わ せて2kJ程度であり、0.3m²程度の床面積しか必要としなかったが、ボア直径が8mmのコイルでも将来的 に30T域の磁場が発生できて、かつ、実験室間の移動が容易に行えるように、デスクサイズ(0.8m²)の可 搬型コンデンサーバンクとした。制御系には磁気物理学研究室で開発されてきた制御回路にパルス光源や検出 器とのタイミング合わせのためのトリガー回路を加えた。

3. 研究成果

図1にコンデンサーバンク部を示す。軽量化のため乾式コンデンサーを設置した。充放電回路部はこの上部 に連結する。図2に放電制御回路とサイリスター駆動回路を示す。どちらの回路についてもさまざまなパルス 磁場測定に対応できる汎用的な回路設計を行った。さらに、回路をプリント基板化することにより部品と回路 の標準化を図ったので、さまざまな研究開発分野の一研究室規模でパルス強磁場を利用することが容易になっ た。本研究ではこのような普及型の2kJコンデンサーバンクにより30Tの磁場発生が可能となった。



図1 キャスター付コンデンサーバンク。奥 行きを 820 mm 弱としているので、標準的な 実験室のドアを通過できる。



図2 放電制御回路(左)とサイリスター駆動回路(右2つ)。回路はどちらもプリント基板化した。放電制御 回路の空 IC ソケットはトリガー回路を拡張する場合 に用いる。

4. まとめ

小規模な研究室でも簡便にパルス強磁場が利用できる普及型の 2kJ コンデンサーバンクシステムの開発を 行い、30 T のパルス磁場発生を可能とした。光学測定ばかりでなく各種パルス磁場測定に対応できるトリガ 一回路を組み入れた汎用的な放電制御回路設計と回路のプリント基板化により、幅広い研究開発分野にパルス 磁場研究が普及すると期待される。

5. 発表(投稿)論文

なし

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

新潟大·自然 山 川 洋 一

1. はじめに(1から5まで10ポイント)

Na_xCoO₂ · yH₂O における超伝導の発見を契機に、その母物質 Na_xCoO₂ の電子状態が精力的に研究され、顕 著なドーピング依存性が明らかにされつつある。x>0.75 では低温で面内強磁性、面間反強磁性秩序を示し、 0.6<x<0.75 では磁化率が Curie-Weiss 的な振舞いを見せ、電子比熱係数は x を大きくするにつれて増大する。 一方で、x<0.6 では温度の減少とともに磁化率が減少し、擬ギャップの存在を示唆している。特に x = 0.5 に おいては、室温以下での Na の1 次元整列のもとで、面内反強磁性 (T_{c1} = 87K) と金属絶縁体転移 (T_{c2} = 53K) の興味ある 2 段転移を示すが、後者の起源については未だ明らかにされていない。そこで本研究では、2 次元 三角格子 11 バンド d-p 模型を用いて層状コバルト酸化物 Na_{0.5}CoO₂ の CoO₂ 面の電子状態を調べた。

2. 研究経過

Tight-binding 近似のパラメータは Singh による LDA バンド計算の結果を再現するように決めた。また、Co サイトのクーロン相互作用は、軌道内及び軌道間の直接項 U,U'、交換相互作用 J、及びペアトランスファー J'を Hartree-Fock 近似の範囲内で考慮した。さらに、x=0.5 でのみ起きる Na イオンの 1 次元整列の効果 を、CoO₂ 面における Co の原子準位の変化± $\Delta \epsilon_d$ (+:偶数列、-:奇数列)として取り入れた。

3. 研究成果

Coサイトは、Na 整列ライン上のサイトとNa のいないライン上のサイトの2種類に分けられる。その結果、Na の 1 次元整列の効果によってフェルミ面のネスティングが増加し、フラストレーションが解消されて反 強磁性が出現することを明らかにした。さらに、T_{c2}における金属絶縁体転移に関して、Na の 1 次元整列の方 向とは垂直な方向の電荷秩序である可能性を考え、その起源として最近接クーロン相互作用 V の効果を考慮 した計算を行った。その結果、U の半分程度の V を考慮する事で電荷秩序解、及び反強磁性と電荷秩序の共 存解を得た。反強磁性も電荷秩序も、数種類の秩序パターンが存在する。反強磁性秩序はパラメータ依存性が 大きく、大きな状態密度を持つ金属的な反強磁性、半金属的、絶縁体的な反強磁性状態が出現する。電荷秩序 状態もまた、軌道秩序を伴う状態と伴わない状態が存在する。

4. まとめ

層状コバルト酸化物 Na0.5CoO2 の基本模型である 2 次元三角格子 11 バンド d-p 模型において、反強磁性と 電荷秩序の共存解が現れるのは、金属的な反強磁性と軌道秩序を伴う電荷秩序という組み合わせの時のみであ る事を示した。他の組み合わせでは電荷秩序状態が反強磁性状態を壊してしまい共存できない。計算では、ま ず U を加えることで現れる反強磁性状態に、V を加えて電荷秩序を探した。反強磁性転移では状態密度はほ とんど変化しないが、重ねて軌道秩序を伴った電荷秩序が起きると急速に状態密度が減少する。この振舞いは、 実験結果とコンシステントである。申請者は、Na0.5CoO2の Tc2における金属絶縁体転移の起源として、軌道 秩序を伴った電荷秩序転移である可能性を提案した。

5. 発表(投稿)論文

"Electronic state of Na_xCoO₂ based on the two dimensional triangular lattice d-p model", Youichi Yamakawa and Yoshiaki Ōno, Journal of Physics: Condensed Matter 19 (2007) No.14.

"Electronic states and metal-insulator transition in the triangular lattice d-p model for layered cobaltates", Yoshiaki Ōno, Physica C, in press.

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に関する研究

東北大・工 佐藤学、山川隼人、阿部勝憲、東北大・金研 長谷川雅幸

1. はじめに

異種材料間、例えばセラミックスと金属との接合被覆は新しい材料機能の創製や工学課題の解決に有用な技術であ る。一例として強磁場中で液体金属リチウムを冷却材として用いる核融合炉のブランケットシステムでは MHD圧力損失への対策が必要であり、健全な絶縁被覆を配管内部に施すことが検討されている。金属材料で ある配管と絶縁セラミックスとの接合構造が、高温、強磁場、高エネルギー粒子線照射に耐えなければならな い。構造材料としてバナジウム合金を用いる核融合炉ブランケットシステムではいくつかの絶縁材料が高温度 のリチウムとの共存性と絶縁性の観点から検討され、酸化イットリウムなどが主な候補として研究が行われて いる。これまで第一原理計算により求めた接合体モデルの全エネルギーと界面間距離の関係から一般化された 結合エネルギーの関係式(UBER)を用いて結合エネルギーを整理し、理想最大界面強度を求めている。界面の 原子配置、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が理 想最大界面強度に影響を及ぼすことを示している。本報告ではセラミックスと遷移金属との接合界面の組み合 わせとしてバナジウムとイットリアを対象とし、押し込み試験法を用いて測定した接合強度について検討した 結果を述べる。

2. 研究経過

物理蒸着法による被覆としてイットリウム金属をターゲットに、室温でのアルゴンガスによる DC スパッタ 法を試みバナジウム合金上へ皮膜を作製した。被覆処理後の熱処理を 1000℃または 600℃で行った前後、X 線回折法により皮膜の結晶性や面間隔を調べた。皮膜の接合強度を評価するため、接合界面を持つ試験片を傾 斜ステージに設置し曲率半径 5µm の円錐ルビー圧子を用いた押し込み試験を行った。得られた荷重変位曲線 に観察される界面の剥離に伴う急激な荷重変化が生じる直前の荷重から皮膜の付着強度を定義しマクロな皮 膜接合特性を検討した。また、皮膜の弾性定数を皮膜のひずみをパラメータとして第一原理計算により求め、 付着強度との関連を検討している。

3. 研究成果

DCスパッタ法による被覆後1000℃での熱処理に よりイットリウムバルク材と同程度の結晶性のよい 皮膜が得られた。基材表面に平行に(222)面が配向し ていた。回折線は低角度側にややシフトしており、 面間隔が広がっていることに対応していた。表1に は皮膜の(222)面の面間隔とひずみ、荷重変位曲線か ら求めた付着強度をまとめて示す。バナジウム金属 の線熱膨張係数はイットリアよりも大きく、界面と 平行な面では昇温により接合した界面でイットリア

表1 バナジウム合金上に作製したイットリウム 酸化物皮膜の性状の熱処理温度依存性

皮膜熱処理 条件	面間隔(222) [nm]	ひずみ[%]	付着強度 [MPa]
被覆まま材			200
600°C	0.3077	+0.44	170
1000°C	0.3073	+0.30	140
バルク材	0.3064		

に圧縮ひずみが生じると考えられる。イットリア(222)面のひずみは界面に垂直方向のひずみに相当するため 引張ひずみとなっていると考えられる。付着強度は結晶性の低い被覆まま材で大きく結晶性のよい 1000℃熱 処理材で小さい。これは圧子による押し込み試験法による評価では皮膜の緻密性や力学的性質が界面に負荷さ れるせん断応力に影響を及ぼしていること、残留熱応力の影響があることなどが要因と推定される。

4. まとめ

本報告で示したように接合界面の強度を実験的に評価する場合には、皮膜の力学的性質の評価が重要である 場合があると考えられる。ひずみを持つ皮膜の弾性パラメータの第一原理計算などによる評価をさらに進め、 セラミックスと遷移金属との接合強度について原子レベルでの解釈と実験的測定方法について検討を進めて いる。

第 3 部

研究発表リスト

平成18年度研究部共同研究 分野別研究発表一覧

	採択課題数		発表論文数		学会発表				研究成果による 工業所有権出願件数	
	基盤研究	萌芽研究	基盤研究	萌芽研究	基盤研究		萌芽研究		其般研究	苗芽研究
					国内	国際	国内	国際		
1. 金属·合金	3	6	8	7	1	5	2	1		
2. 半導体	0	11	0	13	0	0	14	6		1
3. セラミックス	1	0	4	1	0	4	0	0		
4. 超伝導体	3	7	4	23	1	1	23	15		
5. 磁性、磁性材料	3	8	24	14	2	6	1	1		
6. 複合材料	0	2	0	1	2	0	0	3		
7. 非結晶、準結晶、液体状態	1	1	3	6	1	1	1	2		
8. 薄膜、超微粒子	0	5	0	3	0	0	4	3		1
9. 熱力学的性質、相図	0	1	0	4	0	0	3	0		
10. 結晶成長、欠陥	1	7	4	10	0	0	4	2		
11. 溶解、凝固、接合	0	0	0	0	0	0	0	0		
12. 超高温、プラズマ	0	1	0	2	0	0	4	0		
13. 照射、原子力関連(アクチノイド等)	2	1	12	3	0	0	0	0		
14. 結晶構造(回折)	0	3	0	7	0	0	1	3		
15. 電気的、光学的性質	0	4	0	2	0	0	1	1		
16. NMR, メスバウアー	0	0	0	1	0	0	0	0		
17. 表面、界面、トンネル現象、触媒	1	2	2	7	0	3	0	2		
18. 極低温	0	0	0	0	0	0	0	0		
19. 電気化学的性質、腐食	0	1	0	1	0	0	0	0		
20. 機械的性質	0	2	0	1	0	0	0	0		
21. 分光、分析	0	6	0	16	0	0	2	7		
22. 電子、光学顕微鏡	0	0	0	0	0	0	0	0		
23. 中性子、電子、イオン、X線散乱	2	2	3	0	3	0	4	1	1	
24. 高純度物質、精製	0	0	0	0	0	0	0	0		
25. 強磁場、高圧	0	2	2	0	0	2	0	0		
26. 計算機	1	2	2	1	1	0	0	1		
小計	18	74	68	123	11	22	64	48	1	2
合計	9	2	19	91	3	3 14	1 · 45	12		3

発表論文

金属、合金

- Magnetic-Field-Induced Strain of Shape-Memory Alloy Fe3Pt Studied by a Capacitance Method in a Pulsed Magnetic Field
 T. Sakon, A. Takaha, K. Obara, K. Dejima, H. Nojiri, M. Motokawa,
 T. Fukuda and T. Kakeshita Jpn. J. Appl. Phys., 46[1] (2007) 146-151.
- Dehydriding reaction of metal hydrides and alkali borohydrides enhanced by microwave irradiation
 Y. Nakamori, S. Orimo and T. Tsutaoka *Applied Physics Letters*, 88(2006)112104(1)-(3).
- Microwave irradiation effects on hydrides
 Y. Nakamori, T. Tsutaoka and S. Orimo EPM 2006 Proceedings, (2006) 536-540.
- Effects of microwave irradiation on metal hydrides and complex hydrides
 Y. Nakamori, M. Matsuo, K. Yamada, T. Tsutaoka and S. Orimo
 J. Alloys and Compounds, (2007) in press.
- 5. Mg 系合金の水素吸蔵特性に及ぼす巨大ひずみ加工の影響 草留裕一朗 *九州大学大学院工学府材料物性工学専攻【修士論文】*, (2007).
- Microstructure in a plasma nitrided Fe-18masss%Cr alloy
 G. Miyamoto, A. Yonemoto, Y. Tanaka, T. Furuhara and T. Maki Acta Mater, 54(2006)4771.
- 7. Effect of Initial Microstructures on Plasma Nitriding Behavior of Fe-10%Cr Alloys
 G. Miyamoto, Y. Tanaka, T. Furuhara and T. Maki *Proceeding on international conference for advanced structural steels*, (2006)686.
- Bioactive Ceramic Surface Modification of β-type Ti-Nb-Ta-Zr System Alloy by Alkali Solution Treatment T. Akahori, M. Niinomi, M. Nakai, H. Fukuda, H. Fukui and M. Ogawa *Mater. Trans. JIM*, 48(2007)293-300.
- 9. 生体活性化リン酸カルシウム結晶化ガラスコーティングした生体用

Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の時効特性と力学的特性 赤堀俊和,新家光雄,小柳禎彦,春日敏宏,戸田裕之,福井壽男,小川道治 日本金属学会誌,70(2006)314-321.

- 10. 炭酸ガスレーザー照射によるチタン合金へのリン酸カルシウムガラスコーティング
 春日敏宏,広部由紀,新家光雄
 日本金属学会誌,70(2006)322-329.
- 多孔質純チタンと医療用高分子の複合化 篠崎洋輔,新家光雄,赤堀俊和,仲井正昭,戸田裕之,伊津野真一,原口直樹, 伊藤芳典,小笠原忠司 *第139回日本金属学会講演概要*,(2006)471.
- 12. 多孔質純チタンとポリメタクリル酸メチルの複合化技術の開発 仲井正昭,新家光雄,赤堀俊和,篠崎洋輔,戸田裕之,伊津野真一,原口直樹, 伊藤芳典,小笠原忠司,大西隆 第28回日本バイオマテリアル学会大会予稿集,(2006)350.
- 13. 医療用高分子を複合化した多孔質純チタンの諸特性 篠崎洋輔,新家光雄,赤堀俊和,仲井正昭,戸田裕之,伊津野真一,原口直樹, 伊藤芳典,小笠原忠司,大西隆 第28回日本バイオマテリアル学会大会予稿集,(2006)351.
- Fracture Behavior of Niobium by Hydrogenation and Its Application for Fine Powder Fabrication
 Semboshi, T. J. Konno, N. Masahashi and S. Hanada *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37[A] (2006)1301-1309.
- Fracture Behaviors of Niobium Alloys by Hydrogenation and Its Application for Fine Powder Fabrication
 Semboshi, T. J. Konno, N. Masahashi and S. Hanada *Materials Science Forum*, 539-543 (2006) 2719-2724.

半導体

- Strain field and related roughness formation in SiGe relaxed buffer layers
 K. Sawano, N. Usami, K. Arimoto, K. Nakagawa and Y. Shiraki
 Thin Solid Films, 508(2006)117.
- 2. Magnetotransport properties of Ge channels with extremely high compressive strain

K. Sawano, Y. Kunishi, Y. Shiraki, K. Toyama, T. Okamoto, N. Usami and K. Nakagawa Applied Physics Letters, 89(2006)162103.

- Fabrication of Ge channels with extremely high compressive strain and their magnetotransport properties
 K. Sawano, Y. Kunishi, Y. Shiraki, K. Toyama, T. Okamoto, N. Usami and
 K. Nakagawa
 Journal of Crystal Growth, 301-302(2007)339.
- 4. Photo-induced improvement of radiative efficiency and structural changes in GaAsN alloys
 H. Yaguchi, T. Morioke, T. Aoki, H. Shimizu, Y. Hijikata, S. Yoshida,
 M. Yoshita, H. Akiyama, N. Usami, D. Aoki and K. Onabe *Physica Status Solidi (c)*, 3[6] (2006)1907-1910.
- 5. Electronic structure and thermoelectic properties of noble metal clathrates: Ba8M6Ge40(M=Cu, Ag, Au)
 K. Akai, K. Koga and M. Matsuura Materials Transactions, 48(2007)684.
- Existence of tetrahedral site symmetry about Ge atoms in a single-crystal film of Ge2Sb2Te5 found by X-ray fluorescence holography
 S. Hosokawa, T. Ozaki, K. Hayashi, N. Happo, M. Fujiwara, K. Horii,
 P. Fons, A. V. Kolobov and J. Tominaga
 Appl. Phys. Lett., (2007) in press.
- Fabrication of ZnO microstructures by anisotropic wet-chemical etching
 N. Ohashi, K. Takahashi, H. Hishita, I. Sakaguchi, H. Funakubo and H. Haneda
 J. Electrochem. Soc., 154(2007) D82-D87.
- Lowering of stimulated emission threshold of zinc oxide by doping with thermally diffused aluminum supplied from sapphire substrate
 Y.-G. Wang, N. Ohashi, Y. Wada, I. Sakaguchi, T. Ohgaki and H. Hneda J. Appl. Phys., 100(2006)23524.
- Band structure modulation by carrier doping in random-network carbon nanotube transistors
 Nakamura, M. Ohishi, T. Takenobu, Y. Iwasa, H. Kataura and M. Shiraishi *Applied Physics Letter*, 89(2006)13112.
- Optical observation of carrier accumulation in single-walled carbon nanotube transistors
 T. Takenobu, Y. Murayama, M. Shiraishi and Y. Iwasa *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45(2006)1130.

- Solution-processed single-walled carbon nanotube transistors with high mobility and large on/off ratio
 T. Fukao, H. Kataura and M. Shiraishi Jpn. J. Appl. Phys., 45(2006)6425.
- 12. Surface potential analyses of single-walled carbon nanotube/metal interfaces
 M. Shiraishi, K. Takebe, K. Matsuoka, K. Saito, N. Toda and H. Kataura
 J. Appl. Phys., 101(2007)14311.
- Improvement in device characteristics in random-network single-walled carbono nanotube transistors by using high-k gate insulators
 M. Ohishi, K. Ochi, Y. Kubozono, H. Kataura and M. Shiraishi Applied Physics Letters, 89(2006)203505.

セラミックス

- Characterization of Calcium Phosphate Films Prepared by RF Magnetron Sputtering
 Narushima, K. Ueda, T. Goto, T. Katsube, H. Kawamura, C. Ouchi and
 Y. Iguchi
 Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 888(2006)101-106.
- Calcium Phosphate Films Coated on Titanium by RF Magnetron Sputtering for Medical Applications
 T. Narushima, K. Ueda, T. Goto, T. Katsube, H. Kawamura, C. Ouchi and Y. Iguchi *Mat. Sci. Forum*, 539-543 (2007) 551-556.
- Evaluation of Calcium Phosphate Coating Films on Titanium Fabricated Using RF Magnetron Sputtering
 K. Ueda, T. Narushima, T. Goto, T. Katsube, H. Nakagawa, H. Kawamura and M. Taira
 Mater. Trans., 48[3] (2007)307-312.
- Fabrication of Calcium Phosphate Films for Coating on Titanium Substrates Heated up to 773 K by RF Magnetron Sputtering and their Evaluations K. Ueda, T. Narushima, T. Goto, M. Taira and T. Katsube *Biomedical Materials*, 2(2007) in press.
- In Vitro Evaluation of RF Magnetron-sputtered Calcium Phosphate Films on Titanium
 K. Ueda, T. Narushima, T. Katsube, H. Kawamura and T. Goto *Proc. of the 3rd International Symposium on Advanced Ceramics (ISAC-3)*, (2007) in press.

超伝導体

- Josephson Effect due to Odd Frequency Pairs in Diffusive Half-metals Y. Asano, Y. Tanaka and A. A. Golubov *Physical Review Letters*, 98(2007)107002.
- 2. Josephson Spin Current in Triplet Superconductor JunctionsY. Asano*Physical Review B*, 74(2006)R220501.
- Effects of Vortices on Nuclear Spin Relaxation Rate in Unconventional Pairing States of an Organic Superconductor (TMTSF)2PF6
 M. Takigawa, M. Ichioka, K. Kuroki, Y. Asano and Y. Tanaka Physical Review Letters, 97(2006)187002.
- 4. Anomalous Josephson Effect in p-wave Dirty JunctionsY. Asano, Y. Tanaka and S. Kashiwaya*Physical Review Letters*, 96(2006)97007.
- Josephson Current through Superconductor / Diffusive-normal-metal / Superconductor Junctions: Interference Effects Governed by Pairing Symmetry Y. Asano, Y. Tanaka, T. Yokoyama and S. Kashiwaya *Physical Review B*, 74(2006)64507.
- 6. Direct numerical simulation on non-equilibrium superconducting dynamics after neutron capture in MgB2 superconductor
 M. Kato, H. Suematsu, M. Machida, T. Koyama and T. Ishida Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 559 (2006) 594.
- 7. Self-Consistent solution of the Bogoliubov-de Gennes equation for a single vortex in f-wave superconductors: Application to Sr2Ru04
 M. Kato, H. Sematu and K. Maki *AIP Conference Proceedings*, 850 (2006) 579.
- Phase Transition and Fluctuations in Superconducting Nanostructures
 M. Hayashi, H. Ebisawa and M. Kato
 AIP Conference Proceedings, 850 (2006) 775.
- 9. Quasi-particle Spectrum of Nano-scale Superconductors under External Magnetic Field
 H. Suematsu, M. Kato, M. Machida, T. Koyama and T. Ishida
 AIP Conference Proceedings, 850 (2006) 777.
- 10. Phase Dynamics of a closed $\text{O-}\pi$ Josephson Junction

T. Koyama, M. Machida, M. Kato and T. Ishida *AIP Conference Proceedings*, 850(2006)779.

- Three-dimensional superconducting wire networks in a magnetic field
 Sato and M. Kato
 Physica C, 437-438 (2006) 278.
- 12. Quasi-particle spectrum of the nano-scaled anisotropic superconducting plate
 M. Kato, H. Suematsu, M. Machida, T. Koyama and T. Ishida *Physica C*, 437-438 (2006) 132.
- d-dot: as an Element of Superconducting Device
 M. Kato, M. Hirayama, H. Suematsu, M. Machida, T. Koyama and T. Ishida Journal of the Korean Physical Society, 48(2006)1074.
- 14. Spontaneous vortex formation in a quench process in superconducting films with small holesT. Koyama, M. Machida, M. Kato and T. Ishida *Physica C*, 445-448 (2006) 257.
- The interaction between square d-dot's
 M. Hirayama, M. Kato, M. Machida, T. Koyama and T. Ishida *Physica C*, 445-448(2006)264.
- 16. Nano-scaled anisotropic superconductors
 M. Kato, M. Machida, T. Koyama and T. Ishida *Physica C*, 445-448 (2006) 270.
- 17. Non-equilibrium vortex states of superconducting inhomogeneous micro-plate with external current
 0. Sato and M. Kato
 Physica C, 445-448(2006)274.
- Artifcial Spin System Using Composite Structures of d- and s-wave Superconductors
 M. Kato, M. Hirayama, S. Nakajima, T. Koyama, M. Machida and T. Ishida J. Mag. Mag. Mat., 310[2] (2007)495.
- STM/STS studies on vortex and electronic state in YBa2Cu30y
 T. Nishizaki, K. Shibata, M. Maki and N. Kobayashi Physica C, 437-438(2006)220-225.
- 20. STM studies of electronic order in the underdoped surface of YBa2Cu3Oy T. Nishizaki, N. Kobayashi and M. Maki

Int. J. of Modern Physics B, (2007) in press.

- 21. Specific heat capacity and magnetic susceptibility of superconducting Ba24Si100
 T. Rachi, K. Tanigaki, R. Kumashiro, K. Kobayashi, H. Yoshino, K. Murata, H. Fukuoka, S. Yamanaka, H. Shimotani, T. Takenobu, Y. Iwasa, T. Sasaki, N. Kobayashi, Y. Miyazaki and K. Saito
 J. Physics and Chemistry of Solids, 67(2006)1334-1337.
- 22. Rubrene single crystal field-effect transistor with epitaxial BaTiO3 high-k gate insulator
 N. Hiroshiba, R. Kumashiro, K. Tanigaki, T. Takenobu, Y. Iwasa, K. Kotani, I. Kawayama and M. Tonouchi *App. Phys. Letters*, 89(2006)152110.
- 23. Unconventional Superconductivity Induced by Quantum Critical Fluctuations in Hydrate Cobaltate Nax(H30)zCo02·yH20 -Relationship between Magnetic Fluctuations and Superconductivity Revealed by Co Nuclear Quadrupole Resonance 井原慶彦 他9名 J. Phys. Soc. Japan., 75[12] (2006)124714.
- 24. Phase diagram in bilayered-hydrate NaxCoO2·yH2O revealed by Co nuclear quadrupole resonance 石田憲二 他 8 名 Physica B-Cond. Matter, 378[80](2006)869-870.
- 25. Three-directional FEM analyses of pre-bending effects for Nb3Sn composite wires
 S. Murase, I. Okada, K. Kiyama, N. Nanato, S. B. Kim, H. Oguro, G. Nishijima, S. Awaji, K. Watanabe and M. Wake *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, (2007) to be published.
- 26. Momentum Dependent Charge Excitations of Two-Leg Ladder: Resonant Inelastic X-ray Scattering of (La, Sr, Ca)14Cu24041
 K. Ishii, K. Tsutsui, T. Tohyama, T. Inami, J. Mizuki, Y. Murakami, Y. Endoh, S. Maekawa, K. Kudo, Y. Koike, and K. Kumagai *Physical Review B*, (2007) to be published.
- 27. NMR でみるランタン系高温超伝導体における局所構造 遠西 淳 上智大学【修士論文】.

磁性、磁性材料

- Collective magnetic excitation in a single-chain magnet by electron spin resonance measutrements
 Y. Oshima, H. Nojiri, K. Asakura, T. Sakai, M. Yamashita and H. Miyasaka *Phys. Rev. B*, 73(2006)214435.
- Oximate-Bridged Trinuclear Dy-Cu-Dy Complex Behaving as a Single-Molecule Magnet and Its Mechanistic Investigation
 F. Mori, T. Nyui, T. Ishida, T. Nogami, K.-Y. Choi and H. Nojiri Journal of the American Chemical Society, 128(2006)1440-1441.
- Tetranuclear Heterometallic Cycle Dy2Cu2 and the Corresponding Polymer Showing Slow Relaxation of Magnetization Reorientation
 Ueki, A. Okazawa, T. Ishida, T. Nogami and H. Nojiri *Polyhedron*, doi:10.1016/ j.poly.2006.09.048(2007) in press.
- ランタノイド金属錯体を用いた単分子磁石の開発
 乳井徹也
 電気通信大学電気通信学研究科【修士論文】,(2007).
- EPR Measurements of a Two-dimensional Spin Frustrated System, BIPNNBNO with S=1 and S=1/2
 Kanzawa, Y. Hosokoshi, K. Katoh, S. Nishihara, K. Inoue and H. Nojiri

J. Phys.: Conference Series, 51 (2006) 91–94.

- 6. Manganese(III, IV) Oxide Cluster Trapped by Copper(II) Complexes: Determination of Metal Oxidation States by a MEM Analysis
 H. Oshio, T. Shiga, M. Kurashina, M. Nihei, S. Yamashita, H. Nojiri, H. Sawa and T. Kakiuchi *Inorg. Chem.*, (2007) in press.
- 7. Curie temperatures of dilute magnetic semiconductors from LDA+U electronics structure calculations
 K. Sato, P. H. Dederichs and H. Katayama-Yoshida *Physica B*, 376(2006)639.
- Electronic structure of (Zn, V)O and (Zn, Co)O in the self-interaction-corrected calculation
 M. Toyoda, H. Akai, K. Sato and H. Katayama-Yoshida *Physica B*, 376(2006)647.
- Ab-initio calculations of CuAlO2 based dilute magnetic semiconductor H. Kizaki, K. Sato, A. Yanase and H. Katayama-Yoshida *Physica B*, 376(2006)812.

- Spinodal decomposition under layer by layer growth condition and high Curie temperature quasi-one-dimensional nano-structure in dilute magnetic semiconductors
 Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs Jpn. J. Appl. Phys., 45(2006)L416.
- First-principles stydy of the effect of the superexchange interaction in (Ga, Mn)V, V=N, P. As and Sb
 Y. H. Chang, C. H. Park, K. Sato and H. Katayama-Yoshida
 J. Korean Phys. Soc., 49(2006)203.
- Ab initio study of spinodal decomposition in (Zn, Cr)Te T. Fukushima, K. Sato and H. Katayama-Yoshida *Phys. Stat. Sol. (a)*, 203(2006)2751.
- Exchange interaction and Tc in alkaline-earth-metal-oxide-based DMS without magnetic impurities: First principle pseudo-SIC and Monte Carlo calculation V. A. Dinh, M. Toyoda, K. Sato and H. Katayama-Yoshida J. Phys. Soc. Jpn., 75(2006)93705.
- 14. First-principles calculations of exchange interactions in CuAl02 based dilute magnetic semiconductors with carrier doping
 H. Kizaki, K. Sato and H. Katayama-Yoshida *Phys. Stat. Sol. (c)*, 3(2006)2771.
- 15. Pseudo-SIC study on the ferromagnetism induced by carbon in AO-based DMS (A=Mg, Ca, Ba, Sr)
 V. A. Dinh, M. Toyoda, K. Sato and H. Katayama-Yoshida *Phys. Stat. Sol. (c)*, 3(2006)4131.
- 16. Ab initio design of fabrication process and shape control of self-organized Tera-bit-density nano-magnets in dilute magnetic semiconductors by two-dimensional spinodal decomposition
 T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs *Phys. Stat. Sol. (c)*, 3(2006)4139.
- 17. Local environment effects on exchange interactions in dilute magnetic semiconductors
 K. Sato, P. H. Dederichs and H. Katayama-Yoshida *Phys. Stat. Sol. (c)*, 3(2006)4143.
- Anomalous Hall effect in anatase Ti_{1-x}Co_xO_{2-δ} at low temperature regime K. Ueno, T. Fukumura, H. Toyosaki, M. Nakano and M. Kawasaki *Appl. Phys. Lett.*, 90(2007)72103.

- Indication of intrinsic room-temperature ferromagnetism in Ti_{1-x}Co_xO_{2-δ} thin film: an X-ray magnetic circular dichroism study
 K. Mamiya, T. Koide, A. Fujimori, H. Tokano, H. Manaka, A. Tanaka, H. Toyosaki, T. Fukumura and M. Kawasaki
 Appl. Phys. Lett., 89(2006)62506.
- 20. Electronic and magnetic properties of double-impurities-doped TiO₂ (rutile): First-principles calculations
 P. Murugan, R.V. Belosludov, H. Mizuseki, T. Nishimatsu, T. Fukumura,
 M. Kawasaki and Y. Kawazoe
 J. Appl. Phys., 99(2006)08M105.
- 21. Ti_{1-x}Co_xO_{2- δ} /AlO_x/Fe_{0.1}Co_{0.9} magnetic tunnel junctions with varied AlO_x thickness H. Toyosaki, T. Fukumura, K. Ueno, M. Nakano and M. Kawasaki *J. Appl. Phys.*, 99(2006)08M102.
- 22. Magnetic circular dichroism spectra in a II-VI diluted magnetic semiconductor Zn_{1-x}Cr_xTe: First-principles calculations
 H. Weng, J. Dong, T. Fukumura, M. Kawasaki and Y. Kawazoe *Phys. Rev. B*, 74(2006)115201.
- 23. Development of High-throughput Combinatorial Terahertz Time-domain Spectrometer and its Application to Ternary Composition-spread Film
 M. Ohtani, T. Hitosugi, Y. Hirose, J. Nishimura, A. Ohtomo, M. Kawasaki,
 R. Inoue, M. Tonouchi, T. Shimada and T. Hasegawa
 Appl. Surf. Sci., 252(2006)2622-2627.
- 24. Current-perpendicular-to-plane magnetoresistance in epitaxial Co2MnSi/Cr/Co2MnSi trilayers
 K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, Y.K. Takahashi and K. Hono Appl. Phys. Lett., 88(2006)222504-1-3.
- 25. Magnetization reversal by spin-transfer torque in 90° configuration with a perpendicular spin polarizer T. Seki, S. Mitani, K. Yakushiji and K. Takanashi Appl. Phys. Lett., 89(2006)172504-1-3 【博士論文】
- 26. Self-assembled metallic nanoparticles for spin dependent single electron tunneling
 F. Ernult, S. Mitani, K. Takanashi, Y. K. Takahashi and K. Hono *Phase Transitions*, 79(2006)717-726.

- 27. Epitaxial growth of L10-FePt/Mg0/L10-FePt trilayer structures
 M. Hagiuda, S. Mitani, T. Seki, K. Yakushiji, T. Shima and K. Takanashi J. Magn. Magn. Mater., 310(2007)1905-1907 【修士論文】
- Structure and magnetic properties for L10-ordered FeNi films prepared by alternate monatomic layer deposition
 T. Shima, M. Okamura, S. Mitani and K. Takanashi
 J. Magn. Magn. Mater., 310 (2007) 2213-2214.
- 29. Numerical simulation of magnetizzation process in epitazial Co2MnSi/Cr/Co2MnSi trilayers with oscillatory interlayer coupling H. Wang, S. Mitani, A. Sato, K. Saito, K. Takanashi and K. Yakushiji *J. Appl. Phys.*, in press.
- 30. Oscillatory interlayer exchange coupling in epitaxial Co2MnSi/Cr/Co2MnSi trilayers
 H. Wang, A. Sato, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi and K. Yakushiji Appl. Phys. Lett., in press.
- Random Spin Freezing in Uranium Intermetallic Compound UCuSi
 D. X. Li, S. Nimori and Y. Shiokawa
 J. Phys.: Condens. Matter, 18(2006)3299.
- 32. Magnetic Ordering in Ternary Germanide Nd2CuGe6D. X. Li, S. Nimori, Y. X. Li and Y. ShiokawaJ. Alloys and Compounds, 408-412 (2006) 122.
- 33. Metastable Magnetic Behavior in Geometrically Frustrated Compound CePdAl
 D. X. Li, S. Nimori, H. Kitazawa and Y. Shiokawa *Physica B*, 378-380 (2006) 805.
- Magnetic Properties of Rare-earth Compounds GdPdIn and TmPdIn
 D. X. Li, T. Yamamura, S. Nimori, K. Koyama and Y. Shiokawa J. Alloys and Compounds, 418 (2006) 151.
- 35. Crystal Structure and Magnetic State of U2XSi3(X=Fe, Pt)
 T. Yamamura, D. X. Li, K. Yubuta and Y. Shiokawa
 J. Alloys and Compounds, 408-412(2006)1324.
- 36. A Pressure Study of the Magnetization in La3Ir2Ge2 and La3Rh2Ge2 S. Nimori and D. X. Li *Physica B*, 378-380(2006)413.
- 37. Studies of the Reentrant Spin-glass Behavior in Dy2PdSi3

S. Nimori and D. X. Li *J. Phys. Soc. Jpn.*, 75 suppl. (2006)195.

 Observation of step-induced magnetic domain formation in La1-xSrxMnO3 thin films by photoelectron emission microscopy
 T. Taniuchi, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Wakita, T. Yokoya, M. Kubota,
 K. Ono, H. Akinaga, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma
 Appl. Phys. Lett., 89(2006)112505.

複合材料

 Mechanical Properties of Porous Ti Compacts reinforced by UHMWPE N. Nomura, Y. Baba, A. Kawamura, S. Fujinuma, A. Chiba, N. Masahashi and S. Hanada *Materials Science Forum*, 539-54(2007)1033-1037.

非晶質、準結晶、液体状態

- Viscosity measurements of Zr55Cu30Al10Ni5 and Zr50Cu40-XAl10PdX (X=0, 3 and 7 at. %) Supercooled Liquid Alloys by using a Penetration Viscometer S. Maeda, T. Yamasaki, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue Materials Sci. & Eng. A, 449-451(2007)203-206 【修士論文】
- Viscosity Measurements of Zr55Cu30Al10Ni5 Supercooled Liquid Alloys under High-speed Heating Conditions
 T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue Materials Science Forum, 539-543 (2007) 2071-2076.
- 3. Viscosity Measurements of Zr55Cu30Al10Ni5 Supercooled Liquid Alloys by using Penetration Viscometer under High-Speed Heating Conditions
 - T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue
 - J. Intermetallics, 14(2006)1102-1106.
- 4. Y substitution effect to the dence Kondo behavior of amorphous Ce-Mn alloys
 Y. Amakai, S. Murayama, H. Takano, Y. Okada, K. Asano and Y. Obi *Physica B*, 378-380 (2006) 854.
- 5. Heavy fermion like behavior and superconductivity in amorphous CexRu100-x alloy
 Y. Obi, S. Murayama, Y. Amakai, Y. Okada and K. Asano *Physica B*, 378-380 (2006) 857.

- 6. Specific heat of amorphous CexRu100-x alloys
 Y. Amakai, S. Murayama, H. Takano, M. Mizutani, K. Asano, Y. Obi and
 K. Takanashi
 J. Magn. & Magn. Mater., 310(2007)416.
- Supercooled Barium Boric Oxide Melts: X-Ray Diffraction Measurements and Glass Formation
 Matsumura, M. Watanabe, A. Mizuno and S. Kohara Journal of American Ceramics Society, 90(2007)742-745.
- Structure of glass and liquid studied with a conical nozzle levitation and diffraction technique
 A. Mizuno, S. Kohara, S. Matsumura, M. Watanabe, J. K. R. Weber and M. Takata *Materials Science Forum*, 539-543 (2007) 2012-2017.
- Specific heat of amorphous Ce_xRu_{100-x} alloys
 Y. Aamakai, S. Murayama, H. Takano, M. Mizutani, K. Asano, Y. Obi and
 K. Takanashi
 J. Magn. Magn. Mater., 310(2007)416

薄膜、超微粒子

- Spin-dependent transport in C60-Co nano-composites
 S. Miwa, M. Shiraishi, M. Mizuguch, T. Shinjo and Y. Suzuki Jpn. J. Appl. Phys., 45(2006) L717.
- Photodissociation Spectroscopy of the Chromium Trimer Ion T. Majima, K. Tono, A. Terasaki, Y. Kawazoe and T. Kondow *European Physical Journal D*, (2007) in press.
- Doping and hydrogen passivation of boron in silicon nanowires synthesized by laser ablation Fukata N., Chen J., Sekiguchi T., Okada N., Murakami K., Tsurui T. and Ito S. Appl. Phys. Lett., 89(2006)203109.

熱力学的性質、相図

- Synthesis and Dehydrogenation of LiMg(AlH₄)₃ for Hydrogen Storage
 K. Komiya, N. Morisaku, K. Ikeda, S. Orimo, H. Yukawa and M. Morinaga
 J. Alloys Compd., in press.
- 2. Synthesis and Dehydrogenation of $M(A1H_4)_2$ (M=Mg, Ca)

- K. Komiya, N. Morisaku, Y. Shinzato, K. Ikeda, S. Orimo, Y. Ohki,
- K. Tatsumi, H. Yukawa and M. Morinaga
- J. Alloys Compd., in press.
- Thermodynamical stability and electronic structure of a perovskite-type hydride, NaMgH₃
 K. Ikeda, S. Kato, Y. Shinzato, N. Okuda, Y. Nakamori, A. Kitano,
 H. Yukawa, M. Morinaga and S. Orimo J. Alloys Compd., in press.
- Synthesis and decomposition of perovskite-type hydrides, MMgH₃ (M=Na, K, Rb) K. Komiya, N. Morisaku, R. Rong, Y. Takahashi, Y. Shinzato, H. Yukawa and M. Morinaga J. Alloys Compd., in press.
 - J. Alloys comput, in pies

結晶成長、欠陥

- 1. 第8章 タンパク質結晶表面のステップ前進速度に及ぼす圧力効果 鈴木良尚、佐崎元、松本雅光、永澤眞、中嶋一雄、田村勝弘 著書:高圧力下の生物科学 (さんえい出版), (2006)63-70.
- 圧力印加による酵素の結晶成長の促進 鈴木良尚、佐崎元、松本雅光、永澤眞、中嶋一雄、田村勝弘 *食品と容器*, 47[6] (2006) 320-327.
- 3. 高圧力下における蛋白質結晶表面の分子ステップのその場観察 鈴木良尚、佐崎元、松本雅光、永澤眞、中嶋一雄、田村勝弘 *高圧力の科学と技術*, 17[1] (2007) 50-56.
- 4. Photochemically Induced Nucleation in Supersaturated and Undersaturated Thaumatin Solutions
 T. Okutsu, K. Sugiyama, K. Furuta, I. Watanabe, H. Mori, K. Obi,
 K. Horota, H. Horiuchi, G. Sazaki, S. Veesler and H. Hiratsuka
 J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, (2007) in press.
- 5. Detection of Covalent-bonded Dimer in Photochemical-induced Crystallization of Protein Kenji Furuta, Tetsuo Okutsu, Gen Sazaki, Izumi Yoshizaki, Hiroaki Horiuchi and Hiroshi Hiratsuka *Chem. Lett.*, (2007) in press.
- 6. Growth temperature dependence of lattice structures of SiGe/graded buffer structures grown on Si(1 1 0) substrates by gas-source MBE
 K. Arimoto, J. Yamanaka, K. Nakagawa, K. Sawano, Y. Shiraki, N. Usami and

- K. Nakajima
- J. Cryst. Growth, 301-302 (2007) 343-348.
- Single crystal growth of langasite (La3Ga5Si014) by vertical Bridgman (VB) method in air and in an Ar atmosphere
 T. Taishi, T. Hayashi, T. Fukami, K. Hoshikawa and I. Yonenaga *Journal of Crystal Growth*, (2007) in press.
- 8. 垂直ブリッジマン法による圧電単結晶成長 西尾太佑 *信州大学教育学部【修士論文】*, (2007).
- Dislocation of high-quality large DCP-ZnTe substrate examined by photoluminescence and X-ray topography
 K. Yoshino, T, Kakeno, M. Yoneta and I. Yonenaga Materials Science in Semiconductor Processing, 9[1] (2006)45-48.
- Study of the mechanism of crystallization electromotive force during growth of congruent LiNbO₃ using a micro-pulling-down method
 S. Koh, S. Uda, M. Nishida and X. Huang
 J. Cryst. Growth, 297 (2006) 247-258.
- The electric field-induced transformation of the melting state of langasite from incongruent into congruent
 Uda, S. Koh and X. Huang
 J. Cryst. Growth, 292(2006)1-4.
- 12. In situ observation of crystal growth process of YBCO superconductive oxide with an external electric field
 X. Huang, S. Uda, X. Yao and S. Koh
 J. Cryst. Growth, 294(2006)420-426.
- 13. Relationship between incongruent-melting langatate (La₃Ta_{0.5}Ga_{5.5}O₁₄) and associated phases in the system La₂O₃-Ga₂O₃-Ta₂O₅
 H. Kimura, S. Uda and X. Huang
 J. Cryst. Growth, 295(2006)36-43.
- 14. Study of the mechanism of crystallization electromotive force during growth of congruent ${\rm LiNb0}_3$ using a micro-pulling-down method
 - S. Koh, S. Uda, M. Nishida and X. Huang
 - J. Cryst. Growth, 297 (2006) 247–258.

超高温、プラズマ

- SPS 法によって合成した A1 添加及び B 添加 MoSi₂多結晶体の 1500℃・低圧下での 耐酸化特性 伊庭野朗、吉見享祐、丸山公一、山内啓、黒川一哉、塗溶、後藤孝 耐熱材料 123 委員会研究報告, 47 (2006) 381-392
- Oxidation behavior of Mo-Si-B in-situ composites
 A. Yamauchi, K. Yoshimi, Y. Murakami, K. Kurokawa and S. Hanada Solid State Phenomena, 127(2007)215-220

照射、原子力関連(アクチノイド等)

- The IFMIF test facilities design Moeslang A., Heinzel V., Matsui H. and Sugimoto M. Fusion Engineering and Design, 81(2006)863-871.
- Tensile property of low activation vanadium alloy after liquid lithium exposure
 Nagasaka T., Muroga T., Li M. M., Hoelzer D. T., Zinkle S. J., Grossbeck
 M. L. and Matsui H.
 Fusion Engineering and Design, 81(2006)307-313.
- Kinetics of irradiation-induced Cu precipitation in nuclear reactor pressure vessel steels
 Nagai Y., Toyama T., Nishiyama Y., Suzuki M., Tang Z. and Hasegawa M. *Applied Physics Letters*, 87(2006)261920.
- Stability of Cu precipitates in Fe-Cu model alloys irradiated at high temperatures with fission neutrons Xu Q., Yoshiie T. and Sato K. *Philosophical Magazine Letters*, 87(2007)65-74.
- 5. Dose dependence of Cu precipitate formation in Fe-Cu model alloys irradiated with fission neutrons Xu Q., Yoshiie T. and Sato K. *Physical Review B*, 73(2006)134115.
- Grain boundary phosphorus segregation in thermally aged low alloy steels Nakata H., Fujii K., Fukuya K., Kasada R. and Kimura A. Journal of Nuclear Science and Technology, 43(2006)785-793.
- Small specimen test technique for evaluating fracture toughness of blanket structural materials
 Kasada R., Ono H. and Kimura A. *Fusion Engineering and Design*, 81(2006)981-986.

- Roadmap on research and development plans for the safety of nuclear power generation Sawada T., Okamoto K., Terai T., Sekimura N., Kimura I. and Maeda N. *Journal of the Atomic Energy Society of Japan*, 48(2006)94-107.
- 9. Advanced scientific computational methods and their applications to nuclear technologies (4) Overview of scientific computational methods, introduction of continuum simulation methods and their applications(4) Sekimura N. and Okita T. Journal of the Atomic Energy Society of Japan, 48(2006)497-505.
- Computer simulation of microstructure evolution of Fe-Cu alloy during thermal ageing Takahashi A., Soneda N. and Kikuchi M. *Key Engineering Materials*, 306-308(2006)917-922.
- Challenge to material degradation IASCC mechanisms Fukuya K. Journal of the Atomic Energy Society of Japan, 48(2006)785-789.
- Evolution of microstructure and microchemistry in cold-worked 316 stainless steels under PWR irradiation Fukuya K., Fujii K., Nishioka H. and Kitsunai Y. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 43(2006)159-173.
- Morphological change of carbon surfaces by sputter erosion K. Takahiro et al. *Nucl. Instr. Methods in Phys. Res. B*, 256(2007)378
- 14. Core-level and valance-band photoemission spectra of Au clusters embedded in carbonK. Takahiro et al.
 - J. Appl. Phys., 100 (2006) 084325
- 15. Tensile property of low activation vanadium alloy after liquid lithium exposure T. Nagasaka, T. Muroga, M. M. Li, D. T. Hoelzer, S. J. Zinkle, M. L. Grossbeck and H. Matsui *Fusion Eng. Des.*, 81(2006)307-313

結晶構造(回折)

1. イオン伝導体における不規則構造と可動イオンの拡散経路

八島正知 *日本結晶学会誌*, 48[1](2006)25-29.

- 2. (Invited) Precise Structural Analysis through High-Temperature Neutron and Synchrotron Powder Diffractometry
 M. Yashima
 Proceedings of an International Conference on Solid Solid Phase Transformations in Inorganic Materials 2005, 2(2006)493-502.
- Disorder, Diffusion Path and Phase Transformation of Ionic Conductors in Ceramic Systems
 M. Yashima Proceedings of an International Conference on Solid • Solid Phase Transformations in Inorganic Materials 2005, 2(2006) 1041-1048.
- Existence of tetrahedral site symmetry about Ge atoms in a single-crystal film of Ge2Sb2Te5 found by X-ray fluorescence holography
 S. Hosokawa, T. Ozaki, K. Hayashi, N. Happo, M. Fujiwara, K. Horii, P. Fons,
 A. V. Kolobov and J. Tominaga
 Applied Physics Letters, 90(2007) in press.
- X-ray fluorescence holographic study on a single-crystal thin film of a rewritable optical media
 S. Hosokawa, K. Hayashi, N. Happo, K. Horii, T. Ozaki, P. Fons, A. V. Kolobov and J. Tominaga
 AIP Conference Proceedings, 879 (2007) 1309-1312.
- 6. Three-dimensional structural image of ZnO. 4MnO. 6Te diluted magnetic semiconductor obtained by X-ray fluorecscence holography
 S. Hosokawa, N. Happo and K. Hayashi Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310(2007)2707-2709.
- Microstructural Observation of Ordered b-Ta2H in Hydrogenated Tantalum S. Semboshi, T. J. Konno, N. Masahashi and S. Hanada *Metallurgical and Materials Transactions A*, (2007) accepted.

電気的、光学的性質

Intrinsic transport and contact resistance effect in C₆₀ field-effect transistors
 Y. Matsuoka, K. Uno, N. Takahashi, A. Maeda, N. Inami, E. Shikoh, Y. Yamamoto, H. Hori and A. Fujiwara
 Appl. Phys. Lett., 89[17] (2006) 173510-1 - 173510-3.

Output properties of C₆₀ field-effect transistors with different source/drain electrodes
 N. Takahashi, A. Maeda, K. Uno, E. Shikoh, Y. Yamamoto, H. Hori, Y. Kubozono and A. Fujiwara
 Appl. Phys. Lett., 90[8] (2007) 083503-1 - 083503-3.

NMR、メスバウアー

- 1. Local structure in single crystals of La-based high Tc cuprates
 - J. Tohnishi, et al.
 - J. Phys. : Conf. Ser., 51 (2006) 275-278.

表面、界面、トンネル現象、触媒

- Functional Probes for Scanning Probe Microscopy
 K. Akiyama, T. Eguchi, T. An, Y. Fujikawa, T. Sakurai and Y. Hasegawa Journal of Physics: Conference Series, (2007) 掲載受理.
- Element specific imaging by scanning tunneling microscopy combined with synchrotron radiation light
 T. Eguchi, T. Okuda, T. Matsushima, A. Kataoka, A. Harasawa, K. Akiyama,
 T. Kinoshita and Y. Hasegawa Appl. Phys. Lett., 89(2006)243119.
- Field-effect modulation of the transport properties of nondoped SrTiO3 Shibuya K., Ohnishi T., Uozumi T., Sato T., Lippmaa M., Kawasaki M., Nakajima K., Chikyow T. and Koinuma H. *Applied Physics Letters*, 88[21] (2006)212116.
- 4. Local switching of two-dimensional superconductivity using the ferroelectric field effect Takahashi K. S., Gabay M., Jaccard D., Shibuya K., Ohnishi T., Lippmaa M. and Triscone J. M. *Nature*, 441[7090] (2006) 195.
- Robust Ti4+ states in SrTiO3 layers of LaO. 6SrO. 4MnO3/SrTiO3/LaO. 6SrO. 4MnO3 junctions
 Kumigashira H., Chikamatsu A., Hashimoto R., Oshima M., Ohnishi T., Lippmaa M., Wadati H., Fujimori A., Ono K., Kawasaki M. and Koinuma H. Applied Physics Letters, 88[19] (2006)192504.
- In situ resonant photoemission characterization of LaO. 6SrO. 4MnO3 layers buried in insulating perovskite oxides Kumigashira H., Hashimoto R., Chikamatsu A., Oshima M., Ohnishi T.,

Lippmaa M., Wadati H., Fujimori A., Ono K., Kawasaki M. and Koinuma H. *Journal of Applied Physics*, 99[8] (2006)08S903.

- 7. Photoemission from buried interfaces in SrTiO3/LaTiO3 superlattices Takizawa M., Wadati H., Tanaka K., Hashimoto M., Yoshida T., Fujimori A., Chikamatsu A., Kumigashira H., Oshima M., Shibuya K., Mihara T., Ohnishi T., Lippmaa M., Kawasaki M., Koinuma H., Okamoto S. and Millis A. J. *Physical Review Letters*, 97[5] (2006)57601.
- Robust Ti4+ states in SrTiO3 layers of LaO. 6SrO. 4MnO3/SrTiO3/LaO. 6SrO. 4MnO3 junctions
 H. Kumigashira, A. Chikamatsu, R. Hashimoto, M. Oshima, T. Ohnishi,
 M. Lippmaa, H. Wadati, A. Fujimori, K. Ono, M. Kawasaki and H. Koinuma Appl. Phys. Lett., 88(2006)192504.

電気化学的性質、腐食

 Mechanism of formation and growth of sunflower-shaped imperfections in anodic oxide films on niobiu
 K. Nagahara, M. Sakairi, H. Takahashi, K. Matsumoto, K. Takayama and Y. Oda *Electrochimica Acta*, 52(2007)2134-2145.

機械的性質

 ROOM TEMPERATURE PLASTICITY OF Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5-x}Pd_x BULK METALLIC GLASSES K. Yoshimi, H. Kato, J. Saida and A. Inoue *Mater. Sci. Forum*, 539-543 (2007) 2054-2058

分光、分析

- X-ray magnetic circular dichroism at Rare-Earth in the L_2, 3 absorption edges in various compounds and alloys
 J. C. Parlebas, K. Asakura, A. Fujiwara, I. Harada and A. Kotani *Phys. Rep.*, 431(2006)1-38.
- X-ray magnetic circular dichroism at L edges of Er in Laves phase compounds

 Harada, A. Hujiwara and A. Kotani
 AIP Conf. Proc., 882(2006)425-427.
- Recombination dynamics of excitons in MgO. 11ZnO. 890 alloy films grown using the high-temperature-annealed self-buffer layer by laser-assisted molecular-beam epitaxy
 Kubota, T. Onuma, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Sota and
 - S. F. Chichibu

Applied Physics Letters, 90(2007)4/9 発行予定 3 頁.

- 4. Improvements in quantum efficiency of excitonic emissions in ZnO epilayers by the elimination of point defects
 S. F. Chichibu, T. Onuma, M. Kubota, A. Uedono, T. Sota, A. Tsukuazaki, A. Ohtomo and M. Kawasaki
 Journal of Applied Physics, 99[9] (2006)093505 6 頁.
- 5. 高温熱処理自己緩衝層上に成長した(Mg, Zn)0の再結合ダイナミクス 久保田将司 *筑波大学大学院数理物質科学研究科【修士論文】*,(2007)
- The band structure and Fermi surface of LaO. 6SrO. 4MnO3 thin films studied by in-situ angle-resolved photoemission spectroscopy A. Chikamatsu, H. Wadati, H. Kumigashira, M. Oshima, A. Fujimori, N. Hamada, T. Ohnishi, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki and H. Koinuma *Phys. Rev. B*, 73(2006)195105.
- 7. Effect of Strong Localization of Doped Holes in Angle-Resolved Photoemission Spectra of La1-xSrxFeO3
 H. Wadati, A. Chikamatsu, M. Takizawa, R. Hashimoto, H. Kumigashira, T. Yoshida, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma *Phys. Rev. B*, 74(2006)115114.
- Synthesis, boron-nonstoichiometry and hardness of perovskite-type rare earth rhodium borides RRh3Bx (R=La, Gd, Lu and Sc)
 T. Shishido, J. Ye, S. Okada, K. Kudou, K. Iizumi, M. Oku, Y. Ishizawa, R. Sahara, V. Kumar, A. Yoshikawa, M. Tanaka, H. Horiuchi, A. Nomura, T. Sugawara, K. Obara, T. Amano, S. Kohiki, Y. Kawazoe and K. Nakajima *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412(2006)379-383.
- Hardness and oxidation resistance of the perovskite-type RRh3BxC1-x (R=Y, Sc)
 T. Shishido, Y. Ishizawa, J. Ye, S. Okada, K. Kudou, K. Iizumi,
 M. Oku, M. Tanaka, A. Yoshikawa, A. Nomura, T. Sugawara, S. Tozawa, K. Obara,
 S. Oishi, N. Kamegashira, T. Amano, R. Sahara, V. Kumar, H. Horiuchi,
 S. Kohiki, Y. Kawazoe and K. Nakajima
 Journal of Alloys and Compounds, 408-412(2006)375-378.
- Doping of Fe to In203
 S. Kohiki, M. Sasaki, Y. Murakawa, K. Hori, K. Okada, H. Shimooka, T. Tajiri, H. Deguchi, S. Matsushima, M. Oku, T. Shishido, M. Arai, M. Mitome and Y. Bando *Thin Solid Films*, 505(2006)122-125 【修士論文】

- Boron nonstoichiometry, hardness and oxidation resistance of perovskite-type CeRh3Bx (x=0-1)
 T. Shishido, M. Oku, J. Ye, S. Okada, K. Kudou, K. Iizumi, Y. Sawada, Y. Ishizawa, A. Nomura, T. Sugawara, K. Obara, R. Sahara, K. Yubuta, H. Kojima, V. Kumar, M. Tanaka, K. Shimamura, S. Oishi, S. Kohiki, Y. Kawazoe and K. Nakajima Journal of Alloys and Compounds, 426(2006)304-307.
- Ferromagnetism in transparent thin films of Fe-doped indium tin oxide
 T. Ohno, T. Kawahara, H. Tanaka, T. Kawai, M. Oku, K. Okada and S. Kohiki Japanese Journal of Applied Physics, 45[36] (2006)L957-L959.
- Stabilization of spark discharge point on sample surface by laser irradiation for steel analysis 松田秀幸、北川邦行、我妻和明 *Analytical Sciences*, 22[10] (2006)1275-1277.
- LIBSを用いた飛灰の粒径別重金属濃度評価における分析条件の検討
 山本 裕介
 岐阜大学大学院工学研究科【修士論文】,(2007).
- 15. Simple and rapid analysis of heavy metals in sub-micron particulates in flue gasR. Yoshiie, Y. Yamamoto, S. Uemiya, S. Kambara and H. Moritomi *Powder Technology*, (2007) in press.
- Ultrafast Dynamics of Exciton-Exciton and Exciton-Longitudinal Optical-Phonon Scattering Processes in ZnO Epitaxial Thin Films J. Takeda, N. Arai, Y. Toshine, H-J. Ko and T. Yao Jpn. J. Appl. Phys., 45(2006) 6961-6963.

中性子、電子、イオン、X線散乱

- Versatility of advenced KINKEN triple-axis neutron spectrometer, AKANE
 H. Hiraka, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi and K. Yamada
 J. Magn. Magn. Mat., 310(2007) e971-e973.
- 東北大金研三軸型分光器 AKANE 平賀晴弘、大山研司、山口泰男、山田和芳 日本中性子科学会誌「波紋」,16(2006) 213-216.
- 3. 強磁場極端条件下での中性子回折方の開発と応用 加藤直樹

東北大学大学院理学研究科【修士論文】.

強磁場、高圧

- Neutron Diffraction under 30T Pulsed Magnetic Fields
 K. Ohoyama, N. Katoh, H. Nojiri, Y. H. Matsuda, H. Hiraka, K. Ikeda and
 H. M. Shimizu
 J. Magn. Magn. Mat., 310(2007) e974-e976.
- Neutron Diffraction Experiments with 40T Pulsed Magnets
 K. Ohoyama, N. Katoh, H. Nojiri, Y. H. Matsuda, H. Hiraka, K. Ikeda and
 H. M. Shimizu
 J. Phys.: Conf. Ser., 51(2006) 506-509.

計算機

- Electronic state of NaxCoO2 based on the two dimensional triangular lattice d-p model
 Yamakawa and Y. Ōno Journal of Physics: Condensed Matter, 19[14] (2007).
- 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., 36(2006) 125-129.
- All-electron GW calculation for quasiparticle energies in C60 H. Adachi, S. Ishii, K. Ohno, K. Ichinoseki and Y. Kawazoe Mater. Trans., 47[11] (2006) 2620-2623.

国際会議・国内学会・シンポジウム等における発表

金属、合金

- 1. マイクロ波照射による金属水素化物および錯体水素化物の脱水素化反応 松尾元彰、山田啓太郎、中森裕子、折茂慎一、蔦岡孝則 日本金属学会 2006 年秋期(第139回)大会,新潟,2006 年 9 月
- 2. Effects of microwave irradiation on metal hydrides and complex hydrides Y. Nakamori, T. Tsutaoka and S. Orimo Symposium on Metal-Hydrogen Systems-Fundamentals and Applications, ハワイ, 2006 年 10 月
- Microwave irradiation effects on hydrides
 Y. Nakamori, T. Tsutaoka and S. Orimo
 EPM 2006 The 5th International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials, 仙台, 2006 年 10 月
- マイクロ波照射による金属水素化物および錯体水素化物の脱水素化反応 中森裕子、松尾元彰、山田啓太郎、蔦岡孝則、折茂慎一 第6回マイクロ波効果・応用国際シンポジウム,岐阜,2006年11月
- 5. Mg 系合金の水素吸蔵性に及ぼす強ひずみ加工の影響 草留裕一朗、池田一貴、中森裕子、折茂慎一、堀田善治 平成18年度日本金属学会日本鉄鋼協会合同学術講演会,九州工業大学, 2006年6月
- Mg 系合金の水素化特性に対する強ひずみ加工の影響 草留裕一朗、池田一貴、中森裕子、折茂慎一、堀田善治 平成18年度日本金属学会秋期講演会,新潟大学,2006年9月
- 7. Plasma Nitriding Behavior of Fe-18mass%Cr AlloyG. Miyamoto, Y. Yonemoto. Y. Tanaka, T. Furuhara and T. Maki International conference on heat treatment and surface modification, 2006
- Formability of Hydroxyapatite on Beta-type Ti-Nb-Ta-Zr Alloy for Biomedical Applications through Alkaline Treatment Process
 T. Akahori, M. Niinomi and M. Nakai The 3rd International Symposium on Advanced Ceramics, Singapore, Dec. 2006
- Powder Fabrication of Nb-Ti Alloys Using Hydrogenation Process
 S. Semboshi, T. J. Konno, N. Masahashi and S. Hanada
 2006 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, pp165-166, Busan Korea,

半導体

- スレーブボゾン平均場法による電子-正孔系の解析 浅野建一、小川哲生
 日本物理学会春季大会,18pZB-3,鹿児島,2007年3月
- Fabrication of Ge channels with extremely high compressive strain and their magnetotransport properties
 K. Sawano, K. Toyama, T. Okamoto, N. Usami, K. Nakagawa and Y. Shiraki The 14th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE2006), MoP-7, Tokyo, 2006 • 9
- 3. Ge チャネル構造における正孔有効質量の歪み依存性 国司 侑吾、澤野憲太郎、當山 清彦、岡本 徹、宇佐美徳隆、中川清和、白木靖寛 第 67 回応用物理学会学術講演会, 31p-ZG-11, 立命館大学, 2006・8
- 4. Ge チャネル構造における散乱要因の歪み依存性
 澤野憲太郎、當山 清彦、岡本 徹、国司 侑吾、宇佐美徳隆、中川清和、白木靖寛 第 67 回応用物理学会学術講演会, 31p-ZG-12, 立命館大学, 2006・8
- 5. 歪み Ge チャネル構造における正孔有効質量の正孔密度依存性 国司 侑吾、澤野憲太郎、佐藤 雄、當山 清彦、岡本 徹、宇佐美徳隆、中川清和、 白木靖寛 第54 回応用物理学関係連合講演会,27p-N-12,青山学院大学,2007・3
- 滴下球状 Si 結晶の過冷却度と太陽電池特性の相関 峯元高志、林翔太、宇佐美徳隆、中嶋一雄、室園幹夫、高倉秀行 第 54 回応用物理学関係連合講演会,27p-ZK-1,青山学院大学,2007 年 3 月
- 7. 球状 Si 太陽電池における粒界性格とその影響
 林翔太、峯元高志、宇佐美徳隆、中嶋一雄、室園幹夫、高倉秀行
 第54回応用物理学関係連合講演会,27p-ZK-2,青山学院大学,2007年3月
- Band structure and thermoelectric properties of NaxCoO2
 G. J. Zhao, K. Akai and M. Matsuura
 25-th international conference on thermoelectronics, p. 611, Vienna, Aug. 2006
- Band structure and thermoelectric properties of type-III barium clathrates K. Akai, K. Koga and M. Matsuura 25-th international conference on thermoelectronics, p. 614, Vienna, Aug. 2006

- IV 族ベースクラスレートの電子構造と熱電特性 赤井光治、古賀健治、松浦満 ナノ学会第4回大会,講演予稿集 p.141,京都,2006 年 5 月
- Te 充填クラスレート Te8P16Ge30 の P 原子配置と電子構造 赤井光治、岸本堅剛、小柳剛、松浦満 第3回熱電学会,講演論文集 p.102,神奈川,2006 年 8 月
- Band structure and thermoelectric properties of nano-cage lattice systems: Group-IV based clathrates
 K. Akai, K. Koga, H. Takagi and M. Matsuura
 ACCMS First Working Group Meeting on Clusters and Nanomaterials, Oral-18, 仙台, Sep. 2006
- Electronic structure and thermoelectric properties of Eu substituted clathrate compounds
 K. Koga, T. Tanaka, K. Akai, T. Uemura, H. Takagi, H. Anno and M. Matsuura ACCMS First Working Group Meeting on Clusters and Nanomaterials, Poster-13, 仙台, Sep. 2006
- 14. IV 族ベースクラスレート化合物の電子構造と熱電特性
 赤井光治、松浦満
 日本物理学会 2006 年秋期大会,講演概要集 4 分冊 23pYK-6p,千葉,2006 年 9 月
- Guest atom effects on the electronic structure of semiconducting type-I clathrates
 K. Akai, K. Koga, H. Takagi and M. Matsuura
 Foundation General Meeting of ACCMS-VO, Oral-6, 仙台, Feb. 2007
- 16. IV 族ベースクラスレート化合物の電子構造と熱電特性 II
 赤井光治、松浦満
 日本物理学会 2007 年春期大会,概要集 4 分冊 18aXA-3, 鹿児島, 2007 年 3 月
- 17. X-ray fluorescence holographic study on a single-crystal thin film of a rewritable optical media
 S. Hosokawa, K. Hayashi, N. Happo, K. Horii, T. Ozaki, P. Fons, A. V. Kolobov and J. Tominaga
 9th Int. Conf. on Synchrotron Radiation Instrumentation (AIP Conf. Proc. 879, 1309-1312 (2007).), Daegu KOREA, 2006 5
- Three-dimensional structural image of ZnO. 4MnO. 6Te diluted magnetic semiconductor obtained by X-ray fluorescence holography
 S. Hosokawa, N. Happo and K. Hayashi

17th Int. Conf. on Magnetism (J. Magn. Magn. Mater. 310, 2707-2709 (2007).), 京都, 2006・8

- 19. Contribution of defects and impurities on optoelectronic properties of zinc oxide
 N. Ohashi, T. Ishigaki, K. Hayakawa, I. Sakaguchi, Y.-G. Wang, H. Ryoken, S. Hishita and H. Haneda
 European Materials Research Society 2006 Spring Meeting, RV01, フランス ニース, 2006・5
- 20. 無添加および A1 添加(Zn, Mg)0 薄膜の硬X線光電子分光 大澤健男、両見春樹、大橋直樹、羽田肇、長谷川晃子、野本大介、上田茂典、 吉川英樹、小林啓介 第 54 回応用物理学関係連合講演会,28p-ZA-20,青山学院大学,2007・3

セラミックス

- Calcium Phosphate Films Coated on Titanium by RF Magnetron Sputtering for Medical Applications
 T. Narushima, K. Ueda, T. Goto, T. Katsube, H. Kawamura, C. Ouchi and Y. Iguchi Thermec' 2006, International Conference on Processing & manufacturing of Advanced Materials, Vancouver Canada, 2006.7
- Evaluation of Calcium Phosphate Coating Films on Titanium Fabricated Using RF Magnetron Sputtering
 T. Narushima, K. Ueda, T. Goto, M. Taira and T. Katsube the 4th Korea-China Symposium on Biomaterials and Nano-bio Technology, V111-3, Jeju Korea, 2006.11
- In Vitro Evaluation of RF Magnetron-sputtered Calcium Phosphate Films on Titanium
 K. Ueda, T. Narushima, T. Katsube, H. Kawamura and T. Goto the 3rd International Symposium on Advanced Ceramics (ISAC-3), I14-B25, Singapore, 2006.12
- 4. In vitro and In Vivo Evaluations of Calcium Phosphate Films on Titanium Fabricated
 Using RF Magnetron Sputtering
 K. Ueda, T. Narushima, T. Katsube, M. Taira, H. Kawamura and T. Goto
 International Symposium on Interdisciplinary Science of Nanomaterials, 1S13, Sendai Japan, 2007.1

超伝導体
- Josephson Current through a Diffusive Half Metal
 Y. Asano, Y. Tanaka and A. A. Golubov
 19th International Symposium on Superconductivity, Nagoya, Oct. 2006
- Superconducting symmetries and vortex structures of nano-structured anisotropic superconductors
 M. Kato, M. Machida, T. Koyama and T. Ishida
 Nanoscale Superconductivity and Magnetism, Leuven Belgium, 2006 • 7
- 3. Vortex structures of nanostructured anisotropic superconductors M. Kato, M. Machida, T. Koyama and T. Ishida The 8th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors, Dresden Germany, 2006 • 7
- 4. Artificial spin system using composite structures of d- and s-wave superconductors
 M. Kato, M. Hirayama, S. Nakajima, H. Suematsu, M. Machida, T. Koyama and T. Ishida
 International Conference on Magnetism, Kyoto Japan, 2006 8
- Basic Properties and applications of composite structures of d- and s-wave superconductors; d-dot
 M. Kato, M. Machida, T. Koyama and T. Ishida International Workshop on Mesoscopic Superconductivity and Magnetism, Chicago U.S.A., 2006 • 9
- Anisotropic Superconductors In Nano-Structures
 M. Kato, M. Hayashi, H. Ebisawa, T. Koyama, M. Machida and T. Ishida 19th International Symposium on Superconductivity, Nagoya Japan, 2006 • 10
- 7. Dynamics Of Vortices In Narrow Nano-Scale Superconductor T. Minamino, M. Kato, M. Machida, T. Koyama and T. Ishida 19th International Symposium on Superconductivity, Nagoya Japan, 2006 • 10
- Interaction And Dynamics Of Square D-Dot's
 S. Nakajima, M. Kato, M. Machida, T. Koyama, T. Ishida and F. Nori 19th International Symposium on Superconductivity, Nagoya Japan, 2006 • 10
- 9. Quasi-Particle Spectrum Of Giant Vortex States In A Square Nanoscopic Superconducting Plate

H. Suematsu, M. Kato, M. Machida, T. Koyama and T. Ishida 19th International Symposium on Superconductivity, Nagoya Japan, 2006 • 10

- PENETRATIONS AND DYNAMICS OF VORTICES IN MESOSCOPIC SUPERCONDUCTING PLATES
 Sato and M. Kato
 19th International Symposium on Superconductivity, Nagoya Japan, 2006 10
- Macroscopic Quantum Effect In High-Tc Josephson Junctions Containing Magnetic Flux
 T. Koyama, M. Machida, M. Kato and T. Ishida
 19th International Symposium on Superconductivity, Nagoya Japan, 2006 • 10
- 12. Microscopic theory of nano-scaled anisotropic superconductors M. Kato, T. Koyama, M. Machida, M. Hayashi, H. Ebisawa and T. Ishida 2nd CREST Nano-Virtual-Labs Joint Workshop on Superconductivity, Kyoto Japan, 2006 • 12
- Interaction and dynamics of square d-dot's
 S. Nakajima, M. Kato, M. Machida, T. Koyama, T. Ishida and Franco Nori 2nd CREST Nano-Virtual-Labs Joint Workshop on Superconductivity, Kyoto Japan, 2006 • 12
- 14. Dynamics of vortices in narrow nano-scale superconductor T. Minamino, M. Kato, M. Machida, T. Koyama and T. Ishida 2nd CREST Nano-Virtual-Labs Joint Workshop on Superconductivity, Kyoto Japan, 2006 • 12
- 15. Quasi-particle spectrum of giant vortex state of nanostructure superconductor
 H. Suematsu, M. Kato, M. Machida, T. Koyama and T. Ishida
 2nd CREST Nano-Virtual-Labs Joint Workshop on Superconductivity,
 Kyoto Japan, 2006 12
- 16. Simulating vortex motion in non-equilibrium mesoscopic superconductors O. Sato and M. Kato 2nd CREST Nano-Virtual-Labs Joint Workshop on Superconductivity, Kyoto Japan, 2006 • 12
- Non-equilibrium Superconducting Dynamics after Neutron Capture close to the Superconducting Transition Edge in MgB2
 M. Machida, T. Koyama, M. Kato and T. Ishida
 2nd CREST Nano-Virtual-Labs Joint Workshop on Superconductivity,

Kyoto Japan, 2006 • 12

- 18. Numerical simulation of hot-spot dynamics in MgB2 neutron detector M. Nishikawa, M. Kato and T. Ishida 2nd CREST Nano-Virtual-Labs Joint Workshop on Superconductivity, Kyoto Japan, 2006 • 12
- 19. 超伝導ワイヤーにおける外部電流による渦糸流制御 III 南野忠彦、加藤勝、町田昌彦、小山富男、石田武和 日本物理学会 2006 年秋季大会,23aZA-3,千葉,2006・9
- 空孔をもつ微細超伝導プレートの磁束の運動 佐藤修、加藤勝 日本物理学会 2006 年秋季大会,24aXJ-10,千葉,2006・9
- 21. 異方的ナノ超伝導体の超伝導構造 末松久孝、加藤勝、町田昌彦、小山富男、石田武和 日本物理学会 2006 年秋季大会,24aXJ-11,千葉,2006・9
- 22. 異方的ナノ超伝導体の超伝導構造 加藤勝、町田昌彦、小山富男、石田武和 日本物理学会 2006 年秋季大会,25pZG-2,千葉,2006・9
- 23. s 波超伝導体内に埋め込まれた微小 d 波超伝導体(d-dot)の基本的性質の解明 加藤勝、小山富男、町田昌彦、石田武和 新機能材料の創成とその基礎科学研究領域「ナノ構造体材料」公開シンポジウム, 東京, 2006・11
- 24. ナノ超伝導体における外部電流での渦糸流制御
 南野忠彦、加藤勝、町田昌彦、小山富男、石田武和
 第5回低温工学・超伝導若手合同講演会,大阪,2006・12
- 25. ナノサイズの異方的超伝導体 加藤勝、小山富男、町田昌彦、林正彦、海老澤丕道、石田武和 第14回渦糸物理国内会議,登別,2006・12
- 26. d-dot を用いた論理回路のシミュレーション
 中島督、加藤勝、小山富男、町田昌彦、石田武和、F. Nor
 日本物理学会 2007 年春季大会, 18aRC-1, 鹿児島, 2007・3
- 27. 種々の微小超伝導板における準粒子構造
 末松久孝、加藤勝、町田昌彦、小山富男、石田武和
 日本物理学会 2007 年春季大会, 18aRD-1, 鹿児島, 2007・3

- 空孔をもつ微細超伝導プレートの磁束の運動 II 佐藤修、加藤勝 日本物理学会 2007 年春季大会,18aRD-2,鹿児島,2007・3
- 29. 有限超伝導ネットワークにおける磁束の運動
 加藤勝、中道滋朗、佐藤修
 日本物理学会 2007 年春季大会, 18aRD-8, 鹿児島, 2007・3
- 30. YBC0 における STM/STS 研究の現状と課題
 真木 一、西嵜照和、小林典男
 日本物理学会 2007 年春季大会,鹿児島大学,2007 年 3 月
- 31. In-plane anisotropy of the resistivity in YBa2Cu307-δ single crystals with various doping conditions T. Naito, H. Iwasaki, T. Nishizaki and N. Kobayashi The 8th International Conference of Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors, 1155, ドイツ・ドレスデン, 2007年7月
- 32. Annealing effect on thermal conductivity of Hastelloy substrate for YBCO-coated conductor T. S. Kikegawa, T. Chiba, A. Ishiyama and Y. Shiohara 19th International Symposium on Superconductivity (ISS2006), WTP-47, 名古屋, 2006 • 10
- 33. Co-NMR and NQR Studies of Bilayered Hydrate NaxCoO2 · yH2O 石田憲二 Materials and Mechanisms of Superconductivity High Temperature Superconductors VIII, Dresden(Germany), 2006 · 7
- 34. Unconventional Superconductivity induced by Quantum Critical Fluctuations in Bilayered Hydrate Superconductor Nax(H30)zCo02 · yH20 井原慶彦 First International workshop on the physical properties of lamellar cobaltates, Paris(France), 2006 · 7
- 35. NMR AND NQR STUDIES ON HYDRATE COBALTATE SUPERCONDUCTOR 井原慶彦 ICM 2006, 京都(日本), 2006・8
- La2-x(Sr, Ba) xCu04の磁気揺動とその偏極性 脇本秀一、藤田全基、G. Gu、加倉井和久、松田雅樹、武田全康、J. M. Tranquada、 山田和芳、R. J. Birgeneau、C. D. Frost 日本物理学会春季大会, 19aPS-26, 鹿児島, 2007・3

- 37. Three-directional FEM analyses of pre-bending effects for Nb3Sn composite wires
 S. Murase, I. Okada, K. Kiyama, N. Nanato, S. B. Kim, H. Oguro, G. Nishijima,
 S. Awaji, K. Watanabe and M. Wake
 2006 Appleid Superconductivity Conference, 4MK03, Seattle USA, 2006.8
- 38. Nb3Sn 複合超電導線における事前曲げ効果の歪解析
 岡田一星、村瀬暁、金錫範、七戸希、淡路智、小黒英俊、西島元、渡辺和雄、
 和気正芳
 2006 年度秋季低温工学・超電導学会, 3C-a06, 熊本大学, 2006.11
- 39. NMR でみたランタン系高温超伝導体におけるインコヒーレント構造 遠西淳 物理学会(2007 年 3 月)
- 40. 強磁場 NMR で見たランタン系高温超伝導体のインコヒーレント構造 遠西淳 特定領域"100 テスラ領域の強磁場スピン科学"第3回シンポジウム(2006 年 12 月 8-9)

磁性、磁性材料

- EPR Measurements of a Two-dimensional Spin Frustrated System, BIPNNBNO with S=1 and S=1/2
 T. Kanzawa, Y. Hosokoshi, K. Katoh, S. Nishihara, K. Inoue and H. Nojiri Yamada Conference LX on Research in High Magnetic Fields, 1, Sendai, 2006 • 8
- One-pot Syntheses of Hetero-metal Single Molecule Magnets
 H. Oshio
 The 2nd Korea-Japan Joint Symposium on Chemistry of Transition Metal Compounds, Busan Korea, May19-21 2006
- 3. Homo and Hetero-metal Single Molecule MagnetH. OshioMaterial-oriented Quantum Chemistry, Osaka Japan, May27-29 2006
- 4. Facile syntheses of Homo-and Hetero-metal Single Molecule Magnets H. Oshio Cecam2006 Models and Theory for Molecular Magnetism, Lyon France, Jul. 18-21 2006
- 5. One-pot syntheses of homo and hetero-metal high-spin molecules

H. Oshio ICMM 2006, Victoria B.C. Canada, Aug.13-17 2006

- 6. Facile Syntheses of Single molecule Magnets
 H. Oshio
 9th Eurasia Conference on Chemical SciencesAntalya-Turkey, Antalya-Turkey, Sep. 9-13 2006
- [MnII3MnIII4] Wheel SMM: Field Sweep Rate Dependence of Spin Relaxation S. Koizumi, M. Nihei, H. Oshio, M. Nakano and H. Nojiri 10th International Conference on Molecule-based Magnets, P-108, Victoria B.C. Canada, Aug. 13-17 2006
- 8. サリチル酸誘導体配位子を用いた多核金属錯体の合成・構造と磁気的性質 志賀拓也、野尻浩之、大塩寛紀 第54回錯体化学討論会,2PB163,広島大学,2006・9・16-18
- 9. 基底スピン多重度 S = 16 をもつマンガン 8 核単分子磁石の磁気挙動 志賀拓也、野尻浩之、大塩寛紀
 第 45 回電子スピンサイエンス学会年会,2B14,京都工芸繊維大学, 2006・11・14-16
- 10. マルチフェロイック ErMn205, TmMn205 の中性子磁気反射,分極,誘電率同時測定 福永守、西畑敬介、木村宏之、野田幸男、近圭一郎 日本物理学会分科会,鹿児島大,2007年3月

複合材料

- Control of Mixing Water Content and Durability of Concrete Ryoji Sakurada and Yoshiyuki Kawazoe 31st Conference on Our World in Concrete and Structures, Vol. 25 pp. 337-344, Singapore, 16-17August 2006
- Bending Behavior of RC Beam Reinforced with Braided Aramid FRP Bar Ryoji Sakurada, Takumi Shimomura, Kyu-ichi Maruyama and Sumiyuki Matsubara 31st Conference on Our World in Concrete and Structures, Vol. 25 pp. 345-352, Singapore, 16-17August 2006
- Crystal Structure Analysis of Dicalcium Silicates Ryoji Sakurada, Abhishek Kumar Singh, Masami Uzawa and Yoshiyuki Kawazoe Foundation Genaral Meeting of Asian Consortium on Computational Matarials Science - Virtual Organization, PS-1, Sendai, 26-28Feb. 2007
- 4. マイクロ波照射による TiH2-LiBH4 複合材料の脱水素反応

松尾元彰、山田啓太郎、中森裕子、折茂慎一、蔦岡孝則 第6回マイクロ波効果・応用国際シンポジウム,岐阜,2006・11月

 マイクロ波照射による LiBH4 の脱水素化反応への B および C の添加効果 松尾元彰、山田啓太郎、中森裕子、折茂慎一 日本金属学会 2007 年春期(第140回)大会,千葉,2007・3月

非晶質、準結晶、液体状態

- Viscosity of Zr-Cu-Al-Ni Supercooled Liquid Alloys under Various Heating Conditions
 T. Yamasaki, S. Maeda, T. Fukami, Y. Yokoyama, N. Nishiyama, H. M. Kimura and A. Inoue
 The 5th Int. Conf. on Bulk Metallic Glasses (BMG-5), S03-4, Awaji-Yumebutai Int. Conf. Center, Hyogo, 2006
- 2. 高速加熱雰囲気下での Zr55Cu30A110Ni5 過冷却合金液体の粘度測定 山崎 徹、前田 悟、深見 武、横山嘉彦、木村久道、井上明久 日本金属学会 2007 年春期大会, S12-36,千葉工業大学, 2006
- Pressure Effect on Superconducting Temperature for Amorphous CexRu100-x alloys
 Y. Amakai, T. Horii, S. Murayama, H. Takano, Y. Obi, T. Nakano, M. Hedo and Y. Uwatoko
 Novel Pressure-induced Phenomena in Condensed Matter Systems, P-58, Fukuoka, 2006 年 8 月
- Glass formation of supercooled BBO melts by containerless technique S. Muramatsu, M. Watanabe, A. Mizuno and S. Kohara 8th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, Jackson Hole, Wyoming, 2006年9月
- 5. 高エネルギーX線回折による BaB204 ガラスと融液の構造解析 松村誠一、渡邉匡人、水野章敏、小原真司 日本物理学会第61回年次大会,愛媛大学,2006年3月

薄膜、超微粒子

 Infrared Photodissociation Spectroscopy of Nin+(CH₃OH) m Produced by the Collision of Small Nickel Cluster Ions with Methanol S. Hirabayashi, R. Okawa, M. Ichihashi and T.Kondow XIII International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Poster A-06-9, Göteborg Sweden, 2006 年 7 月

- Photodissociation Spectroscopy of the Chromium Dimer and Trimer Ions T. Majima, K. Tono, A. Terasaki and T. Kondow XIII International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Poster A-01-34, Göteborg Sweden, 2006 年 7 月
- 金属クラスターイオン上に吸着したメタノールの赤外光解離分光 平林慎一、大川隆司、市橋正彦、近藤保 分子構造総合討論会 2006, 2B18, 静岡, 2006 年 9 月
- 4. Size-Specific Reactivity of Metal Clusters -Cross Section Measurements and Identification of Chemisorbed Species
 M. Ichihashi, T. Hanmura, S. Hirabayashi, R. Okawa and T. Kondow International Workshop on Clusters -A Bridge across Disciplines, Jekyll Island, GA, USA, 2006 年 12 月
- Activation and Reactions of N2 on Supported Tungsten Nanoclusters 村上純一、山口渡 Working Group on Clusters and Nanomaterials, 金属材料研究所, 2006年9月
- レーザー基板加熱 MOCVD による Zn0 薄膜の作製
 藤本英司、角谷正友、ミックリップマー、大西剛、鯉沼秀臣
 2006 年秋季応用物理学会, 30 p-ZE-9, 立命館大学, 2006 年 9 月
- レーザー基板加熱 MOCVD による Zn0 薄膜の作製[II]
 藤本英司、角谷正友、ミックリップマー、大西剛、鯉沼秀臣
 2007年春季応用物理学会,28p-ZN-1,青山学院大学,2007年3月

熱力学的性質、相図

- カルシウムアラネート Ca(A1H₄)₂の合成と脱水素化反応 守作直人、小宮健嗣、新里喜文、大木靖弘、巽和行、池田一貴、折茂慎一、 湯川宏、森永正彦 日本金属学会 2006 年秋期大会,新潟大学,2006 年 9 月
- 2. マグネシウムアラネート Mg(A1H₄)₂の合金化と安定性 小宮健嗣、守作直人、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 2006 年秋期大会,新潟大学,2006 年 9 月
- 3. カルシウムアラネート Ca(AlH₄)₂の合成と脱水素化反応(2) 守作直人、小宮健嗣、李宇展、池田一貴、折茂慎一、湯川宏、森永正彦 日本金属学会 2007 年春期大会,千葉工業大学,2007 年 3 月

結晶成長、欠陥

- 1. Visibility of misfit dislocations at the interface of strained Si/Si0.8Ge0.2 by EBIC XL. Yuan, J. Chen, SG. Ri, S. Ito and T. Sekiguchi EDS2006 (Extended Defects in Semiconductors), Halle (ドイツ), Sep.2006
- 2. Si (110) 基板への傾斜組成 SiGe 層のガスソース MBE 成長 有元圭介、渡邊正人、山中淳二、中川清和、宇佐美徳隆、澤野憲太郎、白木靖寛 第54回応用物理学関係連合講演会,27p-N-4,青山学院大学,2007年3月
- Dislocation of ZnO single crystal examined by X-ray topograph and photoluminescence
 K. Yoshino, M. Yoneta and I. Yonenaga
 6th International Conference on Materials for Microelectronics and Nanoengineering, 07-3, Cranfield(UK), 2006.1
- 4. X線トポグラフおよびフォトルミネッセンスによる Zn0 単結晶の評価 吉野賢二、米田稔、米永一郎 第54回応用物理学関係連合講演会,27p-ZN4,青山学院大,2007.3
- 5. マルチシード法による CZ-Si 多結晶成長と評価 太子敏則、干川岳志、山谷宗義、白澤勝彦、黄新明、宇田聡、干川圭吾 日本学術振興会第 145 委員会第 108 回研究会, 7,九州大学(福岡), 2006・12
- 6. CZ-Si 多結晶成長による少数キャリアライフタイム低下要因の解明 太子敏則、干川岳志、山谷宗義、白澤勝彦、黄新明、宇田聡、干川圭吾 第54回応用物理学関係連合講演会シンポジウム,29a-ZG-7, 青山学院大学(相模原),2007・3

超高温、プラズマ

- MoSi₂合金の酸化挙動に及ぼす圧力および添加元素の影響 伊庭野朗、山内啓、塗溶、黒川一哉、後藤孝、吉見享祐、丸山公一 日本金属学会 2006 年(第 139 回)秋期講演大会,新潟大学,2006・9・16
- SPS 法によって合成した A1 添加及び B 添加 MoSi₂多結晶体の 1500℃・低圧下での 耐酸化特性 伊庭野朗、吉見享祐、丸山公一、山内啓、黒川一哉、塗溶、後藤孝 耐熱材料 123 委員会先進材料分科会,東京工業大学,2006・11・13
- MA-SPS プロセスによる Mo/Mo5SiB2 composite の作製およびその耐酸化性評価 山内啓、黒川一哉、吉見享祐 日本金属学会 2006 年(第 139 回)秋期講演大会,新潟大学,2006・9・16

 MA-SPS プロセスによる Mo-Si-B 合金の創製 山内啓、黒川一哉、吉見享祐 日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部合同 2007 年冬期講演大会,室蘭工業大学, 2007・1・26

結晶構造(回折)

- Precise structural and phase transition of inorganic materials through high-temperature neutron and synchrotron diffraction techniques Masatomo Yashima
 19th General Meeting of the International Mineralogical Association, IMA2006-Kobe, 028-08, Kobe Japan, 2006 年 7 月
- Synthesis and structures of boron nitride nanotubes
 T. Oku, N. Koi, K. Suganuma, R. V. Belosludov and Y. Kawazoe
 Working Group Meeting on Clusters and Nanomaterials of ACCMS, 0-4, 仙台, 2006 年 9 月
- X-ray fluorescence holographic study on a single-crystal thin film of a rewritable optical media
 S. Hosokawa, K. Hayashi, N. Happo, K. Horii, T. Ozaki, P. Fons, A. V. Kolobov and J. Tominaga
 9th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation, H4-020, Daegu, 2006年5月
- 4. Three-dimensional structural image of ZnO. 4MnO. 6Te diluted magnetic semiconductor obtained by X-ray fluorecscence holography
 S. Hosokawa, N. Happo and K. Hayashi
 17th International Conference on Magnetism, PSTh-N-478, Kyoto, 2006 年 8 月

電気的、光学的性質

- Development of Ambipolar Metal-Organic Thin-Film Transistors (MOTFTs)
 S. Noro, T. Takenobu, T. Akutagawa, T. Nakamura, H.-C. Chang, Y. Iwasa and
 S. Kitagawa
 The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM) 2006, Dublin Ireland, 2006 7
- 2. 金属錯体半導体を用いたアンバイポーラーTFTの構築 野呂真一郎、芥川智行、中村貴義、竹延大志、岩佐義宏、張浩徹、北川進 分子構造総合討論会 2006,静岡, 2006・9

表面、界面、トンネル現象、触媒

- Fabrication and characterization of Functional Probes for Scanning Probe Microscopy
 K. Akiyama, T. Eguchi, T. An, Y. Hasegawa and T. Sakurai International Conference on Nanoscience and Technology, Basel Switzerland, Aug. 2006
- Element Specific Imaging by STM Combined with Synchrotron Radiation Light T. Eguchi, T. Okuda, T. Matsushima, A. Kataoka, A. Harasawa, K. Akiyama, T. Kinoshita and Yukio Hasegawa Symposium on Surface and Nano Science 2007, Appi Japan, Jan. 2006
- Functional Probes for Scanning Probe Microscopy
 K. Akiyama, T. Eguchi, T. An, Y. Fujikawa, Y. Hasegawa and T. Sakurai American Physical Society March meeting, Denver, Mar. 2007
- 4. Evaluation of interface strength between metal and ceramics to be utilized for material development in innovative nuclear energy system
 M. Satou, A. Hasegawa and K. Abe
 The second COE-INES International Symposium, INES-2, 2C4#037, 横浜, 2006 年 11 月
- 5. In-situ photoemission characterization of the tunneling barrier in LaO. 6SrO. 4MnO3/SrTiO3/LaO. 6SrO. 4MnO3 tunneling junctions
 H. Kumigashira, R. Hashimoto, A. Chikamatsu, M. Oshima, M. Lippmaa,
 H. Wadati, A. Fujimori, M. Kawasaki and H. Koinuma International Conference on Magnetism, Kyoto, 2006 年 8 月

分光、分析

- X-ray magnetic circular dichroism at L edges of Er in Laves phase compounds

 Harada, A. Hujiwara and A. Kotani
 XAFS13, Stanford Univ., USA, 2006 7
- Effects of High-Temperature-Annealed self-Buffer layer (HITAB) insertion on the photoluminescence properties of MgO.15ZnO.850 alloy films grown by laser-assisted molecular-beam epitaxy
 M. Kubota, A. Tsukazaki, T. Onuma, A. Ohtomo, T. Sota, M. Kawasaki and S. F. Chichibu
 The 4th International Workshop on ZnO and Related Materials, No.P137, Giessen Germany, Oct. 3-6 (2006)
- Recombination dynamics in MgO. 15ZnO. 850 alloy films grown by laser-assisted molecular-beam epitaxy using High-Temperature-Annealed self-Buffer layer (HITAB)

M. Kubota, A. Tsukazaki, T. Onuma, A. Ohtomo, T. Sota, M. Kawasaki and S. F. Chichibu 25th Electronic Materials Symposium, H 9, Izunokuni Japan, Jul. 5-7(2006)

- Elimination of point defects as a principal way in improving quantum efficiency of excitonic emissions in ZnO epilayers
 M. Kubota, A. Tsukazaki, T. Onuma, A. Ohtomo, T. Sota, A. Uedono, M. Kawasaki and S. F. Chichibu
 25th Electronic Materials Symposium, H 10, Izunokuni Japan, Jul. 5-7 (2006)
- 5.酸化亜鉛の非輻射過程と点欠陥の関係
 秩父重英、尾沼猛儀、塚崎敦、久保田将司、大友明、宗田孝之、川崎雅司、
 上殿明良
 2007 年春季応用物理学会シンポジウム,29a-ZC-3,青学(淵野辺),
 3月29日(2007年)
- 6. 分子線エピタキシー法(MBE)による(Mg)Zn0ホモエピタキシー技術 中原健、湯地洋行、田村謙太郎、赤坂俊輔、高水大樹、田辺哲弘、塚崎敦、 大友明、川崎雅司、久保田将司、尾沼猛儀、秩父重英 2007年春季応用物理学会シンポジウム,29p-ZC-3,青学(淵野辺), 3月29日(2007年)
- 7. Room temperature ferromagnetism of Fe doped In203 and of Fe doped ITO based on phase separated nanoclusters
 S. Kohiki, S. Nishi, K. Okada, H. Shimooka, T. Tajiri, H. Deguchi, T. Ohno, H. Tanaka, T. Kawai, M. Mitome, Y. Bando, M. Oku and T. Shishido The Fifth International Conference on Inorganic Materials, P40, Ljubljana Slovenia, 2006
- Analysis of Heavy Metals in Sub-micron Fly-ash Particulates from Waste Incineration
 R. Yoshiie, S. Uemiya, M. Nishumura and H. Moritomi
 The 4th Int. Conf. on Laser Induced Plasma Spectroscopy and Applications (LIBS2006), S-10-4, Montreal, 2006.9
- 9. Study on depth profiling of thin films by using voltage modulation glow discharge optical emission spectrometry (GD-OES) Hyunkook Park and Kazuaki Wagatsuma ASIA steel international conference 2006, 864-869, Hukuoka, 2006

中性子、電子、イオン、X線散乱

1. Charge Excitations in (La, Sr, Ca)14Cu24041 studied by resonant inelastic x-ray scattering

石井賢司、筒井健二、遠山貴己、稲見俊哉、水木純一郎、村上洋一、遠藤康夫、前川禎通、工藤一貴、小池洋二、熊谷健一 The International Symposium on Anomalous Quantum Materials 2006 and The 5th Asia-Pacific Workshop, 26PS-9, 沖縄, 2006 年 6 月

- Resonant inelastic x-ray scattering Study of (La, Sr, Ca)14Cu24041 石井賢司、筒井健二、遠山貴己、稲見俊哉、水木純一郎、村上洋一、遠藤康夫、 前川禎通、工藤一貴、小池洋二、熊谷健一 QuBS2006 Advances in Neutron, Synchrotron Radiation, mSR and NMR Researches, I-28-08,茨城県東海村,2006 年 8 月
- (La, Sr, Ca)14Cu24041の共鳴非弾性X線散乱 石井賢司、筒井健二、遠山貴己、稲見俊哉、水木純一郎、村上洋一、遠藤康夫、 前川禎通、工藤一貴、小池洋二、熊谷健一 日本物理学会2006年秋季大会,25aZL-8,千葉,2006年9月
- 4. (La, Sr, Ca)14Cu24041の共鳴非弾性X線散乱 石井賢司、筒井健二、遠山貴己、稲見俊哉、水木純一郎、村上洋一、遠藤康夫、 前川禎通、工藤一貴、小池洋二、熊谷健一 第 20 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム,14P083,広島, 2007 年 1 月
- 5. 高温加工単結晶を利用した光学素子の可能性 奥田浩司、落合庄治郎、中嶋一雄、藤原航三、宇佐美徳隆 応用物理学会,草津市,2006.8
- 高温塑性変形による円筒湾曲 Si 結晶のX線回折光学素子としての可能性 奥田浩司、落合庄治郎、中嶋一雄、藤原航三、米永一郎 日本金属学会,習志野市,2007.3
- HERMES を用いた中性子線ホログラフィー測定の試み
 林好一、大山研司、折茂慎一、中森裕子、柴田薫、高橋英志
 日本物理学会2007年春季大会,鹿児島市,2007年3月
- 多重積層放物面型熱中性子収束光学素子の集光特性 池田一昭、篠原武尚、広田克也、佐藤広海、清水裕彦、日野正裕、鈴木淳市、 奥隆之、曽山和彦、大山研司、平賀晴弘 日本物理学会第61回年次大会,30pXD-7,松山,2006年8月

強磁場、高圧

Neutron Diffraction under 30T Pulsed Magnetic Fields
 K. Ohoyama, N. Katoh, H. Nojiri, Y. H. Matsuda, H. Hiraka, K. Ikeda and
 H. M. Shimizu

International Conference on Magnetism 2007, PSTh-N-496, Kyoto Japan, 2006 年 8 月

Neutron Diffraction Experiments with 40T Pulsed Magnets
 K. Ohoyama, N. Katoh, H. Nojiri, Y. H. Matsuda, H. Hiraka, K. Ikeda and
 H. M. Shimizu
 Yamada Conference 2006, SAP56, Sendai Japan, 2006 年 8 月

計算機

- Electronic states and metal-insulator transition in the triangular lattice d-p model for layered cobaltates Yoshiaki Ōno The 8th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors (M2S-HTSC-VIII), P-Tu-D-9, Dresden Germany, 2006 • 7
- 2. Time-Dependent Schrödinger Equation Approach and Two-Particle Green's Function Approach for the Excited States of Nanomaterials Kaoru Ohno, ACCSM-WG, 金属材料研究所, 2006年9月

発 行 日	2007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