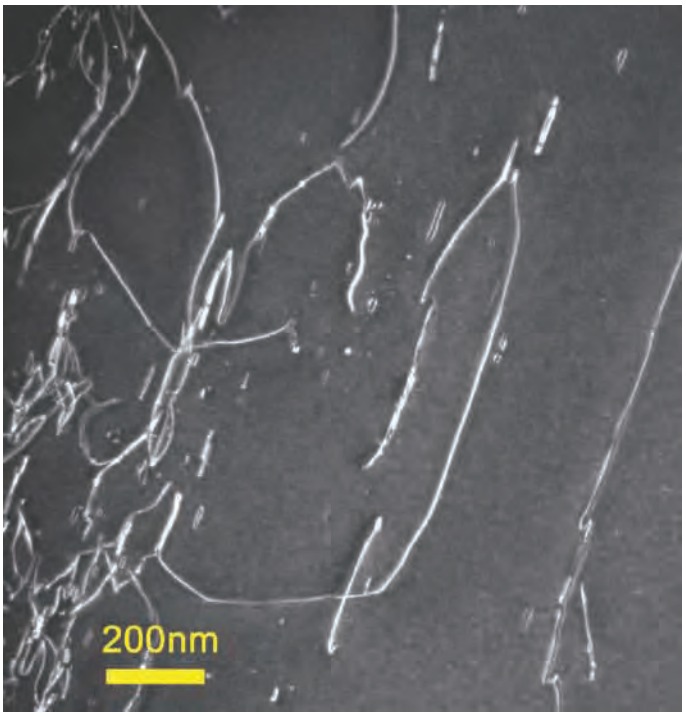
TOHOKU UNIVERSITY

Research

平成19年度

東北大学金属材料研究所
研究部共同研究報告



2008.6

Fresh dislocations in GaN

Ichiro Yonenaga and Shun Itoh, IMR, Tohoku University

GaN and related nitride compounds are attracting tremendous interests as wide-bandgap semiconductors for applications in blue and ultraviolet LED and LDs. Fundamental knowledge on kinetics and properties of defects is crucial for addressing their stable and efficient functionalities. This weak beam TEM images shows fresh dislocations induced by plastic deformation for understanding the above purposes.

は　じ　め　に

研究部共同利用委員会　委員長　　米　永　一　郎

平成１９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・体制の改革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使命はますます重要になるものと思います。今後とも皆様のご支援をお願い致します。

平成１９年度の研究部の共同研究では、国立大学法人６７件（２８大学)、公立大学６件（３大学)、私立大学８件（８大学)、国立共同利用機関１件、独立行政法人８件（４機関)、高等専門学校４件（４高専)、合計で９４件が採択・実施されました。

本報告は平成１９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部に重点研究報告、第２部に一般研究報告、第３部に若手萌芽研究報告、第４部に研究発表リストを分野別に収録しています。

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（５８件)、金属ガラス総合研究センター（９３件）および強磁場超伝導材料研究センター（８０件）において共同研究が行われております。それぞれの報告書及びKINKEN Research Highlights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思います。

平成２０年　６月

平成19年度　研究部共同研究採択一覧(機関別件数)

国立大学法人		公立大学	
北海道大学	2 件	大阪府立大学	4 件
室蘭工業大学	1 件	兵庫県立大学	1 件
弘前大学	1 件	広島市立大学	1 件
岩手大学	2 件	計	6 件
東北大学	21 件	**私立大学**	
筑波大学	4 件	東北学院大学	1 件
埼玉大学	1 件	学習院大学	1 件
東京大学	6 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
電気通信大学	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
新潟大学	1 件	広島工業大学	1 件
山梨大学	1 件	九州共立大学	1 件
岐阜大学	1 件	計	8 件
名古屋大学	2 件	**国立共同利用機関**	
京都大学	1 件	核融合科学研究所	1 件
京都工芸繊維大学	1 件	計	1 件
大阪大学	4 件	**独立行政法人**	
大阪教育大学	1 件	物質･材料研究機構	3 件
岡山大学	2 件	産業技術総合研究所	2 件
広島大学	1 件	日本原子力研究開発機構	2 件
山口大学	2 件	理化学研究所	1 件
徳島大学	1 件	計	8 件
九州大学	3 件	**高等専門学校**	
佐賀大学	1 件	秋田工業高等専門学校	1 件
宮崎大学	1 件	一ノ関工業高等専門学校	1 件
鹿児島大学	1 件	仙台電波工業高等専門学校	1 件
北陸先端科学技術大学院大学	1 件	都城工業高等専門学校	1 件
計	67 件	計	4 件
		合　計	**94 件**

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) 24	(6) 16	(12) 85	(0) 77	(21) 109	(6) 93
平成18年度	(7) 21	(7) 18	(0) 81	(0) 74	(7) 102	(7) 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	66	57	25	23	(7) 105	(7) 94

	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20年度	(7) 12	(7) 12	64	62	16	16	(7) 92	(7) 90

＊(　)はワークショップで内数

目　　次

第１部　研究部重点研究（＊はワークショップ開催課題）

金属・合金

1. *生体用 Ti-Nb-Ta-Zr 系β型チタン合金の単結晶化による高次力学的生体適合化
新家　光雄…… 1

半導体

2. Si/Ge 系ヘテロ構造による高速電子デバイスおよび光デバイス開発に関する研究
白木　靖寛…… 6
3. *空間・次元・電子状態制御による酸化亜鉛半導体の新機能創生
秩父　重英……11
4. *プラスチックエレクトロニクスの材料科学
岩佐　義宏……19

セラミックス

5. 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……23

超伝導体

6. *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……29
7. 有限要素法による Nb_3Sn 複合超伝導線の事前曲げ歪効果の三次元解析
村瀬　　暁……35

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……40

熱力学的性質、相図

9. 錯体系およびペロブスカイト系水素化物の化学結合の解明と水素貯蔵材料の開発
森永　正彦……46

結晶成長、欠陥

10. 低速電子線顕微鏡による機能性有機薄膜形成過程の動的観察
斉木　幸一朗……52

分光、分析

11. *工程管理分析の高速化・高精度化のための新しい分析・解析技術
我妻　和明……57

中性子、電子、イオン、X線散乱

12. *X線・中性子解析による「埋もれた」界面の科学
桜井　健次……62
13. 大面積中性子検出システムを用いた磁気散漫散乱の二次元測定法の確立
大山　研司……71

計算機

14. *第一原理計算によるナノテクノロジー研究
大野　かおる……74

第２部　研究部一般研究

金属・合金

1. 水素化物の伝導および誘電率測定
－物性および水素貯蔵材料の観点から－
蔦岡　孝則……80
2. リチウム系ラーベス相化合物の水素化と in-situX 線回折測定
牧原　義一……82

半導体

3. 様々な有機分子を利用した電子およびスピン素子の研究
白石　誠司……83
4. 有機単結晶トランジスタの高性能化と低温物性の研究
竹谷　純一……84
5. 分子系エレクトロニクスの研究
塚越　一仁……85
6. 電子スピン共鳴による有機薄膜両極性トランジスターおよび有機単結晶トランジスターのミクロ評価と特性制御
丸本　一弘……86
7. シリコン結晶中のナノ構造体ドナーの物性と制御
原　　明人……88
8. 凝縮系中のナノ構造微細制御による機能発現
赤井　光治……89
9. 蛍光 X 線ホログラフィーによるガンマ線検出素子 CdZnTe の局所構造解析
八方　直久……91
10. 動的電場・磁場を用いた対流高精度制御半導体結晶成長法の創製
柿本　浩一……93
11. 両極性低次元構造遷移金属複酸化物の輸送特性評価
高橋　純一……94

超伝導体

12. 第 2 種超伝導体の表面臨界磁場に及ぼす境界形状依存性
加藤　龍蔵……95
13. エキゾチックメタルにおける超伝導近接効果の理論
浅野　泰寛……96

14. La 系銅酸化物のストライプ構造に対する圧力効果
片野　　進……97
15. ウラン系磁性超伝導における磁性と超伝導の相関の研究
佐藤　憲昭……98

磁性、磁性材料

16. 量子 sine-Gordon 模型で記述される 1 次元反強磁性体の磁気励起
田中　秀数……99
17. スピンナノチューブの量子相転移に関する研究
坂井　　徹 ……100
18. 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 ……101
19. 有機低次元磁性体の磁気構造に関する研究
細越　裕子 ……102
20. 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
宝野　和博 ……103
21. 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 ……104
22. 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 ……106

複合材料

23. 第一原理分子動力学法によるビーライト(C_2S)の結晶構造解析
桜田　良治 ……109
24. マルチフェロイクス効果を利用したコンポジットアクチュエータ・センサ材料の開発
古屋　泰文 ……111

非結晶、準結晶、液体状態

25. 構造不規則型強相関合金における超伝導の研究
村山　茂幸 ……113
26. ナノメータサイズ原子クラスター構造からなる AlCo 基複雑結晶相の構造解析
杉山　和正 ……115

薄膜、超微粒子

27. グラファイト超薄膜の伝導機構の解明と制御
神田　晶申 ……116
28. 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 ……118
29. 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 ……119
30. Pt/Fe(111)人工格子中の Fe 単原子層の構造と磁性-RBS 法による評価
中山　則昭 ……121
31. 酸化物薄膜における温度傾斜コンビナトリアル法による酸素欠損量制御
Hwang, Harold Yoonsung ……122
32. プラズマ CVD によるチタニア膜の合成と歯科金属材料コーティングへの応用
依田　正信 ……123

熱力学的性質、相図

33. 有機化合物単結晶を用いた低温・強磁場下での磁気物性研究
中澤　康浩 ……124

結晶成長、欠陥

34. 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 ……125
35. 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
渡邉　匡人 ……126
36. 高濃度不純物添加シリコン、ゲルマニウム結晶の強度、結晶欠陥挙動解析および電気的特性評価
太子　敏則 ……128
37. 半導体欠陥・ナノ構造体の電気的・光学的特性その場評価
大野　　裕 ……129

超高温、プラズマ

38. プラズマ計測用ミラー材の光学的性質変化の基礎機構解明と材料創製
徳永　和俊 ……130

39. モリブデンシリサイド基超高温耐酸化コーティング材料の開発
吉見　享祐 ……132

照射、原子力関連（アクチノイド等）

40. イオンビームによるナノサイズ固体表面修飾
川面　　澄 ……133
41. 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 ……135

結晶構造（回折）

42. 書き換え可能な光学メディア物質 $Ge_2Sb_2Te_5$ の Sb のまわりの 3 次元原子イメージ
細川　伸也 ……137
43. ランタニド元素をドープしたアパタイトの新展開
鍵　　裕之 ……139

電気的、光学的性質

44. 強相関電子系の熱電応答に関する理論的研究
小椎八重　航 ……140

表面、界面、トンネル現象、触媒

45. 電界効果トランジスタデバイスの絶縁膜の高度化
久保園　芳博 ……141

極低温

46. 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
亀卦川　尚子 ……143

電気化学的性質、腐食

47. アノード酸化による新規ニオブ・アルミニウム電解コンデンサー用酸化物皮膜の作成
高橋　英明 ……145

機械的性質

48. 生体用チタン合金の開発
村山　洋之介 ……147
49. Micro Small Punching（ＳＰ）法による金属ガラスの塑性変形能評価
吉見　享祐 ……148

分光、分析

50. 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
武田　　淳 ……150

電子、光学顕微鏡

51. 水素雰囲気中時効熱処理した導電性 Cu-Ti 合金の微細組織観察
千星　聡 ……152

中性子、電子、イオン、Ｘ線散乱

52. 湾曲結晶による超高輝度点集光中性子ビームの創成
平賀　晴弘 ……154
53. 中性子線を用いた原子分解能ホログラフィー
林　　好一 ……156

計算機

54. コバルト酸化物の電子状態の理論的研究
大野　義章 ……158
55. モット絶縁体における光学応答の理論的研究
遠山　貴巳 ……159
56. B-C-N 系ナノ物質の原子配列と物性に関する研究
奥　　健夫 ……160

第３部　研究部若手萌芽研究

金属・合金

1. 高延性・高強度を有する侵入型元素添加生体用コバルトクロムモリブデン合金の開発
野村　直之 ……161
2. 医療用ポリマーを充填した多孔質チタンの力学特性
仲井　正昭 ……162
3. 高生体融合性人工関節用 Zr 系合金基盤材料の創出
赤堀　俊和 ……163

半導体

4. 太陽電池用球状シリコン結晶の物性解析
峯元　高志 ……164
5. 電子スピン共鳴による I-III-VI_2族化合物半導体の欠陥構造の解明
赤木　洋二 ……165
6. 先端シリコン材料の構造解析と機能評価
深田　直樹 ……166

超伝導体

7. 高温超伝導溶融バルク体における量子化磁束系の相転移
内藤　智之 ……168
8. 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 ……169

磁性、磁性材料

9. 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 ……170
10. マルチフェロイック物質 RMn_2O_5における巨大電気磁気効果の研究
木村　宏之 ……171
11. TiO_2系希薄磁性酸化物に関する研究
一杉　太郎 ……173
12. f 電子系磁性材料の創成と圧力下における誘起物性
大橋　政司 ……174

薄膜、超微粒子

13. 極薄 SOI 上の GaN 膜の成長の研究
高村　由起子 ……175
14. 複合酸化物薄膜の組成変調と格子欠陥制御
大西　　剛 ……177

結晶成長、欠陥

15. ヘテロ界面制御に向けた不均一核生成に関する実験的・理論的研究
栁谷　伸一郎 ……178
16. V 溝基板上への歪み SiGe/Si ヘテロ構造の形成による電気伝導度の向上とそのメカニズムの解明
有元　圭介 ……180

電気的、光学的性質

17. 酸化亜鉛変調ドープ超格子構造における荷電励起子の分光研究
牧野　哲征 ……182

表面、界面、トンネル現象、触媒

18. 陽極酸化処理により合成した TiO_2 の光触媒効果と構造評価
千星　　聡 ……183

分光、分析

19. 硬 X 線光電子分光法を用いた機能性酸化物素子の電子状態解析
堀場　弘司 ……185
20. レーザー誘起プラズマ分光によるダスト中重金属分析
義家　　亮 ……186
21. グロー放電プラズマを利用した高速三次元元素マッピング装置の開発
児玉　憲治 ……188

中性子、電子、イオン、X 線散乱

22. 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 ……190
23. かご状物質のフォノンダイナミックス
李　哲虎 ……192

第４部　研究発表リスト

1. 平成１９年度研究部共同研究　分野別研究発表一覧……193
2. 発表論文……194
3. 国際会議・国内学会・シンポジウム等における発表……209

第　1　部

研究部　重点研究

生体用 Ti−Nb−Ta−Zr 系 β 型チタン合金の単結晶化による高次力学的生体適合化

東北大・金研　新家光雄、赤堀俊和、仲井正昭
大阪大・工　馬越佑吉、中野貴由

1. はじめに

生体硬組織代替材料には、一般の構造材料において要求される高強度、高耐久性および高耐食性等に加えて、生体為害性が低く、ヤング率が生体硬組織に近いこと等が求められている。当研究室において開発された Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金（TNTZ）（mass%）は、これらの全ての要求をバランス良く高水準で満たす材料であり、次世代の生体硬組織代替材料として実用化が期待されている。しかし、同合金のヤング率（60−100 GPa）[1−3] は、従来の生体用金属材料に比べて大きく改善されてはいるものの、骨のヤング率（10−30 GPa）[4, 5] に比べると依然として高い。一方で、最近、同合金の低ヤング率発現メカニズムに関する検討を進めていく中で、同合金のヤング率が結晶方位に強く依存することが明らかになりつつある [6]。このようなヤング率の結晶方位依存性を材料設計に用いることにより、同合金のヤング率をさらに低くすることができるようになると考えられる。そこで、本研究では、TNTZ 単結晶の作製を試み、ヤング率の結晶方位依存性を調査・検討した。

さらに、TNTZ およびその類似組成の合金の力学特性に関する研究がこれまで多結晶材を用いて行われきており、化学組成および熱処理に依存したミクロ組織の形成と塑性変形挙動との関連等について理解が進められつつある [2, 3, 7−11]。しかし、本合金系において活動する変形モード（転位、双晶、マルテンサイト）は、β 相安定性に強く依存し、かなり複雑な様相を示すため、必ずしも明らかにされていない。TNTZ の力学特性の本質的な理解および改善のためには、単結晶を用いた基礎研究が必要不可欠であると考えられる [12]。そこで本研究では、β 相安定化元素である Nb 含有量を変化させた Ti-Nb-Ta-Zr 系合金単結晶を作製し、塑性変形挙動に及ぼす β 相安定性の影響について調査・検討した。

2. 研究経過

TNTZ 単結晶を作製するための供試材として TNTZ 熱間鍛造丸棒材を用い、浮遊帯域溶融（FZ）法により、アルゴン雰囲気にて結晶成長速度 2.5 mm h^{-1} で TNTZ 単結晶を育成した。単結晶の成長過程を観察するため、育成中に試料を急冷し、光学顕微鏡によりミクロ組織を観察するとともに、走査電子顕微鏡に付属のエネルギー分散型 X 線分析装置（SEM−EDX）により、母合金部、液相部および単結晶部の合金元素濃度を分析した。また、前述の TNTZ 組成に加え、Ti-25Nb-10Ta-5Zr および Ti-35Nb-10Ta-5Zr（mass%）組成の合金をアーク溶解法により溶製し、それを用いて、TNTZ 単結晶の作製条件と同様の条件で FZ 法により各合金単結晶を育成した。以後、これらを 25Nb 単結晶および 35Nb 単結晶と表記する。FZ 法により作製した各合金単結晶に 1063 K で 3.6 ks 保持後水冷の溶体化処理を施した。ただし、溶体化温度からの冷却速度を 25Nb 単結晶では水冷および空冷、TNTZ 単結晶および 35Nb 単結晶では水冷とした。溶体化処理後、透過電子顕微鏡（TEM）によりミクロ組織を観察し、超音波共鳴法と電磁超音波共鳴法とを組み合わせた手法により、各種弾性定数を求め、ヤング率を算出した。さらに、荷重軸方位として、主に$(\bar{1}01)[111]$主すべり系のシュミット因子が最大となる$[\bar{1}49]$を選択し、室温の真空中にて、ひずみ速度 1.67×10^{-4} s^{-1} の条件で圧縮試験を行った。圧縮試験後、光学顕微鏡により各合金単結晶表面を観察し、変形モードの解析を行った。

Fig. 1 Appearance of single crystal TNTZ fabricated by FZ method.

3. 研究成果

FZ 法による低速度での結晶成長により、複雑な 4 元系組成を有する TNTZ においても、Fig. 1 に示すように、長さ 120 mm、直径 10 mm 程度の大きさを有する単結晶を育成することができた。Fig. 2 に単結晶育成時に急冷した試料の断面ミクロ組織および合金元素濃度分析結果を示す。図中の A、B および C はそれぞれ母合金部、液相部および単結晶部に対応している。Fig. 2 (b) に示すように、単結晶部（C）では、母合金部（A）とほぼ一致する合金組成が得られたのに対し、液相部（B）では、母合金部（A）よりも 4 族元素の Ti および Zr の濃度が上昇し、5 族元素の Nb および Ta の濃度が低下していることがわかる。このことは、TNTZ 単結晶の育成には、(Ti, Zr) − (Nb, Ta) 擬二元系平衡状態に対応するような特定の組成差になるように固相−液相間の組成差を保持する必要があることを示唆している。

Fig. 3 に溶体化処理を施した各合金単結晶から得られた電子線回折像を示す。溶体化温度から水冷した 29Nb 単結晶および 35Nb 単結晶（Fig. 3 (c) および (d) ）では、電子線回折像に β 相のスポットのみが認められることから、β 単相となっていると考えられる。しかし、25Nb 単結晶は、冷却速度の違いにより、異なるミクロ組織を呈する。すなわち、水冷した 25Nb 単結晶（Fig. 3 (a) ）では、β 相に加え、α”相および ω 相のスポットが認められるが、空冷した 25Nb 単結晶（Fig. 3 (b) ）では、β 相と ω 相のスポットのみが認められる。このような 25Nb 単結晶のミクロ組織の違いは、空冷により冷却速度を低下させると、冷却曲線が isothermal な ω 相の析出領域にかかり、その結果、マルテンサイト変態（α”相の生成）が抑えられることに起因すると考えられる。

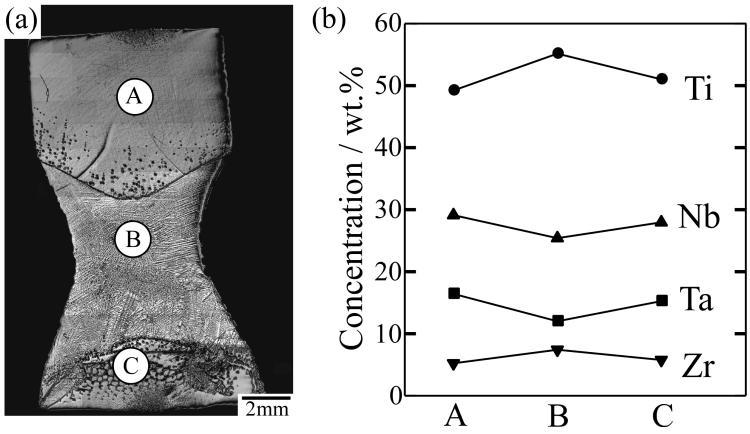


Fig. 2 (a) Optical micrograph of cross-section of specimen quenched during growth of single crystal TNTZ, and (b) each part of concentration of Ti, Nb, Ta and Zr analyzed by SEM-EDX.

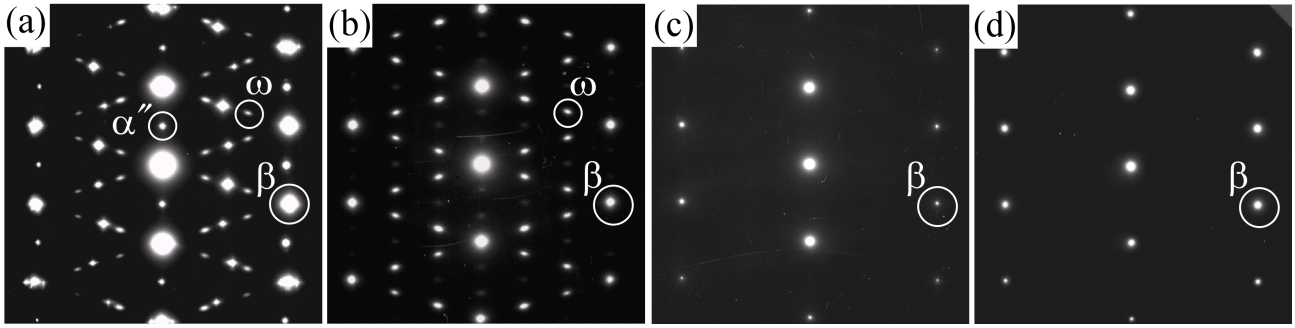


Fig. 3 Diffraction patterns obtained from single crystals of (a) water-quenched 25Nb, (b) air-cooled 25Nb, (c) water-quenched TNTZ, and (d) water-quenched 35Nb after solution treatment. Beam direction is parallel to [113] direction in β phase.

Fig. 4 に水冷した TNTZ 単結晶および空冷した 25Nb 単結晶の<100>方向から<110>方向のヤング率を示す。空冷した 25Nb 単結晶のヤング率は、いずれの結晶方位においても水冷した TNTZ 単結晶に比べて高いことがわかる。前述のミクロ組織観察結果から、この結果は isothermal な ω 相の析出に起因すると考えられる。ω 相の析出によるヤング率の上昇は、TNTZ 多結晶において報告されている[2, 3]。さらに、両合金単結晶のヤング率とも、結晶方位に強く依存し、<100>方向で最も低く、<111>方向で最大となる。最も低いヤング率を示す<100>方向のヤング率は、最大となる<111>方向のそれに比べ、約 1/2 程度となる。本研究で得られたヤング率のうち、最も低い値となった TNTZ 単結晶の<100>方向のヤング率は、金属材料のヤング率としては極めて低い約 35 GPa であり、皮質骨のヤング率である 10−30 GPa に近づけることに成功している。

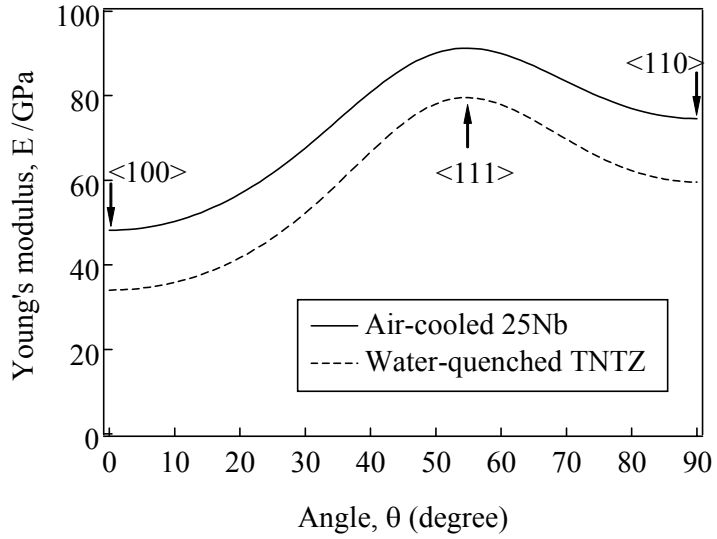


Fig. 4 Dependence of crystal orientation on Young's moduli of single crystals of air-cooled 25 Nb and water-quenched TNTZ after solution treatment.

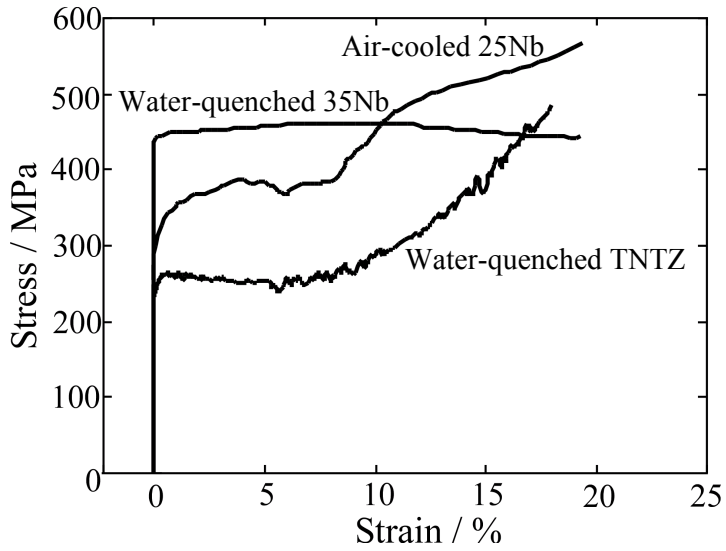


Fig. 5 Compressive stress-strain curves of single crystals of air-cooled 25Nb, water-quenched TNTZ and water-quenched 35Nb after solution treatment.

Fig. 5 に空冷した 25Nb 単結晶、水冷した TNTZ 単結晶および水冷した 35Nb 単結晶の圧縮試験結果（応力ひずみ曲線）を示す。また、Fig. 6 に圧縮試験後の各合金単結晶表面の光学顕微鏡観察結果を示す。空冷した 25Nb 単結晶では、変形後の表面観察において、{111}に近い多種の面に無数のトレースが認められることから、主に応力誘起マルテンサイト変態（α”相の生成）により変形が進行すると考えられる。水冷した TNTZ 単結晶では、約 230 MPa と最も低い降伏応力が得られているが、応力ひずみ曲線において、変形初期に顕著なセレーションを伴うプラトーが認められ、その後、急激に加工硬化が生じている。変形後の表面観察の結果、TNTZ 単結晶中においては、β 型チタン合金特有の{332}<113>双晶の活動が支配的であると考えられる。一方、約 430 MPa と最も高い降伏応力が得られている水冷した 35Nb 単結晶では、{101}<111>すべりの活動が認められる。さらに、水冷した 35Nb 単結晶は、高い降伏応力を示すものの、その後の流動応力は加工硬化を示さず、ほぼ一定値を示すという点において他と異なっている。以上より、TNTZ およびその類似組成の合金の塑性変形は、β 相安定性に依存し、β 相安定性が低いほうから順に、応力誘起マルテンサイト変態、{332}<113>双晶および{101}<111>転位により進行すると考えられる。

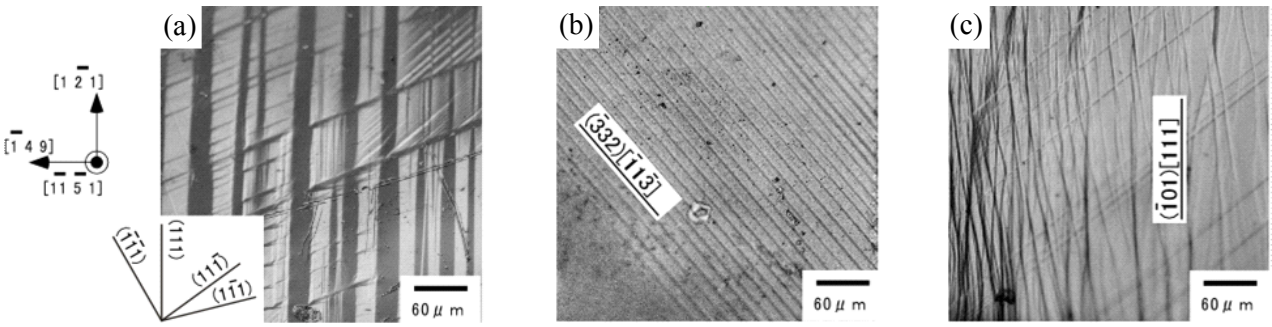


Fig. 6 Optical micrographs of single crystals of (a) air-cooled 25Nb, (b) water-quenched TNTZ, and (c) water-quenched 35Nb after compressive test.

4. まとめ

浮遊帯域溶融法（FZ 法）により Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金（TNTZ）およびその類似組成の合金の単結晶を作製し、ヤング率の結晶方位依存性および塑性変形挙動の Nb 含有量依存性を調査・検討した結果、以下の知見を得た。

(1) FZ 法を用いることにより、複雑な 4 元系組成を有する TNTZ およびその類似組成の合金においても単結晶の育成が可能である。単結晶育成の際には、結晶成長速度を低速度に制御し、固液界面での濃度平衡を保つことが重要である。

(2) Nb 含有量および溶体化処理時の冷却速度に依存して、β 相安定性が低い合金の β 母相中に α”相および ω 相が生成する。

(3) TNTZ のヤング率は、結晶方位に強く依存し、<100>方向で最も低く、<111>方向で最大となる。最も低い値となった TNTZ 単結晶の<100>方向のヤング率は、皮質骨のヤング率である 10−30 GPa に近く、金属材料のヤング率としては極めて低い約 35 GPa である。

(4) TNTZ およびその類似組成の合金の塑性変形は、Nb 含有量に強く依存し、β 相安定性が低いほうから順に、応力誘起マルテンサイト変態、{332}<113>双晶および{101}<111>転位により進行する

参考文献

1) “Design and Mechanical Properties of New β Type Titanium Alloys for Implant Materials”, D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro, Mater. Sci. Eng. A 243 (1998) 244−249.

2) “Fatigue Performance and Cyto-toxicity of Low Rigidity Titanium Alloy, Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr”, M. Niinomi, Biomater. 24 (2003) 2673–2683.

3) “Improvement in Fatigue Characteristics of Newly Developed Beta Type Titanium Alloy for Biomedical

Applications by Thermo-mechanical Treatments", T. Akahori, M. Niinomi, H. Fukui, M. Ogawa and H. Toda, Mater. Sci. Eng. C 25 (2005) 248−254.
4) "Elastic Properties of Human Cortical and Trabecular Lamellar Bone Measured by Nanoindentation", J. Y. Rho, T. Y. Tsui and G. M. Pharr, Biomater. 18 (1997) 1325-1330.
5) "Changes in the Stiffness, Strength, and Toughness of Human Cortical Bone with Age", P. Zioupos and J. D. Currey, Bone 22 (1998) 57-66.
6) "In Situ X-ray Analysis of Mechanism of Nonlinear Super Elastic Behavior of Ti–Nb–Ta–Zr System Beta-type Titanium Alloy for Biomedical Applications", M. Niinomi, T. Akahori and M. Nakai, Mater. Sci. Eng. C 28 (2008) 406–413.
7) "生体用 Ti-XNb-10Ta-5Zr 合金のミクロ組織, 引張特性および弾性率に及ぼす Nb 添加量の影響", 坂口信人, 新家光雄, 赤堀俊和, 斉藤卓, 古田忠彦, 日本金属学会誌 67 (2003) 681-687.
8) "Tensile Deformation Behavior of Ti-Nb-Ta-Zr Biomedical Alloy", N. Sakaguchi, M. Niinomi and T. Akahori, Mater. Trans. 45 (2004) 1113-1119.
9) "Ti-Nb-Ta-Zr 系合金のミクロ組織, 引張特性および弾性率に及ぼす Ta および Zr 添加量の影響", 坂口信人, 新家光雄, 赤堀俊和, 武田淳仁, 戸田裕之, 日本金属学会誌 68 (2004) 1076-1082.
10) "Relashionships between Tensile Deformation Behavior and Microstructure in Ti-Nb-Ta-Zr System Alloys", N. Sakaguchi, M. Niinomi, T. Akahori, J. Takeda and H. Toda, Mater. Sci. Eng. C 25 (2005) 363-369.
11) "Effect of Ta Content on Mechanical Properties of Ti-30Nb-XTa-5Zr", N. Sakaguchi, M. Niinomi, T. Akahori, J. Takeda and H. Toda, Mater. Sci. Eng. C 25 (2005) 370-376.
12) "Effect of Plastic Deformation Modes on Tensile Properties of Beta Titanium Alloys", S. Hanada, T. Yoshio and O. Izumi, Trans. Japan Inst. Metals 27 (1986) 496-503.

5. 発表論文

技術論文

"Peculiar Elastic Behavior of Ti-Nb-Ta-Zr Single Crystals", M. Tane, S. Akita, T. Nakano, K. Hagihara, Y. Umakoshi, M. Niinomi and H. Nakajima, Acta Mater., Accepted.

国際会議録

"Crystal Growth and Plastic Deformation Behavior of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Bcc-based Single Crystal", T. Nakano, K. Hagihara, H. Maki, Y. Umakoshi and M. Niinomi, Proc. the 11th World Conf. on Titanium (Ti-2007), Jun. 3－7, 2007, Kyoto, Japan, 1437-1439

"Effect of Bcc-phase Stability on Cyclic Deformation Behavior in Beta-type Ti-Nb-Ta-Zr Alloys Single Crystals with Different Nb Content", K. Hagihara, T. Nakano, A. Sonoura, K. Watanabe, Y. Umokoshi and M. Niinomi, Proc. the 11th World Conf. on Titanium (Ti-2007), Jun. 3－7, 2007, Kyoto, Japan, 1445-1447.

Si/Ge 系ヘテロ構造による高速電子デバイスおよび光デバイス開発に関する研究

武蔵工大・総研　澤 野 憲 太 郎、 夏　金 松、 星　裕 介、 マクシム ミロノフ、 白 木　靖 寛
東北大・金 研　　宇 佐 美　徳 隆、 中 嶋　一 雄

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が、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。その解決策の一つが、チャネルへの「歪み」の導入であり、結晶の対称性低下によるバンド間散乱の低減や、有効質量の減少効果などにより、大幅な移動度増大が達成される。既に、歪み Si チャネルデバイスが実用化に至るなど、「歪み」は、LSI の必須技術ともいえる。

このような背景のもと、我々は、本質的に Si よりも高移動度の発現が見込まれる Ge に、さらに歪みを印加した「歪み Ge」をチャネル材料として、超高移動度を発現させることを着想した。「歪み Ge」は、Si 基板上に成長する歪み緩和 SiGe 膜(SiGe 擬似基板)上への Ge 薄膜結晶の成長により実現可能である。本共同研究では、独自に開発した、イオン注入を利用した SiGe 擬似基板の高品質化技術を活用し、高品質歪み Ge 薄膜結晶を実現することで、超高速デバイスの開発を行った。さらに、低温測定や強磁場測定などによる詳細な電気伝導特性評価により、キャリアの散乱要因、有効質量などの物性を解明した。さらにその知見を集約し、ヘテロ構造の設計にフィードバックすることで、超高移動度の発現を目指した。

高速電子デバイス開発と並行して、光電子融合集積デバイスの実現を目指し、Si を基盤とする発光構造開発を進めた。Si 系材料は間接形半導体であるため、発光効率が非常に低く、発光デバイス材料としては不適当と考えられてきた。その中でこれまでに、自己形成 Ge 量子ドットを利用した発光構造が研究され、キャリアの有効な閉じ込めによる発光効率の向上が得られてきた。Ge ドットは発光波長が通信波長帯であるという特長があるものの、発光線幅が非常に広くなってしまうという欠点があった。一方、誘電率が光の波長の大きさ程度で周期的に変わる、フォトニック結晶が注目され、主に化合物半導体においてさかんに研究されている。

そこで、本研究では、Ge 量子ドット構造とフォトニック結晶微小共振器構造の融合を試み、微小共振器内への光の 3 次元的閉じ込めを活用し、発光効率の飛躍的向上と共振モードに対応した鋭い発光を実現することを目的とした。

2．　研究経過

共同研究体制として、ガスソース分子線エピタキシー（MBE）装置を駆使し、SiGe 擬似基板や Ge 量子ドットなど、超高品質な結晶構造の成長を金研において行い、武蔵工大では、総合研究所クリーンルーム内のプロセス・評価装置を活用し、成長した結晶の電気伝導特性評価、光物性評価、デバイス化を行った。また、構造によって、武蔵工大の固体ソース MBE も利用し、両 MBE の特長を生かした、いわゆるハイブリッド MBE 法により、他機関では成し得ない研究を遂行することが可能となった。

まず、高速電子デバイス開発に関しては、高品質 SiGe 擬似基板の実現へ向けてイオン注入法の開発を行った。イオン注入条件を最適化すべく、各条件で注入を行った Si 基板上に SiGe 薄膜を成長させた。成長にはガスソース MBE を用いた。成長後の歪み緩和率は X 線回折により評価した。

続いて、歪み Ge チャネルデバイス応用へ向けて、Ge 組成の高い緩和 SiGe 層の作製を目指した。従来の作製方法である傾斜組成法では、高品質かつ Ge 組成の高い SiGe 層を得るためには、非常に厚い膜厚が必要であった。今回、イオン注入法と傾斜組成法を組み合わせた手法を新たに開発した。つまり、傾斜組成法によりまず初めに低 Ge 組成 SiGe 層を作製し、その表面にイオン注入を施した後に、高 Ge 組成 SiGe 層を成長させた。さらに、このように作製

いわゆるハイブリッドMBE法とする。これにより、それぞれの特長が生かされ、より高品質な構造の実現が期待でき、本共同研究の最大の特長となる。構造の歪み量、緩和率はX線回折、表面状態は原子間力顕微鏡、歪み分布は顕微ラマン分光法を用いてそれぞれ評価する。試料成長後、フォトリソグラフィー、プラズマCVDによりゲート酸化膜付きホールバーを作製し、電気伝導特性を調べる。ゲートバイアスにより正孔濃度を変化させ、移動度、有効質量の正孔濃度依存性を調べる。

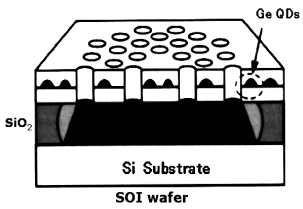


図1　Ge量子ドットとフォトニック結晶

光デバイス開発に関しては、まずシミュレーションに基づき、最適なフォトニック結晶構造の設計を行った。これによりパーセル効果による大幅な発光強度増大が期待される。その後、Ge量子ドット多層構造を、ガスソースMBEを用いてSOI上に成長し、EBリソグラフィー、ICPエッチングによりフォトニック結晶構造を作製した（図1）。ここで、光学特性の向上を目指して、欠陥がなく設計どおり、かつ表面ラフネスのない高品質なフォトニック結晶の作製方法の最適化を行った。続いて作製された種々のフォトニック結晶構造の光学特性を、顕微フォトルミネッセンス測定により評価した。

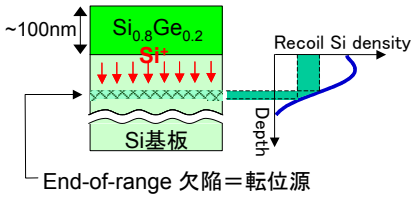


図2　イオン注入法の概略と欠陥分布

3．　研究成果

＜高速電子デバイス開発＞

まず、歪みSi/Ge系高速電子デバイス開発に関する成果を以下に示す。

歪みチャネル層形成に必要となるSiGe緩和層の高品質化、薄膜化を目指して、イオン注入法の開発を行った。手法の概略を図2に示す。ここでは基板と同じSiイオンを注入し、注入欠陥量と緩和量の関係を詳細に調べた。各注入ドーズ量でイオン注入を施したSi基板上に、SiGe層を成長させ、その歪み緩和率をX線回折逆格子空間マッピング、ラマン分光法によって詳細に調べた。図3に歪み緩和量のイオン注入ドーズ量依存性を示す。注入ドーズ量の増加に伴って緩和率が大きく上昇していることが分かり、導入されたイオン注入欠陥がSiGe層の歪み緩和を大きく促進することが示された。さらに興味深いことは、ドーズ量をさらに上昇させると再び緩和率が減少することである。これは以下のような緩和メカニズムを示唆している。すなわち、図2に示すように、イオン注入によって、Recoil Si密度の低い部分（アモルファス化する臨界密度以下）にのみEnd-of-range欠陥が生じ、これが転位源となって歪み緩和を促進させている。そのため、ドーズ量増加に伴い、End-of-range欠陥の分布位置が、基板表面からより深い位置に移動し、転位源としての効果を失い、歪み緩和率が減少する。これらの結果は、イオン注入によって導入される格子欠陥と転位の発生、挙動という観点から、非常に興味深い現象であり、今後さらに究明を進めていく価値がある。さらに高緩和率の得られたSiGe層の表面構造評価を、原子間力顕微鏡により行った結果、表面のRMSラフネス値は0.3 nmであり、従来法に比べて一桁以上も小さく、表面研磨手法（CMP）によって得られる値と同等である。これは、イオン注入による欠陥制御が、歪み緩和のみならず表面平坦性の向上にも非常に有効であることを示している。

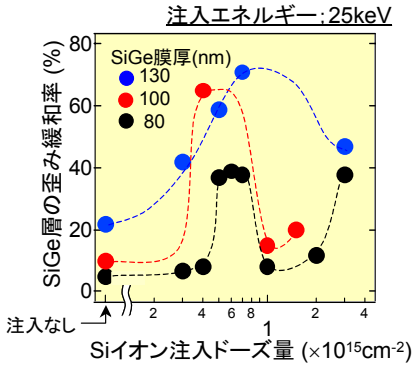


図3　SiGe層歪み緩和率の注入ドーズ量依存性

続いて、イオン注入法を歪みGeチャネルデバイスに応用した。良質なGe層を成長させるためには、高Ge組成のSiGe緩和層が必要であるため、図4に示すように、傾斜組成法により作製した低Ge組成SiGeバッファー層上に、イオン注入法よって、Ge組成50%のSiGe層を作

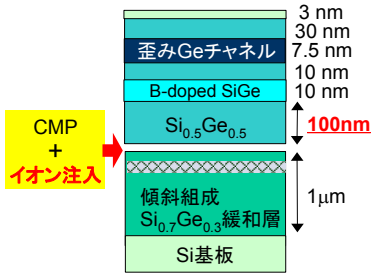


図4　歪みGeチャネル構造

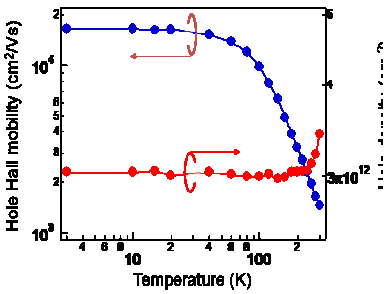


図5　歪みGeチャネル構造の正孔移動度、密度の温度依存性

製した。手法は上記と同様であり、Ge 組成の相違にかかわらず、非常に平坦かつ緩和率の高い SiGe 緩和層を得ることができた。特に、高 Ge 組成の SiGe は、熱伝導率が低く、また電気伝導率は高いため、それぞれセルフヒーティング効果やオフリーク電流の増加などのデバイス動作の劣化が懸念されている。ここでは、高 Ge 組成の SiGe 層は 100 nm であり、従来法の膜厚と比べて一桁以上も小さく、デバイス適応性が非常に高いことが特筆すべき点である。

作製した構造の電気伝導特性はホール効果測定により評価した。図 5 に正孔移動度と正孔密度の温度依存性を示す。正孔密度は低温で一定となり、典型的な変調ドープ構造の振る舞いが得られ、良質な歪み Ge チャネル構造が得られている。移動度は室温で 1450 cm^2/Vs、低温で 16500 cm^2/Vs という非常に高い値が得られた。これは、これまでに数μm という非常に厚い SiGe バッファーを用いて得られている値と同等であり、イオン注入法によって高移動度を維持しながら一桁以上の薄膜化を達成できたと言える。

さらに Ge チャネル構造において、デバイス応用にとっても非常に重要となる有効質量の詳細な評価を行った。Ge の価電子帯において、歪みによって重い正孔バンドの非放物線性が強まることによって、有効質量が強い正孔密度依存性を持つことが知られていた。今回、構造にフロントゲートを作製し、ゲートバイアスによって正孔密度を変調し、有効質量を導出した。図 6 に有効質量の正孔密度依存性を示す。Irisawa 等によって、ドープ量の異なる各構造から得られたプロット（[1] *Appl. Phys. Lett.* ***82****, 1425 (2003).*）とほぼ同じ依存性を持って、ゲート印加による正孔密度増加に伴って大幅に有効質量が増大していることが分かる。このような正孔有効質量のゲートバイアスによる変化は、今回実験的に初めて観測されたものであり、デバイス動作において、この点を十分に考慮に入れる必要があることを示す結果である。

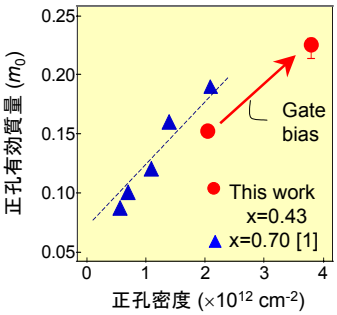


図 6　正孔有効質量の正孔密度依存性

この有効質量を、正孔密度にかかわらず減少させる方法が、歪みを増大させることである。歪み Ge の高い移動度は、歪みの効果により、バルク Ge に比べて有効質量を大幅に低下できることによっているが、これまで、有効質量の歪み依存性はほとんど調べられてこなかった。今回は、各 Ge 組成の SiGe バッファー層に Ge 層を成長し、各歪みを有する Ge チャネル構造の有効質量を評価した。図 7 に有効質量の歪み依存性を示す。歪み量の増加に伴って有効質量が減少していることが分かり、理論計算ともほぼ一致している。今回このようなデータを初めて実験的に示すことができたと共に、非常に歪みが大きく、かつ高品質な Ge チャネル構造の形成に成功しており、これは次世代高速 Ge チャネルデバイスの実現に非常に有望であると言える。

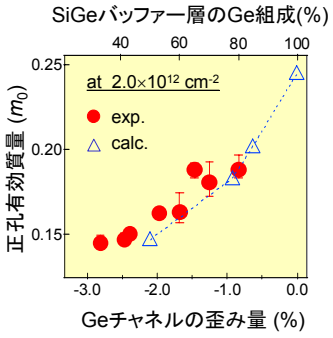


図 7　正孔有効質量の歪み依存性

＜光デバイス開発＞

続いて、発光構造開発に関する成果を以下に示す。

まず試料は、SOI (Silicon On Insulator ; Si 層 70nm、埋め込み酸化膜層 400-2000 nm)基板上に、ガスソース MBE で、Ge 量子ドット / Si スペーサ層を積層することで、直径 30 ~ 80 nm、高さ 3 ~ 9 nm の Ge ドットを自己組織的に形成した（図 8）。その後、電子線描画リソグラフィー、反応性イオンエッチング技術を用いて、この積層構造に、直径 300 ~ 500 nm 程度の空孔を周期 400 ~ 600nm 程度で六角形状になるように加工し、波長 1.4 μm 付近にフォトニックバンドギャップを持つ二次元フォトニック結晶を形成した（図 9）。

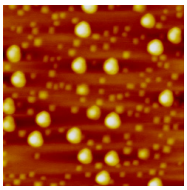


図 8　Ge 量子ドットの AFM 像

室温での顕微フォトルミネッセンス測定により、空孔を形成しない、いわゆるフォトニック結晶の欠陥部（中心部分）のみを励起したところ、発光スペクトルは、極めてシャープなピークを示し、フォトニック結晶に導入した欠陥により局在モードが発生していることが分かった。フォトニック結晶がない場合（グラフ中の Reference）はほとんど発光が見られないことからも、フォトニック結晶の効果がいかに大きいかを示している。今回の構造では、500 を超える極めて高い Q 値を持つシャープな

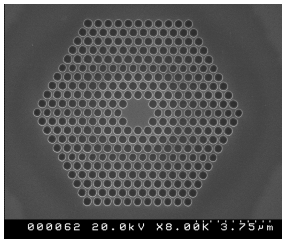


図 9　フォトニック結晶の SEM 像

発光が、1.2 ~1.6 μm の通信波長帯で得られた（図 10）。さらに、励起強度依存性を調べた結果、非線形的な発光強度の増大を観測し、またフォトニック結晶構造のパラメータを変えることで、共振ピークの位置を任意に制御できることも確認した。

また、もう一つの微小共振器構造として、マイクロディスク構造の開発も行った。これまでにSi単体において、マイクロディスクによる大幅な発光効率増大を得ており、今回はGe量子ドットとの融合を試み、さらなる発光効率の増大と通信波長領域からの発光を得ることを目的とした。

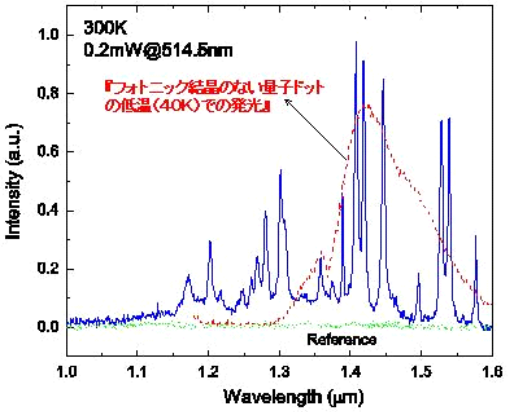


図 10　フォトニック結晶から得られた PL スペクトル

Ge 量子ドット構造やその後のプロセスはフォトニック結晶と同様に行い、直径 2-5μm のマイクロディスクを作製した。なお、ドライエッチング後にディスク端部縦方向の光閉じ込めを増強させるため HF による BOX 層のエッチングも行った。

作製した試料の顕微 PL 測定を行った結果、プロセスをしていない領域からは非常に弱い発光であるが、ディスク端部を励起した場合、非常に鋭い共振ピークが観測された。この共振ピークは Whispering Gallery (WG) モードによるものと考えられ、シミュレーションに一致した発光エネルギーを得ることができた。共振ピークからは Q 値 800 という値を得ることが出来た。一方鋭い WG モードの他に、ブロードなピークも観測された。これはディスクの直径方向に共振した Fabry-Perot (FP)モードであることが分かった。

このブロードな FP モード発光を低減させる目的で、次にディスクの中央部を取り除いた、マイクロリング微小共振器構造を作製した（図 11 左図）。この構造から得られた PL スペクトルを図 11 右図に示す。リング内部を励起した場合、シミュレーションに対応した共振発光が得られ、Q 値は 1800～2200 という非常に高い値が得られた。さらにリング構造および SOI 構造の最適化を行い、リングの直径 4μm、リング幅を 1μm として、Q 値を 3300 まで増大させることに成功した。なお、F-P モード発光は低減されたものの、リング幅に対応した F-P モードピークが現れており、リング幅も考慮する必要があることが分かった。

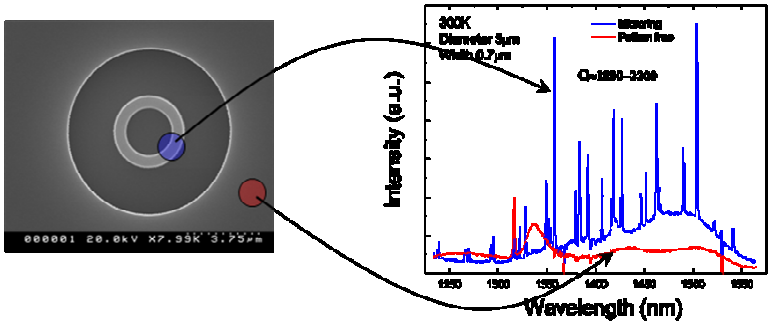


図 11　マイクロリングの SEM 像と PL スペクトル

４．　ま と め

次世代の光電子集積デバイス実現へ向けて、Si/Ge ヘテロ構造を用いた、高速電子デバイス開発と光デバイス開発を並行して進めた。

電子デバイスに関しては、イオン注入法の開発によって高品質 SiGe 緩和薄膜を実現した。その上に高品質歪み Ge チャネル層を形成し、非常に高い移動度を記録し、次世代の高速デバイス応用に非常に有望な構造であることを実証した。

光デバイスに関して、Ge 量子ドットとフォトニック結晶、マイクロディスク、マイクロリング微小共振器構造を組み合わせ、室温で、シャープかつ高効率な発光を実現し、将来のシリコンレーザの開発と光配線に道を拓く画期的な結果を示した。

これら、両成果をもとに、今後の高速光電子融合デバイスへの発展が大いに期待できるところである。

５．　発表（投稿）論文

“Silicon-based light emitters fabricated by embedding Ge quantum dots in Si microdisks,”
J. S. Xia, K, Nemoto, Y. Ikegami, N. Usami, and Y. Shiraki
Appl. Phys. Lett. **91**, 011104 (2007)

“On Influences of Gate Bias on Hole Effective Mass and Mobility in Strained-Ge Channel Structures”
Kentarou Sawano, Yugo Kunishi, Yuu Satoh, Kiyohiko Toyama, Keisuke Arimoto, Toru Okamoto, Noritaka Usami, Kiyokazu Nakagawa, and Yasuhiro Shiraki
Applied Physics Express **1**, 011401 (2008).

“Enhanced light emission from Ge quantum dots in microdisks”
J. S. Xia, Koudai Nemoto, Yuta Ikegami, Noritaka Usami, and Yasuhiro Shiraki
Proceeding of the 20th IEEE/LEOS Annual Meeting (*LEOS'07*), WDD3, Nov. 2007, Lake Buena Vista, Florida, USA.

“Enhanced light-emission from crystalline silicon in microdisk resonators”
Jinsong Xia, Koudai Nemoto, Yuta Ikegami, Yasushi Nakata, Yasuhiro Shiraki, Proceeding of the 4th IEEE/LEOS Group Four Photonics Conference (*GFP'07*), WP10, Tokyo, Japan, Sep. 2007

“Hole density and strain dependencies of hole effective mass in compressively strained Ge channel structures”
K. Sawano, Y. Kunishi, K. Toyama, T. Okamoto N. Usami, K. Nakagawa, Y. Shiraki
To be published in Physica E

“Room-temperature resonant light-emission from Ge self-assembled dots in silicon microring resonators”, 夏金松，岩本敏，宇佐美徳隆，富永隆一郎，荒川泰彦，白木靖寛, 2008 年春季第 55 回応用物理学会

“イオン注入法による高 Ge 組成薄膜緩和 SiGe 層の開発“、星裕介，澤野憲太郎，平岡良康，宇佐美徳隆，中川清和，白木靖寛、2008 年春季第 55 回応用物理学会

“Resonant photoluminescence from Ge Self-assembled Dots in Optical microcavities”, submitted to The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT4)

“Fabrication of thin strain-relaxed SiGe buffer layers with high-Ge composition by ion implantation method”, submitted to The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT4)

空間・次元・電子状態制御による酸化亜鉛半導体の新機能創生

筑波大学・数理物質科学研究科（現東北大学多元物質科学研究所）　秩父　重英
高知工科大学・工学部　　山本　哲也
京都大学・国際融合創造センター　　藤田　静雄
(独)産業技術総合研究所・太陽光発電研究センター・構造薄膜化学研究部門　　仁木　栄
東北大学・金属材料研究所（現 WPI 機構）　川崎雅司

1．　はじめに

酸化亜鉛(ZnO)およびMgO、CdOとの混晶による(Zn,Mg,Cd)Oは多様な光・電子機能を持つ材料であり、圧電体や透明電極として実用に至っている（図1参照)。しかしながら、半導体としての(Zn,Mg,Cd)O（以下、ZnO半導体と総称する）は、紫外線光源・ナノセンサ・透明磁性半導体として高い機能が期待されているものの、p型伝導性制御や欠陥制御の困難さから機能の具現化はn型透明導電膜に限られている。

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。

本基盤研究では、上記目的達成のため（１）金研川崎研究室にてレーザ MBE 法と 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。

H19 年度は、レーザ MBE 成長 $Mg_{0.11}Zn_{0.89}O$ 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。また、MBE 法により ZnO 基板上へホモエピタキシャル成長した ZnO 薄膜の発光寿命を求め、内部量子効率との相関関係を明らかにした。

図１　(Zn,Mg,Cd)O 系酸化物半導体の応用

2．　研究経過

被測定試料は、温度可変 L-MBE 法により SCAM 基板上へ成長された O 極性面 $Mg_{0.11}Zn_{0.89}O$ 混晶薄膜と、

酸素ラジカルアシストMBE法により水熱合成ZnOバルク基板上へ成長されたZnOホモエピタキシャル薄膜であり、随時秩父研に供給された。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と発光ダイナミクスの解析を行った。

平成19年12月20日（木）～21日（金）に、東北大学多元物質科学研究所 科学計測研究棟において本基盤研究の成果を持ち寄り金研ワークショップを開催した。開催日・場所については金研の共同研究部に事前に問い合わせ承諾済であった筈であるが、ヒアリング時にルール違反と罵倒され混乱した。今後は、同様な混乱を生じさせないためにもきちんと明文化して頂くことを望む。

3． 研究成果

3－1．$Mg_{0.11}Zn_{0.89}O$ エピタキシャル薄膜における再結合ダイナミクス

測定に用いた試料は、図2(a)に示す、コンビナトリアルL-MBE法によりScAlMgO4(SCAM)基板[1]上に100 nm厚の$Mg_{0.11}Zn_{0.89}O$高温熱処理自己緩衝層(HITAB)を介し、840~980°Cで成長した600 nm厚の無添加$Mg_{0.11}Zn_{0.89}O$薄膜(MgZnO/HITAB)である。HITABは図2(c)に示すように、$Mg_{0.11}Zn_{0.89}O$薄膜をP_{O_2}=10^{-6} Torr, T_g=650°Cで100 nm成長後、*in-situ*でP_{O_2}=10^{-3} Torr, 1000°C, 1時間の熱処理を施して作製された。上層のMgZnO薄膜は、ZnOの場合と同様にII族空孔密度及び非輻射再結合中心（NRC）密度の低減を期待し、高温成長[2,3]及び成長後の低酸素圧熱処理[2,3](P_{O_2}=10^{-9} Torr, R_C=-10°C/min)を行った。HITAB挿入が$Mg_{0.11}Zn_{0.89}O$エピ層の光学特性に与える影響を調査するため、図2(b)に示すSCAM基板上に直接成長した400 nm厚無添加$Mg_{0.12}Zn_{0.88}O$薄膜(MgZnO/SCAM)を比較として用意した。

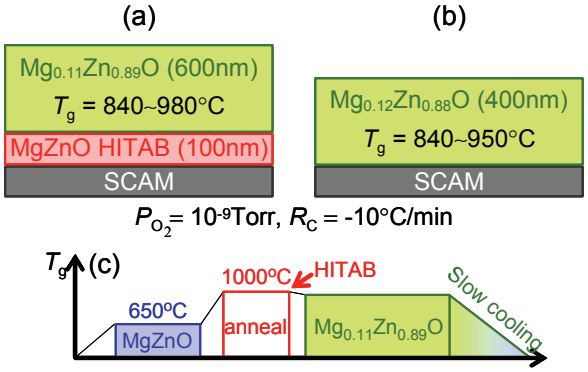


図2 (a)MgZnO/HITAB及び(b)MgZnO/SCAMの試料構造と(c)成長シーケンス

図3に MgZnO/HITAB及び MgZnO/SCAMの 293 Kにおけるフォトルミネッセンス（PL）スペクトルと時間分解フォトルミネッセンス（TRPL）信号をまとめる。PLスペクトルは両試料とも3.6eV付近のバンド端（NBE）ピークが支配的であり、2.2 eV付近に深い準位による発光帯を呈した。

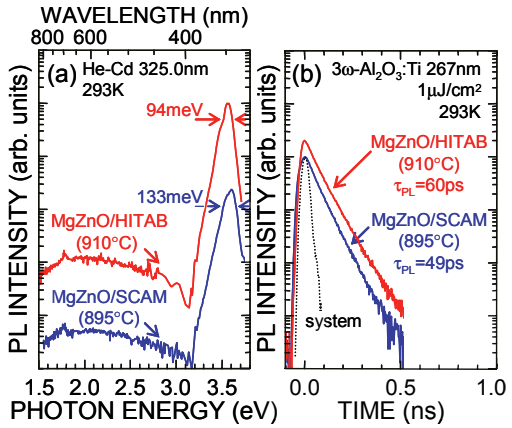


図3 MgZnO/HITAB及び MgZnO/SCAMの 293 Kにおける(a)PLスペクトルと(c)TRPL信号

NBEピークの半値全幅はMgZnO HITABの挿入によって133 meVから94 meVに減少した。同時に、XRD測定より、面外格子定数 c の揺らぎを反映する(0002)MgZnO回折ピークの半値全幅がHITAB挿入によって80 ”から65 ”に減少した。また、回折ピーク位置よりBraggの法則に従い算出した格子定数 c から大友らの報告[4,5]を参考に平均のMgOモル分率 x を見積もると、MgZnO/HITABでは x=0.11、MgZnO/SCAMでは x=0.12であり、ほぼ同じであった。よって、PL及びXRD半値全幅の減少は混晶組成の違いによるものではなく、HITABの挿入によりSCAMとの格子不整合を緩和することができ、混晶均一性が改善したためと考えられる。図4にMgZnO/HITAB及び MgZnO/SCAMの格子定数 c、PLピークエネルギ、発光寿命(τ_{PL})の成長温度(T_g)依存性をまとめる。両試料とも T_g の増加に従って格子定数 c が長くなる、すなわちMgOモル分率が低下する傾向が見られた。650°C以下の成長温度領域では T_g の増加に従ってMgOモル分率が高くなる[4-6]と報告されている。この傾向はZnの蒸気圧がMgのそれよりも高い[7]ことによると説明されている。本試料で得られた結果は、前述した傾向と逆の温度依存性を示している。よって、800°C以上の高温領域では650°C以下の領域とは異なるMgとZnの取り込み／再蒸発機構が存在することが示唆される。HITAB挿入によ

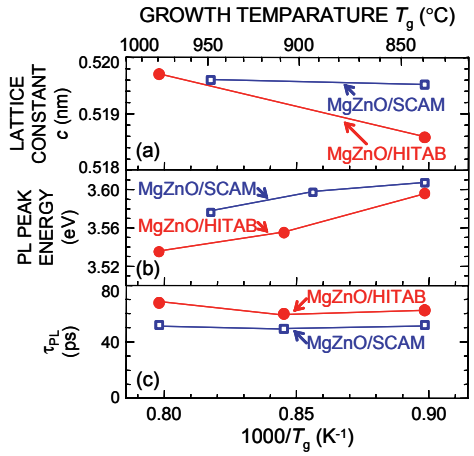
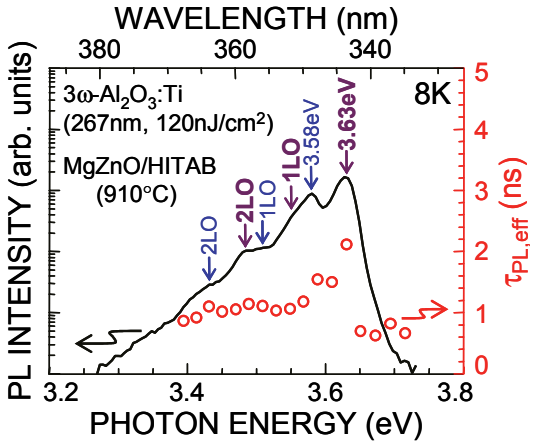


図4 MgZnO/HITAB及び MgZnO/SCAMの(a)格子定数 c、(b)PLピークエネルギ、(c)τ_{PL}の成長温度依存性

って混晶均一性が改善されると同時に、深い準位による発光帯の波長積分強度に対する NBE のそれは約 3 倍に増加した。深い準位による発光帯は、ZnO では真性欠陥が起因とされる 2.4 eV 付近の緑色発光帯[8]と 2.0 eV 付近の赤色発光帯[8]に相当する発光が重畳したものであると類推される。これらの結果は、HITAB 挿入によって点欠陥密度が低減されていることを示唆する。図 3(b)に示すように、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、その発光寿命（τ_{PL}）は励起密度の増加に従って長くなった。励起密度増加に対する τ_{PL} の増加傾向は MgZnO/HITAB(42 ~ 60 ps)の方が MgZnO/SCAM(36 ~ 49 ps)よりも顕著に見られた。



MgZnO/HITAB の 8 K における PL スペクトルを図 5 に示す。スペクトルは 3.63, 3.58 eV に明瞭な発光ピークを呈し、それらの低エネルギ側には等エネルギ間隔の発光の肩が観測された。エネルギ間隔は ZnO の LO フォノンエネルギ(A_1(LO)=71 meV, E_1(LO)=72 meV)[9]に近いことからフォノンレプリカと同定された。8 K における NBE ピークエネルギでの TRPL 信号は二成分指数関数によりフィッティングできた。速い成分と遅い成分の平均寿命を有効 PL 寿命($\tau_{PL,eff}$)と定義し、発光エネルギの関数として図 5 にプロットした。それぞれの $\tau_{PL,eff}$ は約 1 ns 程度であり、NBE ピークエネルギである 3.63, 3.58 eV で最大値をとる。ZnO における自由励起子再結合発光の τ_R は低温で少なくも 100 ps 以下[3]であるため、$\tau_{PL,eff}$ が長いことは何らかの束縛状態ないしは局在状態が寄与していることを示唆する。

MgZnO/HITAB の NBE ピークエネルギでの TRPL 信号の温度依存性を図 6(a)に示す。TRPL 信号は 75 K 以下では二成分指数関数型の時間特性を示した。一方で、100 K 以上では $\tau_{PL,eff}$ が急激に減少するとともに単一指数関数型の時間減衰特性を示した。またパルスレーザ励起後の時間経過とともに発光波長が低エネルギ側へシフトする現象、すなわちスペクトラルディフュージョンは 100 K 以上で消失した。MgZnO/HITAB における輻射及び非輻射再結合過程の温度依存性を解析するため、NBE ピークの輻射再結合寿命(τ_R)と非輻射再結合寿命(τ_{NR})を、τ_{PL} と等価内部量子効率(η^{eq}_{int})[図 6(b)参照]から計算した値を図 6(c)にプロットした。ここで、η^{eq}_{int} は各温度での PL 積分強度を 8 K のそれで割った値として定義する。τ_R は 75 K 以下ではほとんど温度依存性の無い、束縛励起子や局在励起子に特徴的な 0 次元的な振る舞い[10,11]を示した。一方、75 K 以上では $T^{1.5}$ に比例して増加し、三次元空間への励起子の放出[10,11]を示唆する結果が得られた。300 K における τ_R=75.4 ns は ZnO(20.6 ns)の 3 倍以上の値である。この結果から、MgZnO においては何らかの束縛状態の寄与により振動子強度が ZnO のそれよりも減少していることが示唆される。一方で、τ_{NR} は昇温に従って急激に減少し、100 K 以上で再結合過程を支配していることが分かった。τ_R と τ_{NR} が等しくなる温度は約 50 K であり、ZnO/HITAB のそれ(~160 K)と比較して低い。従って、300 K における τ_{NR} は 30 ps と短く、η^{eq}_{int} は 0.04 %と低いことが分かった。これらの値は ZnO/HITAB のそれ(τ_{NR}=1.4 ns, η^{eq}_{int}=6.3%)と比較して約 2 桁も劣っている。これらの結果は $Mg_{0.11}Zn_{0.89}O$ 薄膜中には HITAB を挿入しても尚、非常に高密度の NRC が含まれていることを示唆している。適切な高温成長[2,3]及び成長後の低酸素圧熱処理[2,3]を施したにも関わらず、τ_{NR} の増加は顕著に現れていない。この原因として、MgZnO 焼結体ターゲットに含まれる何らかの不純物が薄膜中で NRC を形成している可能性が示唆される。以上の結果より、MgZnO の高品質化のためには材料自身の高純度化により NRC 密度を低減することが必須であると考えられる。

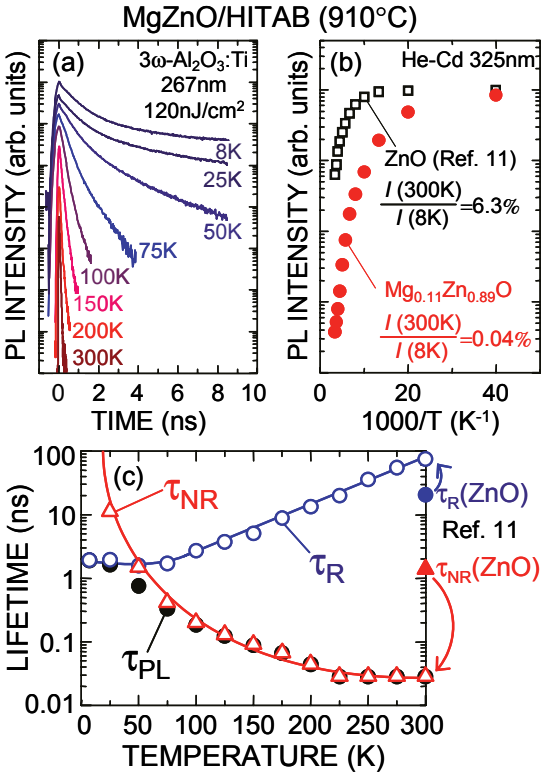


図 6　(a)TRPL 信号の温度依存性、(b)波長積分 PL 強度の温度依存性、(c)τ_{PL}(黒丸)、τ_R(白丸)、τ_{NR}(白三角)の温度依存性。比較として ZnO/HITAB の τ_R(青丸)、τ_{NR}(赤三角)[3]も示してある。

参考文献
[1] A. Ohtomo, K. Tamura, K. Saikusa, K. Takahashi, T. Makino, Y. Segawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett. **75**, 2635 (1999).
[2] S. F. Chichibu, A. Uedono, A. Tsukazaki, T. Onuma, M. Zamfirescu, A. Ohtomo, A. Kavokin, G. Cantwell, C. W. Litton, T. Sota, and M. Kawasaki, Semicond. Sci. Technol. **20**, S67 (2005).
[3] S. F. Chichibu, T. Onuma, M. Kubota, A. Uedono, T. Sota, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, and M. Kawasaki, J. Appl. Phys. **99**, 093505 (2006).
[4] A. Ohtomo, K. Tamura, K. Saikusa, K. Takahashi, T. Makino, Y. Segawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett. **75**, 2635 (1999).
[5] A. Ohtomo and A. Tsukazaki, Semicond. Sci. Technol. **20**, S1 (2005).
[6] T. Koyama, T. Ohmori, N. Shibata, T. Onuma, and S. F. Chichibu, J. Vac. Sci. Technol. B **22**, 2220 (2004).
[7] R. H. Honig and D. A. Kramer, RCA Rev. **30**, 285 (1969).
[8] For a review, see for example Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, J. Appl. Phys. **98**, 041301 (2005).
[9] T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell, Phys. Rev. **142**, 570 (1966).
[10] J. Feldmann, G. Peter, E. O. Göbel, P. Dawson, K. Moore C. Foxon, and R. J. Elliott, Phys. Rev. Lett. **59**, 2337 (1987).
[11] H. Akiyama, S. Koshiba, T. Someya, K. Wada, H. Noge, Y. Nakamura, T. Inoshita, A. Shimizu, and H. Sakaki, Phys. Rev. Lett. **72**, 924 (1994).

３－２．分子線エピタキシー法で成長した Zn 極性 ZnO 基板上 ZnO 膜の時間分解フォトルミネッセンス評価

ZnO 系材料を用いた発光素子のさらなる発光効率向上のためには、まず材料そのものの物性を明らかにし内部量子効率の向上を図る必要がある。本研究では、ZnO 基板上への ZnO ホモエピタキシャル成長における条件の最適化を目的として、SCAM 基板上への ZnO、MgZnO 薄膜の評価で実績を重ねた[2,3]時間分解フォトルミネッセンス（TRPL）測定を用いて発光寿命を求め、内部量子効率との相関関係を明らかにした。その結果、ホモエピ膜のバンド端発光（NBE）の等価内部量子効率η^{eq}_{int}（300 K の積分 PL 強度を 12 K のそれで割った値を近似値として用いる）と PL 寿命には強い相関関係があり、極性や基板の種類、成長法によらずユニバーサルな関係であることが分かった。800℃の高温条件で成長を行ったところ、結晶性は基板と同程度となり表面はシングルステップが観測された。同薄膜の　PL 発光寿命は 1.2 ns、η^{eq}_{int}=9.6%であり、現状での最高のη^{eq}_{int}として 15%までを達成した。以下に詳細を記す。

基板には東京電波製にて水熱合成法により成長した ZnO 結晶を用いた。Zn 極性面では O 極性面よりも特に高温成長領域で窒素混入率が高い[12,13]ことから、本研究においても Zn 極性面を用いた。表面 AFM 観察により得られる 5mm×5mm の RMS 値は 0.2nm であった。例として T_g=550℃と 800℃で成長した試料の表面 AFM 像を図 7 に示す。550℃の試料の表面は荒れているが、RMS 値を成長温度の関数として図 8 にまとめる。T_g=750℃以上で値の減少が見られ 770～870°C で基板と同等な値（0.2 nm）が得られており、高温成長により Zn 原料の表面拡散が促進されたことが示唆される。800℃で成長した試料の X 線ロッキングカーブ（XRC）を図 9 に示す。(0001)対称面、(10-11)非対称面の回折スポットの半値全幅(FWHM)はそれぞれ 17.6”と 16.2 “となり基板と同等な値が得られた。

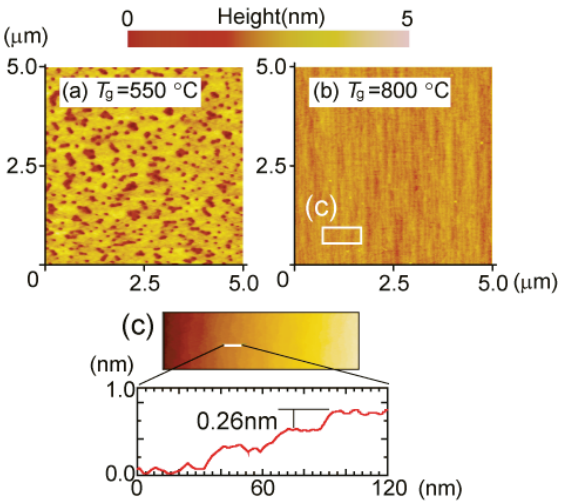


図 7　T_g=550℃と 800℃で成長した試料の表面 AFM 像

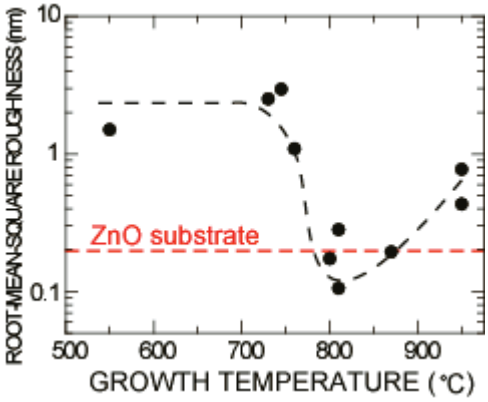


図 8　RMS 値の成長温度依存性

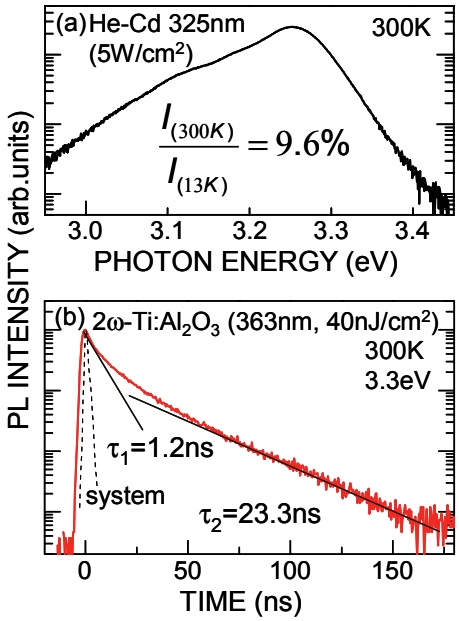


図 10　(a)800℃で成長した試料の 300 K のバンド端付近の PL スペクトルと(b) TRPL 信号

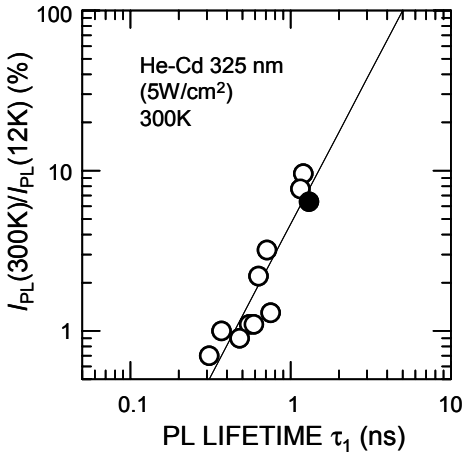


図 11　等価内部量子効率η^{eq}_{int}（300 K の積分 PL 強度を 12 K のそれで割った値を近似値として用いる）と PL 寿命τ_{PL}の相関関係

η^{eq}_{int}が低い試料で寿命が長めになっているが、これはτ_2成分の影響と考えられる。

最後に、η^{eq}_{int}=9.6%が得られた *T*g=800 ℃の試料の 13 K での PL スペクトルを図 12(a)に示す。バンド端近傍を拡大したものを図 12(b)に示す。スペクトルには励起子ポラリトンに起因するピークや高次励起子(n=2)のピーク、H, B, Al, In などに束縛された励起子に起因する鋭いピークが明瞭に観測されている。これらの結果は、MBE 法により ZnO 基板上へ

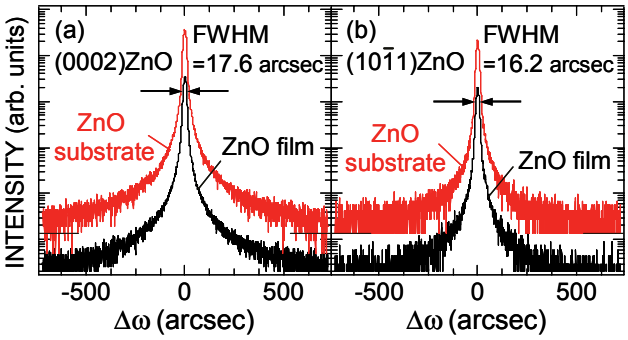


図 9　800℃で成長した試料の(a)対称面、(b)非対称面の X 線ロッキングカーブ

800℃で成長した試料の 300K での PL スペクトルを図 10(a)に示す。バンド端発光のη^{eq}_{int}は 9.6%となり、以前報告した、L-MBE 法により SCAM 基板上へ HITAB 層を挿入して成長した ZnO 薄膜の値（6.3%）[2,3]よりも高かった。そこで、PL 寿命と内部量子効率の相関を明らかにするため様々な条件で成長した試料群に対して TRPL 測定を行った。一例として、300K で測定したバンド端発光ピークの TRPL 信号を図 10(b)に示す。得られた信号は二成分の指数関数形を呈し、フィッティングから速い成分(τ_1)は 1.2 ns、遅い成分(τ_2)は 23.9 ns と見積もられた。双方とも異なる過程を経た非輻射再結合寿命を表していると考えられるが、おそらくτ_1は自由励起子成分でτ_2は何らかの状態への捕獲・放出過程を経た成分を表していると考えられる。τ_1=1.2 ns は、横方向成長により成長した GaN 薄膜のτ_1=820 ps[14]よりも長く、NRC 密度が低減されていることが示唆された。同様にして、様々な条件で成長した試料群に対して求めたτ_1とη^{eq}_{int}の関係を図 11 に示す。データはほぼ線形な増加傾向を示しており、輻射再結合寿命τ_Rがすべての ZnO 試料において一定と考えると$\eta^{eq}_{int}=1/(1+\tau_R/\tau_{NR})$の関係を表している。

L-MBE 法により SCAM 基板上へ成長した O 極性 ZnO 薄膜の値[2,3]を同図に黒丸で示すが、同様な傾向に載っていることから、得られた関係は極性や基板の種類、成長法によらずユニバーサルなものであることが分かった。尚、低温成長した

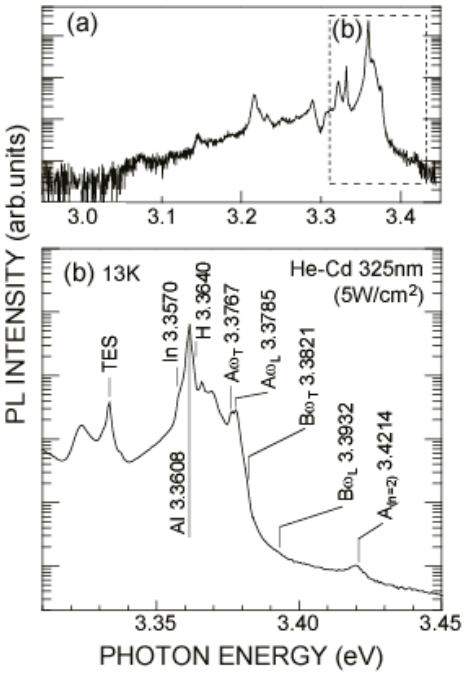


図 12　*T*g=800 ℃の試料の 13 K の PL スペクトル

成長した Zn 極性 ZnO 薄膜が、高純度で欠陥が低減されていることを示していた。

追加参考文献
[12] M. Sumiya, A Tsukazaki, S. Fuke, A. Ohtomo, H. Koinuma, and M. Kawasaki, Appl. Surf. Sci. **223**, 206 (2004).
[13] K. Nakahara, H. Yuji, K. Tamura, S.Akasaka, H. Tampo, S. Niki, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, and M. Kawasaki, *Proceedings of SPIE meeting* **6122**, 61220N (2006).
[14] S. F. Chichibu, H. Marchand, M. S. Minsky, S. Keller, P. T. Fini, J. P. Ibbetson, S. B. Fleischer, J. S. Speck, J. E. Bowers, E. Hu, U. K. Mishra, S. P. DenBaars T. Deguchi, T. Sota, and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett. **74**, 1460 (1999).

３－３．ワークショップ開催　「酸化亜鉛半導体テクノロジーの進歩」

平成 19 年 12 月 20 日（木）～21 日（金）の両日、金研ワークショップを開催した。ZnO 半導体の新機能の創成を図り、次世代に向けた革新的デバイスの実現に向け、本研究分野の現状を見極めると同時に研究機関間の壁を取り払い、知見・技術の強い交流を図ることを目的とした。参加者数は、東北大 23 名、学外 55 名、計 78 名に上った。特に、旅費の重点的な配分により、本分野で国際的に一線で研究を行っている国内研究者の招聘が実現した。プログラムは下記のとうりであった。

13:00 – 13:10 **はじめに**
秩父重英　（東北大学　多元物質科学研究所）

結晶成長Ⅰ（バルク結晶およびエピタキシャル薄膜）　座長：大友　明
13:10 – 13:40 水熱合成法による単結晶育成技術
福田承生（三川　豊）　（東北大学　多元物質科学研究所）
13:40 – 14:10 MOCVD 法による酸化亜鉛薄膜成長
角谷正友　（物質・材料研究機構　センサ材料センター）
14:10 – 14:40 ナノ構造制御酸化亜鉛素子のバイオデバイス利用
田畑　仁　（東京大学　大学院工学系研究科）
14:40 – 14:55 ZnO/MgZnO 界面における 2 次元電子ガスの低温輸送特性（15 分）
塚崎　敦　（東北大学　金属材料研究所）
14:55 – 15:10 有機金属/ZnO ショットキー界面の評価およびヘテロ構造への適用（15 分）
中野匡規　（東北大学　金属材料研究所）

物性一般　　座長：尾沼猛儀
15:30 – 16:00 陽電子消滅による金属酸化物の点欠陥導入機構の研究
上殿明良　（筑波大学　数理物質科学研究科）
16:00 – 16:30 酸化亜鉛中の点欠陥の評価
大橋直樹　（物質・材料研究機構　光材料センター/MANA）
16:30 – 17:00 酸化亜鉛系量子井戸における励起子の光学的性質
牧野哲征　（兵庫県立大学　大学院物質理学研究科）
17:00 – 17:30 酸化亜鉛多重量子井戸構造の赤外光電流測定
大谷啓太　（東北大学　電気通信研究所）

ポスター発表
A1 フォトルミネッセンス法による ZnO 系薄膜の評価
柴田　肇　（産業技術総合研究所　エレクトロニクス研究部門）
A2 ZnO 系 HEMT デバイス
反保衆志　（産業技術総合研究所　太陽光発電研究センター）
A3 MOVPE 法によるサファイア基板上への ZnO 薄膜の高速成長
前島圭剛　（産業技術総合研究所　太陽光発電研究センター）
A4 マイクロ波加熱による水溶液からの ZnO ナノロッド形成
尾形健一　（大阪工業大学　ナノ材料マイクロデバイス研究センター）
A5 MBE 成長 ZnO の TRPL
高水大樹　（ローム株式会社）
A6 MBE 成長 MgZnO の TRPL
田村謙太郎　（ローム株式会社）

東北大学金属材料研究所ワークショップ

A7 ZnO の MBE 成長における ZnO 基板 OFF 角依存性
湯地洋行　（ローム株式会社）
A8 MBE 成長 Zn 極性 MgZnO 膜の表面平坦性の成長条件依存性
赤坂俊輔　（ローム株式会社）
A9 原子層エピタキシ法による酸化亜鉛ホモエピタキシ成長
牧野久雄　（高知工科大学　総合研究所）
A10 ミスト CVD 法による各種酸化物の作製
川原村敏幸　（京都大学　工学研究科）
A11 Hot Wall 方式超音波噴霧 CVD 法による酸化亜鉛薄膜の作製(1)
西中浩之　（京都大学　工学研究科）
A12 Hot Wall 方式超音波噴霧 CVD 法による酸化亜鉛薄膜の作製(2)
鎌田雄大　（京都大学　工学研究科）
A13 液相エピタキシー法による酸化亜鉛混晶の厚膜結晶成長
関和秀幸　（三菱ガス化学株式会社）
A14 ヘリコン波励起プラズマスパッタエピタキシーにおける高温熱処理自己緩衝層挿入効果
小山享宏　（JST・東北大学　多元物質科学研究所）
A15 非極性 *m* 面 InGaN 量子井戸 LED の光学特性-酸化亜鉛の相手を知るべく-
尾沼猛儀　（東北大学　多元物質科学研究所）
A16 ヘリコン波励起プラズマスパッタ法による ZnO:Ga 薄膜成長
杉山　睦　（東京理科大学　理工学部）
A17 レーザー平面加熱装置「ExLASER」
千葉貴史　（坂口電熱株式会社）
A18 大型酸化亜鉛バルク結晶の作製と評価
鈴木崇雄　（東京電波株式会社）

結晶成長Ⅱ（エピタキシャル薄膜および透明導電膜）　座長：塚崎　敦

08:45 – 09:15 ZnO 系薄膜の高品質化とデバイス応用
仁木　栄　（産業技術総合研究所　太陽光発電研究センター）
09:15 – 09:45 ZnO 基板上への ZnO 系三元混晶の MBE 成長と評価
加藤裕幸　（スタンレー電気株式会社）
09:45 – 10:15 ZnO 薄膜作製技術としてのミスト CVD 法：その可能性と課題
藤田静雄　（京都大学 工学研究科）
10:15 – 10:45 酸化亜鉛透明導電膜におけるミクロ構造とマクロ特性
山本哲也　（高知工科大学　総合研究所）

デバイス応用　　座長：仁木　栄

11:05 – 11:35 プラズマ支援型分子線エピタキシー法(PAMBE)による+C 面 ZnO 基板上ヘテロ構造
中原　健　（ローム株式会社）

11:35 – 12:05 酸化物半導体 ZnO 系材料の発光受光素子応用
天明二郎　（静岡大学　電子工学研究所）

12:05 – 12:35 ZnO/ZnMgO ヘテロ界面の二次元電子ガスとそのデバイス応用
矢野満明　（大阪工業大学　ナノ材料マイクロデバイス研究センター）

12:35 – 12:45 おわりに
川崎雅司　（東北大学　原子分子材料科学高等研究機構）

３－４．　新学術領域研究申請への準備

本ワークショップ講演者達の成果は、明らかに国際的に ZnO 半導体研究分野をリードするものである。これらを有機的に結合すべく研究機関間の壁を取り、各々の機関の知見･技術の強い交流を図り共同研究を実施し、ZnO 半導体の持つ機能の発現、機能の創成を図り、次世代に向けた革新的デバイスの進化につなげるめ､。平成 20 年度科学研究費補助金（新学術領域研究）申請に向けた準備を行った。

４．　まとめ

時間分解フォトルミネッセンス（TRPL）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。

ZnO 基板上への ZnO ホモエピタキシャル成長における条件の最適化を目的とし TRPL 測定を用いて発光寿命を求め、内部量子効率との相関関係を明らかにした。その結果、ホモエピ膜のバンド端発光（NBE）の等価内部量子効率η^{eq}_{int}（300 K の積分 PL 強度を 12 K のそれで割った値を近似値として用いる）と PL 寿命には強い相関関係があり、極性や基板の種類、成長法によらずユニバーサルな関係であることが分かった。800℃の高温条件で成長を行ったところ、結晶性は基板と同程度となり表面はシングルステップが観測された。現状での最高品質の ZnO 薄膜の発光内部量子効率は 15%であった。

５．　発表論文

“Effects of the high-temperature-annealed self-buffer layer on the improved properties of ZnO epilayers grown by helicon-wave-excited-plasma sputtering epitaxy on a-plane sapphire substrates “
T. Koyama, A. N. Fouda, N. Shibata, and S. F. Chichibu
Journal of Applied Physics **102** (2007) 073505 1-4.

"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) 141903 1-3.

"Direct correlation between the internal quantum efficiency and photoluminescence lifetime in undoped ZnO epilayers grown on Zn-polar ZnO substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy",
D. Takamizu, Y. Nishimoto, S. Akasaka, H. Yuji, K. Tamura, K. Nakahara, T. Onuma, T. Tanabe, H. Takasu, M. Kawasaki, and S. F. Chichibu,
Journal of Applied Physics **103**, (2008) 063502 1-4.

プラスチックエレクトロニクスの材料科学

東北大・金研　岩佐義宏　　産総研　長谷川達生　東大・院工　染谷隆夫

１．　はじめに

有機材料は、エレクトロニクスのなかで絶縁物やパッケージなど、渋い脇役としての役割を務めてきたが、最近、主役である半導体としての役割を任せてみてはどうかという機運が高まっている。溶媒に溶ける有機材料の特徴を生かすと、従来のシリコンテクノロジーがカバーしない領域、たとえば、フレキシブルな基板上に溶液を用いた印刷技術によって回路を書き込むことが可能になる。それは、クリーンルームや高温プロセスを必要としないため価格と環境負荷を大幅に低減するとともに、ディスプレーだけでなく、照明や、紙に代わるメディアなど、全く新しい価値の創造につながる可能性がある。その先頭に立っているのは有機ＥＬと呼ばれる表示素子で、次に期待されるのは異なる機能を有するデバイス、有機トランジスタや有機太陽電池の発展であろう。本重点研究の目的は、有機トランジスタに焦点を絞り、その基礎と応用研究における我が国を代表する研究者を招待し、その学理と応用について徹底的な討論を行うワークショップの開催である。

２．　研究経過

高い活性を持ったパイ電子を利用して、有機材料に導電性や光機能、磁気機能を付与する**有機固体の物性科学は、よく知られるように日本がその発祥の地である**。1950 年代に赤松・井口・松永らは有機半導体と、電荷移動錯体による高伝導の有機伝導体という概念を提案し、その後の大きな発展の基礎を築いた。1970 年代には白川らによりポリアセチレン合成法が発見され、2000 年のノーベル化学賞へとつながった。1980 年代には、工藤ら日本人研究者により有機トランジスタが提案され、有機 EL(electroluminescence)素子、有機太陽電池とともに、有機エレクトロニクス隆盛の引き金となった。一方電荷移動錯体の流れを汲む分子性導体分野では、多数の有機超伝導体を世に問い、世界を牽引する高いパフォーマンスを示してきた。このようにわが国は、有機半導体、伝導体、超伝導体研究分野を形成し推進する上で、長い研究の伝統と、領域周縁の分厚い研究人材層とに恵まれている。

今日、有機エレクトロニクスは、大面積・フレキシブル・安価といったメリットにより産業界から大きな注目を集めている。例えば 2007 年末にソニーから発売された有機 EL ディスプレイは、自発光であるため液晶ディスプレイなどと比べコントラストが一桁以上高く、印象的な色鮮やかさが注目の的となった。さらにヨーロッパではフレキシブルな有機 EL ディスプレイが発売されるなど、社会が有機エレクトロニクスに対して寄せる期待は、昨今、きわめて大きなうねりのようになっている。

このようななか、**研究の最前線では、有機 EL 素子から、より基幹的な素子である有機トランジスタへとその主役が入れ替わりつつある。**特に低分子系の有機トランジスタの性能は、ここ数年で着実な進化を遂げ、今や、企業や研究機関が、アクティブ・マトリックスの要素として有機トランジスタを用いたフレキシブル・ディスプレイや電子シート等の試作品を相次いで発表するなど、次代のユビキタス・エレクトロニクスを担う本命のデバイスと目されるようになっている。

図1　社会へのインパクト

このような産業化への本格的期待とともに、有機トランジスタに対する学術的な理解もここ数年で飛躍的に進み、半導体素子として、材料や界面の物性を議論するための素地がようやくできあがってきた。電界効果型トランジスタは、ゲート電圧印加によって半導体界面近傍に充填するキャリヤ数を制御する三端子素子であることから、多面的な半導体界面の物性研究に適し、電界効果ドーピングされたキャリヤは、バルクの物性にはない独自の電子現象を実現する。実際、これまで量子ホール効果発見の舞台にもなるなど、他の半導体素子と比べ格段

に広くかつ深い学理追求の場を提供してきた。このため物性科学の分野では、有機トランジスタの進歩とともに、分子性導体を始めとする**バルク材料を対象とした基礎的研究から、電子デバイスの絡んだ『界面パイ電子系』の研究へと、その重心が動き始めている**。これに伴い、キャリヤ数はバルクと比べ圧倒的に少ない（100 万分の 1 以下）ながらも、有機トランジスタ内に蓄積した**キャリヤの微視的情報を捉えるさまざまな物性測定**も試みられるようになった。さらに最近、グラフェンのキャリヤ数を電界効果制御することにより量子ホール効果などの目覚しい現象が報告され注目を集めたが、**薄片単結晶有機トランジスタ**の特性が飛躍的に改善するとともに、パイ電子界面を舞台とする新しい量子現象発現も現実味を帯びつつある。

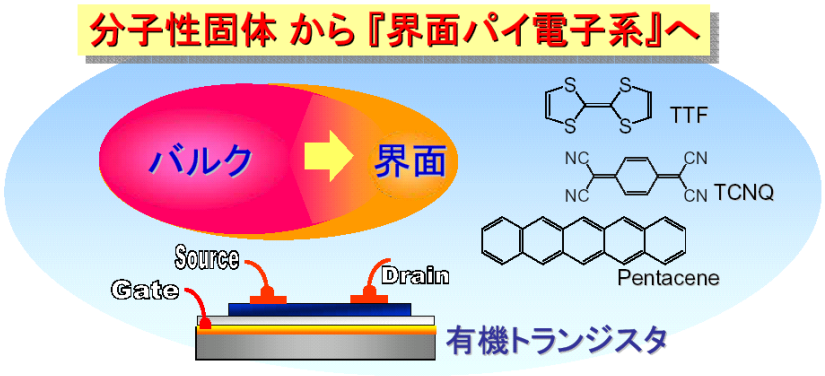


図2　本領域の立脚点

本重点研究では、上述した背景から、研究対象として有機トランジスタにその重心を置く。特に、**１**：新規材料・プロセス技術開発、**２**：素子動作の根源的理解、および、**３**：界面パイ電子系を舞台とする新現象/新概念の開拓をテーマとして取り上げ、議論した。このような化学・物理・工学を横断する学際的な研究の推進には、定期的かつ集中的な研究討論の場を持つことがきわめて有効であり、代表者としては、金研がその場となるように努力したいと考えている。実際これまで、２００４年、２００６年に有機材料・炭素材料のデバイス応用をテーマとした金研研究会を開催してきた。特に、２００６年には外国人研究者を代表者の研究プロジェクトによって招聘し、国際ワークショップとして開催した。２００７年度に開催した本重点研究によるワークショップは、明確に２００８年度の「新学術領域研究」提案のための組織・計画立案も視野に入れて開催した。

３．　研究成果

研究会プログラムを以下に示す。

東北大学金属材料研究所研究会
『有機トランジスタの学理と応用』
日時：2007 年 6 月 28 日(木)～30 日(土)
場所：東北大学金属材料研究所／秋保温泉
共催：科研費特定領域研究「新しい環境下における分子性導体の特異な機能の探索」

■６月 28 日（木）■
13:20 - 13:30 岩佐 義宏 （東北大） Opening Remark
13:30 - 14:00 岩本 光正 （東工大） 「Maxwell-Wagner 効果としての有機 FET の解析と SHG による電界測定」
14:00 - 14:30 市川 結 （信州大） 「エピタキシャ成長させたチオフェン誘導体を用いた電界効果トランジスタ」
14:30 - 15:00 塚越 一仁 （理研） 「有機トランジスタにおける電極からの電流注入過程」
15:00 - 15:30 長谷川 達生（産総研） 「電荷移動型材料を利用する高性能有機トランジスタの開発」
Break (15:30-16:00)
16:00 - 16:40 細野 秀雄 （東工大） 「透明アモルファス酸化物半導体（招待講演）」
16:40 - 17:20 川崎 雅司 （東北大） 「酸化物エレクトロニクス（招待講演）」
Break (17:20-17:30)
17:30 - 19:00 ポスタープレビュー
19:00 - 21:00 ミキサー

■６月 29 日（金）■
午前： 9:00 - 12:30
9:00 - 9:30 瀧宮 和男 （広島大） 「低分子系有機半導体材料の開発」
9:30 - 10:00 山下 敬郎 （東工大） 「新規なヘテロ環化合物に基づく高性能有機 FET の開発」
10:00 - 10:30 堀田 収 （京都工繊） 「有機トランジスタ材料の開発」
Break (10:30-11:00)

11:00 - 11:30 森 健彦 （東工大） 「(TTF)(TCNQ)を電極に用いた低接触抵抗の有機トランジスタ」
11:30 - 12:00 竹延 大志 （東北大） 「界面制御と新しい有機トランジスタ」
12:00 - 12:30 竹谷 純一 （大阪大） 「有機単結晶トランジスタの高移動度キャリア伝導」
Lunch (12:30-13:30)

午後： 13:30 - 17:30
13:30 - 14:00 時任 静士（ＮＨＫ） 「チオフェン系のｎ型有機半導体のトランジスタ特性と安定性」
14:00 - 14:30 安田 剛（九州大） 「Ambipolar 輸送性 π 共役骨格を有する高性能ｐ型及びｎ型有機半導体の開発」
14:30 - 15:00 安達 千波矢（九州大） 「有機レーザーを目指した発光性トランジスタの構築」
Break (15:00-15:30)
15:30 - 16:00 斉木 幸一朗（東京大） 「金属－有機半導体界面と有機トランジスタ」
16:00 - 16:30 中村 雅一（千葉大） 「ペンタセン多結晶薄膜におけるバンド構造の電気的評価」
16:30 - 17:00 北村 雅季（東京大） 「低電圧動作ペンタセン・Ｃ６０薄膜トランジスタ」
17:00 - 17:30 染谷 隆夫（東京大） 「題目未定」
移動 → 秋保温泉 (17:30-19:00)
19:00 - 21:00 バンケット

■６月 30 日（土）■
午前： 9:00 - 12:30
9:00 - 9:30 鎌田 俊英（産総研） 「有機薄膜トランジスタの動的安定性の解析」
9:30 - 10:00 石井 久夫（千葉大） 「変位電流測定法でみた有機トランジスタにおけるキャリアの挙動」
10:00 - 10:30 真島 豊（東工大） 「変位電流とチャネル電流の同時計測による有機トランジスタの動作解析」
Break (10:30-11:00)
11:00 - 11:30 黒田 新一（名古屋大） 「有機薄膜デバイス中の電荷キャリアの電子スピン共鳴観測」
11:30 - 12:00 久保園 芳博（岡山大） 「電極表面を有機自己組織化膜で覆うことにより形成されるキャリア注入障壁の定量評価」
12:00 - 12:30 大森 裕（大阪大） 「液体プロセスによる有機トランジスタの作製とポリマー絶縁膜・電極界面の検討」
終了

ポスターセッション
P1. 野呂真一郎（北大)、竹延大志、芥川智行、中村貴義、岩佐義宏、張浩徹
「ラジカル配位子が配位した金属錯体によるアンバイポーラーMOTFT デバイスの構築」
P2. 立道秀平（信州大)、加藤慎平、市川結、小山俊樹、谷口彬雄
「アルキル置換ペリレンジイミド誘導体を用いた高移動度ｎ型 TFT と CMOS インバータ
P3. 山岸正和（大阪大)、富成征弘、原康二、岩崎義己、平原律雄、竹谷純一
「有機単結晶トランジスタにおける結晶内部のキャリア伝導」
P4. 西川尚男（セイコーエプソン)、川瀬健夫、富成征弘、竹谷純一、小川智
「自己組織化単分子膜による酸加膜表面修飾と有機単結晶トランジスタ特性」
P5. 中野谷一（九州大)、矢野公規、八尋正幸、安達千波矢
「有機―無機ハイブリッド構造による ambipolar デバイス」
P6. 儘田正史（東工大)、○西田純一、山下敬郎
「トリフルオロメチルフェニル基とチアゾール環を組み合わせた高性能ｎ型有機半導体の開発」
P7. 柴田幸治（東工大）
「トランスファーライン法による（TTF）(TCNQ) 電極を用いた有機トランジスタの接触抵抗の測定」
P8. 高橋幸裕（産総研)、長谷川達生、山田寿一、十倉好紀、斉藤軍治
「TTF 系高移動度材料を用いた有機電界効果型トランジスタ」
P9. 山田寿一（産総研)、長谷川達生、松井弘之、平岡牧、高橋幸裕、堀内佐智雄、十倉好紀、斉藤軍治
「DBTTF 薄膜トランジスタの界面エンジニアリング」
P10. 平岡牧（産総研)、長谷川達生、山田寿一、高橋幸裕、堀内佐智雄、十倉好紀
「インクジェット有機電極による低電圧動作ペンタセン薄膜トランジスタ」
P11. 松井弘之（産総研)、長谷川達生、平岡牧、山田寿一、十倉好紀
「ペンタセン薄膜トランジスタの電子スピン共鳴スペクトルにおける Motional Narrowing 効果」
P12. 金森由男（東大)、池田進、斉木幸一朗
「周波数応答測定による有機半導体・電極間の接触抵抗の評価」
P13. 霍間勇輝（東大)、吉川元起、池田進、斉木幸一朗
「ペンタセン薄膜の形態とトランジスタ特性」

P14. 嘉治寿彦（東北大)、池田進、斉木幸一朗
「On the carrier types of intrinsic organic semiconductors」
P15. 木村康男（東北大)、大場朋央、板谷謹悟、庭野道夫
「ルブレン単結晶 FET の動作特性に及ぼすソース・ドレイン電極材料の影響」
P16. 勝間田尭（東北大)、木村康男、石井久夫、板谷謹悟、庭野道夫
「変位電流評価法によるヘテロ接合 ambipolar 型有機 FET の電荷注入特性」
P17. Satria Zulkarnaen BISRI（東北大)、高橋哲生、竹延大志、岩佐義宏
「Ambipolar Light Emitting Field Effect Transistor Based on Rubrene Single Crystal」
P18. 下谷秀和（東北大)、浅沼春彦、塚崎敦、大友明、川崎雅司、岩佐義宏
「Electric Double Layer Transistors」
P19. 上野和紀（東北大)、大友明、下谷秀和、岩佐義宏、川崎雅司
「$SrTio_3$単結晶を用いた電気二重層トランジスタの金属絶縁体転移」
P20. 中野匡規（東北大)、福村知昭、上野和紀、塚崎敦、郡司遼佑、大友明、川崎雅司
「導電性高分子を金属電極とするショットキー接合の作製と評価」

ワークショップは、６月２８日から３０日まで３日間、科研費特定領域研究「新しい環境下における分子性導体の特異な機能の探索」との共催として行った。この共催は、本特定領域研究においても、本ワークショップの趣旨と合致した研究がいくつか遂行中であるためであるが、その一方で、本ワークショップを、本年度の「新学術領域研究」提案の準備として利用することも視野に入れたためである。タイトルは、「有機トランジスタの学理と応用」とした。会場としては、２８-２９日は金研講堂を、２９日夜の懇親会から３０日までは秋保温泉・岩沼屋にておこなった。発表件数は、口頭発表２６件、ポスター発表２０件で、総参加者数は７０名であった。本ワークショップには、特定領域研究の代表者、高橋利宏学習院大学教授の参加を得ることができ、極めて有意義な研究会となった。

本研究会のもっとも大きな特徴として、第１日目に、emerging electronics のひとつである、酸化物エレクトロニクスの世界的リーダー、細野秀雄東工大応セラ研教授、川崎雅司東北大金研教授のお二人に招待講演をお願いし、酸化物エレクトロニクスの戦略をお聞かせいただいたことが上げられる。細野教授は、アモルファスの特徴を生かした透明フレキシブル且つ高易動度という優れた特性が得られる酸化物半導体を用いれば、有機半導体・有機エレクトロニクスは不要であると挑戦的な主張をされた。一方、川崎教授は、パルスレーザー体積法を用いて作製した ZnO 薄膜単結晶が、量子ホール効果など従来型半導体 GaAs/AlGaAs に迫る特性を示し始めている現状を紹介した。酸化物エレクトロニクスにおいて世界のトップを走る両先生の講演は、それ自体きわめて刺激的で感銘を与えるものであったが、一方で有機物の目指すべき方向性を示唆する非常に有益なものであった。

１日目は、それに引き続き、ポスタープレビュー、ポスターセッションを兼ねたミキサーが開催され、各世代が盛んなディスカッションや交流が行われていた。2 日目の最後に、会場を秋保温泉に移し懇親会を行った後、2008 年度の「新学術領域研究」提案のための準備会合が開かれ、研究参画者のリストアップや、研究代表者や事務担当者などの候補者について議論が行われた。

４．　まとめ

以上のように、本重点研究によって、有機トランジスタ研究の隆盛という機会をとらえたオールジャパンのワークショップを開催し、これに対する学理と応用に関する研究討論を行うとともに、金研における活動をアピールしながら、新学術領域研究申請のためのコミュニティー形成に貢献することができた。2008 年 4 月現在、その申請に向けた作業が、東工大森健彦教授を中心に行われている。

５．　発表（投稿）論文

ワークショップ開催のみを行ったため、論文発表は特になし。

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, 中川浩伸,
岩手医大・歯　平雅之, 東北大・金研　後藤孝, 塗溶

1. はじめに

骨-チタンインプラント間の迅速で強固な密着を達成するために、種々のチタン表面改質・処理法が検討されており[1]、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。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に関する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。特に、β型チタン合金へのコーティングにおいては、高温プロセスでの微細組織変化を回避する観点からも、低温プロセスへの期待は大きい。著者らのグループでは、これまでRFマグネトロンスパッタリング法による工業用純チタン(CPチタン)基板へのリン酸カルシウムコーティング膜の作製と評価に関する研究を行ってきた[2-4]。その過程で、鏡面研磨CPチタンプレート上に形成されるリン酸カルシウムコーティング膜の相、配向性、成膜速度とスパッタリング条件との関係[2]やそれらの擬似体液中における表面反応、密着強度などを報告した[3,4]。また、生体内評価として、リン酸カルシウムコーティングを施した円柱状CPチタンインプラントのビーグル犬下顎骨への埋入実験を行い、コーティング膜が骨/チタンインプラントの接触率向上に寄与することを明らかにした[3,4]。

人工歯根や人工股関節ステム部へ応用されるチタンインプラント表面には、表面の粗造化に伴う骨/インプラント界面積の向上を意図したブラスト処理や酸エッチングがなされることが多い。コーティング膜を利用してチタンインプラントの骨に対する迅速・強固な密着の達成などに関連した骨適合性向上を図る際にも、チタン基板表面に関する考慮が必要である。

そこで、本研究では、チタン基板としてブラスト処理を施したTi-6mass%Al-4mass%V(Ti-6Al-4V)合金製プレートおよびインプラント上に、RFマグネトロンスパッタリング法によりリン酸カルシウムコーティング膜を作製すると共に、コーティング膜の密着強度、骨芽細胞のアルカリフォスファターゼ(ALP)活性、動物埋入実験におけるインプラントの回転除去トルクなどの生体内外評価を行った結果に関して報告する。

2. 研究経過

(1) リン酸カルシウムコーティング膜の作製

β型リン酸三カルシウム(β-TCP, $Ca_3(PO_4)_2$)をターゲットとしたRFマグネトロンスパッタリング法により、ブラスト処理を施したTi-6Al-4V合金製プレート(10×10×1 mm, JMM)およびスクリュー型Ti-6Al-4V合金製インプラント(φ3.3×8 mm, JMM)上にリン酸カルシウムコーティング膜を作製した。用いた基板をそれぞれ、ブラストTi-6Al-4Vプレート、スクリュー型ブラストTi-6Al-4Vインプラントと表記することとする。ブラスト処理法は、プレートおよびインプラントに共通であり、平均粗さ(Ra)は4.6 μmである。スパッタリング時の、RF出力(P)、チャンバー内ガス全圧力(P_{tot})、Ar-O_2スパッタリングガス中の酸素濃度(Co_2)は、それぞれ75～150 W、0.5～5 Pa、0～50%と変化させた。コーティング膜作製方法の詳細は、既に報告している[2,3]。Ti-6Al-4V基板の加熱は行わなかったが、成膜プロセス中、基板温度は最大373 K程度まで上昇した。後述の動物実験に供した一部のコーティング膜に関しては、シリカアンプル中、873 Kで7.2 ksの熱処理を行った。ブラストTi-6Al-4Vプレート上に作製されたリン酸カルシウムコーティング膜の相は、低角入射X線回折(α-2θ XRD, α=1°)により同定した。

(2) 生体内外評価

生体外評価としてブラストTi-6Al-4Vプレート上に作製したリン酸カルシウムコーティング膜(厚さ: 0.5 μm)の密着強度およびALP活性の測定を行った。コーティング膜の密着強度評価方法は以下の通りである。あらかじめエポキシ系接着剤を塗布したアルミニウム製スタッド(接着部直径: 2.7 mm, P/N 901106, Quad Group)を試料表面にセットし、大気中423 Kで3.6 ks熱処理する。その後、薄膜強度試験機(Romulus IV, Quad Group)を用いたスタッドの引張試験において測定される最大荷重からコーティング膜の密着強度を評価した。5つ以上の試料で測定を行い、密着強度の平均値と標準偏差を算出した。本研究で利用した接着剤の密着強度は約70 MPaとされている。密着強度評価後のブラストTi-6Al-4Vプレート側破面および断面の観察

を走査型電子顕微鏡(SEM, XL30-FEG, PHILIPS)により行った。

ブラスト Ti-6Al-4V プレート上のリン酸カルシウム膜が ALP 活性に及ぼす影響をヒト骨芽細胞 SaOS-2(RCB0428, 理研 BRC)の培養試験により評価した。10%ウシ胎児血清配合 Eagle's α-MEM 中、リン酸カルシウムコーティングを施したブラスト Ti-6Al-4V プレート、コーティングを施していないブラスト Ti-6Al-4V プレートおよびハイドロキシアパタイト(HAp, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)ペレット(CELLYARD HA ペレット, PENTAX/旭テクノグラス)上で SaOS-2 細胞を 2、4、8 日間培養し、掻き出し遠心捕集後、細胞を溶解液(1%Triton-X100(表面活性剤)配合リン酸緩衝液(PBS(-))に懸濁し細胞中の DNA 量と ALP 活性量を測定した。DNA 量は定量キット(Quanti-iT PicoGreen dsDNA Assay kit, Molucular Probes/Invitrogen)と蛍光光度計により測定し、ALP 活性量は定量キット(アルカリ性フォスファ B-テストワコー、 和光純薬)と 96 穴マイクロプレート吸光リーダーにより測定した。本研究では、細胞当たりの ALP 活性を評価するために、ALP 活性量を DNA 生成量で除したもの(ALP/DNA)を ALP 活性とした。

(3) 生体内評価

生体内評価として、スクリュー型ブラスト Ti-6Al-4V インプラントの埋入後の回転除去トルク測定を行った。リン酸カルシウムコーティング(厚さ: 0.5 μm)を施したスクリュー型ブラスト Ti-6Al-4V インプラントを日本白色家兎(雄、平均体重 3 kg)大腿骨へ埋入した。埋入数は片側 3 本とした。2 または 4 週後、全身麻酔下において、インプラント体を骨組織から回転除去するのに要するトルク値をトルクゲージ(ATG24CN BTG150CN, Tonichi)により測定した。各埋入条件における家兎数は 5 羽とし、平均値および標準偏差を算出した。回転除去トルク試験後のインプラント表面および付着骨とインプラント界面の観察を SEM により行った。

3. 研究成果

(1) ブラスト Ti-6Al-4V プレート上に作製されたリン酸カルシウム膜

Fig. 1(a)および(b)に、リン酸カルシウムコーティングを施したブラスト Ti-6Al-4V プレートの表面および断面を示す。Fig. 1 中のコーティング膜は、断面観察を考慮し、生体内外評価で使用したコーティング膜厚の 0.5 μm よりもやや厚く作製されているが、コーティング後もブラスト Ti-6Al-4V プレート初期の表面粗さは保持されており、また、緻密かつ均一なコーティング膜が複雑な表面凹凸を良くカバーしていることが見て取れる。ブラスト処理は、骨/インプラント界面積の増加を目的に、人工歯根や人工股関節ステム部に応用されており、その表面粗さの保持は、熱スプレー法などの比較的厚いリン酸カルシウムコーティング膜の形成を意図した手法に対する RF マグネトロンスパッタリングによる薄膜コーティングの優位性を示すものと思われる。

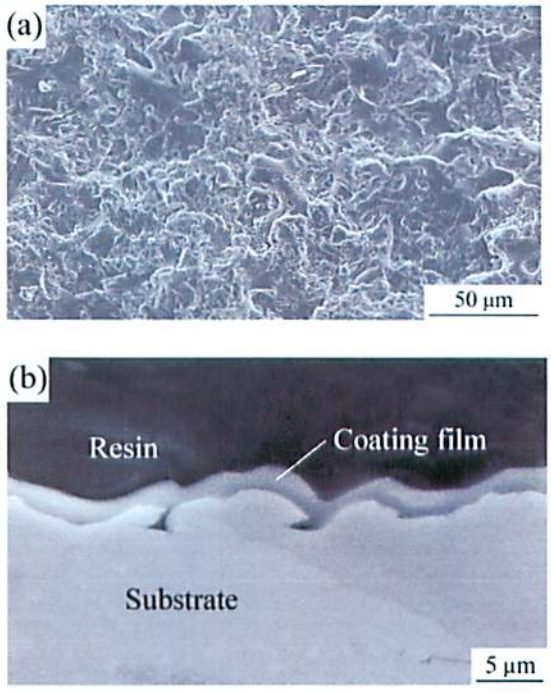


Fig. 1 SEM images of (a) surface and (b) cross-section of blast-treated Ti-6Al-4V plate after coating of calcium phosphate film.

Fig. 2 に、P = 100 W、P_{tot} = 0.5 Pa においてブラスト Ti-6Al-4V プレート上に作製したリン酸カルシウム膜の XRD パターンを示す。Co_2 が 20%または 50%の場合には、オキシアパタイト(OAp, $Ca_{10}(PO_4)_6O$)の形成が確認された。OAp は、ハイドロキシアパタイト(HAp, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)から H_2O が脱離した組成を有しているリン酸カルシウム相である。HAp と OAp の格子定数の違いに伴う XRD パターンにおけるピークのシフトが報告されているが[5,6]、本研究においては OAp コーティング膜と HAp 粉末におけるピーク位置の違いは検出できなかった。しかしながら、(イ)ターゲットにβ-TCP を採用しており OH 基源が系内に存在しない、(ロ)FTIR を用いた分析でもコーティング膜からは OH 基の存在は確認されない[2]、ことから、Fig. 2 における Co_2 が 20%または 50%でのコーティング膜の相は OAp と判断した。なお、OAp コーティング膜と HAp 粉末でピーク位置の違いが観察されなかった理由は、OAp コーティング膜の結晶性が低く、格子定数変化の検出が困難であったためかも知れない。一方、Co_2 = 0%では 2θ = 30°付近にわずかなハローパターンが確認され、非晶質リン酸カルシウムの存在が示唆される。本研究においてブラスト Ti-6Al-4V プレート上に作製されるリン酸カルシウムコーティング

膜の相はOApまたはACPであり、コーティング膜厚を0.5 μmとした際のスパッタリング条件と相の関係をFig. 3にまとめて示す。鏡面研磨CPチタンプレート上ではRF出力(P)およびスパッタリングガス中の酸素濃度(Co_2)が高い条件でOAp相の形成が観察され[2]、ブラストTi-6Al-4Vプレートの場合も鏡面研磨CPチタンプレートほど顕著ではないものの、同様の傾向が観察された。

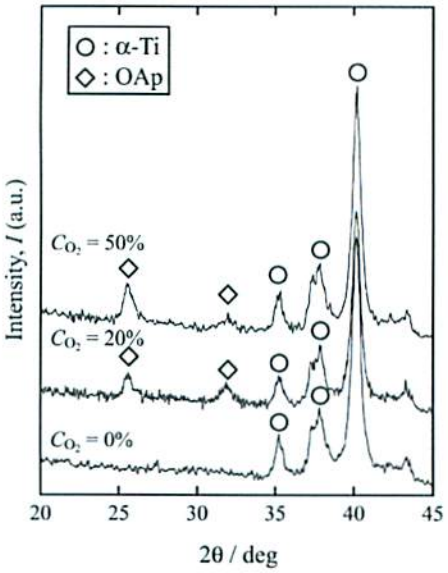


Fig. 2 XRD patterns of coating films fabricated on blast-treated Ti-6Al-4V plate at various oxygen gas concentrations (Co_2) with thickness of 0.5 μm under conditions of P_{tot} = 0.5 Pa and P = 100 W.

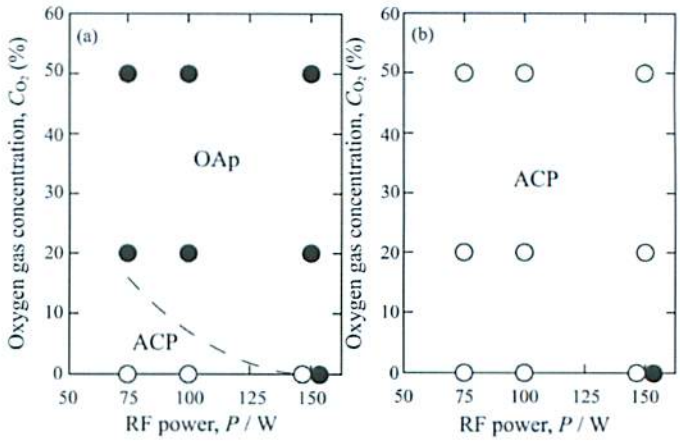


Fig. 3 Effect of oxygen gas concentration in sputtering gas and RF power on phase in films fabricated on blast-treated Ti-6Al-4V plate at P_{tot} of (a) 0.5 Pa and (b) 5 Pa with thickness of 0.5 μm.

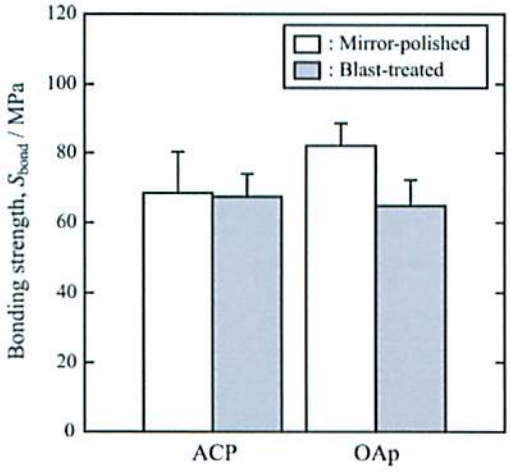


Fig. 4 Bonding strength calculated using maximum load in adherence tests with ACP- and OAp-coated titanium plates.

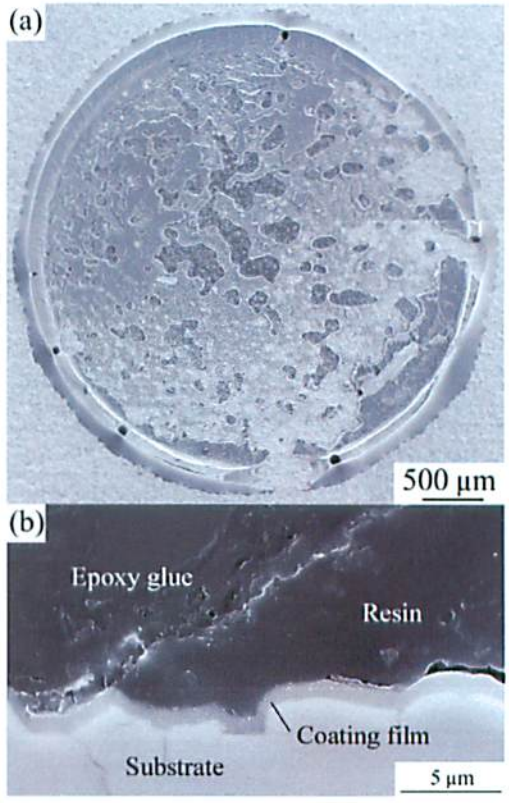


Fig. 5 SEM images of (a) fracture surface and (b) cross-section of OAp-coated Ti-6Al-4V plate with blast-treated surface after adherence test.

(2) 生体外評価

コーティング膜とブラスト Ti-6Al-4V プレートとの密着性を、アルミニウムスタッドがコーティングを施した試料と離断する際の最大荷重から計算される密着強度により評価した(Fig. 4)。図中には比較のために、鏡面研磨 CP チタンプレート上での密着強度も示した。ブラスト Ti-6Al-4V プレート上における密着強度の計算値は 60～70 MPa 程度であった。密着強度評価後の OAp 膜をコーティングしたブラスト Ti-6Al-4V プレート側破面および断面を Fig. 5 に示す。密着強度評価後においてコーティング膜がブラスト Ti-6Al-4V プレート上に存在しており、また、接着剤の存在も確認される。同様の状況は ACP コーティング材においても観察された。これらの結果は、密着強度評価試験におけるアルミニウムスタッドの離断が、接着剤/コーティング膜界面よりもアルミニウムスタッド側で起こったことを示唆する。すなわち、Fig. 4 に示した密着強度が、正確にはコーティング膜とブラスト Ti-6Al-4V プレート間の密着強度を反映していないことを意味する。前述の通り、本研究で用いた接着剤の接着強度は約 70 MPa とされており、Fig. 4 に示した 60～70 MPa 程度の密着強度はそれとほぼ一致する。以上より、RF マグネトロンスパッタリングでブラスト Ti-6Al-4V プレート上に作製されたリン酸カルシウムコーティング膜の密着強度は、基板の表面粗さに依存せず接着剤の密着強度以上であり、60 MPa 以上と判断できる。鏡面研磨 CP チタンプレート上での密着強度は、ブラスト Ti-6Al-4V プレートよりもやや大きいが、70 MPa という接着剤の密着強度を考慮すれば、その違いは有意なものではないと考えられる。

本研究で得られた密着強度は、ブラストチタン基板上にプラズマスプレー法により作製されたリン酸カルシウム膜の密着強度、20～30 MPa よりも大きく、インプラントのコーティング膜に必要とされる密着強度(約 50 MPa[7])も満足している。スパッタリングプロセスにおいては、チタン基板上の吸着ガスなどが除去されることが知られており、高い活性基板表面が得られるために、コーティング膜と基板間の優れた密着力が達成されたものと考えられる。

Fig. 6 に ACP および OAp コーティングを施したブラスト Ti-6Al-4V プレート上で、SaOS-2 細胞を 2、4、8 日間培養した後の ALP 活性(ALP/DNA)を、HAp ペレットおよびコーティングを施していないブラスト Ti-6Al-4V プレート上での結果と共に示す。ACP、OAp いずれをコーティングした場合にも、HAp ペレットよりは低いものの、コーティングなし材を有意に上回る ALP 活性が確認された。ALP 活性は造骨性を示す指標の一つで初期骨系分化誘導能を表し、骨系分化の進展に伴い一旦増加してから漸減する[8,9]。ブラスト Ti-6Al-4V プレート上において、リン酸カルシウムコーティング膜は細胞レベルで有意に骨系分化を誘導していると考えられた。

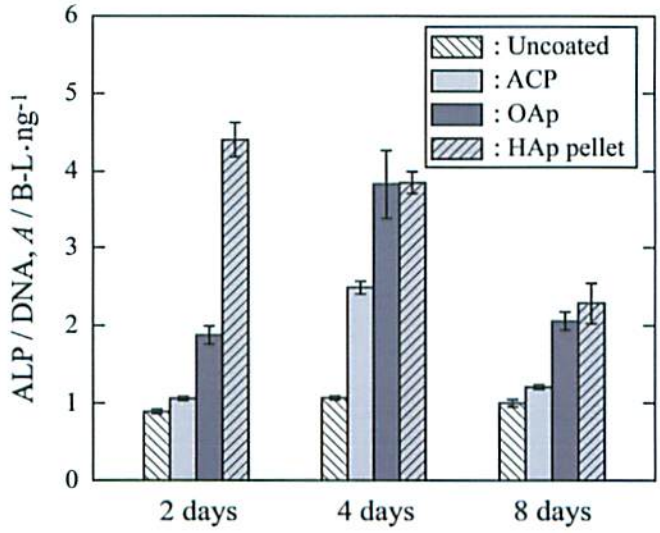


Fig. 6 ALP activity (ALP/DNA) of SaOS-2 cells on uncoated (control), ACP- and OAp-coated Ti-6Al-4V plates with blast-treated surface, and HAp pellet cultured for 2, 4 and 8 days.

(3) 生体内評価

Fig. 7 に、スクリュー型ブラスト Ti-6Al-4V インプラント上に形成されたリン酸カルシウムコーティング膜の断面を示す。動物実験に供したコーティング膜は、ACP および OAp をシリカアンプル中 873 K で 7.2 ks 熱処理したもの(OAp-Vac)の二種類である。曲率を有するインプラント体表面であっても、コーティング膜がブラスト処理により形成された凹凸を良くカバーしていることがわかる。スクリュー型ブラスト Ti-6Al-4V インプラント上のコーティング膜の XRD 分析による相の同定は困難であったが、同様の手順により作製したブラスト Ti-6Al-4V プレート上の OAp-Vac は、熱処理前よりも結晶化が進行した OAp 単相であることを確認している。ACP および OAp-Vac コーティングを施したインプラントを家兎大腿骨から回転除去する際のトルク値を、コーティングなし材(コントロール)と比較して Fig. 8 に示す。埋入期間の増加に伴い回転除去トルクが向上しており、いずれのインプラントにおいてもオッセオインテグレーションが進行していることが示唆される。また、ACP コーティング材において、2 週間の埋入後、コントロール材と比較して有意に大きい回転除去トルクが得られた($p<0.05$)。OAp-Vac コーティング材の回転除去トルク値に関しては、コントロール材と比較して平均値は大きいものの、標準偏差が大きく、コントロール材との有意差が観察されていない。OAp-Vac 膜に関しては熱処理後に若干の密着強度の低下が確認されており、それが回転除去トルクにおける大きな標準偏差の原因と考えられる。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コーティング膜の熱処理プロセスの最適化は今後の課題である。

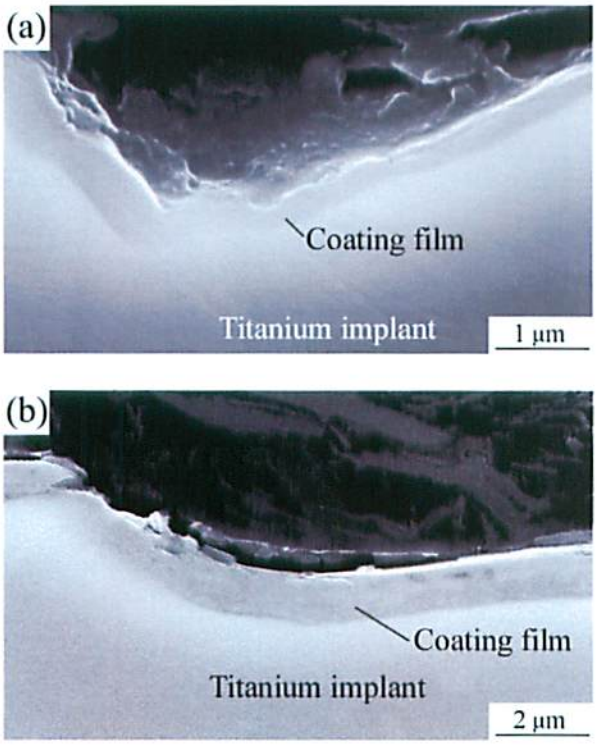


Fig. 7 SEM images of cross-section of (a) ACP- and (b) OAp-Vac-coated screw type Ti-6Al-4V implants with blast-treated surface before implantation.

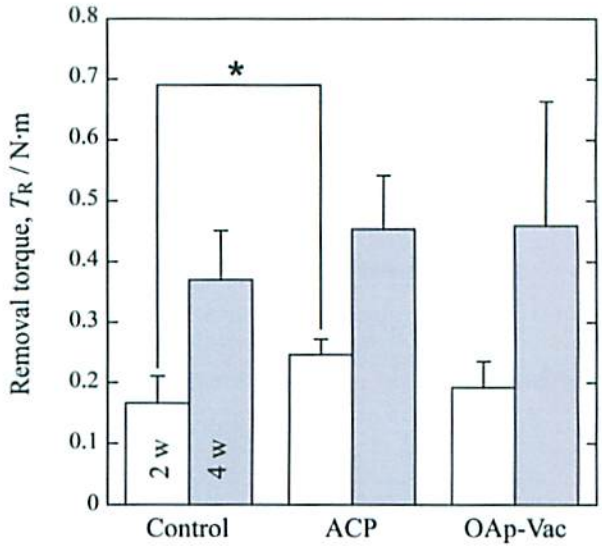


Fig. 8 Removal torque of uncoated (control), ACP- and OAp-Vac-coated screw type Ti-6Al-4V implants with blast-treated surface from femur of Japanese white rabbits after 2- and 4-week implantation.

4. まとめ

RF マグネトロンスパッタリング法によりブラスト処理を施した Ti-6Al-4V 合金基板上にリン酸カルシウムコーティング膜を作製すると共に、その生体内外評価を行い、リン酸カルシウムコーティングがチタンの骨適合性に及ぼす影響について検討した。得られた結果は以下の通りである。

(1) 作製されたコーティング膜は、ブラスト Ti-6Al-4V 基板の表面凹凸を良くカバーしており、基板の表面粗さを保持していた。コーティング膜は、非晶質リン酸カルシウム(ACP)相または結晶質のオキシアパタイト(OAp)相により構成されており、スパッタリング条件により相の制御が可能であった。
(2) コーティング膜の密着強度は、リン酸カルシウムコーティング膜の相に依存せず 60 MPa 以上であり、プラズマスプレー法により作製されたリン酸カルシウムコーティング膜の密着強度、20～30 MPa よりも大きく、インプラント用コーティング膜として十分な値と考えられた。
(3) リン酸カルシウムコーティングはブラスト Ti-6Al-4V プレート上における骨芽細胞の ALP 活性を有意に向上させることが確認され、骨系分化を誘導していると考えられた。
(4) リン酸カルシウムコーティングを施したスクリュー型ブラスト Ti-6Al-4V インプラントの家兎大腿骨からの回転除去トルクは、コントロール材よりも大きく、特に非晶質リン酸カルシウムコーティングを施した場合、2 週埋入後にコントロール材との有意差が確認された。これらの結果は、リン酸カルシウムコーティング膜が、チタンインプラントの骨適合性の向上に有効であることを示唆する。

参考文献

1) 成島尚之: バイオマテリアル, 25 [4] (2007), 252-260.
2) T. Narushima, K. Ueda, T. Goto, H. Masumoto, T. Katsube, H. Kawamura, C. Ouchi and Y. Iguchi: Mater. Trans., 46 (2005), 2246-2252.
3) K. Ueda, T. Narushima, T. Goto, T. Katsube, H. Nakagawa, H. Kawamura and M. Taira: Mater. Trans., 48 [3] (2007), 307-312.
4) K. Ueda, T. Narushima, T. Goto, M. Taira and T. Katsube: Biomedical Materials, 2 (2007) S160-S166.
5) K. A. Gross, C. C. Berndt, P. Stephens and R. Dinnebier: J. Mat. Sci., 33 (1998) 3985-3991.
6) K. A. Gross, V. Gross and C. C. Berndt: J. Am. Ceram. Soc., 81 (1998) 106-112.
7) Y. Yang, K.-H. Kim and J. L. Ong: Biomaterials, 26 (2005) 327–337.
8) L. Postiglione, G. Di Domenico, L. Ramaglia, S. Montgnani, S. Salzano, F. Di Meglio, L. Sbordone, M. Vitale and G. Rossi: J. Dent. Res., 89 (2003) 692-696.
9) K. Ogata, S. Imazato, A. Ehara, S. Ebisu, Y. Kinomoto, T. Nakano and Y. Umakoshi: J. Biomed. Mater. Res., 72A (2005) 127-135.

5. 発表（投稿）論文

(1) 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, 2 (2007) S160-S166.

(2) K. Ueda, T. Narushima, T. Katsube, H. Kawamura and T. Goto,
"In Vitro Evaluation of RF Magnetron-sputtered Calcium Phosphate Films on Titanium,"
Key Engineering Materials, 352 (2007), 305-309.

(3) K. Ueda, T. Narushima, T. Goto, H. Nakagawa, H. Kawamura and T. Katsube,
"In vivo and in vitro Evaluations of Calcium Phosphate Films Coated on Titanium by RF Magnetron Sputtering,"
Ti-2007, Science and Technology, Proc. the 11th World Conference on Titanium (JIMIC-5), (2007), 1477-1480.

(4) 成島尚之, 上田恭介, 後藤孝, 勝部朝之, 川村仁, 中川浩伸, 平雅之,
"ブラスト処理を施した Ti-6Al-4V 合金基板へのリン酸カルシウムコーティングと生体内外評価,"
粉体および粉末冶金, 印刷中.

(5) 中川浩伸, 勝部朝之, 上田恭介, 栗原淳, 後藤孝, 成島尚之, 川村仁,
"RF マグネトロンスパッタリング法を用いた吸収性薄層リン酸カルシウムコーテイングインプラントに関する実験的研究,"
日本顎顔面インプラント学会誌, 投稿中.

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　加藤　勝　　末松　久孝　　中島　督

東北大・金研　小山　富男　　東北大学・情報科学　海老澤　丕道

秋田大・教育文化　林　正彦　　日本原子力研究機構・計セ　町田　昌彦

大阪府立高専　佐藤　修

1．　はじめに

近年、超伝導体に対して微細加工することで、新しい物性を生み出し、またそれを用いて新しいデバイスを開発する研究が進んできている。特に、超伝導体をコヒーレンス長や磁場侵入長程度の大きさにすることで、磁場下でのバルクの超伝導体中における単一量子磁束を持つ渦糸が三角格子状に配列する状態とは異なり、渦糸の持つ磁束の大きさが量子磁束の2倍以上になったり、磁束の向きが反対になったり、渦糸の配列が三角格子とは異なる配列になることが見いだされてきた。このように、サブマイクロサイズの超伝導体ではその形状に依存した物性が現れる。この研究では、この形状による磁束の構造や運動の制御に関して研究を行った。

第1に、これまで研究してきた、d波超伝導体とs波超伝導体を組み合わせた超伝導複合体dドットを利用した論理回路を提案し、その動作のシミュレーションを行った。dドットでは、d波超伝導体の異方性により生じる自発磁束がドットの形状により異方的に分布し、それによりdドット間の相互作用が異方的になり、dドットの配置をうまく設計すれば、論理回路を構成できるというものである。(2節)

次に、超伝導ネットワークに関しては、これまでに行ってきた有限の超伝導ネットワークにおいて磁束構造がバルクとは異なるものになるという研究を進めて、有限の非対称なネットワーク中の磁束の外部電流による駆動の制御を調べた。具体的には、交流電流による駆動に対して、磁束の整流効果(ラチェット)を調べた。これまでに、超伝導体中に空間的に非対称なアンチドットを配列した場合の磁束の運動のラチェット効果が実験的に調べられてきたが、この研究では、有限で非対称なネットワークで生じるかをギンツブルグランダウ(GL)方程式を用いたシミュレーションで調べた。(3節)

さらに、多孔性の超伝導体のモデルとして、ランダム超伝導ネットワークにおける磁場下での磁束構造について、線形化GL方程式であるドジャンアレクサンダー(dGA)方程式を用いたシミュレーションで調べた。(4節)

2．dドットを用いた論理回路のシミュレーション

これまで、d波超伝導体とs波超伝導体を組み合わせた超伝導複合体dドットに関して2成分ギンツブルグランダウ方程式を、有限要素法を用いて数値的に解くことでその基礎的な性質を調べてきた。図1にdドットの概念図を示す。d波超伝導の秩序変数は運動量空間におけるx方向とy方向戸の間での符号が異なるという異方性のため($k_x^2 - k_y^2$)、図1で示した形状の場合には、正方形の4つの角において、自発電流が流れ、角を中心に通常の量子磁束 $\phi_0 = \dfrac{hc}{2e}$ の半分の量子磁束が生じる。d波超伝導体領域における2成分GL自由エネルギーを次に示す。

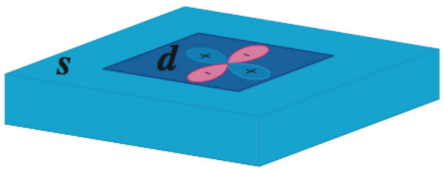


図1　dドットの概念図

$$\mathrm{F}_d\left(\Delta_s,\Delta_d,\mathbf{A}\right)=\int_\Omega\left(\frac{3\alpha}{8}\lambda_d\left[\left|\Delta_d\right|^2-\frac{4\ln T_{cd}/T}{3\alpha}\right]^2+\alpha\lambda_d\left[\left|\Delta_s\right|^4+2\frac{\alpha_s}{\alpha}\left|\Delta_s\right|^2\right]+\alpha\lambda_d\left[2\left|\Delta_s\right|^2\left|\Delta_d\right|^2+\frac{1}{2}\left(\Delta_s^{*2}\Delta_d^2+\Delta_s^2\Delta_d^{*2}\right)\right]\right.$$

$$\left.+\frac{1}{4}\alpha\lambda_d v_F^2\left[\left|\mathbf{\Pi}\Delta_d^*\right|^2+2\left|\mathbf{\Pi}\Delta_s\right|^2+\left(\Pi_x^*\Delta_s\Pi_x\Delta_d^*-\Pi_y^*\Delta_s\Pi_y\Delta_d^*+\mathrm{H.c.}\right)\right]+\frac{1}{8\pi}\left|\mathbf{h}-\mathbf{H}\right|^2+\frac{1}{8\pi}\left(\mathrm{div}\,\mathbf{A}\right)^2\right)d\Omega$$

ここでΔ_d とΔ_s は超伝導秩序変数のd波とs波の成分であり、$\mathbf{\Pi}=\dfrac{\nabla}{i}-\dfrac{e}{c}\mathbf{A}$ である。異方性はΔ_d とΔ_s の空間微分の結合項で記述される。

図2には数値シミュレーションによって得られた、自発磁束の磁場分布を示す。この図で青色は上向きの、赤色は下向きの磁場を表している。おのおのの角における磁場は積分するとほぼ量子磁束の半分となっている。

このようなdドットは、論理デバイスとして、次のような性質を持つことを明らかにしてきた。

1　半整数量子磁束の自発的な発生のために、基底状態が時間反転対称性を破った状態であり、常に2重に縮退した状態である。

2□　２重に縮退した状態は、他の準安定状態に比べ、サイズが小さく転移温度より十分温度が低い場合は超伝導の凝縮エネルギー程度だけエネルギーが低い。このためdドットは２状態の素子として扱うことができる。

3□　いくつかのdドットをs波超伝導体中に配置すると自発磁束まわりの電流を介して相互作用を行うが、流れる電流の非対称性のため、その相互作用は距離や方向に強く依存したものになる。図３には斜め配置の２個のdドットの強磁性の状態と反強磁性の状態の間の自由エネルギーの差のグラフを示した。近距離では強磁性的、遠距離では反強磁性的になることが分かる。

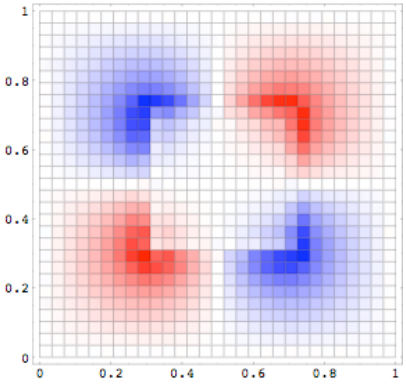


図２　dドットの自発磁束の磁場分布

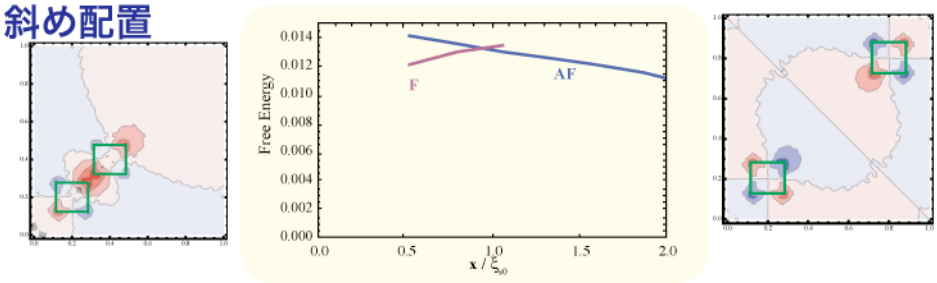


図３　dドットの斜め配置の自由エネルギーの距離依存性。近距離では強磁性相互作用、遠距離では反強磁性相互作用となる。

dドットはこのような性質をもち、異方的なビット、もしくはスピンとして考えることができる。これを利用する為に、量子ドットを利用したQCA(Quantum-dot　Cellular　Automaton)のアイデアを利用する。その基本原理は、図４に示したように５つの十分小さく電子が一個しか入らないような量子ドットを配列しセルとする。ここに電子を２個入れると安定状態は(a)と(b)二つの状態になり、ビットとして利用できる。平行に置いた二つのセル間には強磁性相互作用が働き、これを利用して回路を作ることができる。

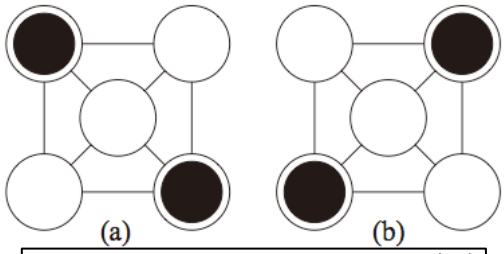


図４　量子ドットセルオートマトンの概念図。白丸は量子ドット、黒丸は電子を表す。2個の電子が導入された場合、電子間のクーロン相互作用により(a)と(b)の二つの基底状態がある。

1)　直線上にセルを配列することで情報の伝達ができる。（ワイヤー）（図５）

2)　５個のセルを配列し、３個を入力セル、１個を出力セルとすることで、多数決回路を構成できる。（図６）

以上を元に論理回路を構成するのがQCAのアイデアである。これは量子ドットの系だけでなく、局所的に相互作用する２状態を取るセルを元にした系に対しても利用可能であると思われる。そのため、dドットを用いて、このような論理回路が構成できるかを、dドットを記述する時間依存２成分ギンツブルグランダウ方程式を解いて、実際に動作を確かめた。

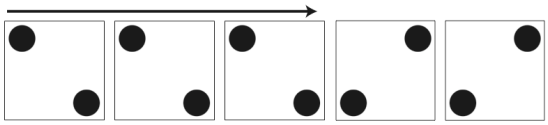
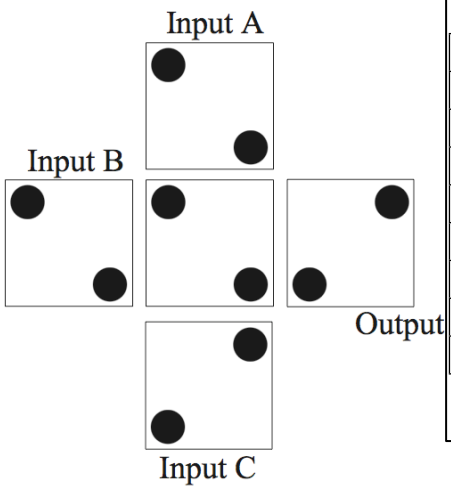


図５　量子ドットセルを一列に配置し、左端で状態を反転させて、その状態が右へ伝わっていく様子。

dドットは斜めに配置した場合、近距離において強磁性相互作用を持ち、この相互作用を利用する為、図７のように斜め方向に一列にdドットを配置し、情報の伝達のシミュレーションを行った。

図７には３つのdドットを配置した場合の時間発展の様子を示す。(a)はdドットの配置を表し、(b)はその時間発展である。初期状態はすべてのdドットが同じ状態を取っており、左下の角に左下のdドットの自発電流を逆転するような外部電流を流し、そのdドットの状態を 反転させる。



真理表

Input A	Input B	Input C	Output
1	1	1	1
1	1	0	1
1	0	1	1
1	0	0	0
0	1	1	1
0	1	0	0
0	0	1	0
0	0	0	0

図６　量子ドットセルを配置した多数決回路。右はその真理表

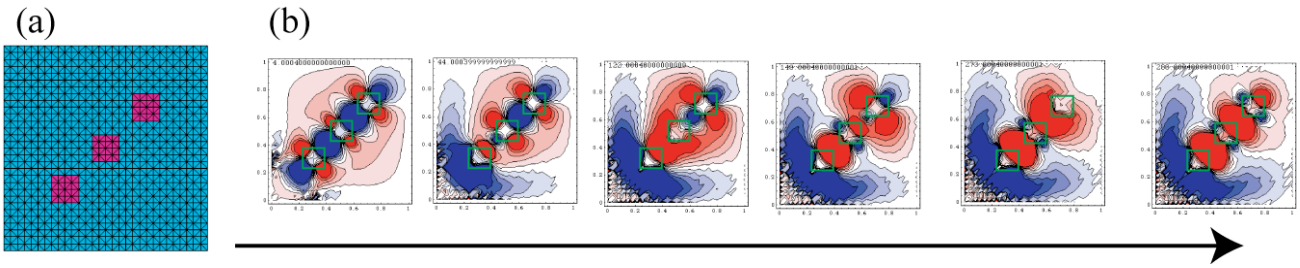


図７　３個のｄドットを斜めに直線上に配列した場合の情報の伝達のシミュレーション。(a) ｄドットの配置。(b) TDGL

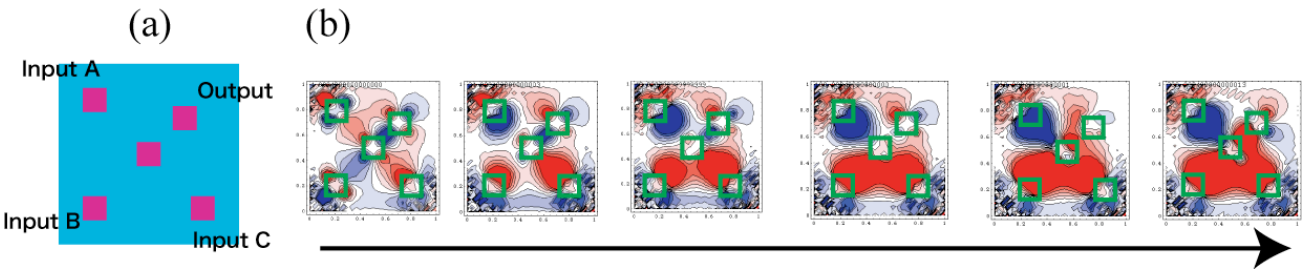


図８　多数決論理回路のシミュレーション。(a) ｄドットの配置。(b) ＴＤGL 方程式のシミュレーションによる磁束

その後、状態の反転が右上のdドットに伝わっていくのが分かる。図８には、多数決論理回路のシミュレーションの例を示した。初期状態ではすべてのdドットが同じ状態にいる。InputAとBのdドットを反転させ、InputCのdドットを同じ状態に維持する外部電流を流す。最終的に、outputのdドットが反転するのが分かり、多数決論理回路として動作することを示すことができた。
動作速度を見積もると、状態の反転はサブピコ秒程度で行われるので、ピコ秒のオーダーでの動作が可能であると考えられ、このdドットQCA論理回路は次世代計算機の候補になると期待される。

３．非対称有限超伝導ネットワークにおける磁束の運動のラチェット効果

図１０に、非対称ネットワークを示す。赤の実線が超伝導体である。このネットワークに磁場を印加し電流を上下の端子から流すことで、磁束の運動を制御できるかのシミュレーションを行った。超伝導ネットワークは、超伝導体がコヒーレンス長や磁場侵入長に比べて、十分細い場合、１次元で近似できる。このため、GL方程式とMaxwell方程式をそれぞれ１次元と２次元の有限要素法を用いて、シミュレーションを行った。以下はこのハイブリッド有限要素法で用いた方程式である。

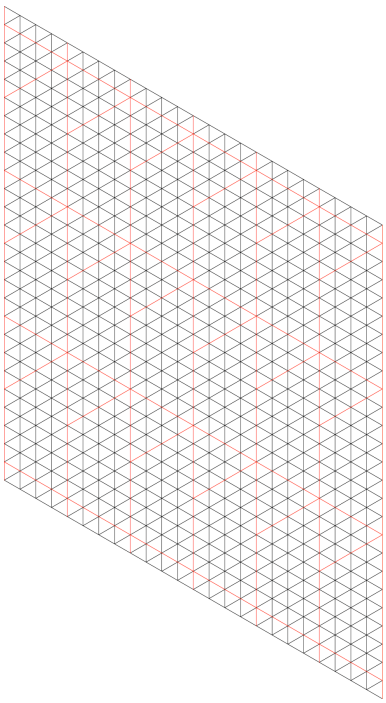


図９　非対称ネットワーク

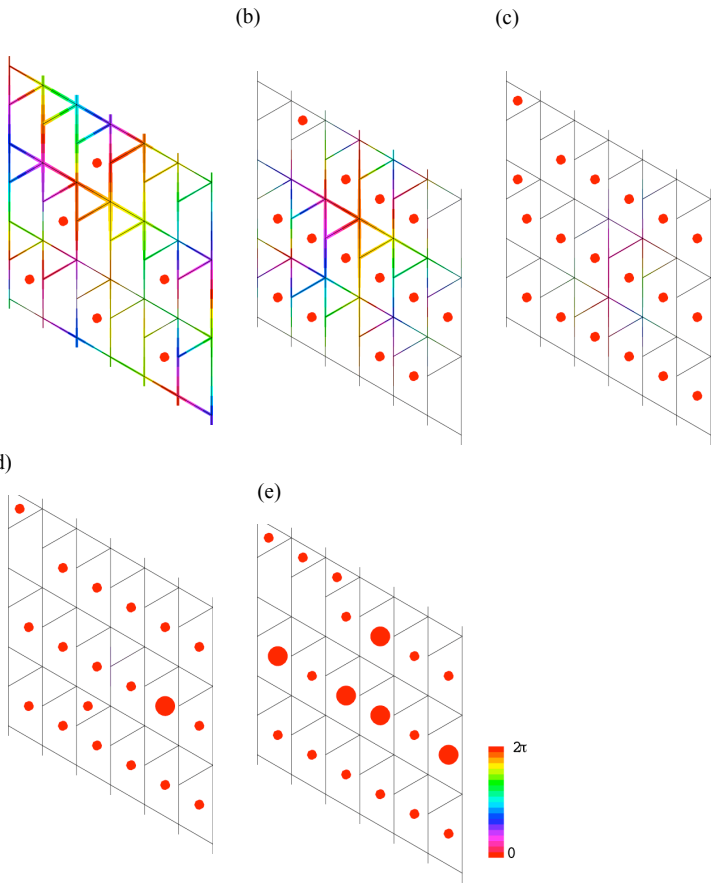


図１０　磁場を印加したときの磁束構造。(a) H/Hc=0.1, (b) H/Hc=0.2, (c) H/Hc=0.3, (d) H/Hc=0.4, (e) H/Hc=0.5。

$$\sum_j I_{ij}\frac{d\Delta_j}{dt} = -\sum_j P_{ij}\Delta_j + U_j$$

$$\sum_j I^{2D}_{ij}\frac{dA_{jx}}{dt} = -\sum_j R^x{}_{ij}A_{jx} - \sum_j S^x{}_{ij}A_{jy} - T^x{}_i$$

$$\sum_j I^{2D}_{ij}\frac{dA_{jy}}{dt} = -\sum_j R^y{}_{ij}A_{jy} - \sum_j S^y{}_{ij}A_{jx} - T^x{}_i$$

図９において３角形が２次元の有限要素法の要素を表し、その頂点で区切られた超伝導体の線分が１次元有限要素法の要素である。図１０には磁場を印加することで生じた磁束構造を示している。超伝導体のボンドの太さは超伝導秩序変数の振幅を表し、色はその位相を示している。

磁束は大きな台形のループに入りやすいことが分かる。これは、ループまわりの超伝導電流が小さくなることでエネルギーが減少する為であると理解できる。

図１１には、上部と下部のリードとの間に交流電流を印加した場合の、リード間の直流電圧の外部磁場依存性を示した。　中間の磁場領域で正の直流電圧が得られていることが分かる。磁場が小さいときは磁束の数が少なくかつ超伝導秩序変数が大きいため磁束が動きにくいため、電圧が小さくなり、磁場が大きいときは、図１０からも分かるように超伝導秩序変数が小さくなり自由に磁束が動けるため直流電圧は小さくなると理解できる。実際に、シミュレーション中の磁束のそのような運動が確認されている。ただし、ネットワークの中央部で秩序変数の振幅が大きいため、磁束の運動はネットワークの上部と下部に限られており、上部と下部では、外側のループの形状が異なることから、この磁束のラチェット効果が生じていると考えられる。すなわち、磁束のネットワークへの侵入をネットワークの非対称性によって制御していると結論づけられる。

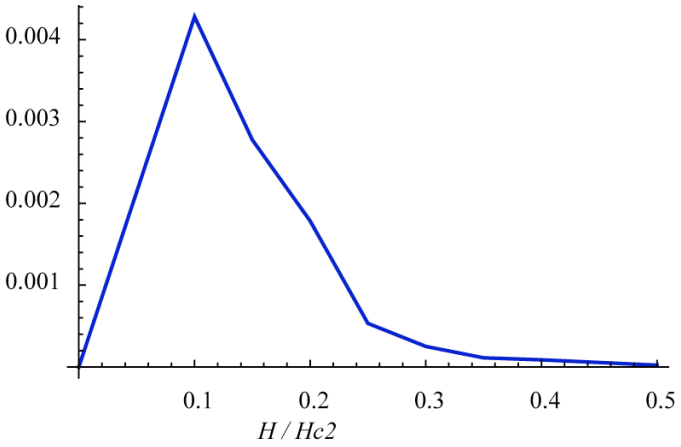


図１１　非対称ネットワークにおいて交流電流を印加したときの直流電圧の外部磁場依存性。

４．ランダムネットワークにおける磁場下での磁束構造

超伝導体の一つの応用として、超伝導電線があげられるが、その場合、磁束のピン留めが重要である。多孔性の超伝導体はそのピン留めの強さが期待される。そのモデルとして、超伝導ネットワークのボンドをランダムに抜いたランダムネットワークを考えた。図１２にその一例を示す。その転移温度と磁場中での磁化過程について、ボンドを抜いていく割合についての依存性を、超伝導ネットワークに対しての線形化ギンツブルグランダウ方程式であるドジャンアレクサンダー方程式を解くことで、求めた。

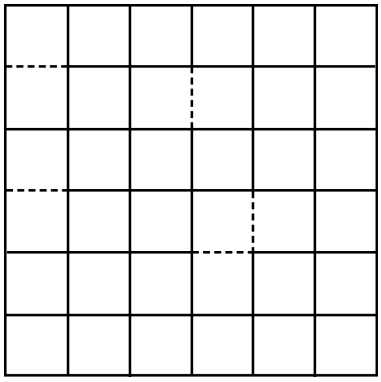


図１２　ランダム超伝導ネットワークの例。正方格子ネットワークから点線のボンドを抜いている。

$$\frac{1}{n_i}\sum_j \Delta_j \exp\left(i\gamma_{i,j}\right) = \Delta_i \cos\frac{a}{\xi}$$

ここで、Δ_i はi番目の格子点での超伝導秩序変数の値であり、$\sum_j$ はi番目の格子点にボンドでつながる格子点についての和になる。n_i はそのような格子点の数であり、$\xi = \xi_0/\sqrt{1-T/T_{C0}}$ はコヒーレンス長、a はボンドの長さであり、T_{C0} はバルクの超伝導体の転移温度であるり、γ_{ij} は、磁場による格子点間の位相差を表し、次のように定義される。

$$\gamma_{i,j} = \frac{2\pi}{\Phi_0}\int_i^j \mathbf{A}\cdot\mathbf{ds}$$

ドジャンアレクサンダー方程式はΔ_i に関しての固有値方程式であり、その最大固有値から$\cos\frac{a}{\xi}$ を通して、超伝導転移温度が求められる。図１３には、2次元正方格子からランダムにボンドを抜いて場合の転移温度の減少を示している。

横軸は$f=\Phi/\Phi_0$ であり、縦軸は$-\frac{\Delta T_C}{T_{C0}}\times\left(\frac{a}{\xi_0}\right)^2$ を表している。ここで、Φ は正方形１個当たりの磁束の大きさであり、ΔT_c は超伝導転移温度の変化である。Aはボンドを抜いていない正方格子の場合であり、転移温度はΦ_0 を周期に持つLittle-Parks振動を示す。さらに、細かい振動は超伝導ネットワーク全体に磁束Φ_0 が一つ入って、より安定な状態に入ることから生じている。B1とＢ２においてはランダムにボンドを１割除いた場合、C1とＣ２においては２割除いた場合の転移温度の減少を示す。ボンドが抜かれていくと次第に転移温度が減少の減少が抑えられていくことがわかる。一般に、磁束が閉じ込められるリングの数が多いほど、その構造に整合させる為に転移温度が下がると考えられる。図１４には、３次元立方格子からボンドをランダムに抜いていった場合の転移温度の減少の磁場依存性を示した。このとき、磁場は垂直方向からπ／６だけ傾いて印加している。そのため、磁場に垂直な投影面積をもつ正方形のループが２種類あり、その面積比が有理数比でないため、周期性は失われている。特徴的なことは、２割除いたC2でも転移温度が１割除いたB1やB2と同程度に下がっていることで、３次元的なランダムネスにより、磁束構造が特殊な形に制約されていることがわかる。

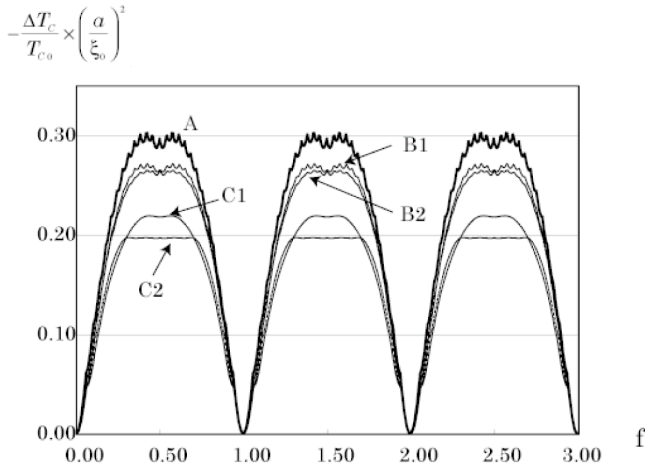


図１３　２次元ランダムネットワークの転移温度の減少の磁場依存性。A:正方格子、B1,B2:ボンドを1割除いた場

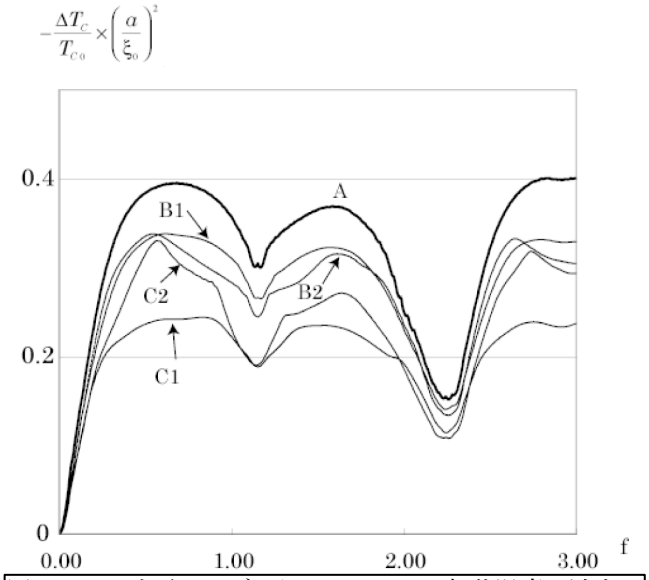


図１４　３次元ランダムネットワークの転移温度の減少の磁場依存性。A:正方格子、B1,B2:ボンドを1割除いた場合、C1,C2:ボンドを２割除いた場合。磁場は垂直方向から

この転移点での磁束構造を見るため、２次元正方格子の場合に、ネットワーク全体を貫く磁束を求めた。印加された磁場からのこの磁束のずれの単位ループ当たりの磁化M は

$$M=\frac{m(C)-fS/a^2}{S/a^2}$$

で与えられる。ここで、Sはネットワーク全体の面積、$m(C)$ はネットワーク全体を貫く磁束で

$$m(C)=-\frac{1}{2\pi}\sum_{C<i,j>}\left[\arg\left(\frac{\Delta_j e^{i\gamma_{i,j}}}{\Delta_i}\right)-\gamma_{i,j}\right]$$

と与えられる。図１５と図１６に完全な正方格子ネットワークの場合と２割ボンドを除いたランダムネットワークの場合の結果を示した。図１５で$f<0.5$ においては、磁束は印加磁場より少なくなるのは磁場排除の効果である。途中の細かいスパイクは量子磁束が一本一本入っていく過程を表している。$f=0.5$ のまわりで磁化が正に転じるのは$f=0.5$ の磁束構造が安定であり、弱い磁場のときに既にその磁束構造になってしまう為である。ランダムネットワークの場合には、スパイク状の磁化変化の完全ネットワークの場合より大きく、安定な磁束構造が生じていると考えられる。特に$f=0.5$ での磁化の符号の逆転が大きくなり、$f=0.5$ での磁束構造がより安定になることがわかる。

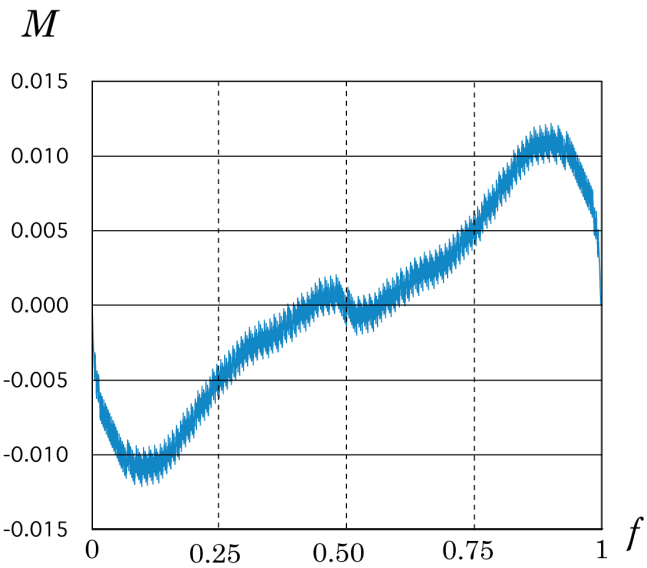


図１５　完全な正方格子の磁化の磁場依存性。

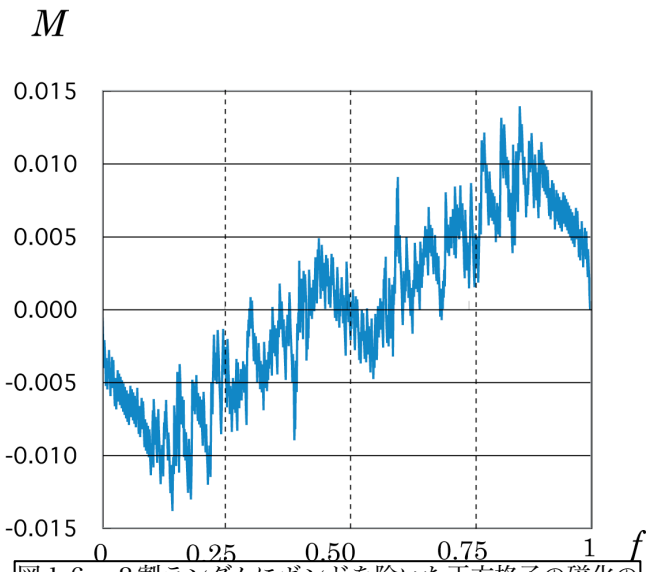


図１６　２割ランダムにボンドを除いた正方格子の磁化の

４．　まとめ

微小超伝導複合体dドットと超伝導ネットワークにおける、磁束構造とそのダイナミクスに関してのシミュレーションを行ってきた。dドットに関しては、その相互作用を利用して、論理回路が構築できることをシミュレーションで示した。ネットワークに関しては、非対称ネットワークにおいて磁束の外部電流による運動の整流効果があることを示し、また、ランダムなネットワークにおいては、より安定な磁束構造が生じうることを磁化過程を計算することで示した。これらの結果は、磁束の構造や運動を超伝導体の幾何学的な構造によって制御できることを示しており、今後のナノ構造超伝導体の研究の発展の一つの方向を示すことができた。

５．　発表（投稿）論文

1. Superconducting symmetries of nano-structured anisotropic superconductors M. Kato, T. Koyama, M. Machida, T. Ishida, Physica C, 460-462, 1436-1437 (2007).
2. Quantum dynamics of the phase difference in an assembly of closed 0-π Josephson junctions made by d- and s-wave superconductors T. Koyama, M. Machida, M. Kato, T. Ishida, Physica C, 460-462, 1305-1306 (2007).
3. Effects of weak impurity potential on the quasi-particle states in high-Tc superconductors M. Kato, K. Maki, Physica C, 460-462, 1031-1032 (2007).
4. Artifcial Spin System Using Composite Structures of d- and s-wave Superconductors M. Kato, M. Hirayama, S. Nakajima, T. Koyama, M. Machida, T. Ishida, J. Magn. Magn. Mater., 310, 495-497 (2007).
5. Votex Doping into Finite-Sized Superconducting Networks T. Ishida, Y. Matsushita, M Shimizu, M. Kato, M. Hayashi, H. Ebisawa, K. Satoh, T. Yotsuya, O. Sato, International Journal of Modern Physics B, 21, 3177-3179 (2007).
6. Macroscopic quantum effect in intrinsic Josephson junctions containing magnetic flux T. Koyama, M. Machida, M. Kato, T. Ishida, Physica C, 463-465, 985-988 (2007).
7. Numerical simulation for thermal relaxation of hot spot in MgB2 neutron detector M. Nishikawa, M. Kato, T. Ishida, Physica C, 463-465, 1115-1118 (2007)
8. Quasi-particle spectrum of giant vortex states in a square nanoscopic superconducting plate H. Suematsu, M. Kato, T. Koyama, M. Machida, T. Ishida, Physica C, 463-465, 262-265 (2007).
9. Penetrations And Dynamics of Vortices in Mesoscopic Superconducting Plates O. Sato, M. Kato, , Physica C, 463-465, 258-261 (2007).
10. Anisotropic superconductors in nano-structures M. Kato, T. Koyama, M. Machida, T. Ishida, Physica C, 463-465, 254-257 (2007).
11. A study of superconducting transition of network models of multiply connected superconductors, O. sato and M. Kato, Physica C, in press.
12. Phase Transition and Magnetization of Superconducting networks in a Magnetic Field, O. Sato and M. Kato, Physica C, in press.
13. Simulation of logic gate using d-dot's, S. Nakajima, M. Kato, T. Koyama, M. Machida, T. Ishida and F. Nori, Physica C, in press.

有限要素法による Nb_3Sn 複合超伝導線の事前曲げ歪効果の三次元解析

岡山大学・自然科学研究科　村瀬 暁，延原 正彦，金 錫範，七戸 希
東北大学・金属材料研究所　淡路 智，小黒 英俊，西島 元，渡辺 和雄
高エネルギー粒子加速器機構　和気 正芳

1. はじめに

超伝導の応用は，医療，化学分析，搬送，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，母材，クエンチしたとき電流のバイパス材と使用される安定化銅，マグネット運転時の電磁力に耐える高強度補強材などから構成される複合材である．Nb_3Sn 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，線熱膨張率など機械的性質が異なるため，冷却時に各構成部材には残留歪が生じる。Nb_3Sn 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，Nb_3Sn 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 Nb_3Sn 線が開発され[2-4]，最近 Cu-Nb で補強した Nb_3Sn 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(J_c)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]。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に生じるピークの J_c も向上した。このピークの J_c(J_{cm})は，Nb_3Sn 超伝導体に印加している圧縮歪が引張の印加により緩和されて増加し，さらに引張歪が増加すると圧縮歪が引張歪に変化して J_c が低下することにより得られる。前者が Cu-Nb 補強 Nb_3Sn 線(CuNb/Nb_3Sn)の他，Cu-Nb 補強のない一般の Cu 安定化 Nb_3Sn 線(Cu/Nb_3Sn)でも見られるが，後者の J_{cm} の向上は Cu 安定化 Nb_3Sn 線ではほとんど見られない。また，前者の J_c 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 J_{cm} の向上は説明できない。

Nb_3Sn 線には z-方向の歪だけでなく，径方向(r-方向)や周方向(θ-方向)の 3 次元の歪が印加しており，z-方向の歪がゼロの状態でも，r および θ 方向の歪が残留していることが，実験的にも解析的にも確かめられ [6, 7]，この 3 次元歪状態の違いが前述の CuNb/Nb_3Sn と Cu/Nb_3Sn の J_c 特性の実験結果に影響を及ぼすことがわかった。

一方，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 Nb_3Sn 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]。今年度は，3 次元歪の評価方法，事前曲げ歪効果が発生するまでの曲げや冷却過程での歪の変化，主要な役割を示す Cu-Nb 部材の配置の違いによる 3 次元歪への影響などを検討する。

3 次元歪解析には，東北大学金属材料研究所計算科学センター・スーパーコンピューティングシステムのノード数制限のない有限要素法ソフト ANSYS-Multiphysics version を用いた。

2.　計算手法，モデル

解析の対象は, いずれも線径 1 mm で, CuNb で補強した Nb_3Sn 線(CuNb/Nb_3Sn), Cu matrix に Nb_3Sn フィラメントが埋め込まれた Cu/Nb_3Sn(Cu-1)および Cu 安定化材が外部に配置された Cu/Nb_3Sn(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 Fig. 1 に示す。

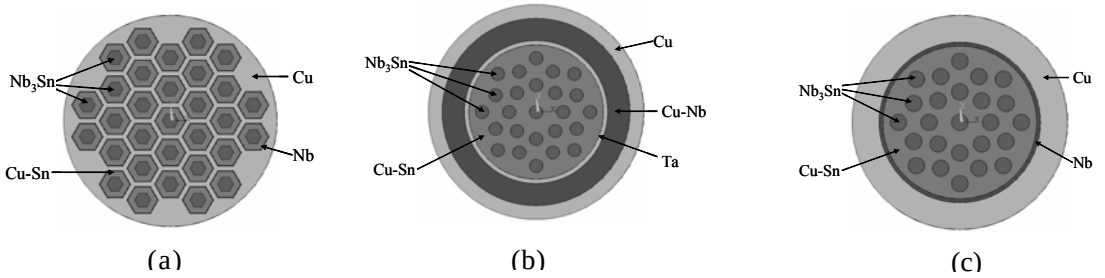


Fig. 1　解析に用いた Nb_3Sn 線モデル　(a) CuNb/Nb_3Sn, (b) Cu matrix Nb_3Sn (Cu-1), (c) Cu 外部安定化 Nb_3Sn (Cu-2)

Nb_3Sn 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，650 ℃の Nb_3Sn 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，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引張歪を, 180 度の位置の外表面で圧縮歪を同時に印加したあとゼロ歪に戻した. 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応力を印加した。

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 Nb_3Sn 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 Table 2 に，一例として Cu の応力・歪曲線の温度変化を Fig. 2 に示す。

TABLE 1　COMPONENT MATERIALS AND THEIR VOLUME FRACTIONS

model	CuNb/Nb_3Sn (CuNb)	Cu/Nb_3Sn (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

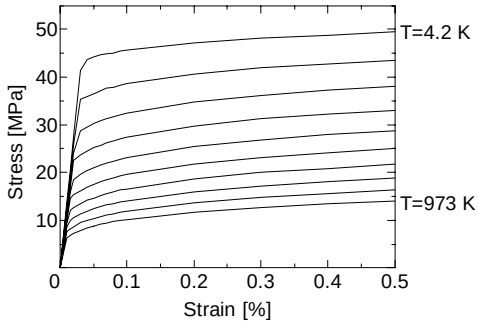


Fig. 2　Stress-strain curves of Cu at various temperatures used in the FEM analysis

TABLE 2　PARAMETERS OF COMPONENT MATERIALS

Component materials	Thermal expansion coefficient (K)	Young's modulus (GPa) at R.T.	Poisson's ratio at R.T.
Nb_3Sn	7.64×10^{-6}	165	0.3
Cu-Sn	17.3×10^{-6}	124	0.345
Cu-Nb	15.1×10^{-6}	109	0.346
Ta	6.3×10^{-6}	186	0.342
Nb	7.02×10^{-6}	103	0.397
Cu	16.8×10^{-6}	114	0.345

3. 計算結果および考察

3.1　3 次元歪の評価

3 次元歪は，一般に式(1)で示す von Mises 歪で表わされるが，せん断歪の寄与がどの程度あるか計算し，*r*, *θ*, *z* 方向の歪と寄与分を比較した．その結果を，Table 3 に示す．

$$\varepsilon_Y{}^2 = \left\{(\varepsilon_r - \varepsilon_\theta)^2 + (\varepsilon_\theta - \varepsilon_z)^2 + (\varepsilon_z - \varepsilon_r)^2 + 6(\tau_{xy}^2 + \tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2)\right\} \Big/ 2 \qquad (1)$$

ここで，$\varepsilon_r, \varepsilon_\theta, \varepsilon_z$ はそれぞれ *r*, *θ*, *z* 方向の歪，τ はせん断歪である。

TABLE 3　CONTRIBUTED FRACTIONS OF EACH STRAIN COMPONENTS

	r, *θ* and *z* directions(%)	Shear directions (%)
CuNb/Nb3Sn	99.9999	0.0001
Cu/Nb3Sn-1	98.9	1.1
Cu/Nb3Sn-2	99.99998	0.00002

これからわかるように，せん断歪の寄与分は非常に少なく，*r*, *θ*, *z* 方向の歪だけを考慮した偏差歪や有効歪で 3 次元歪を評価しても実質上変わりはないと考えられる．

3.2　各温度における 3 次元歪の変化

Fig. 1 の Cu/Nb_3Sn(Cu-2)について，650℃の Nb_3Sn 生成熱処理，室温への冷却途中の 500 K，室温への冷却，室温での曲げ歪印加，4.2 K への冷却途中の 100 K，4.2 K への冷却の各過程において，Nb_3Sn フィラメントに印加した各解析要素における von Mises の 3 次元歪分布を，事前曲げ有りの場合とない場合の 2 条件について Fig. 2 に示す．Nb_3Sn に印加する 3 次元歪分布のピーク値が温度によってどのように変化するかを表わしている．事前曲げがない場合は，500 K, 300 K, 100 K, 4.2 K の冷却時において，それぞれ 0.16%, 0.22%, 0.34%, 0.38%と変化したのに対して，曲げ歪を印加した場合は，曲げ歪印加後(300 K)，100 K, 4.2 K において，0.02%, 0.08%, 0.16%と大きく軽減された．これらの変化を Table 4 に示す．4.2 K において 0.2%軽減したことがわかる．これは，曲げ歪が印加されることによって，伸びが生じ，これが 3 次元歪を緩和したと考えられる．

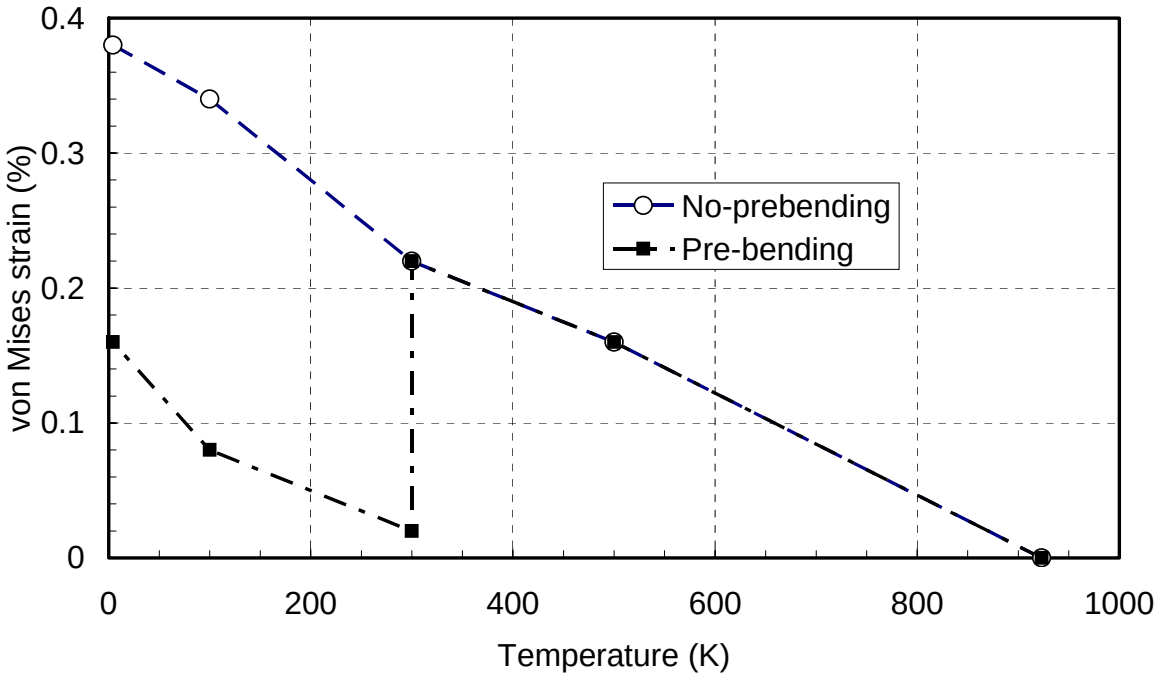


Fig. 3 von Mises strain vs. temperature curves by FEM analysis for with and without prebending of Cu/Nb_3Sn(2) analysis

TABLE 4 VON MISES STRAINS AT EACH PROCESS FOR NO PRE-BENDING AND PRE-BENDING OF CU/NB3SN(2)

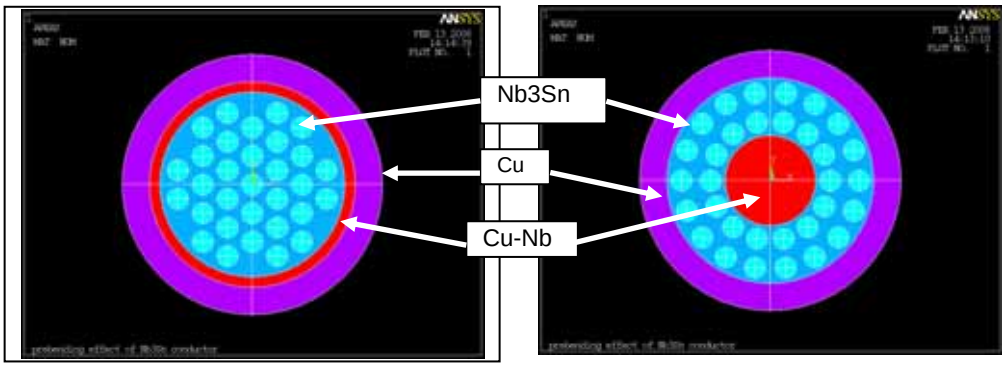
Process	No pre-bending	Pre-bending	Reduced strain
As heat-treated	0	0	-
500 K	0.16	0.16	-
300 K	0.22	0.22	-
After bending at 300 K		0.02	0.2
100 K	0.34	0.08	0.28
4.2 K	0.38	0.16	0.22

3.3 部材の配置による 3 次元歪の変化

事前曲げ効果をもたらす支配的な構成部材である Cu-Nb が線材の周辺部にある場合，中心部にある場合について，3 次元歪に及ぼす影響を解析した．Fig. 4 に解析に用いたモデルを示す．現在，解析中であるが，Cu-Nb の周辺部配置の方が 3 次元歪が軽減されることがほぼ明らかになっている．

4. まとめ

複合 Nb_3Sn 超伝導線の事前曲げ効果について，ANSYS による FEM 解析を行った．その結果，von Mises の 3 次元歪においてせん断成分は無視できる，事前曲げによって von Mises3 次元歪で約 0.2%の緩和があり，これが J_c の向上につながることなどの知見を得た．



(a) Outer Cu-Nb model　　(b) Inner Cu-Nb model

Fig. 4　Cross-sectional views of Cu-Nb/Nb_3Sn models in FEM analysis; red:Cu-Nb, light blue:Nb3Sn filaments, blue :Cu-Sn matrix, purple :Cu stabilizer

謝辞

本研究を遂行するにあたり東北大学金属材料研究所計算材料科学センターの SR8000 スーパーコンピューティングシステムを利用しました。深く感謝申し上げます。

引用文献

[1] 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, 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.

[7] 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 Trans. Appl. Supercond., vol. 17, pp. 2676 – 2679, 2007.

[8] S. Murase, H. Okamoto, T. Wakasa, T. Tsukii, and S. Shimamoto, “Three-Directional Analysis of Thermally-Induced Strains for Nb3Sn and Oxide Composite Supercomductors”, 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.

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 Trans. Appl. Supercond., vol. 17, pp. 2676 – 2679, 2007.

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、星野哲久
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) Mn8 核単分子磁石における低温磁性に関する研究
(2) 3d4f 多核錯体単分子磁石の低温磁性に関する研究
(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) Mn8 核単分子磁石における低温磁性に関する研究

単分子磁石の活性化障壁は$\Delta E = |D|S_z$ で表される。高いブロッキング温度をもつ単分子磁石を合成するには、分子が高いスピン基底多重度と大きな一軸磁気異方性をもつ必要がある。これまで数多くの多核錯体単分子磁石が報告されており、スピン基底多重度の高いものとしては、Fe19 核錯体(S = 33/2、ΔE = 15.7 K)や Mn25 核錯体(S = 51/2、ΔE = 12 K)が報告されている。しかしながら、これらの錯体は高い基底スピン多重度をもつにもかかわらず、磁気異方性が小さいため活性化障壁が小さい。また、多くの金属イオン間に反強磁性的相互作用が働き分子の対称性も低い為、厳密な磁気構造の決定が困難である。本研究では、比較的核数の少ない Mn8 核錯体を合成し、その低温磁性について検討を行った。その結果、全ての Mn イオン間に強磁性的相互作用がはたらくことにより、S = 16 を基底状態にもつ単分子磁石となる事を明らかにした。

【実験】

2 座カルボキシ配位子 H_2dmacsa(図 1)と酢酸マンガン(II)4 水和物、トリエチルアミン、2-アミノエタノールを MeOH 溶液中で反応させた。得られた反応溶液にジエチルエーテルを拡散した後ゆっくり濃縮することで、褐色結晶として$[Mn^{III}_8(\mu_4\text{–}O)_4(dmacsa)_4(OMe)_4(OAc)_4(OCH_2CH_2NH_3)_4]\cdot 4MeOH$ (**1**)を得た。**1** の HF-EPR 測定は単純透過法を用い、4.2–40 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もちいた。静磁場をもちいた極低温磁化測定は、^{3}He 冷凍機を取り付けた MPMS SQUID 磁束計をもちい、450 mK において行った。結晶は容易軸方向にそろえて並べ、ストローに固定した。

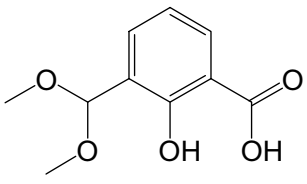


図 1.　配位子 H_2dmacsa.

【結果・考察】

錯体 **1** の構造を図 2 に示す。単結晶構造解析の結果、**1** の晶系および空間群は、Tetragonal $P42_1c$ であった。**1** は、中心に八つの Mn(III)イオンからなる不完全ペンタキュバンコアをもち、4 つのμ_4-O^{2-}基、MeO^-基、AcO^-基、および $OCH_2CH_2NH_3$ 基で架橋されている。さらに、二座配位子 $dmacsa^{2-}$がペンタキュバンコアをキャップ

し、アミノ基と水素結合を形成することで、分子構造を安定化している。錯体 **1** の側面図を図 3 に示す。分子の主軸はペンタキュバンコアに対して垂直に存在し、外側の四つの Mn(III)イオンの容易軸は分子の主軸に対して平行に配列している。

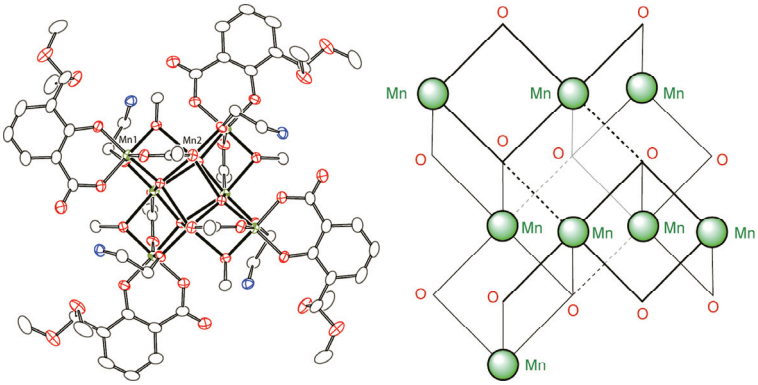


図 2　錯体 1 の分子構造とコア構造

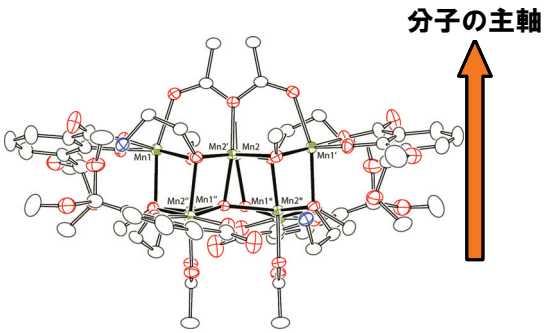


図 3　錯体 1 の側面図

DC 磁化率測定の結果(図 4)、300 K における$\chi_m T$ 値は 27.24 emu mol^{-1} K であり、八つの磁気的に独立な Mn(III)イオンから予想される理論値(24 emu mol^{-1} K) と良い一致を示す。温度の低下とともに$\chi_m T$ 値は急激な増加を示し、5 K で 120.41 emu mol^{-1} K に達した。これは、全ての金属イオン間に磁気軌道の偶然直行による強磁性的相互作用が働くことに起因する。すなわち、錯体 **1** は $S = 16$ を基底状態にもつ基底高スピン錯体であることがわかった。**1** の AC 磁化率測定においては、単分子磁石に特徴的な周波数に依存した AC 磁化率が観測された(図 5)。磁化率の虚部の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** の活性化障壁は、$\Delta E = 40.63$ K ($\tau_0 = 1.46 \times 20^{-9}$ s)と見積もられた。

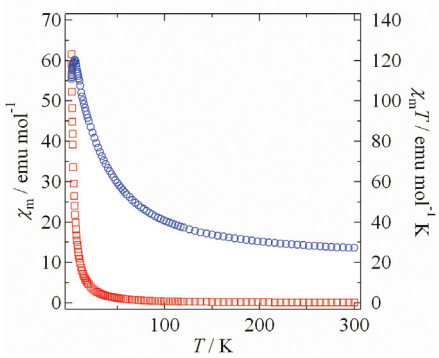


図 4　錯体 **1** の温度依存 DC 磁化率

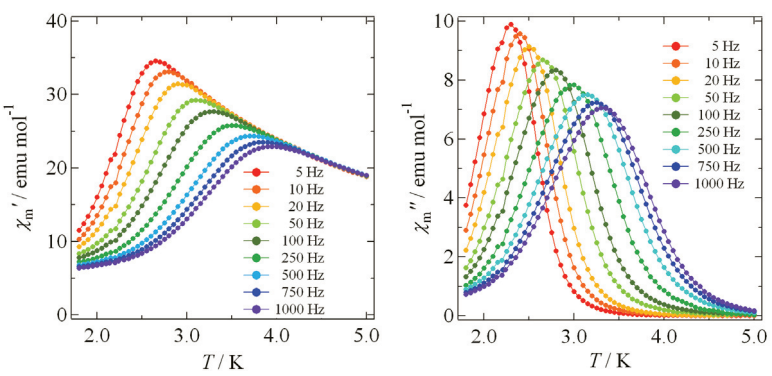


図 5　錯体 **1** の AC 磁化率の温度・周波数依存

錯体 **1** の 450 mK における磁化測定結果を図 6 に示す。その結果錯体 **1** は、0 Oe および 9000 Oe 付近大きなステップを伴う磁気ヒステリシスを示した。400 mK から 110 K における錯体 **1** の比熱測定を行った結果、磁気相転移に伴う熱異常は観測されなかったことから、この磁気ヒステリシスは単分子に由来するものであり、固体中の長距離磁気秩序は存在しないことがわかった。また、0 Oe および 9000 Oe 付近に観測されたステップは、$Ms = \pm 16$ 間、および $Ms = 16$ と $Ms = 15$ 間の量子スピントンネルによるものであると考えられる。錯体 1 の磁気構造をより性格に明らかにする為、錯体 **1** の単結晶をもちいた HF-EPR 測定を行った。ここで、磁場は磁化容易軸に平行に印加した。得られた EPR スペクトルの温度依存を図 7 に示す。4..2 K では、4.2 T 付近に強い吸収が観測された。温度の上昇とともに高磁場側のピークと比較して 4.2 T 付近の吸収強度の減少が観測された。これより錯体 **1** は、負の磁気異方性($D < 0$)をもつことがわかった。D 値を決定するために、HF-EPR スペクトルの周波数依存性を以下のハミルトニアンをもちいてフィッテングを行った。

$$\hat{H} = g\mu_B \hat{H} \cdot \hat{S} + D[\hat{S}_z^2 - 1/3S(S+1)] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + B_4^0 \hat{O}_4^0$$

HF-EPR スペクトルの共鳴磁場を周波数に対してプロットしたものを、図 8 に示す。ここで、図中の実線は核吸収ピークの共鳴磁場の周波数依存を上記のハミルトニアンでフィッティングした結果である。$S = 16$ を基底状態として解析を行った結果、D および E はそれぞれ、-0.138 K、0.03 K と見積もられた。
以上より、錯体 1 は、全ての Mn(III)イオン間に強磁性的相互作用が働いた結果、$S = 16$、$D = -0.138$ K、$E = 0.03$ K、$g = 2.03$、$\Delta E = 40.63$ K をもつ単分子磁石である事を明らかにした。

(2) 3d4f 多核錯体単分子磁石の低温磁性に関する研究

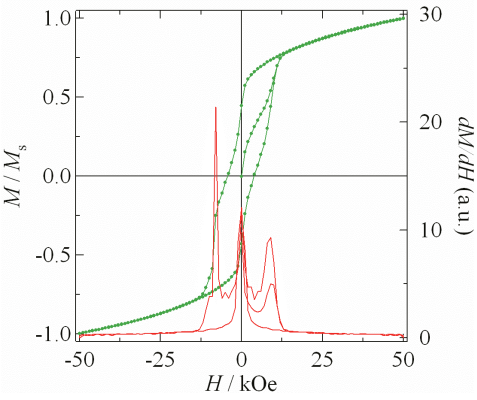


図 6　錯体 **1** の磁気ヒステリシス

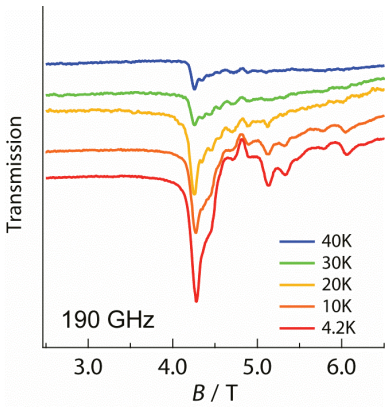


図 7　錯体 **1** の HF-EPR スペクトル

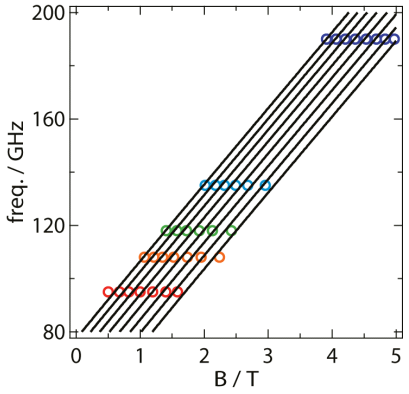


図 8 錯体 1 の HF-EPR の周波数依存

これまで、多様な単一分子磁石が報告されているが、希土類金属イオンを含む単一分子磁石の報告例は未だ多くない。本研究において我々は、これまでの異核金属単一分子磁石合成法を応用することで、マンガンイオンとテルビウムイオンからなる 3d-4f 異核金属単一分子磁石($[Mn^{III}_4Mn^{IV}Tb^{III}_6]$および$[Mn^{III}_{12}Tb^{III}_6]$)を合成することに成功した。これらの系では、希土類金属イオンの大きな磁気異方性により基底スピン状態は離散的なエネルギーをもつことが予想される。本研究では、3d-4f 異核金属単一分子磁石における量子的な振る舞いを磁化測定により検討する事を目的とした。

【実験】

五座シッフ塩基配位子 H_2bemp(図 9)と酢酸マンガン(II)4 水和物の MeOH 溶液に、硝酸テルビウムを反応させ、室温でゆっくり濃縮することで、褐色結晶として$[Mn_5Tb_6(O)_8(bemp)_2(OMe)_2(OAc)_6(NO_3)_2]\cdot 8H_2O$ (**2**)を得た。また、同様に H_2bemp と酢酸マンガン(II)4 水和物の MeOH 溶液に、硝酸テルビウムを反応させ、さらに酢酸マンガン(II)4 水和物を加えた後濃縮することで、$[Mn_{12}Tb_6(O)_5(OH)_{14}(L1)_6(H_2L2)_2(L3)_2(OAc)_8(NO_3)_2(MeOH)(H_2O)](NO_3)_2\cdot 20H_2O$ (**3**) (HL1 = 2-formyl-6-[(2-hydroxyethyl)iminomethyl]-4-methylphenol, H_4L2 = 2-dihydroxymethyl-6-[(2-hydroxyethyl)iminomethyl]-4-methylphnol, HL3 = 2,6-diformyl-4-methylphenol)を得た。静磁場をもちいた極低温磁化測定は、^{3}He 冷凍機を取り付けた MPMS SQUID 磁束計をもちい、450 mK において行った。一方、パルス磁場を用いた磁化測定においては、デルリンロッド上に結晶を容易軸方向にそろえて並べ、0.5 K の温度においてパルス磁場をもちいて測定した。

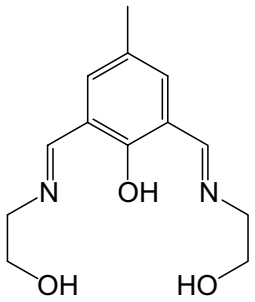


図 9.　H_3bemp.

【結果・考察】

錯体 **2** および **3** の構造を図 10 に示す。錯体 **2** は、五つの Mn イオンと六つの Tb イオンからなる 3d-4f 十一核コア構造をもち、中心の Mn イオン上には擬二回軸が存在する。各金属イオンは架橋配位子 bemp^{2-}および O^{2-}基、MeO^-基、AcO^-基で架橋されている。一方、錯体 **3** は、十二個の Mn イオンと六個の Tb イオンからなる 3d-4f 十八核コア構造をもつ。

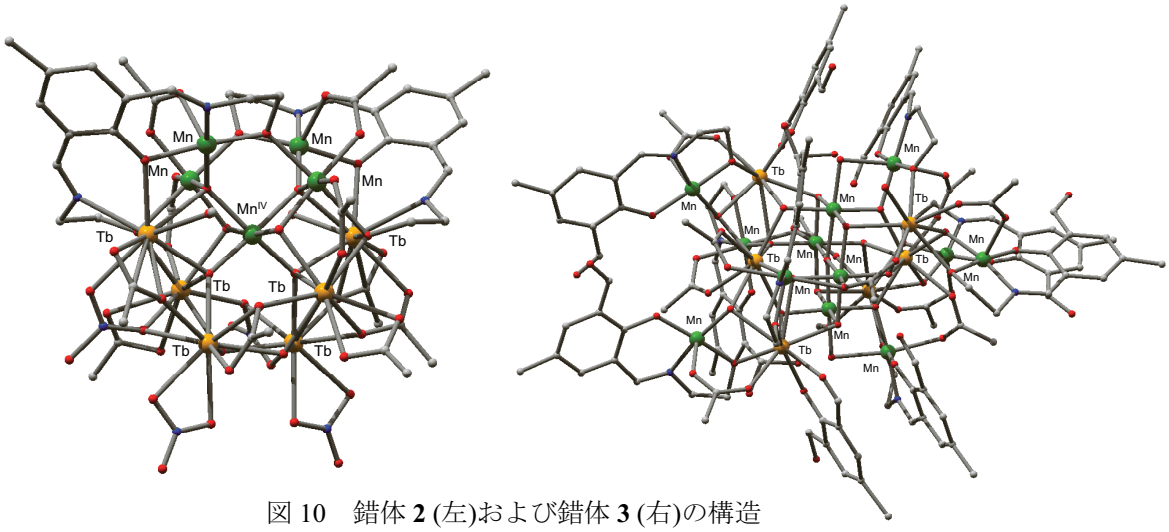


図 10　錯体 **2** (左)および錯体 **3** (右)の構造

錯体 **2** および **3** の温度依存 DC 磁化率測定の結果を図 11 に示す。**2** および **3** の$\chi_m T$ - T 曲線はともに同様の挙動を示し、室温から 30 K 付近までは緩やかな減少を示した。低温では、$\chi_m T$ 値は急激な上昇を示し、よ

り低温では再び急激に減少した。これは、金属イオン間の反強磁性的相互作用によるフェリ磁性的な挙動を示したものと考えられる。また、低温領域での$\chi_m T$ 値の急激な減少は分子間の反強磁性的相互作用および零磁場分裂によるものと考えられる。以上より、コア構造が非常に複雑な為基底スピン状態の決定には至っていないが、錯体 **2** および **3** がともにフェリ磁性的なスピン配列による基底高スピン状態をもつことがわかった。AC 磁化率測定の結果(図 12)、錯体 **2** および **3** はともに周波数に依存した AC 磁化率を示したことから、これらの錯体が単分子磁石であることが示唆された。アレニウスプロットから求めた核錯体のスピン反転に伴う活性化障壁は、それぞれΔE = 17.76 K (**2**)、ΔE = 23.74 K (**3**)と見積もられ、錯体 **3** はこれまでに報告された 3d-4f 異核金属単分子磁石の中で最も高い活性化障壁を有することがわかった。

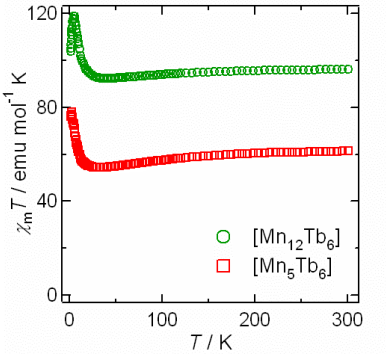


図 11　錯体 **2**、**3** の DC 磁化率

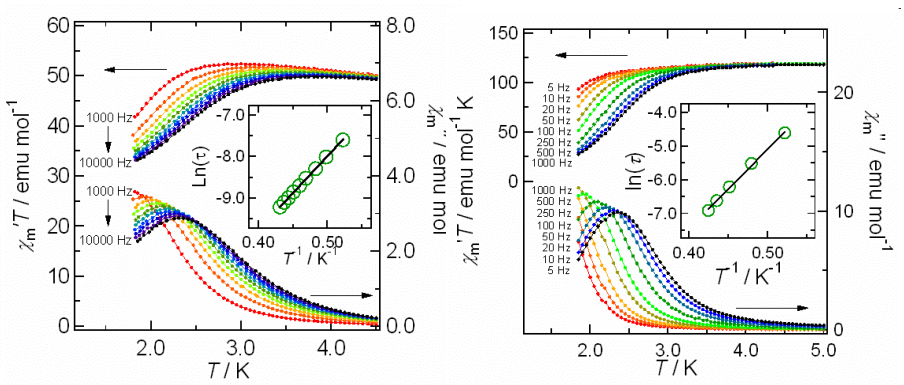


図 12　錯体 **2** (左)、**3** (右)の AC 磁化率

錯体 **2**、**3** の磁化曲線を図 13 に示す。**2** の 500 mK における静磁場をもちいた磁化測定においては、時期ヒステリシスは殆ど観測されなかった。500 mK におけるパルス磁場をもちいた磁化測定においては、明瞭な磁気ヒステリシスが観測された。一方、500 mK における錯体 **3** の静磁化測定においては、比較的大きな磁気ヒステリシスを示した。各錯体の磁化挙動の違いについては、今後スピン基底多重度の決定や、HE-EPR による正確な磁気パラメータの決定を行うことにより検討を行う予定である。

以上より、マンガンイオンとテルビウムイオンをもちいることにより、二種類の 3d-4f 単分子磁石の合成に成功した。

(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

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】

五座シッフ塩基配位子 H_3bemp(図 9)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$[Mn^{IV}Mn^{III}_{12}O_6(OH)_4(OMe)_2(L3)_6](NO_3)_4$ (**4**$(NO_3)_4$)を褐色板状結晶として得た(図 11)。また、**4**$(NO_3)_4$ を$[Fe(bpy)_3]^{3+}$を酸化剤として化学酸化することで一電子酸化体(**4**$(PF_6)_5$)および二電子酸化体(**4**$(PF_6)_6$)を得た。核錯体の磁気的性質に関して錯体 **1**-**3** と同様に測定した。

【考察】

$\mathbf{4}^{4+}$には中心の Mn イオン上に擬 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、$\mathbf{4}^{4+}$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。一電子酸化体(**4**$(PF_6)_5$)および二電子酸化体(**4**$(PF_6)_6$)は、**4**$(NO_3)_4$ と同様の構造をもつ。金属イオンの配位結合長から、一電子および二電子酸化体においては、12 個存在する Mn(III)イオンのうち、それぞれ一個および二個が Mn(IV)イオンに酸化されている事がわかった。その結果、**4**$(NO_3)_4$、一電子酸化体(**4**$(PF_6)_5$)、および二電子酸化体(**4**$(PF_6)_6$)のコア構造の酸化状態はそれぞれ、$[Mn^{IV}Mn^{III}_{12}]$、

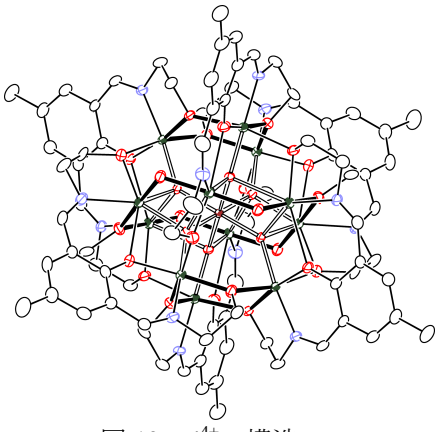


図 13　$\mathbf{4}^{4+}$の構造

$[Mn^{IV}_2Mn^{III}_{11}]$、$[Mn^{IV}_3Mn^{III}_{10}]$で表される。

4$(NO_3)_4$、一電子酸化体(**4**$(PF_6)_5$)、および二電子酸化体(**4**$(PF_6)_6$)の磁化測定率測定結果を図 14 に示す。Mn13 核コアが酸化されるのに伴い、室温における$\chi_m T$ 値は増加した。これは、Mn(IV)イオンが増加することによる磁気構造のフラストレーションの解消によるものと考えられる。これに伴い、低温における磁化率の値も増加した。すなわち、各錯体のスピン基底状態は **4**$(NO_3)_4$＜**4**$(PF_6)_5$＜**4**$(PF_6)_6$ の順で高いことがわかった。AC 磁化率においては、磁化率の虚部にピークトップは観測されないものの、酸化が進むにつれて応答が大きくなることがわかった。AC 磁化率の周波数依存性は単分子磁石に特有の遅い磁気緩和によるものと考えられ、磁化率の虚部の周波数依存性から、酸化が進むにつれてスピン反転の活性化障壁は大きくなるものと考えられる。

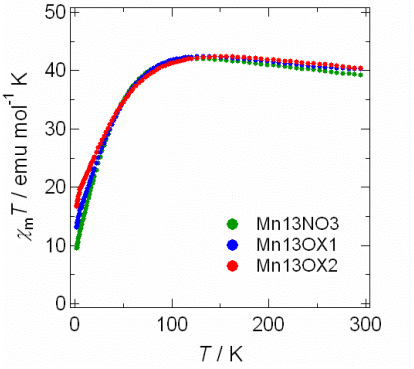


図 14　各酸化状態における cmT-T 曲線

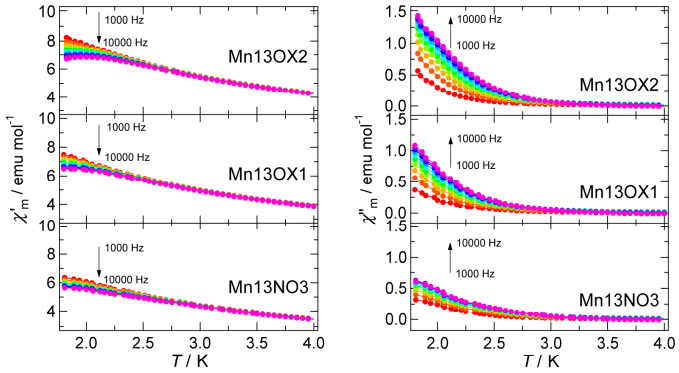


図 15　各酸化状態における AC 磁化率

500 mK における **4**$(NO_3)_4$、一電子酸化体(**4**$(PF_6)_5$)、および二電子酸化体(**4**$(PF_6)_6$)の磁気ヒステリシス測定の結果を図 16 に示す。静磁場およびパルス磁場をもちいた測定はともに同様の傾向をしめし、酸化状態が多核につれて、磁気ヒステリシスが大きくなることがわかった。特にパルス磁場をもちいた測定では顕著に観測され、保持力の増大に伴い量子スピントンネルによるステップの位置も変化する事がわかった。個の挙動の変化については、磁化の温度依存測定による基底スピン状態の決定や HF-EPR 測定による磁気構造の詳細な検討により明らかにしていく予定である。

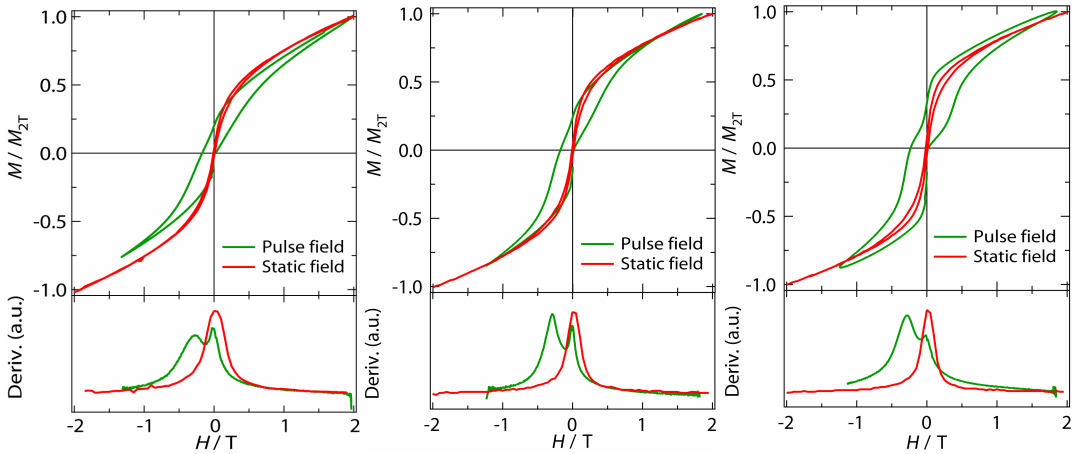


図 16　各酸化状態における磁気ヒステリシス曲線

4．　ま と め

本研究では、新たな単分子磁石の合成と、それらにおける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、以下に挙げる成果を得た。

(1) Mn8 核単分子磁石における低温磁性に関する研究

高い対象性をもつ Mn8 核錯体(**1**)を合成し、その低温磁性について明らかにした。その結果、全ての Mn イオン間に強磁性的相互作用が働くことで、錯体 **1** が大きな基底スピン多重度と一軸磁気異方性(S = 16、D = -0.138 K)をもち、比較的大きな活性化障壁(ΔE = 40.63 K)をもつ単分子磁石である事を明らかにした。

(2) 3d4f 多核錯体単分子磁石の低温磁性に関する研究

これまでに我々が確立した異核金属多核錯体合成法を希土類金属イオンに適用することにより、$[Mn_5Tb_6]$ (**2**)および $[Mn_{12}Tb_6]$ (**3**)コア構造をもつ 3d-4f 単分子磁石の合成に成功した。磁気測定の結果、錯体 3 はこれまで報告された 3d-4f 単分子磁石のなかで最も大きな活性化障壁(ΔE = 23.74 K)をもつことがわかった。

(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

多段階の酸化還元を示す混合原子価 Mn13 核錯体を化学酸化することにより、一電子および二電子酸化体の単離に成功した。核錯体の磁気測定の結果、酸化状態が高くなるにつれてスピン基底状態が大きくな

り、その結果単分子磁石のスピン反転に伴う活性化障壁が大きくなる事を明らかにした。

５．　発表（投稿）論文

1) “Hetero-metal Mn-Cu and Mn-Ni Clusters with Tridentate Shiff-base Ligands”, M. Nihei, A. Yoshida, S. Koizumi, H. Oshio, Polyhedron, 26 (2007) 1997-2007.

2) “Rational Syntheses of Multi-nuclear High-spin complexes”, H. Oshio, M. Nihei, Bull. Chem. Soc. Jpn., 80 (2007) 608-620.

3) “Manganese(III,IV) and Manganese(III) Oxide Clusters Trapped by Copper(II) Complexes”, S. Yamashita, T. Shiga, M. Kurashina, M. Nihei, H. Nojiri, H. Sawa, T. Kakiuchi, and H. Oshio, Inorg. Chem., 46 (2007) 3810-3812.

4) “Wheel-Shaped Single-Molecule Magnet of $[Mn^{II}_3Mn^{III}_4]$: Quantum Tunneling of Magnetization under Static and Pulse Magnetic Fields”, S. Koizumi, M. Nihei, T. Shiga, M. Nakano, H. Nojiri, R. Bircher, O. Waldmann, S. T. Ochsenbein, H. U. Güdel, F. Fernandez-Alonso, and H. Oshio, Chem. Eur. J., 13 (2007) 8445-8453.

5) “Alkoxo-bridged Cobalt(II) Cube and Its Radical Adduct”, K. Mitsumoto, S. Koizumi, T. Shiga, H. Nishikawa, Y. Chi, and H. Oshio, Chem. Lett., 9 (2007) 1154-1155.

6) “Syntheses, Structure and Magnetic Properties of Mixed-valence Pentanuclear $[Mn^{II}_3Mn^{III}_2]$ and Hexanuclear $[Co^{II}_4Co^{III}_2]$ Complexes Derived from 3-formylsalicylic acid, T. Shiga, H. Oshio, Polyhedron, 26 (2007) 1881-1884.

錯体系およびペロブスカイト系水素化物の化学結合の解明と水素貯蔵材料の開発

名古屋大学・工　森永正彦、湯川宏、新里喜文、渡邉直、守作直人

東北大学・金研　折茂慎一、中森裕子、池田一貴

1．　研究背景および目的

21 世紀のエネルギー関連材料の研究において、クリーンな水素エネルギーを積極的に利用するための高容量水素貯蔵材料の開発が急務である。

申請者らはこれまで、種々の水素化物の電子状態を第一原理計算により計算し、構成イオン間の化学結合と水素貯蔵機能の関係を調べてきた。錯体水素化物 $M(XH_m)_n$ では、水素 H は元素 X と共有結合し、錯イオン$[XH_m]^-$ を形成するとともに、この錯イオンが金属イオン M とイオン結合することにより安定化している。この理解をもとに、右図に示す錯体系水素化物の「相安定性指標図」を提案している。ここで、横軸は、錯イオン中の X-H 結合の強さを、XH 二原子分子の結合エネルギーで表している。縦軸は電荷移行による金属イオン M と錯イオンの間の結合の強さを、M と X の間の電気陰性度の差 $\Delta\phi_{X\text{-}M}$ で表している。これらのパラメータが小さい水素化物ほど、化学結合が弱く相安定性が低いと考えられる。また、ペロブスカイト水素化物においては、MMgH$_3$ (M = Na、K、Rb)を合成し、実験および計算によりイオン結合が支配的であることを明らかにするとともに、脱水素化温度が 673K 以上であることを確認してきた。

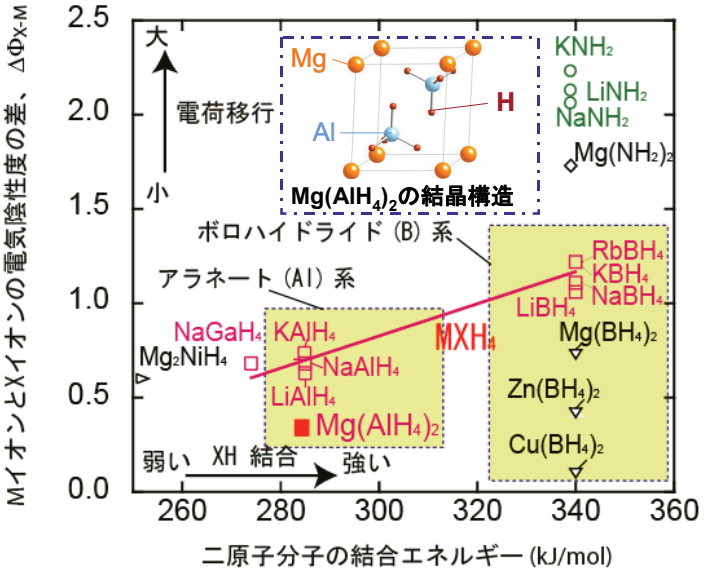


図 1　錯体系水素化物の相安定性指標図

本研究では、これまで結晶構造および脱水素化特性がほとんど明らかにされていない錯体系水素化物 $Ca(AlH_4)_2$ およびペロブスカイト水素化物 $CaNiH_3$ に着目して、昇温水素脱離(TDS)測定および圧力－組成－等温（PCT）測定によりその相安定性と脱水素化特性を調べた。$Ca(AlH_4)_2$ については、$TiCl_3$ を添加して一部の水素を脱水素化した後に高圧水素雰囲気下で再水素化を試みた。$CaNiH_3$ については、高輝度 X 線回折測定－MEM/Rietveld 解析により、構成原子間の結合性を電子密度分布の解析を行った。

2．　実験方法

2．1　錯体系水素化物 $Ca(AlH_4)_2$

高純度化した $NaAlH_4$ と $CaCl_2$ を THF 中で環流し、メタセシス反応によって $Ca(AlH_4)_2{\cdot}4THF$ を合成した。その後、副生成物である NaCl を沈殿除去し、さらに上澄み液にペンタンを少量加えて $Ca(AlH_4)_2{\cdot}4THF$ のみを析出させて未反応物質を精製除去した。最後に、THF を除くために 373K で真空熱処理を施し、$Ca(AlH_4)_2$ の白色粉末を得た。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。原料および試料の取り扱いは、高純度アルゴンで満たされたグローブボックスを用いて空気非接触で行った。

合成した $Ca(AlH_4)_2$ の水素化物の安定性と脱水素化特性を調べるために、TDS 測定、TG/DTA 測定および容積法による脱水素化速度試験を行った。脱水素化速度試験では、約 200mg の試料を装填した試料セルを、水素圧力 0.1MPa、室温の条件から任意の温度まで昇温し、その際の圧力変化より試料から放出される水素量を見積もった。さらに、2mol%の $TiCl_3$ を添加した $Ca(AlH_4)_2$ について 423K にて一部脱水素化させ、その後 35MPa の高圧水素雰囲気下、423K の条件で 67 時間の熱処理を施して再水素化を行った。再水素化処理前後の試料について TG/DTA 測定より含有水素量を見積もった。

２．２　ペロブスカイト水素化物 $CaNiH_3$

粉末状の CaH_2 と Ni を Ca：Ni = 1：1 となるよう混合した。この混合粉末を、遊星型ボールミル（Fritsch P7、自公転 400 rpm）を用いて、室温、1.0 MPa の高純度水素雰囲気にて、80 h のミリング処理を施した。さらにその後、673 K、5.0 MPa の高純度水素雰囲気にて、120 h の熱処理を行い測定試料とした。

合成した $CaNiH_3$ の構造を同定するために、室温での XRD 測定を行った。さらに、高輝度 X 線回折測定を行い、結晶構造の精密化と電子密度分布の解析を行った。回折測定は、室温にて、波長λ = 0.0798 nm の X 線を使用した。測定範囲は 2θ = 10.0 ~ 75.0°であり、RIETAN および PRIMA により解析した。水素化物の相安定性を調べるために、熱処理後の試料について TDS 測定および水素放出の PCT 測定を行った。TDS 測定の測定条件は昇温速度 5 K min^{-1}で、室温から 873 K までの測定を行った。PCT 測定は、ジーベルツ型 PCT 測定装置を用い、測定温度 573 K、623 K、673 K で行った。

３．　実験結果

３．１　$Ca(AlH_4)_2$ の XRD およびラマン測定

合成した試料について THF を除去する前後の XRD プロファイルを図２に示す。THF を除去した試料の $Ca(AlH_4)_2$ の XRD プロファイルは、(c)に示す Fichtner らによってミリング法により合成された $Ca(AlH_4)_2$ の XRD パターンと良く一致していた。本研究で合成した $Ca(AlH_4)_2$ のラマンスペクトルを図３(a)に示す。約 3000 cm^{-1}付近の C-H の振動モードの強度が非常に小さくなっており、THF はほぼ除去できていることがわかる。ラマンスペクトルの結果より、Al-H 振動のメインピークが 1872cm^{-1} に明瞭に現れている。また 776 cm^{-1}、827 cm^{-1}、899 cm^{-1}、1790 cm^{-1}にもピークが確認された。一般的にアラネート系錯体水素化物では、*M*-H-Al 結合のベンディングモードが 700～900 cm^{-1}近傍に現れることが知られている。また、Al-H 結合の伸縮モードが 1600～1800 cm^{-1}付近に現れる。従って、776、827、899 cm^{-1}のピークは *M*-Al-H 結合のベンディングモードに対応していると考えられる。同様に、1790 cm^{-1}および 1872 cm^{-1}のピークは $Ca(AlH_4)_2$ 中の Al-H 結合の伸縮モードであると考えられる。

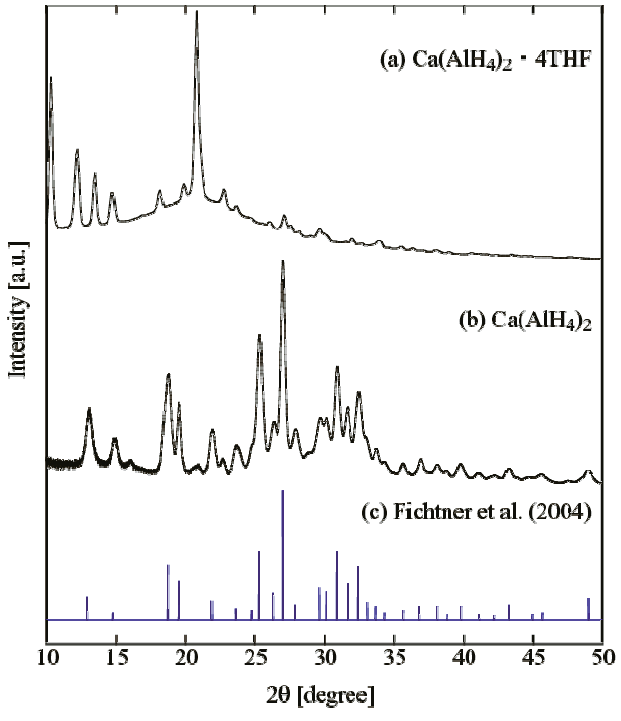


図２　XRD プロファイル；(a)$Ca(AlH_4)_2$・4THF、(b)$Ca(AlH_4)_2$、(c) $Ca(AlH_4)_2$　（Fichtner et al.）

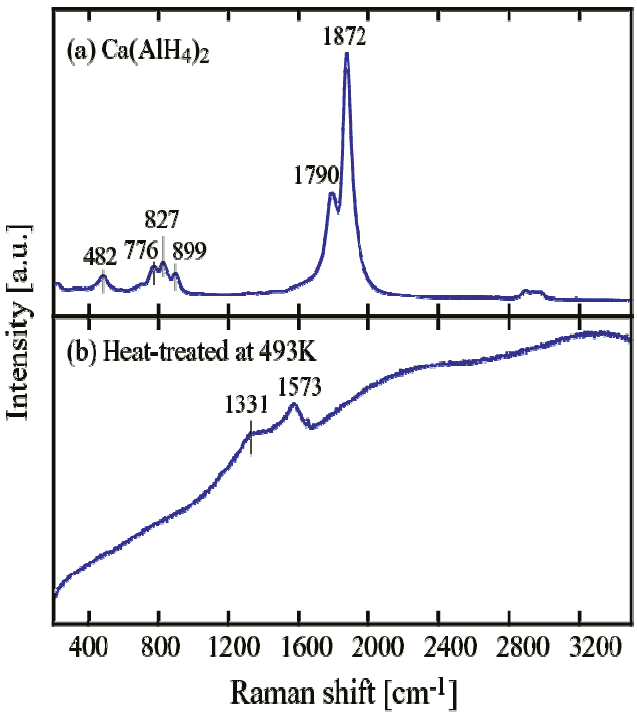


図３　ラマンスペクトル、(a)$Ca(AlH_4)_2$、(b)493K で熱処理した $Ca(AlH_4)_2$

３．２　$Ca(AlH_4)_2$ の脱水素化反応

TDS 測定結果を図４に示す。実線が水素のスペクトル、破線が THF のスペクトルを示す。図４(a)に示すように、THF は水素よりも低温で放出している。一方、図４(b)には、THF のピークがほとんど観測されず、熱処理によってほとんどの THF が除去できていることがわかる。$Ca(AlH_4)_2$ の TDS 測定結果より、472 K、515 K、553 K に明瞭な３つの水素放出ピークと
673 K 付近にかけて広がるブロードな水素放出

が観測された。一段目のピーク温度は、同じ条件で測定した$Mg(AlH_4)_2$の水素放出ピークに比べて約20K高いことがわかった。したがって、$Ca(AlH_4)_2$は$Mg(AlH_4)_2$に比べ安定な水素化物であることが実験的に明らかになった。

脱水素化反応をさらに詳細に調べるために、473 Kでの脱水素化速度を測定した。その結果を図５に示す。昇温後１時間までの間におよそ3.0 wt%の水素を迅速に放出し、その後緩やかに水素を放出し24 時間でさらに約 0.8 wt%の脱水素化が起こった。この結果は、473 Kにおいて反応速度の異なる二つの脱水素化反応が起こっていることを強く示唆している。

493 K で熱処理を施して一部脱水素化させた$Ca(AlH_4)_2$のラマンスペクトルを図３(b)に示す。この熱処理温度は、図４に示したTDSスペクトルにおいて一段目の脱水素化反応が終了する温度である。図３(a)に示した脱水素化前のAl－Hの振動に対応するピークは全て消失し、新たに1331 cm^{-1}と1573 cm^{-1}にピークが現れた。この振動数は、Na_3AlH_6（1152 cm^{-1}、1562 cm^{-1}）やLi_3AlH_6（1317 cm^{-1}、1606 cm^{-1}）などの六配位の$[AlH_6]^{3-}$錯イオンを持つ錯体中間相のAl-H振動のラマンシフトに近い。すなわち、$Ca(AlH_4)_2$の分解過程において、錯体中間相が存在し、その振動数から六配位の$[AlH_6]^{3-}$錯イオンを持つ錯体水素化物であることが示唆される。

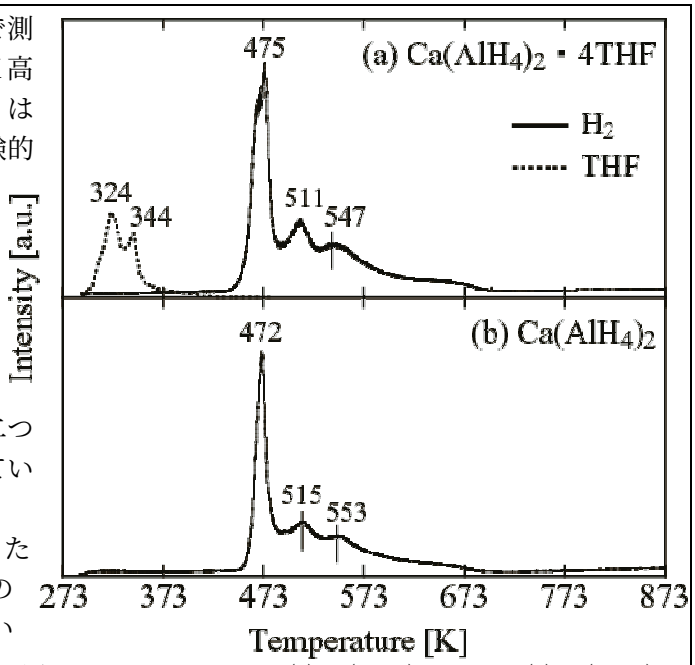


図４ TDS スペクトル、;(a)$Ca(AlH_4)_2$・4THF、(b)$Ca(AlH_4)_2$

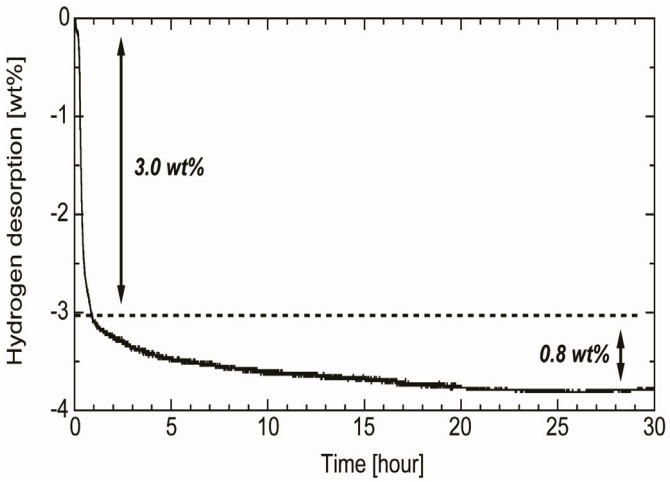


図５ 473K における$Ca(AlH_4)_2$の水素放出量の時間変化

その後さらに高温まで昇温させた試料のXRD測定結果を図６に示す。図６(a)に示すように、588 Kまで昇温させた試料では、$CaAl_4$とAlの回折ピークが観測された。すなわち、CaH_2の一部が分解することによって生じたCaがAlと反応し、金属間化合物$CaAl_4$を形成していることがわかる。さらに673 Kまで昇温した試料では、$CaAl_2$が生成していた。また、$CaAl_4$のピーク強度が減少していた。したがって、CaH_2の分解がさらに進行して、生じたCaが$CaAl_4$と反応することによって、$CaAl_2$が生成していると考えられる。以上の結果より、$Ca(AlH_4)_2$の分解過程は、まず$Ca(AlH_4)_2$が$CaAlH_5$と$Ca_3(AlH_6)_2$の錯体中間相を経てCaH_2に分解すると考えられる。そして、CaH_2は、Alと反応しながら$CaAl_4$を一部形成し、最終的に$CaAl_2$相に分解すると考えられる。この反応を放出水素量と共に以下に示す。

$$Ca(AlH_4)_2 \rightarrow CaAlH_5 + Al + 3/2\ H_2 \quad (3.0\ wt\%) \quad (1)$$
$$CaAlH_5 + Al \rightarrow 1/3\ Ca_3(AlH_6)_2 + 4/3\ Al + 1/2\ H_2 \quad (1.0\ wt\%) \quad (2)$$
$$1/3\ Ca_3(AlH_6)_2 + 4/3Al \rightarrow CaH_2 + 2Al + H_2 \quad (2.0\ wt\%) \quad (3)$$
$$CaH_2 + 2Al \rightarrow 1/2\ CaAl_4 + 1/2\ CaH_2 + 1/2\ H_2 \quad (1.0\ wt\%) \quad (4)$$
$$1/2\ CaAl_4 + 1/2\ CaH_2 \rightarrow CaAl_2 + 1/2\ H_2 \quad (1.0\ wt\%) \quad (5)$$

３．３　$Ca(AlH_4)_2$の再水素化試験

2mol%の$TiCl_3$を添加した$Ca(AlH_4)_2$について、再水素化試験を行った。423 Kでの熱処理によって一部脱水素化させた試料を、35 MPaの高圧水素雰囲気下、423 Kで67時間保持し、再水素化を試みた。再水素化の前後での水素量を、TG測定より見積もった。図７は、(a)$Ca(AlH_4)_2$の脱水素化前、(b)一部脱水素化後、(c)再水素化後の各試料の水素放出量の結果である。423 Kでの熱処理によって一部脱水素化させた試料は約4.5 wt%の水素を含有していた。含有する水素量から考えると、この試料は、$CaAlH_5$が一部$Ca_3(AlH_6)_2$に分解し

た混合相であると考えられる。

図７(c)に示すように、高圧水素雰囲気下で熱処理を施すことにより、約 0.5 wt%の水素量増加が認められた。このときの水素含有量は約 5.0 wt%であり、$CaAlH_5$ 単相の水素量に相当する。以上の結果より、高圧水素雰囲気下で熱処理を施したことにより、試料中の $Ca_3(AlH_6)_2$ が水素を吸蔵し、$CaAlH_5$ を生成する再水素化反応が起こったと考えられる。しかし、$CaAlH_5$ から $Ca(AlH_4)_2$ に完全に再水素化する反応は認められなかった。図４に示した TDS の結果からも明らかなように、$Ca(AlH_4)_2$ が $CaAlH_5$ および $Ca_3(AlH_6)_2$ に分解する反応は、反応速度が異なるが同じ温度で進行しており、$Ca(AlH_4)_2$ と $CaAlH_5$ の相安定性に大きな違いは無いと考えられる。$Ca(AlH_4)_2$ の相安定性を少しでも増加する方向に改善することで、$CaAlH_5$ から $Ca(AlH_4)_2$ への再水素化反応が 35 MPa 程度の水素中下で進行すると期待できる。

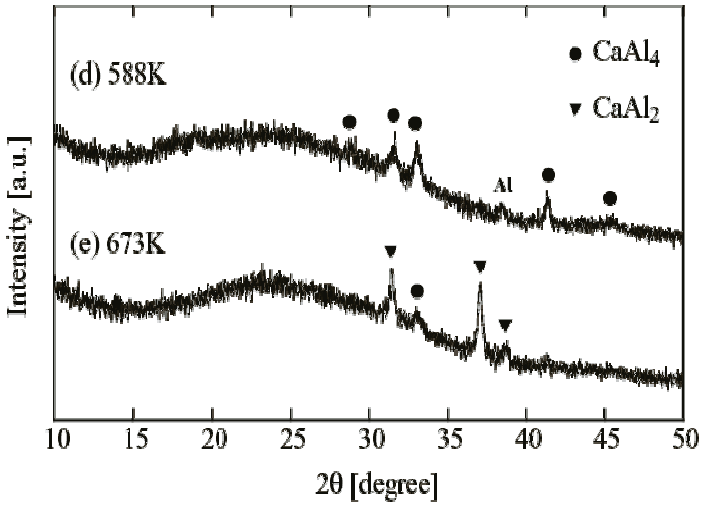


図６ $Ca(AlH_4)_2$ の分解過程における XRD プロファイル; (a)588K まで昇温、(b)673K まで昇温

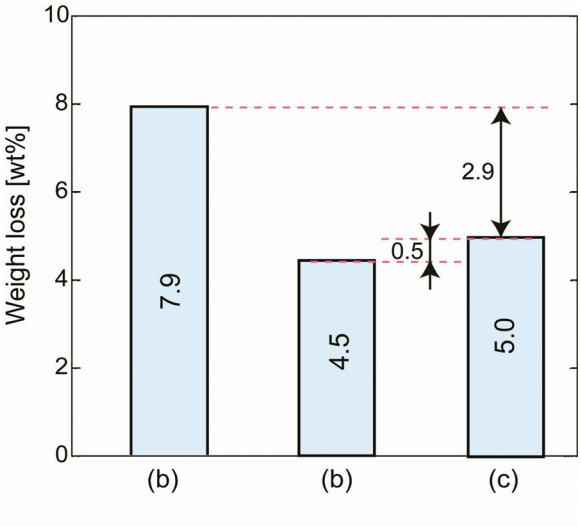


図７ 含有水素量の変化；$Ca(AlH_4)_2$, (b)423K で熱処理後、(c)423K, 35MPa の水素中で再水素化処理後

３．４ $CaNiH_3$ の高輝度 X 線回折測定と MEM/Rietveld 解析

$CaNiH_3$ の Rietveld 解析パターンを図８に示す。解析の信頼性因子は、R_{wp} = 1.31%、R_I = 0.93%、S = 1.41 であった。この解析から、$CaNiH_3$ の結晶構造は、格子定数が a = 0.355093(1)nm の立方晶ペロブスカイト構造と同定された。さらに、MEM/Rietveld 解析により求めた、$CaNiH_3$ の(100)面および(200)面における電子

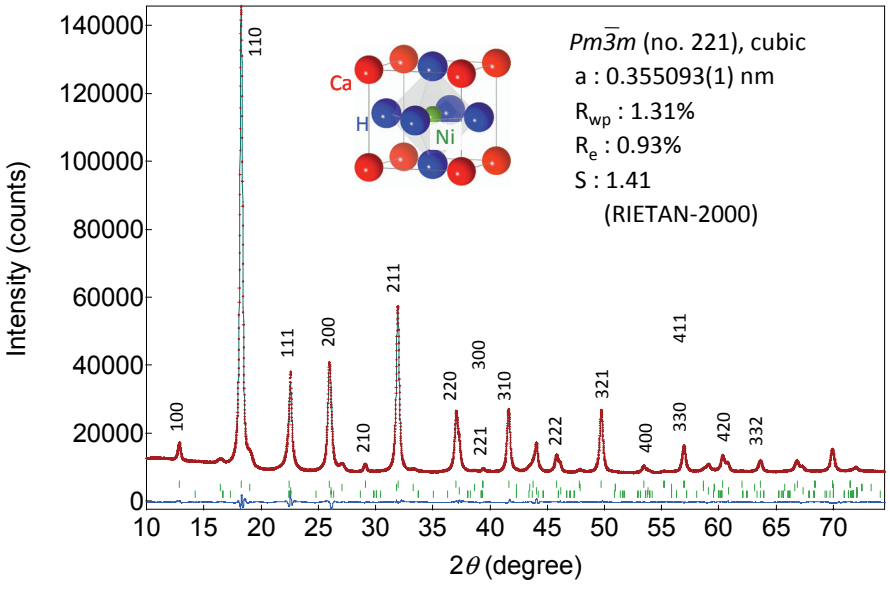


図８ $CaNiH_3$ の高輝度 X 線回折プロファイルと Rietveld 解析結果

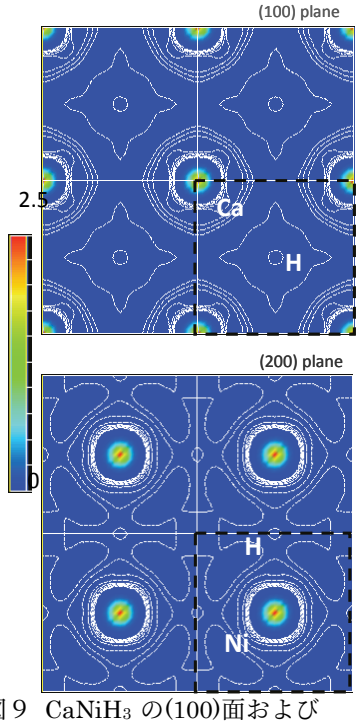


図９ $CaNiH_3$ の(100)面および(200)面の電子密度分布

密度分布を図９に示す。Ca の電子密度分布は半径 0.110 nm の球内にほぼ局在している。Ca の電子数を積算

することにより、イオン性は $Ca^{1.99+}$と表されるため、ほぼ Ca^{2+}としてイオン化している。一方、Ni と水素の電子密度分布は一部重なっており、イオン結合性と共有結合性の中間的な結合性を示唆している。

3．5　$CaNiH_3$ の PCT 測定結果と脱水素化反応

図１０に、４重極型質量分析計により測定した $CaNiH_3$ の昇温脱離曲線を示す。脱水素化反応は 400 K 以下という低温から開始しており、脱水素量は次第に増加して約 580 K においてピークを示す。同時に測定した熱重量分析から、650 K 以下までに脱水素化された水素量は 1.0(2) wt%であることがわかった。この値は水素分析により測定された $CaNiH_3$ の全水素量である 2.9(2) wt%のおよそ 1/3 にあたる。さらに、昇温過程における脱水素化反応を粉末 X 線回折測定により調べたところ、次の反応が進行していることが示唆された。

$$CaNiH_3 \rightarrow 1/2Ca_2NiH_4 + 1/2Ni + 1/2\ H_2 \rightarrow CaH_2 + Ni + 1/2\ H_2 \qquad (6)$$

すなわち、$CaNiH_3$ は、反応(6)に示すように、昇温過程において一部の水素を放出し、Ni の析出を伴いながら Ca_2NiH_4 ($CaNi_{0.5}H_2$)へと連続的に遷移する。Ca_2NiH_4 の X 線回折プロファイルは Mg_2NiH_4 と類似であり、錯体水素化物に分類できる。

$CaNiH_3$ の 550 K、600 K、650 K における PCT 曲線を図１１に示す。600 K 以上では $CaNiH_3$ は CaH_2 と Ni に分解し、その後水素圧力を上昇させても再水素化しなかったが、550 K においては、$CaNiH_3$ から一部の水素が脱水素化し、水素圧力を上昇させると可逆的に水素化した。

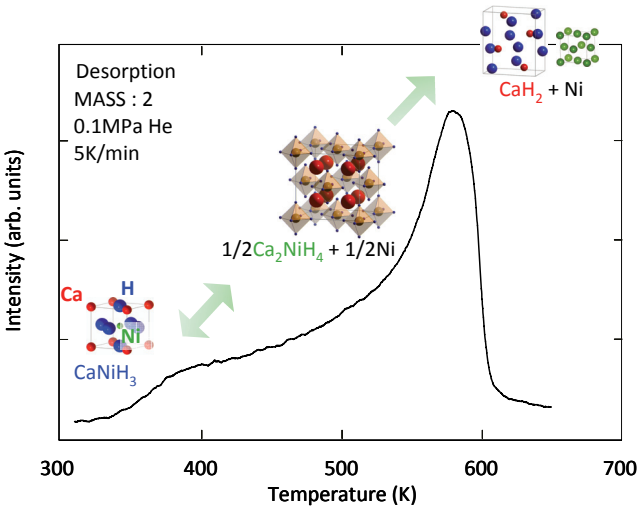


図１０　$CaNiH_3$ の TDS スペクトル

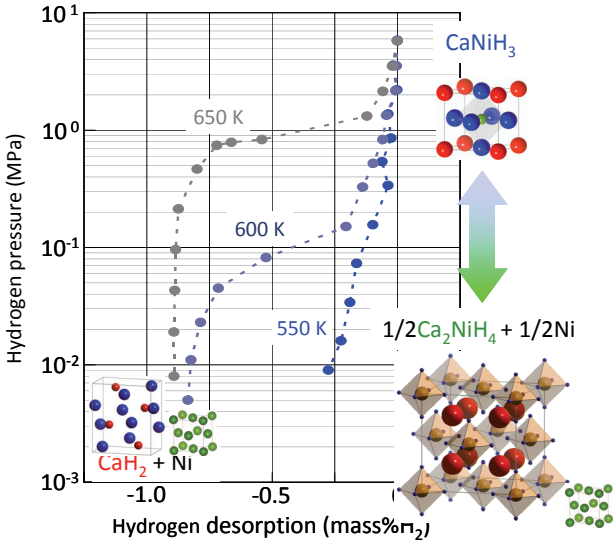


図１１　$CaNiH_3$ の 550K、600K、650K における PCT 曲線

4．まとめ

$NaAlH_4$ と $CaCl_2$ を出発材料として、THF 中でのメタセシス反応により $Ca(AlH_4)_2$ を合成し、その脱水素化反応を調べた。本研究では、六配位の$[AlH_6]^{3-}$ 錯イオンを持つと考えられる中間錯体水素化物のラマンスペクトルを初めて明らかにした。$Ca(AlH_4)_2$ の脱水素化反応は、これまでに提案されている 3 段階の反応ではなく、中間錯体水素化物 $Ca_3(AlH_6)_2$ を経由して 5 段階で進行することが示唆された。さらに、一部脱水素化した $Ca(AlH_4)_2$ について、35 MPa の高圧水素雰囲気下で再水素化を試みた。その結果、$Ca_3(AlH_6)_2$ が水素を吸蔵し $CaAlH_5$ に再水素化する反応が進行することわかった。しかし、水素吸蔵量は 0.5 wt%に留まり、35 MPa の圧力条件では $Ca(AlH_4)_2$ に再水素化する反応は起こらなかった。

CaH_2 と Ni の混合粉末を水素雰囲気でミリングした後、熱処理を施すことにより純良なペロブスカイト水素化物 $CaNiH_3$ を合成した。高輝度 X 線回折測定および MEM/Rietveld 解析により電子密度分布を可視化した結果、水素と Ni の電子密度分布が一部重なっており、イオン結合性と共有結合性との中間的な結合を形成していることが明らかになった。$CaNiH_3$ からは一部の水素が 400 K 以下から放出し、錯体水素化物である Ca_2NiH_4 へと連続的に遷移することが示唆された。

5．発表論文

論文発表：,

1. N. Morisaku, I. Nakaya, H. Sawai, H. Hirate, Y.Z. Li, Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, S. Orimo, K. Ikeda, “Synthesis of $Ca(AlH_4)_2$ and its dehydrogenation reactions”, J. Alloys Compd., (in press).
2. N. Morisaku, K. Komiya, Y.Z. Li, H. Yukawa, M. Morinaga, K. Ikeda, S. Orimo, “Synthesis and Decomposition of Pure $Ca(AlH_4)_2$”, Advanced Materials Research, 26-28 (2007), 869-872.
3. K. Komiya, N. Morisaku, Y. Shinzato, K. Ikeda, S. Orimo, Y. Ohki, K. Tatsumi, H. Yukawa, M. Morinaga, “Synthesis and Dehydrogenation of $M(AlH_4)_2$ (M=Mg, Ca)”, J. Alloys Compd., 446-447 (2007), 237-241.
4. 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, $NaMgH_3$”, J. Alloys Compd., 446-447 (2007), 162-165.
5. K. Ikeda, Y. Kogure, Y. Nakamori, S. Orimo, “Formation region and hydrogen storage abilities of perovskite-type hydrides”, Prog. Solid State Chem., 35 (2007), 329-337.
6. H. Yukawa, N. Morisaku, Y. Li, K. Komiya, R. Rong, Y. Shinzato, R. Sekine, M. Morinaga, “Raman scattering and lattice stability of $NaAlH_4$ and Na_3AlH_6”, J. Alloys Compd., 446-447 (2007), 242-247.
7. K. Ikeda, T. Sato, S. Orimo, “Perovskite-type hydrides – syntheses, structures and properties”, Int. J. Mater. Res., 99 (2008) 5-9.

口頭発表:

1. N. Morisaku, K. Komiya, Y.Z. Li, H. Yukawa, M. Morinaga, K. Ikeda, S. Orimo, “Synthesis and Decomposition of Pure $Ca(AlH_4)_2$”, 6th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM-6), 2007, Jeju Island, Korea.
2. Y.Z. Li, N. Morisaku, H. Hirate, I. Nakaya, H. Sawai, H. Yakawa, M.Morinaga, “In-situ Raman Spectra during the Decomposition of $MAlH_4$ (M＝Li, Na, K)”, 日本金属学会, 2007, 岐阜大学.
3. 守作直人, 李宇展, 平手博, 中矢一平, 澤井寛, 池田一貴, 折茂慎一, 湯川宏, 森永正彦, “カルシウムアラネート $Ca(AlH_4)_2$ の脱水素化反応と$TiCl_3$添加の効果”, 日本金属学会, 2007, 岐阜大学.
4. 中矢一平, 澤井寛, 守作直人, 平手博, 李宇展, 湯川宏, 森永正彦, “カルシウムアラネートの脱水素化反応におけるメカニカルミリングおよびNaClの影響”, 日本金属学会, 2008, 武蔵工大.
5. 澤井寛, 中矢一平, 守作直人, 平手博, 李宇展, 湯川宏, 森永正彦, “$NaAlH_4$と$KAlH_4$の混合による融点と水素放出温度への影響”, 日本金属学会, 2008, 武蔵工大.
6. 池田一貴, 渡辺直希, 奥田法樹, 大山研司, 中森裕子, 折茂慎一, 竹下博之, “CaPd水素化物の構造変化と水素化特性”, 日本金属学会, 2008, 武蔵工大.

低速電子線顕微鏡による機能性有機薄膜形成過程の動的観察

東大・新領域　霍間 勇輝，池田 進，斉木 幸一朗

東北大・金研　A. Al-Mahboob，吉川 元起，J. T. Sadowski，藤川 安仁，櫻井 利夫

１．　はじめに

軽量，フレキシブル，安価など，既存の無機半導体に無い利点を持つ有機デバイスは，材料開発，製造技術が過去数年間に大きく進展し，特に有機ＥＬなどディスプレイデバイスでは実用化も進んでいる．しかしながら，デバイスを動作させる根幹であるトランジスタは現在のところ無機半導体が使われており，上記の特長を完全に活かしたプラスティックエレクトロニクスの実現には至っていない．この有機薄膜トランジスタ（OTFT）の課題として，移動度の向上，デバイスとしての安定性の確認などが考えられる．現在，数多く行われている研究から明らかになっている特性向上の阻害要因は，絶縁膜-有機半導体界面(**図１**，①)に由来するトラップ，粒界抵抗，金属電極-有機半導体界面(**図１**，②)での接触抵抗，有機半導体-外界界面(**図１**，③)での気体分子吸着，など多岐にわたっている．しかしながら，個々の素過程に還元した研究は少ないのが現状といえる．

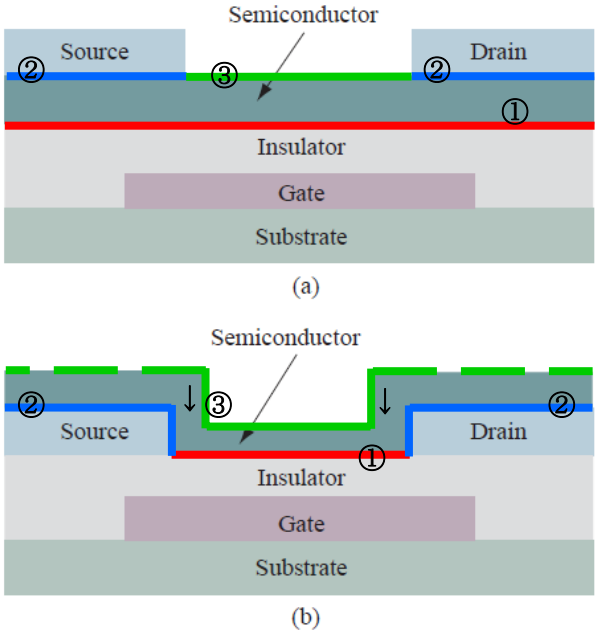


図１，有機薄膜トランジスタ（OTFT）の模式図．(a) トップコンタクト型，(b) ボトムコンタクト型．

われわれのグループでは表面科学的な手法を駆使して，上記の３種の界面が重要な役割を果たす諸現象に着目し研究を進めているが，その中でも有機薄膜の高度な結晶性および配向の制御は，特性向上の鍵を握っているといっても過言ではない．本研究では，東北大学金属材料研究所・量子表面界面科学研究部門が主として担当している材料科学国際フロンティアセンター設置の低速電子顕微鏡（LEEM）装置を利用することにより，有機薄膜トランジスタの有力な候補物質であるいくつかの有機分子について，実際にデバイスで用いられる基板上への成長過程の詳細な解明を目的とする．LEEM は，ナノスケールの空間分解能とビデオレートの時間分解能を併せ持つ顕微鏡であり，特定の制限視野範囲から回折像の取得も可能であり，また，薄膜形態を real time で観察できる他に，分子の配向や結晶方位など原子レベルの情報も同時に取得できる．これによって，従来の原子間力顕微鏡（AFM）による観察が主であった研究では取得できなかった，有機分子の配列や結晶情報などを明らかにすることができ，薄膜成長過程の解明および成長した薄膜の形態不安定性の起源を動的かつ詳細に追究することができる．種々の有機分子，種々の基板処理法，基板温度，成長速度を系統的に変化させることにより，有機単結晶薄膜の成長の可能性を追究し，同時にわれわれのグループの AFM-FET 同時測定装置の研究結果と合わせることにより，有機トランジスタ研究のブレークスルーを目標とする．

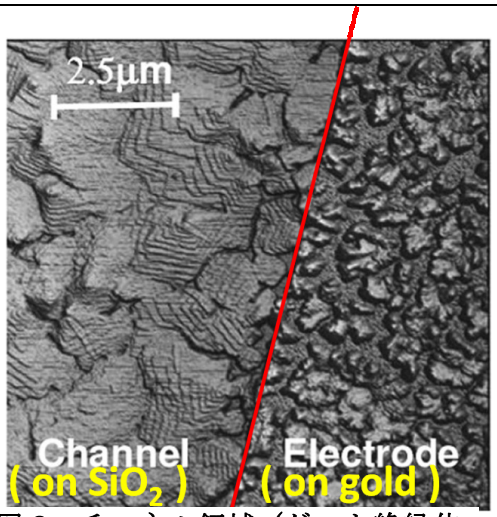


図２，チャネル領域（ゲート絶縁体上）と電極領域（金属上)における結晶形態の違い．

これらの中で今年度は電極付近の有機薄膜に現われる遷移領域に着目した．OTFT の実用化を考えたとき，**図１**の構造のうち (b) のボトムコンタクト型が現実的と言われている．この構造の問題点は，**図１**(b)の↓で示された部分に結晶形態が変化する遷移領域が現れることである．実際に，ボトムコンタクト型ペンタセン OTFT での電極－ペンタセン界面には**図２**のような，電極近傍において薄膜形態の秩序が乱れる領域が存在し，その部分に起因するデバイス特性劣化が Knipp (J. Appl. Phys. 101, 044504 (2007))らによって報告されている．また，電極に対して自己組織化単分子膜 (Self Assemble Monolayer: SAM)処理をすることで，金属上あるいはチャネル内部のペンタセンの薄膜形態が変化することも報告され (Appl. Phys. Lett. 89, 033504 (2006), J. Appl. Phys. 100, 114517 (2006))，SAM の種類によっては FET 特性が改善することも明らかとなっている．これらの原因については，結晶の連続性の問題と結晶配向の違いによる電子準位のずれの問題が考えられるが，現在のところ後者の観点からの報告が多い．しかしながら，電子準位の検討はあくまで構造が完璧であるとの前提の上でしか成り立たないので，本研究では前者の詳細な検討を目的とした．

２．　研究経過

以下①～③の研究内容を遂行した．得られた結果については研究成果において示す．

①　実ペンタセン FET における電極近傍の薄膜形態観察と電極 SAM 修飾が及ぼす効果の検討

ボトムコンタクト型のペンタセン FET を作製して，FET の性能評価と AFM による電極近傍の薄膜形態について観察を行った．基板にはあらかじめフォトリソグラフィーにて Au(25nm)/Ti(5nm)・チャネル長 20 μm の電極構造が設けられている熱酸化シリコン基板(SiO_2膜厚 300 nm)を用いた．基板温度を 60℃に保ちながらペンタセンを真空チャンバーにて加熱蒸着することでボトムコンタクト型の OFET を作製した．尚，ペンタセン膜厚は 60 nm である．また，この未修飾の電極基板に対して，オクタンチオール溶液に基板を浸漬させることで Au 表面がオクチル基修飾された電極を，SAM 修飾の影響を検討する比較電極として使用した．FET 測定は，ペンタセン蒸着後，超高真空を破ることなく室温にて行った．AFM 測定は FET 測定後，試料をチャンバーから取り出し大気下で行った．

②　LEEM および PEEM による超薄膜領域における電極近傍の薄膜形態評価

擬似電極基板を用いて，ペンタセン膜厚が０～２分子層(以下 ML)の超薄膜領域における電極近傍の薄膜形態を，LEEM および PEEM を用いて連続的に評価した．チャージアップの心配が考えられたので，自然酸化膜シリコン基板に電極パターンを作製した．電極パターンは，電極が周囲に与える影響を均一にするための円状電極と，実際の応用に近い直線状電極を用いた．LEEM および PEEM 観察後，大気中で AFM により詳細な高さ情報などを観察した．ペンタセンの成長条件は①同様で，以下操作にても同様である．

③　電極 SAM 修飾が及ぼす効果の LEEM および PEEM よる検討

②と同様の実験を，SAM 修飾電極基板についても行った．使用した SAM は１-オクタンチオールと２-ナフタレンチオールである．１-オクタンチオールは直鎖の飽和アルカンが金表面にスルフィド結合を通して化学結合し，2-ナフタレンチオールはナフタレンが同様にして結合していることが知られている．ペンタセンがベンゼン環から構成される分子であるので，表面化学種の違いにより電極周りの表面形態がどのように変化するのかが興味深い．

３．　研究成果

① 実ペンタセン FET における電極近傍の薄膜形態観察と電極 SAM 修飾が及ぼす効果の検討

図 3 (a)に作製したペンタセン FET の伝達特性を示す．横軸がゲートに印加した電圧で，縦軸がソース，ドレイン間に流れた電流値の絶対値となっている．ソース，ドレイン間の電圧は-30V であり，このグラフから FET における飽和動作時の電流特性が読み取れる．結果として，電極をオクタンチオール処理すると，未修飾の場合と比較して印加ゲート電圧に対して常に 3 桁以上高い電流値が観察されることが明らかとなった．チオール系 SAM による電極修飾の FET 動作例は過去にも報告例があるが，多くの場合，未修飾の電極と比較して特性が良好になっている．この理由としては，電極の仕事関数とペンタセンの HOMO レベルの電子的接合状態の改善ということで議論しているものが多い．しかしながら，新たに本実験にて明らかとなった電極修飾有無での違いの様子を示した**図 3** (b),(c)の AFM 像を見比べると，薄膜形態の議論も重要であることがわかる．(b)は，未修飾電極付近における 60 nm 蒸着時のペンタセンの薄膜の様子を示しているのだが，電極-チャネル界面 2 μm 程度の領域にてペンタセンの形態が遷移していることが見てとれ，さらに基板付近まで達するような深い溝が存在することが明らかとなった．一方，(c)のオクタンチオール修飾した場合は，先のような幅広い遷移領域は観察されず，電極－チャネル間にも深い溝は観察されなかった．さらに両者の違いを述べるのと，電極上のペンタセン形態がチャネル領域に比べ大きく異なっていることがわかる．オクタンチオール処理をした場合には，電極上のサイズがコンパクトかつ表面粗さの大きなグレインが観察された．このように，電極近傍の薄膜形態の違いが，特に深い溝の存在が FET 特性に影響を与えていることが直感的に示唆されたので，より詳細な議論をするために，LEEM/PEEM を用いて，FET 特性を左右する超薄膜領域の観察を行うことにした．

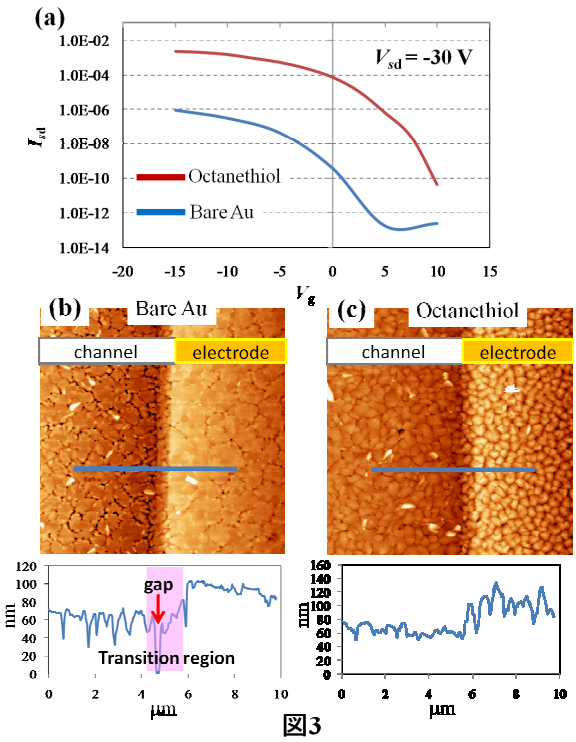


図3

② LEEM および PEEM による超薄膜領域における電極近傍の薄膜形態評価

図 4 (a)に擬似電極基板上に成長するペンタセンの PEEM 像を示す．Au 電極パッドの大きさはφ=5 μm であり，電極中心間隔は 10 μm(つまり電極間の基板露出距離が最小になるところが 5 μm)である．基板被覆率(SiO_2 上のみ，電極上のペンタセンは無視している)が 0~1.6 ML の連続的なペンタセンの成長様式の取得に成功している．まず，0.2ML の時には，SiO_2 上にペンタセン結晶核が成長し始めているが，注目すると電極付近を避けるように結晶核が形成していることがわかる．さらに，被覆率が増し 0.7ML になると，0.2ML 時の結晶核がしだいに成長し核同士が接合する直前の様子が伺える

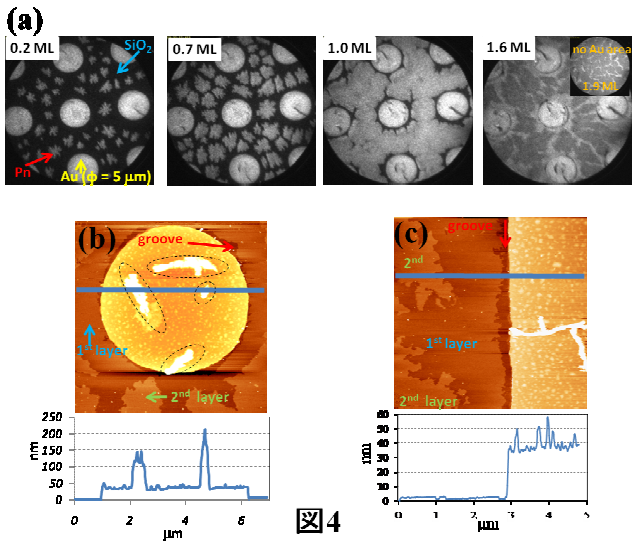


図4

が，依然として明らかに電極－チャネル間が露出していることが分かる．1.0ML になり，SiO_2 上のペンタセンの結晶核同士が接合しているのにもかかわらず，電極周辺部に溝が生じていることは興味深い．２層目が出現してもこの傾向は続き，1.7ML 蒸着した像からは，2 層目のペンタセングレインも電極周辺を避けて成長している様子が明らかとなった．**図 4** (b),(c)は PEEM 観察後の AFM 像であるが，2ML 近くペンタセンを蒸着しても電極周りには基板が露出している領域が存在することが明らかとなった．このことは，１,2 層目のペンタセンの Ehrlich-Schwoebel バリア（以下 ES-バリア:上層の分子が下層に落ちるときのエネルギー障壁．SiO_2 上のペンタセンの場合，初期２層目まではほぼ 0 eV であるが，それ以降では数 10 meV となり層状成長から島上成長に移行する.）を考慮すると，基板の露出部分が残るには SiO_2 上の電極近傍の ペンタセンの成長がなんらかの影響によって妨げられる考える必要がある．そこで，電極上のペンタセン分子に着目すると，細長い直線上で大きく高いペンタセン島が生じているが見て取れる．Thayer らの研究例からも，同様なペンタセン島が Au 上で観察されており，このペンタセンの結晶構造は通常の SiO_2 基板上のペンタセンのように分子が長軸方向に立って並んでいるのではなく，寝た状態で積層していることが知られている．さらに，同基板上の Au パターンがない部分の被覆率をみてみると，1.9ML と 0.2ML 分被覆が増えていることがわかる．つまり，これらの情報からペンタセン分子の捕獲確率は基板により異なり，さらに成長様式もことなっていることを示唆しており，捕獲力の強い Au 上のペンタセンが，電極周辺の分子を奪うために，溝が生じると思われる．さらに，この傾向は SiO_2 表面のみを OTS という有機単分子薄膜で処理した場合にも見られたため，SiO_2 基板特有の現象ではなく，未修飾の Au 電極がペンタセン分子を捕獲しやすいことを示している．尚，LEEM 像も取得したが PEEM の方がより鮮明かつ，ペンタセンへの電子線照射の影響がなかったので，PEEM 像のみを示した．以下も同様である．

③　電極 SAM 修飾が及ぼす効果の LEEM および PEEM による検討

図 5 (a)にオクタンチオール修飾した電極近傍の PEEM 像を，(b)にナフタレン修飾した場合のペンタセンの連続成長の様子を示した．(c),(d)はそれぞれ，(a),(b)取得後の AFM 像である．おおまかに見ていくと，オクタンチオール処理をした場合，0.2ML でペンタセンの結晶核が電極に極めて近い位置にも生成し，0.5ML 程度で電極に接するグレインが出現することがわかる．1.0ML では，隙間無く SiO_2 上がペンタセンで埋められている様子がみてとれる．一方，ナフタレンチオールの場合，電極を避けながらペンタセンが成長する様子が見られるが，未修飾電極とは違い，1.2ML 程度ペンタセンが成長したところで，電極－チャネル間の溝は埋まった．これらのことから，未修飾，オクタンチオール修飾，ナフタレンチオール修飾と電極の化学状態が変化することで，電極近傍の薄膜形態が変化することが明らかとなった．

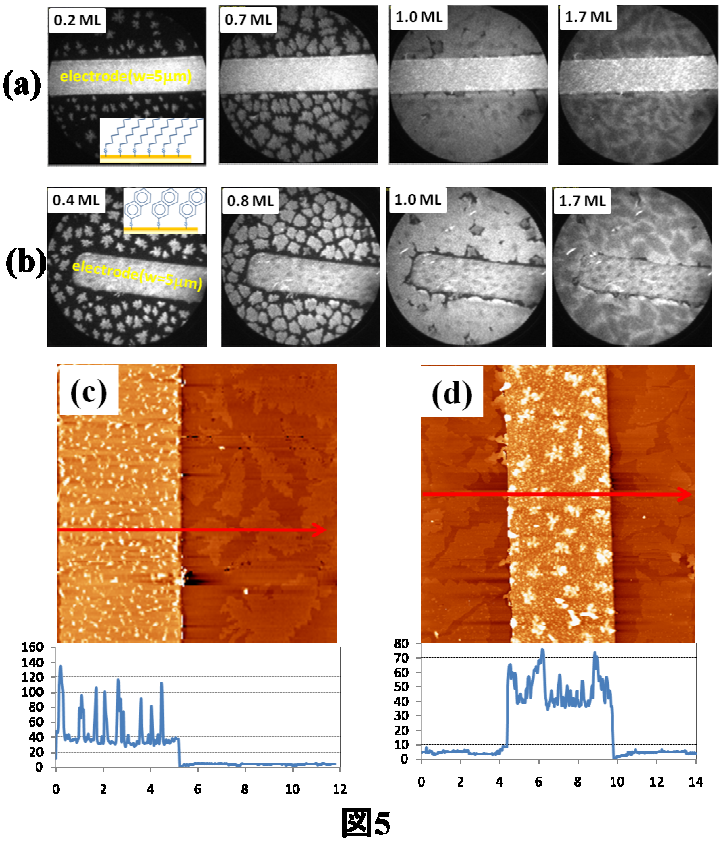


図5

電極近傍の形態変化の由来を考察するために，電極上のペンタセンの特徴を**表 1** にまとめた(SiO_2 上のペンタセンの特徴の違いは電極上に比較して小さいので省略する)．表 1 から，電極上に成長したペンタセンの総量は基板のそれに比べて(高さ約 3nm)，非常に高いことが明らかである．電極修飾の有無によらず，電極上においては SiO_2 上よりも優先的に成長が促進されるようである．

このことから，電極近傍に近づいたペンタセン分子は電極上に速やかに吸収されることが予想される．そこで，どの範囲までの SiO_2 上ペンタセンが電極上に吸収されるかということが明らかにできれば，電極近傍の表面形態の理解につながると考え，“捕獲領域（capture zone)”という概念を導入した．この概念は実際にペンタセン薄膜の一様基板上での成長様式の解析においても適用されており，捕獲距離≒1/√核密度で近似できる．**表 1** から未修飾，ナフタレンチオール，オクタンチオールの順で，捕獲距離が長いことが予想される．実際に，ペンタセンと電極が接合したときの膜厚と比較すると良い一致が見られ，捕獲距離が長い未修飾電極では離れた SiO_2 上のペンタセン分子まで捕獲するために，接合形成が阻害されることが読み取れる．

表1. Au上ペンタセンの特徴

	未修飾	オクタンチオール	ナフタレンチオール
グレイン高さ(nm)	80~200	70~100	20~40
核密度 (μm^{-2})	0.1	7	0.5
捕獲距離(μm)	3	0.4	1
接合膜厚(ML)	1.8 以上	0.5~0.7	1.2~1.4

４．まとめ

LEEM (PEEM) および AFM を用いた観察により，未修飾 Au 電極の場合には，ペンタセン薄膜の初期成長過程において電極近傍に核形成が起きない領域が生じるため，電極とペンタセン層の接合が悪く,通常の OFET の膜厚である数 10 nm 領域でのトランジスタ性能低下をもたらすことがわかった．この領域生成の原因は，Au 電極上に形成されるペンタセン島の形状，密度が捕獲領域を増加させ,電極近傍のペンタセン分子を吸い取ることによって起きると推測される．Au 電極の修飾により捕獲領域が減少すれば電極近傍にも初期成長時から 2 次元核成長が生起し,1 分子層程度で電極とペンタセン薄膜とのコンタクトが取れることが上記の形態観察およびＦＥＴ特性から明らかとなった．これらの結果は，実デバイス製造プロセスに大きな指針をあたえるものである．

５．発表論文

Y. Tsuruma, S. Ikeda, K. Saiki, A. Al-Mahboob, G. Yoshikawa, J. T. Sadowski, Y. Fujikawa and T. Sakurai: Improvement of wettability between pentacene molecules and Au electrodes by thiol-SAM treatment, (準備中)

工程管理分析の高速化・高精度化のための新しい分析・解析技術

東北大・金研　我妻　和明

１．　はじめに

鉄鋼業に代表される素材産業においては、高速分析技術が工程制御や品質管理において重要な情報を提供している。最近の素材製造技術の高度化に対応するため、その分析特性の大幅な向上が緊急の研究課題となっている。例えば鉄鋼製造においては、アジア諸国の急速な経済成長に支えられて粗鋼は空前の需要拡大が続いているが、大量生産鋼の生産に関しては早晩激しい国際競争にさらされることも予想されている。このような環境を克服するためには各工程の効率化によるコスト削減が重要である。工程管理分析の高度化は特に重視されるべきであり、そのキーは分析結果のオンライン応答の実現である。試算では、分析所用時間の秒単位での縮減は数億円規模のコスト削減をもたらすことが報告されている。また、高級鋼種の開発および製造には、素材中の成分元素の含有量を精密に制御することが求められている。この用途においては工程管理分析の高精度化が求められている。このような対象には高速応答が可能な分析装置が不可欠であるが、現在使用されている汎用分析法では応答時間・分析感度・分析精度共に不十分であり、新しい分析装置の開発が求められている。

本研究課題は、金属材料研究所研究部共同研究の場を最大限活用して、“素材産業に資する高速分析法の研究”に携わっている研究者が一同に会する機会を提供し、研究討論ができるワークショップを開催することを目的とした。ワークショップ開催を通じて研究者コミュニテイの維持拡大を図ると共に、国内の素材産業において日常分析を担当している分析技術者に対して有益な情報発信を行うことができた。

２．　研究経過

当該研究課題については、本年度以前については様々な学協会の場を活用して、該当分野に関係するシンポジウム、研究講演会等を企画開催してきた。平成18年には以下に示す２件を組織した。

1)　日本鉄鋼協会“次世代鉄鋼迅速オンサイト分析の実用化”シンポジウム、平成18年3月、早稲田大学。　講演件数：14件

2)　日本鉄鋼協会学会部門研究会・日本分光学会レーザ誘起プラズマ分光部会共同講演会、平成18年11月、経団連会館。　講演件数：11件（内学生講演：4件）

以上のような研究発表会を通じて、該当分野の国内研究者コミュニテイの維持拡大に貢献してきた。本共同研究課題によるワークショップは平成19年度の研究グループ活動の中心となるものであり、平成19年12月3、4日に金属材料研究所講堂を会場として開催した。講演件数は23件であり、69名の参加者があった。

３．　研究成果

23 件の講演内容について個別に要約する。

1)“減圧スパーク放電プラズマの時間分解測定”　（東北大・金研）我妻　和明

現行の工程管理分析法をして広範に使用されているスパーク放電発光分析法の分析特性の改善を目指し、減圧雰囲気におけるスパーク放電プラズマの発光特性を調べた。時間分解測定により、発光強度のガス圧依存性、信号対バックグラウンド強度比、及び発光強度の相対標準偏差を測定したところ、数 10kPa 程度の減圧雰囲気での測定が、分析応用に適することを明らかにした。

2)“スパーク放電発光分析のパルス分布測定法のおける酸可溶・不溶成分の同定”　（新日鐵・先端研）水上　和実

スパーク放電発光分析-パルス分布測定法を鋼組織中に存在する Ti 介在物の形態分析に適用し、得られる情報について解析した。放電が発生し始めてから安定放電状態に至るまでの介在物の形状、個数、組成の時系列変化を測定した結果、従来のパルス分布測定法の解釈とは異なる知見を得た。従来の解釈では、低強度側に正規分布を与えるものは鋼中に固溶している Ti、高強度側に分布する部分は Ti 介在物と帰属していた。しかし

ながら、これは放電が起こる前の介在物の存在状態を捉えたときの説明であり、実際のスパーク放電ではこのような介在物は選択放電により崩壊し母相の中に埋め込まれていくことが確認できた。従って、従来より観察される高強度側の分布は介在物そのものからの情報ではなく、介在物崩壊後の元素分布の変化によるものと考えることができた。

3)“高周波グロー放電プラズマを用いた新しい顕微鏡前処理手法とアプリケーション”　（堀場製作所（株））岩崎俊典

金属素材表面の顕微鏡観察のために表面処理を施し、その組織や析出・介在物の存在を高いコントラストで観察する前処理法が用いられている。従来法としては化学エッチング法が用いられているが、その代替法として高周波グロー放電を用いたスパッタリングエッチング法を提案した。本法は、処理時間が短く観察面へのダメージが小さい等の特徴を有し、さまざまな試料への適用が可能であることを示した。

4)“火炎計測のためのレーザーイオン化質量分析法”　（名大・エコトピア研）北川　邦行

燃焼プロセスの解析には、燃焼時の燃料や酸化剤の流れに伴う各種化学種の生成/消滅の動的解明が必要とされるが、従来の分析装置ではそれらの挙動を明らかにすることは困難であった。そこで、レーザーイオン化質量分析装置を開発し、火炎中で生成/消滅する化学種を高感度で検出・同定することに可能とした。

5)“レーザープラズマ分光分析における試料の解離・励起・発光過程”　（福井大・教育地域科学）香川　喜一郎

レーザー誘起プラズマ発光分析法における粉末試料の分析について、最適測定条件の検討を行った。レーザーを粉末状の試料に集光するとプラズマを生成することなく試料は飛び散る。そこで粉末試料に高い圧力をかけてペレット状にしてからレーザーを照射することによりプラズマを発生させることが可能となるが、$TEACO_2$ レーザーがパルスエネルギーが大きく、多量の粉末試料を熱解離することができることを明らかにした。さらに、金属メッシュを用いることにより高温のプラズマが得られ、分析応用に適することが分かった。また、減圧プラズマを用いた水素分析、He 準安定状態を用いた元素分析法についても紹介した。

6)“レーザ発光分光分析法における発光強度分布処理による分析精度向上の検討”　（JFE スチール（株））臼井　幸夫

鉄鋼試料を対象としたレーザー誘起プラズマ発光分析法の分析精度向上を実現するため、複数回のレーザパルス照射によって得られる発光強度分布を用いたデータ処理法を検討した。Fe-Cr 合金鋼において両成分から得られる発光強度の相関を測定したところ、Cr/Fe 発光強度比が大きいデータではばらつきが大きくなり分析精度が低下すること分かった。このデータを棄却して新たにデータ解析を行うことにより定量精度の改善が可能となることを明らかにした。

7)“鉄鋼材料のオンライン品質管理に対するＬＩＢＳの適用性について”　（北大）吉川　幸三

特殊鋼の合金組成の品質管理のために、レーザー誘起プラズマ発光分析法を適用し C,Si,Mn,Cu,Ni,Cr,Mo,V,Ti,Pb について発光特性を検討した。検量線の相関について概ね良好な特性が得られ迅速な鉄鋼素材分析装置として利用できることを明らかにした。

8)“レーザ発光分析法によるＲｏＨＳ指令有害重金属の迅速定量”　（中部大）葛谷　幹夫

レーザー誘起プラズマ発光分析法を用いて、プラスチック素材中の微量有害金属、Pb,Cd,Hg,Cr、及び鉛フリーはんだ中の Pb の分析を行い、検量線の精度や実際分析への適用を検討した。プラズチック素材中の重金属元素については 10-数 10ppm の検出下限が得られ、また鉛フリーはんだの分析に関しては数 100ppm の鉛の定量が可能であった。

9)“鉄鋼化学分析の高感度化・高精度化の試み”　（千葉大）小熊　幸一

鉄鋼材料中の極微量不純物元素の定量のために、イオン交換樹脂および抽出試薬担持樹脂を用いた前処理方法について検討した。ヨウ化カリウム-塩酸系陰イオン交換法による分離濃縮を用いて鉄鋼試料中の Bi,Te,Cu,Pb,Sb を一括して分離することにより、その元素定量の高感度化を実現することができた。また、TBP 担持樹脂-臭化水素酸系を用いた分離系により、鉄鋼試料中の Sn,Te の分離濃縮を行い、実際試料に適用ができることを確認した。

10)“酸化マンガン(IV)共沈分離/アキシャル測光ＩＣＰ発光分光分析法による鉄鋼中の微量ヒ素、ビスマス、アンチモン及びスズの定量”　（東北大・金研）板垣　俊子

鉄鋼試料を硝酸溶解した溶液に硝酸マンガンおよび過マンガン酸カリウム溶液を加え加熱処理すると二酸化マンガン沈殿が生成する。このとき、試料中に溶解している微量元素が二酸化マンガンと共に沈殿し、溶液から分離濃縮することができる。この手法を用いて鉄鋼試料中の微量 As,Bi,Sb,Sn の定量を行った。アキシャル測光ＩＣＰ発光分析装置を併用することにより、従来法と比較して定量下限を１桁程度改善することができた。

11)“着脱できるメタル炉を用いた加熱気化導入法による固体材料のＩＣＰ原子スペクトル分析”　（広島大）岡本　泰明

ＩＣＰ発光分析法やＩＣＰ質量分析法における試料導入法として、タングステン製の小型メタル炉を使用し固体試料を直接分析する方法を提案している。鉄鋼材料中の S,Se の直接定量を目的として、分析条件の最適化を行い標準試料の分析を行ったところ、数 100-10ppm の S の高精度定量が可能であることを明らかにした。また、同様な方法でプラスチック素材中に難燃剤として含まれる有機臭素化合物の定性分析ができることを示した。

12)“陰イオン交換分離-ＩＣＰ発光法及び質量分析法を用いた高純度鉄中の微量元素の分析”　（東北大・金研）坂本　冬樹

高純度鉄中に含まれる微量不純物元素、Hf,Mo,Nb,Sn,Ta,Ti,W,Zr の分離濃縮を行うために、陰イオン交換樹脂に吸着させる方法を検討した。低合金鋼、高合金鋼および工具鋼の実際分析に適用して、高精度の定量結果が得られることを確認した。

13)“ヘリウム大気圧マイクロ波誘導プラズマによる微粒子分析”　（東洋大）岡本　幸雄

Okamoto-cavity 型のマイクロ波誘導プラズマ発光分析法を用いて、単一微粒子の元素分析を試みた。$BaTiO_3$ 微粒子やレーザアブレッションにより作成した金属微粒子をヘリウムガスを用いたプラズマに導入したところ、それらの構成元素の定性分析が可能であることが分かった。

14)“微少量試料分析のためのパルス同期プラズマ分析システム”　（東工大）沖野　晃俊

ＩＣＰなどのプラズマ励起源に微少量の試料を導入するための新たな方法として、微少量試料導入用ドロップレットネブライザ、および、微量試料を効率よく発光検出するための励起方法としてのパルス同期プラズマを開発した。試料を微少量にすることにより、元素の検出可能な絶対量に fg オーダにまで改善することが可能となり、微量試料の分析に大きく貢献できる。

15)“赤外発光スペクトルを利用した非平滑金属表面の分析”　（新日鐵（株））藤岡　裕二

赤外発光分光法を用いて、金属基板状に生成した有機薄膜のその場分析法の開発を行った。発光法の場合、基板は必ずしも平板である必要がないため、さまざまな形状の試料に適用ができるという利点がある。ステンレスワイヤー表面に塗布したオレイン酸の発光スペクトルを観察したところ、オレイン酸の認識が可能であることが分かった。非接触・非破壊、試料の形状や大きさの制限が少なく、工程管理に適した分析法であることが分かった。

16)“超高真空中破談を利用したＸＰＳ状態分析”　（東北大・金研）大津　直史

Ｘ線光電子分光法は試料表面の元素状態分析に資する情報を与える。超高真空中で試料を破断することにより空気中における酸化やガス吸着の影響を受けない清浄表面を得ることができる。これらの手法により、Ni-Al 系試料の表面状態を観察した。Ni 2p 光電子の運動エネルギー値により、合金組成に依存した構成元素の化学結合状態を明らかにすることができた。

17)“Ｘ線吸収分光法による環境関連物質の評価”　（東北大・多元研）篠田　弘造

Ｘ吸収端微細構造の情報は、その特性吸収を起こす元素自身およびその周囲の構造を反映しており、分析する試料の元素に関係する局所構造を解明するために有益である。Cr Ｋ吸収端近傍の吸収スペクトルにおいては、Cr 価数により異なったエネルギー位置に吸収端が現れることが知られており、この情報を利用すると価数識別が可能である。特に、有害元素である Cr(IV)の同定に用いられる。ステンレス鋼製鋼スラグを本法にて解析したところ、熱処理により Cr(IV)の存在量が変わることが明らかになった。

18)“コークス炉ガスの連続モニタリング”　（新日鐵（株））西藤　将之

製鉄用の還元源として用いられるコークスは、コークス炉を用いて石炭原料より調製される。コークスの特性は製鉄プロセスに大きな影響を与えるため、コークス炉中で起こる石炭の乾留反応のモニタリングが必要と

されている。実プロセスの発生ガス測定を目的として、オンラインでも運用可能なＦＴ-ＩＲ赤外分光光度計を検出器とした測定システムを構築した。CO, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_4、各ガス成分をモニターすることにより石炭の乾留反応の進行度合いを推定することができた。

19)“ＬＩＢＳによる粉体中微量元素元素質量分率の計測”　（名大）吉川　典彦

レーザ誘起プラズマ発光分析法を用いて、土壌試料のオンサイト分析への適用を検討した。元素分析の精度を向上させるために、標準添加法を応用した新たな分析アルゴリズムを作成し、飽和関数の検量線を導く際のフィッテイング方法を検討したところ、相対誤差最小法を用いて低濃度域で正確な検量線が得られることが分かった。

20)“レーザ誘起ブレイクダウン分光法によるエンジン排気ガス計測”　（岡山大）河原　伸幸

レーザ誘起プラズマ発光分析法を用いて、自動車用ガソリンエンジンの排気ガス分析を行った。C,H,N,O の原子発光線を測定し、排気ガスに起因する発光スペクトルパターンや燃料と酸化剤の比を変化させた場合の各発光線強度の相対的な変化を観察した。C/O の強度比は酸化剤/燃料の組成比が大きくなるにつれて単調に減少することが分かった。このことから原子発光強度比をモニタすることによりエンジンの燃焼状態を推定するが可能となった。

21)“レーザアブレーションを用いた植物体内金属元素の分析”　（和歌山大）太田　貴之

植物体内に含有する金属元素を畑や農場などでオンサイト分析できる装置の開発を行った。可搬型の小型レーザを用いて、植物葉のような実際試料をサンプルとして測定を行った結果、元素定量が可能であることを確認した。また、分析精度向上をはかるため、金属微粒子を葉に塗布することにより、プラズマプルームの発光強度が増大することが分かった。

22)“超短パルスレーザー生成フィラメントを用いた大気中浮遊微粒子成分の遠隔計測”　（電中研）藤井　隆

超短パルス高強度レーザーを大気中で伝搬させるとカー効果による自己収束とレーザーブレイクダウンプラズマによる熱発散が平衡して、フィラメントと呼ばれるレーザー光が絞られた状態で長距離伝搬する現象が生じる。大気中に浮遊する微粒子にフィラメントがあたると広範囲に渡って微粒子のイオン化が起こるため、その発光現象が観察される。この情報により大気中に存在する微粒子の遠隔計測が可能となった。

23)“ＬＩＢＳによる浮遊微粒子の粒度別元素分析”　（岐阜大）義家　亮

空気中を浮遊する Pb,Cd 等の揮発性有害金属の挙動を調べるため、カスケードインパクタを使用した捕集試料をレーザ誘起プラズマ発光分析法により迅速分析する方法を提案した。この方法により、微粒子の元素分布を粒度別に定量することが可能となり、様々な発生源から放出される有害金属の生成/消滅サイクルを推定するために有力な情報となることが分かった。

１．まとめ

工程管理分析に適用できる分析・解析方法やその装置化について多くの研究発表が行われた。当該分野は素材製造プロセスの効率化に大きく寄与する分析情報を提供するばかりでなく、オンサイト・オンライン分析、リモートセンシング等の分析技術の進歩に直結するものであり、有害物質検出や環境評価などの分野ともつながるものである。今後も当該分野の研究者コミュニテイの拡充のための活動を継続したい。

５．　発表（投稿）論文

ワークショップ講演予稿集

“金研ワークショップ：工程管理分析の高速化・高精度化のための新しい分析・解析技術”、東北大学金属材料研究所、(2007).

1) Y. Ushirozawa and K. Wagatsuma, "Time-resolved measurement of copper emission spectrum excited by a low-pressure argon laser-induced plasma", Analytical Sciences, 22, (2006), 1011-1015.

2) H. Matsuta, K. Kitagawa, and K. Wagatsuma, "Stabilization of the Spark-discharge Point on a Sample Surface by Laser Irradiation for Steel Analysis", Analytical Sciences, 22, (2006), 1275-1278.
3) K. Wagatsuma and S. Nakamura, "Investigation on the emission characteristics of copper atomic and ionic lines in reduced-pressure argon spark discharge plasma based on time-resolved measurement", ISIJ International, 46, (2006), 1668-1673.
4) C. Kitaoka, K. Wagatsuma: Two-dimensional observation of emission spectra excited from laser induced plasmas and the application to emission spectrometric analysis, Anal. Sci., 23 (2007) 1261-1265.
5) S. Nakamura, K. Wagatsuma: Emission characteristics of nickel ionic lines excited by reduced-pressure laser-induced plasmas using argon, krypton, nitrogen, and air as the plasma gas, Spectrochim. Acta Part B, 62 (2007) 1303-1310.

X線・中性子解析による「埋もれた」界面の科学

物質・材料研究機構　桜井健次、石井真史
京大・国際融合創造セ　奥田浩司
名大・工　竹田美和
群馬大・工　平井光博
東北大・金研　林好一

１．　はじめに

ナノサイエンス・ナノテクノロジーの研究では、表面に露出しているものばかりではなく、何がしかの物質によって覆われた「埋もれた」ナノ構造を扱う必要がある。また人工的に形成された積層構造の各層や各界面は、常に上層に「埋もれた」状態にある。こうした「埋もれた」界面には、半導体、磁性体デバイス、ソフトマテリアルの薄膜はもとより、さまざまなコーティングにおける界面、接着界面、さらには一般的に異種物質を接合させた際の界面等、非常にいろいろなものを挙げることができる。そこには、それぞれに学術的、産業応用的に重要な課題が多くありながら、研究対象が 「埋もれた」状態にあり表面に露出していないために、非破壊的な観察手段がほとんどないという困難があった。この困難さゆえに、物質の種別や材料としての応用の違いを超え、主として原子・分子のスケールでの構造の理解から「埋もれた」界面を研究しようとする広い横断的研究分野が成立する。ここでは、これを”「埋もれた」界面の科学”と呼ぼう。”「埋もれた」界面の科学”は、社会的要請の強いナノテクノロジー・材料分野の一環をなしながら、分野全体に大きな影響を及ぼす可能性のあるサイエンスであり、そこで得られる知見や成果は多くの産業分野への波及・展開が期待されている（表1)。

情報・通信電機	配線微細化、フォトレジスト、 Low-k 材料、ゲート絶縁膜 (High-k 材料)、ＨＤＤ、量子ドットレーザー、エレクトロルミネセンス素子、ＬＥＤ、フォトニック結晶、鉛フリーはんだ
化学	触媒、腐食、化粧品、色素、界面活性剤、マイクロチャンネル、接着、分子デバイス
環境	水質浄化、光触媒、浮遊微粒子捕捉
鉱物・資源	ゼオライト、メソポーラスシリカ、層状化合物、メタンハイドレード
エネルギー	燃料電池、太陽電池、超電導材料、水素吸蔵材料、人工光合成、タービン、バイオマス
医療・生体材料	バイオセンサー、組織培養、ドラッグデリバリー、生体膜、たんぱく質、神経
食品	製缶、包装フィルム、生分解性プラスチック、ろ過、分離・精製
繊維・素材	撥水・親水処理、ナノ粒子・ナノワイヤ・ナノチューブ、フラーレン、単分子磁石
機械	摺動、潤滑、接合、切削加工、伝熱・断熱材料、流れの可視化、
鉄鋼・金属	熱処理、塗膜、めっき、酸化膜形成、イオンプレーティング、クラッド材料、精密研磨
精密機器	センサ、マイクロアクチュエータ、ナノマシン、生体認証
建設	軽量構造材料、耐候性材料、溶接、温度・湿度調整材料、遮光ガラス
航空・輸送機器	傾斜機能材料、ナノコンポジット、炭素繊維、耐熱コーティング、2 次電池
その他	美術品の調査、化石の分析、惑星の岩石・地質探査

表１　埋もれた界面の科学の恩恵が期待される産業分野

２．　研究経過

(1)X 線・中性子反射率法とは

「埋もれた」界面は、通常の顕微鏡的な方法による直接観察が不可能であるため、非破壊的な方法としては、X線および中性子による解析技術が有力である。特に反射率法は、物質の表面や薄膜の深さ方向の内部構造、具体的には各層の膜厚、密度、また各界面のラフネスを非破壊的に求めることができる。中性子反射率法の場合には、これらに加え、磁気構造の情報を得ることができる。原理・方法の根本的なところは、X線と中性子で共通する部分が多いので、以下、X線に限って説明する。

物質のX線に対する屈折率は１よりわずかに小さい値を持ち、平坦かつ平滑な物質表面に全反射臨界角 θ_c よりも浅い角度で入射したX線は物質の外部で光学的な全反射を生じる。全反射条件の近傍では、X線の侵入深さは数ナノメートルから数１００ナノメートル程度であり、またその程度は角度によって調整することができる。多くのナノ構造は、何らかの基板の上に作製される場合が多いが、こうした全反射の条件の近傍では、侵入深さが浅いため基板の影響を抑えた測定が可能である。

物質表面でX線が全反射を起こすとき、試料表面と入射X線のなす角と等しい角度で生じる強い反射スポット（鏡面反射(specular reflection)と呼ばれる)）の他にも、弱い散乱X線が観測されることが知られている。これらは、散漫散乱(diffuse scattering)または反射小角散乱(GISAXS(grazing-incidence small angle scattering))と呼ばれ、本来は統一的に扱われるべきものでありながら、実験方法・装置の違いや研究の歴史

的な背景を反映して、現状では、両者の名称はしばしば区別して使用されている。

入射Ｘ線の進行方向をＸ軸、これに直行するようにＹ，Ｚ軸をとり、Ｘ線と試料の幾何学的な関係を考慮すると、散乱ベクトルｑは

$q = (2\pi/\lambda\ (\cos\alpha_f \cos 2\theta_f - \cos\alpha_i),\ 2\pi/\lambda\ (\cos\alpha \sin^2\theta_f),\ 2\pi/\lambda\ (\sin\alpha_f + \sin\alpha_i))$　　(1)

のように書ける。ここで、α_i, α_f は、試料表面と入射Ｘ線、散乱Ｘ線のなす角で、$2\theta_f$ は、散乱Ｘ線の試料表面への投影が入射Ｘ線進行方向（Ｘ軸）となす角である。鏡面反射では、$\alpha_f = \alpha_i$、$2\theta_f = 0$ なので、常に $q_x = q_y = 0$ で $q_z = 4\pi \sin\alpha_i / \lambda$ になる。通常は、α_i を変化させ、それにあわせて検出器の位置も動かして、ちょうどＸ線回折の $\theta/2\theta$ 走査による測定のようにして鏡面反射率の角度依存性を求めることが多い。鏡面反射が急速に落ちる角度（臨界角）の位置から表面近傍の密度、臨界角よりも高角域に現れる干渉縞の周期から薄膜の各層の平均厚さ、鏡面反射の減衰の度合いや干渉縞の振幅等、プロファイルの形状からラフネスや界面の急峻さを原子スケールの分解能で非破壊に評価することができる。

(2) 埋もれた界面の解析への応用

実は、反射率法は、ナノサイエンスの黎明期から「埋もれた」界面を見る方法として有望視されていた。図１は、IBM の Esaki らが分子線エピタキシー（ＭＢＥ）法による人工格子の作成を先駆的に試み始めた７０年代前半に、層構造を原子スケールで精密評価することのできる数少ない方法として適用した結果を示している。その後、磁性体多層膜の評価に多用されるようになり、現在では、生産現場での品質管理や分析にも用いられている。反射率法では、干渉パターンの周期から膜厚を求めるだけでなく、臨界角に注目して密度の決定にも用いられる。図２は、３種類の low-k 膜のＸ線反射率データからそれぞれのポロシティを決定した例を示している。横軸の低Ｑ側ではいずれもフラットな全反射領域であるが、反射率が急激に落ちるＱの位置（臨界角）は密度により違う。トルエンを吸着すると、密度が増加して高Ｑ側に大きくシフトする。臨界角よりも高Ｑ側では、層の厚さに対応した干渉パターンが現れており、トルエンの吸着により膨潤し、密度だけでなく層の厚さも変化していることがわかる。

反射率法は、今日では、成熟した実用技術といえる段階に発展しているが、他方、シンクロトロン放射光源やパルス中性子源の進歩により、これまでとは質的に異なる高みを得、新しい時代を迎えつつある。そこで、こうした新しい線源を活用する高度な解析技術を開発し、あるいは本格的に活用することによって、”「埋もれた」界面の科学”がまさに直面する今日的な多くの難問題に答えを出そうという機運が高まっている。

(3) Ｘ線・中性子反射率法の等の高度化

Ｘ線・中性子反射率法が今後いかに高度化されるであろうかという青写真は、これまでにも研究コミュニティで繰り返し議論されている。図３はそれをまとめたものであり、少なくともここに示された３つの発展方向が重要であると考えられる。

第１は、測定をこれまでよりも桁違いに迅速で、Quick なものとすることによるリアルタイムの解析である。これまでの反射率法の典型的な測定時間は、Ｘ線の場合で 15～40 分程度、中性子の場合では、数時間～１日程度にもなり、研究対象が静的であることが前提になっていた。しかし、今日、計測と構造制御、もしくは計測と機能評価を一体のものとすることが課題になりつつあり、それにこたえてゆくことが重要である。変化するナノ構造を研究するという観点とはまた異なるが、もっと単純に、きわめてスループットの高い効率的な測定を可能にしたいというニーズ、期待感も大きい。

第２は、微小領域における「埋もれた」界面の解析である。反射率法は、深さ方向にはサブナノメータあるいはそれ以下の分解能、精度を誇るが、面内方向には平均情報を与える技術であり、これまでは厚さも組成・密度も一様で均一な薄膜を扱う技術として用いられてきた。微小領域の「埋もれた」ナノ構造、あるいは３次元的な解析の検討は、ほとんど手付かずに残されている。

これまでの反射率法の典型的な測定面積は、Ｘ線の場合で 10～100㎜^{2}、中性子の場合では 1000㎜^{2}程度にもなるが、今後は微小領域の解析を主ターゲットとする光学系および測定技術の開発を進め、不均一な構造をもつ試料を扱えるようにし、またナノドット、ナノアレイ、ナノワイヤー等の３次元構造を解析できるように拡張してゆくことが期待されている。

第３は、 「埋もれた」界面についての得られる情報の質を拡張する方向である。従来の反射率法は、均一な密度、厚さの薄膜を想定しているが、今日関心が持たれることが多いのは、量子ドットや不均一な格子構造、グラニュラー構造、ナノ粒子を分散制御させた各種ナノ構造であろう。また、ラフネスに代表される表面・界面のモフォロジーは古くて新しい重要な問題である。こうした課題に対応するためには、視射角＝出射角の時に得られる鏡面反射のみならず、その周囲に観測される先述の散漫散乱（反射小角散乱）を含めた解析技術として拡張を行う必要がある。すでに世界各地でそのような研究は活発になりつつあるが、単純に小角散乱法のデータ解析手法を流用・踏襲するにとどまらず、実験技術、解析手法の新たな融合、発展の道を見出す必要がある。また、狭義の反射率法にとどまることなく、表面や「埋もれた」界面に敏感な他の手法、とりわけ、Ｘ線回折法やＸ線定在波法等を援用する取り組みも重要である。さらに、反射率法のデータ解析が、これまで過度にモデルに依存する傾向にあったことに鑑み、より広い分野への応用を目指し、モデルフリー解析の道を模索することも重要である。Ｘ線と中性子の相補利用についての検討も欠かせない。

(4) 本研究の意義

既に述べたとおり、保護層により「埋もれた」デバイス内の部位毎のナノ構造の違いを解析することや、あるいは同様に保護層により「埋もれた」後に、さまざまな処理を追加して行うことにより生じる内部構造の時間変化を解析することは、非常に重要な課題でありながら、これまでの技術ではほとんど不可能と考えられて

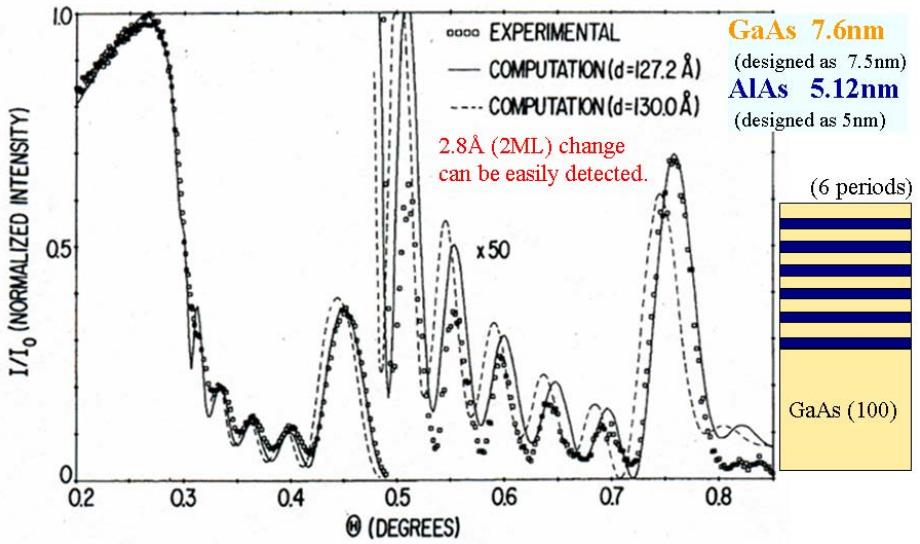


図１　ＭＢＥ法による半導体人工格子作製の黎明期（７０年代)、１原子層レベルでの制御性が可能であることをＸ線反射率法により検証した例（L. L. Chang, A. Segmuller, L. Esaki; , Appl. Phys. Lett., **28**, 39 (1976).）
GaAs 単結晶基板上に GaAs と AlAs を６レイヤーペア成長させた試料について実験的に得られたＸ線反射率のプロファイルは、ＧａＡｓ層とＡｌＡｓ層の厚さをそれぞれ 7.6nm と 5.12 nm であると想定するモデル計算と良く一致した。図中の破線は層厚が 0.28 nm 厚くなったことを仮定する場合の計算で、Ａｓが１層余分につく可能性を心配して検討されたものであったが、この結果は、仮に起きたとしても明確に判定できることを示している。

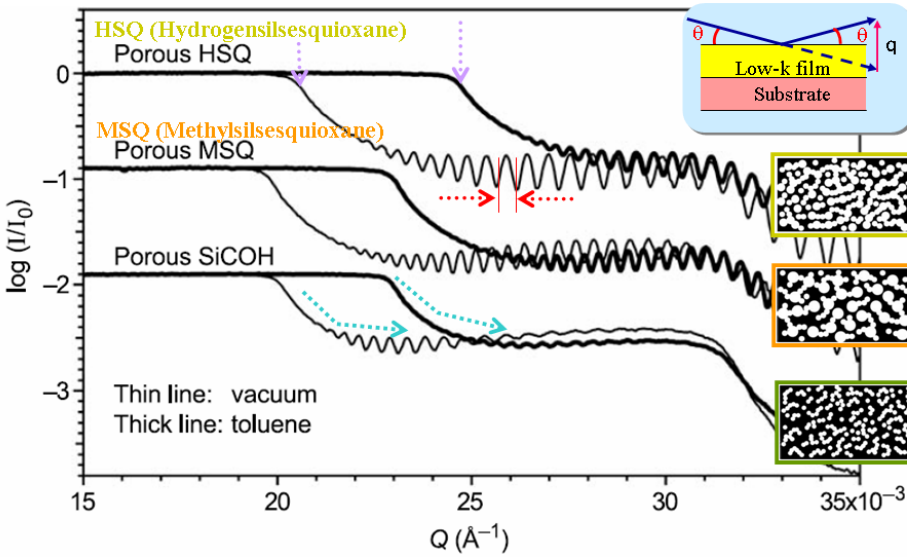


図２　low-k 薄膜材料のポロシティをＸ線反射率法により定量評価した例（Christopher L. Soles, Hae-Jeong Lee, Eric K. Lin, and Wen-li Wu, NIST Special Publication 960-13 (2004)）３種類の異なる多孔質 low-k 薄膜のＸ線反射率データを示している。真空中で測定した後、トルエンを吸収させて再測定すると、この図に示すように、非常に大きな臨界角の変化が観測される。これは薄膜の密度が変化したためである。

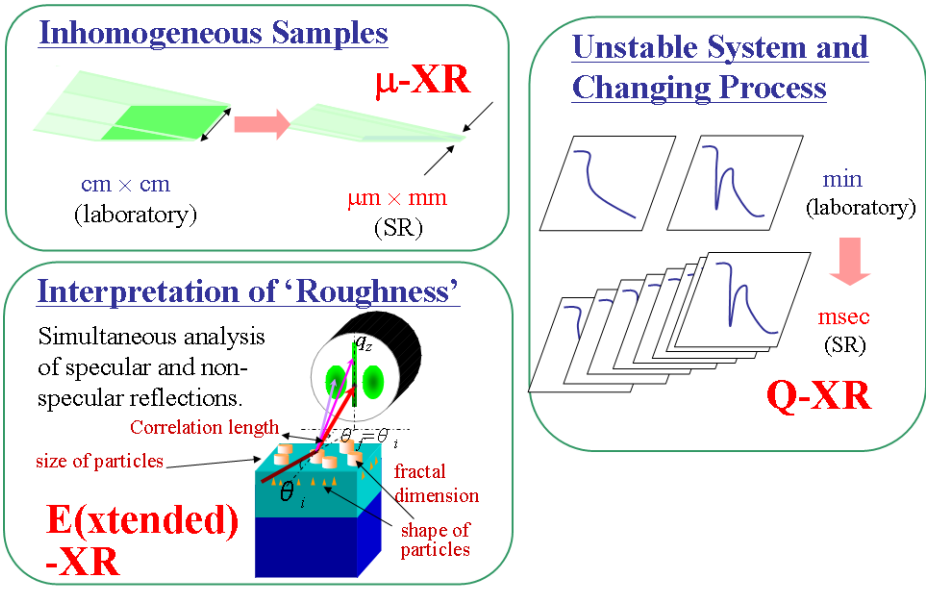


図３　Ｘ線反射率法の高度化の方向性

きたが、X線･中性子解析の技術の新しい進歩により、一挙に解決される可能性がある。その恩恵は、このサイエンスがカバーするまさに横断的な広い物質･材料の分野全体に及ぶ。本研究は、このような重要性に鑑み、「埋もれた」界面の制御、機能、反応等に関する未解決問題に対応するための具体的な解決策を検討する。

４．研究成果

図３に示した高度化のそれぞれの方向について、順に研究成果を述べる。

(1) Quick 反射率法等、迅速化

Ｘ線および中性子による反射率法は、物質表面での全反射現象を利用して非破壊に薄膜・多層膜の表面や埋もれたナノ構造の情報を与える手法である。通常、平行化させた細束ビームにより微小角域で精密な$\theta/2\theta$走査を行う方法が用いられており、他の多くの回折・散乱技術と同様、研究対象が安定な系、あまり変化しない系に限られていたが、最近、こうした角度走査を行わず、「素早い」「時分割」(Quick)あるいは「試料をほとんど動かさない」(Quiet)な反射率法および関連技法への期待感が高まっている。

Quick/Quiet 反射率法の技術は、特にＸ線の場合にはいろいろな方法が以前より提案されてきている。細く平行化させた白色Ｘ線を固定角度で入射させ、反射するＸ線のスペクトルを半導体検出器で測定するエネルギー分散型反射率法（図４）は最も有名な方法の１つである。半導体検出器としては、従来から用いられている Ge 検出器や Si(Li)検出器のほか、シリコンドリフト検出器がエネルギー分解能と計数率の高さを兼ね備えている点で有望である。特に、デジタルスペクトロメータとの併用が望まれる。また白色Ｘ線のスペクトルを分析するのに、結晶分光器を用いる方法も考えられる。図５に示すように、角度的に発散させたＸ線を同時に試料に入射させ、その反射率を利用する方法も有望であり、フランスの Naudon が実験室系のＸ線管の線焦点からの発散を利用した先駆的な反射率計を開発している。この方法では、試料も光学系も全く動かす必要がなく、変化するものをそのまま追うことができるが、位置敏感型ガス比例計数管（ＰＳＰＣ）が検出器として用いられている関係上、それほど早い変化には対応できない。実験室系Ｘ線源を使用していることの制約もある。なお、この Naudon の方法では、白色Ｘ線（正確には連続Ｘ線成分を含む特性Ｘ線）が用いられ、反射Ｘ線をアナライザ結晶で分光し、銅のＫα線のみを使った検討を行っているが、最初から単色化し、単色Ｘ線で同様の光学系を組むことも可能である。この技術は、物質・材料研究機構において検討され、確立された（特許第3903184 号、図６）。

加速器を用いるパルス中性子の場合は、通常の反射率測定が図４と本質的に同じ考え方でなされており、測定時間の長短を措くとすれば Quiet な計測が標準的に行なわれている。JPARC 等、従来とは桁違いの大強度中性子源の登場により、今後飛躍的な進歩が期待される。図５、６の技術は、原子炉での Quiet な中性子反射率測定法として応用可能である。

(2) μ反射率法等、微小領域化

現在多くのＸ線反射率測定はＸ線管を用いて行なわれており、mm～cm の領域を分析する場合が多い。これは、Ｘ線反射率法には高いフラックスが必要とされるためであるが、放射光を用いた場合にはマイクロピンホールを用いた比較的簡単な光学系でも数μオーダーのビームを得ることが可能である。この方法は白色マイクロラウエ実験等にすでに用いられており、回折によるビームの広がりのためそれ以上の分解能向上は難しいが、高エネルギー白色Ｘ線まで同じ光学系で対応可能なため有力な方法となっている。すなわち、先の Quick 反射率測定の際に示した図３のレイアウトで、白色の微小ビームを用いる方法が１つの候補と考えられる。物質・材料研究機構の研究グループが、SPring-8 BL28B2 で実験を試みており、図７に示すように、約 5.5μ×約 17μの高エネルギー白色ビームを形成し、図８のようなパターン試料のごく一部だけを狙った測定に成功した。

今後、更に微小なマイクロビームを得るためには、集光光学素子を用いる必要がある。最近のＸ線光学素子の進歩は著しく、ゾーンプレート、ＫＢミラー、屈折レンズ等で 30～50 nm 程度のビームが得られる。他方、集光によりビームサイズを小さくすると開き角を大きくする必要があり、ビームの平行性は悪くなる。波長 0.1 nm のＸ線を 0.01 度の開き角で集光した場合には、およそ 350 nm がビームを絞れる限界となる。これを克服するひとつの方法として、一方向のみ集光することが考えられる。Ｘ線反射率法においてビームの入射面に垂直な方向の角度発散はそれほど影響を与えないため、その方向のみ平行性を犠牲にすれば、数 10 nm まで集光することが可能と考えられる。マイクロビームを用いないで反射Ｘ線を直接結像させる方法も考えられる。ウェーブガイドによる線光源からの発散Ｘ線を用いて回折像を拡大投影する方法では、分解能 100 nm ですでにシリコン結晶のひずみが測定されている。光学素子を用いて拡大結像する場合には、反射領域がビーム径を 1 mm としても斜入射の影響で光軸方向に 100 mm 程度広がるため、焦点深度の影響を考える必要がある。しかし、これをうまく使えば光軸方向にも分解能を持たせることが可能であると考えられる。別の方法として、完全にコヒーレントな平行Ｘ線を入射させ、その散乱パターンから試料表層を再構成することも原理的には可能であると思われる。この方法は透過パターンの結像ではすでに分解能 8 nm が報告されていて分解能的には最も高い。

(3) データ解析法や情報取得面での拡張

反射率法は深さ方向の微小な変化には非常に敏感であるが、現実に直面する研究対象では面内方向の構造について情報を得たい場合が少なくない。このような方向の研究は、反射小角散乱法（GISAS）として既に進められているが、従来の透過配置で多く行われている小角散乱法に準じるデータ解析法がとられており、モデルへの依存度が大きい。というよりも、単純に同じ大きさの粒子が決まった距離で分散しているといった感じの強い相関を前提とする場合の解析に限られる。こういった粒子膜の基本構造

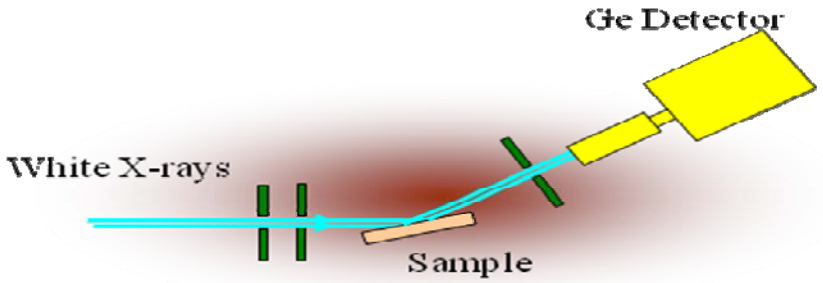


図４　平行な白色Ｘ線とエネルギー分解能のある検出器を用いる反射率測定（エネルギー分散法）レイアウト例[3)]

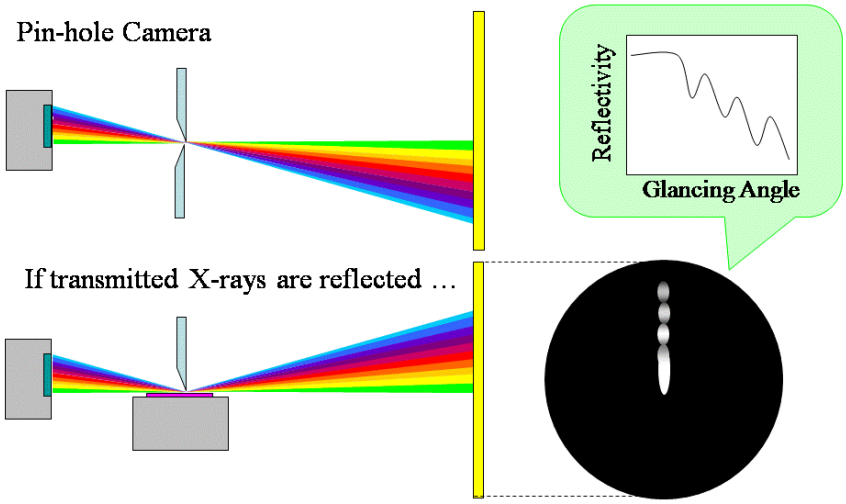


図５　角度分散法によるＱｕｉｃｋＸ線反射率測定の考え方[5)]

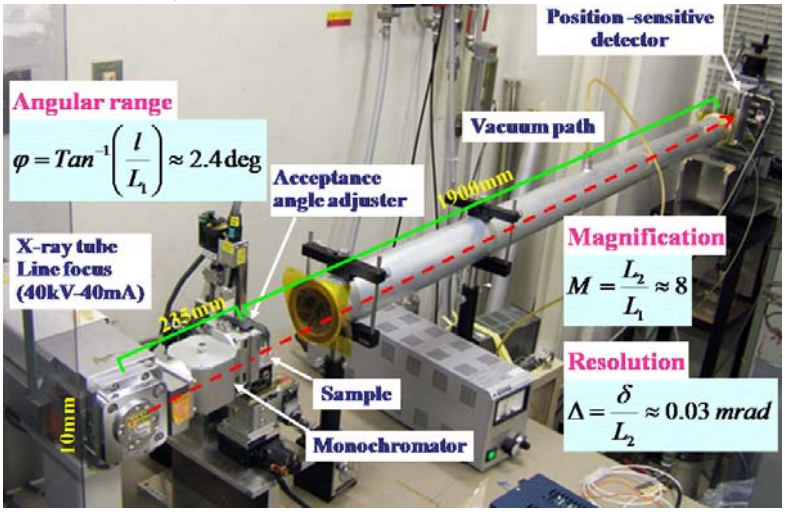


図６　物質・材料研究機構において開発されたＱｕｉｃｋＸ線反射率計

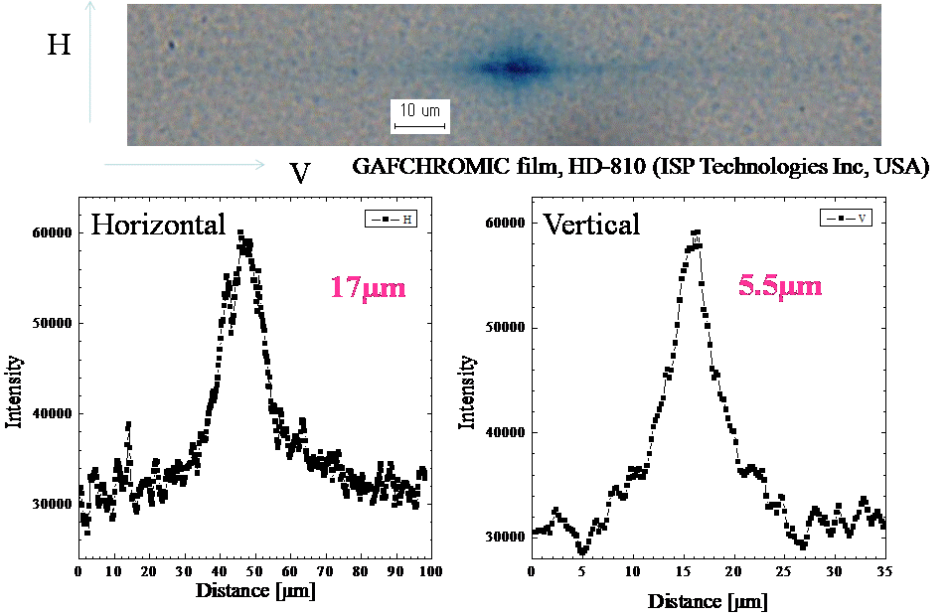


図７　微小領域反射率測定を目的として SPring-8 BL28B2 で形成された高エネルギー白色微小ビーム

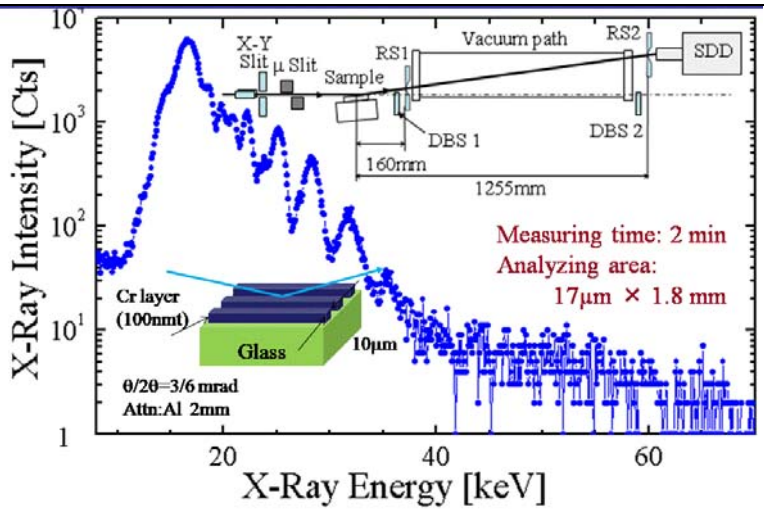


図８　高エネルギー白色 X 線の微小ビームを用いた反射率測定の例

ではなく、2 次構造、もしくはそのなかの特定部位（あるいは特定深さの界面）に着眼した解析のためには、一層の拡張が必要である。X 線反射率法のデータ解析についても、従来より良好なフィットを与える複数の解が得られる場合の困難が指摘されており、遺伝的アルゴリズム等の採用により、すべてのローカルミニマムを洗い出す作業等の是非も議論される。ソフトマテリアル等、想定モデルへの確信度があまり高くないケースでは、この問題は更に深刻である。このような場合には、モデルを仮定することなくデータ解析を進めるアプローチの検討が重要である。フーリエ変換もしくはウエーブレット変換を１次解析で用い、無理のないモデルの立案を助ける方法も有力であることが明らかになってきている。

５．ワークショップ開催

以上の成果を含め、埋もれた界面のＸ線・中性子解析の一層の高度化の方向性を詳細に検討するため、研究ワークショップ（埋もれた界面のＸ線・中性子解析に関するワークショップ 2007）を東北大学金属材料研究所２号館講堂にて開催した。ほぼ同趣旨の研究会は、2001 年 12 月より継続的に開催されており、今回は 9 回目にあたる。60 名を超える参加者を得て熱心な討論が行われた。この成果は 35 本の英文論文をまとめた論文集として Journal of Physics : Conference Series にて刊行された。以下、プログラム等を示す。

日時：　２００６年７月２２日（日）～２４日(火)
協賛：(社)日本化学会，(社)日本分析化学会，（社）電気学会、(社) 日本鉄鋼協会、日本 XAFS 研究会、日本分光学会，日本放射光学会，日本中性子科学会，（社）日本材料学会
プログラム：
２００７年７月２２日（日）
15:00 ～17:30　反射率法のモデルフリー解析に関する討論
１．はじめに　桜井健次（物材機構）
２．特殊条件下における X 線定在波法による位相問題の解決法　林好一（東北大）
３．2 波長差分反射率法による積層構造解析法の検討　上田和浩（日立）
４．フーリエ変換法およびウエーブレット変換法について　桜井健次（物材機構）
５．両親媒性ブロック共重合体が形成する単分子膜の反射率測定による構造解析
吉田博久（首都大)、
６．反射率測定における位相問題　武田全康（原子力機構）
７．討論のサマリ
18:00～20:00　懇親会
20:00～21:30　科研費会合

２００７年７月２３日（月）
09:00 ～ 09:40 半導体量子ドット成長の実空間・逆格子空間解析　高橋正光（原子力機構）
09:40 ～ 10:20　微小角入射Ｘ線回折を使った表面多結晶層の深さ方向構造解析 藤居義和（神戸大）
10:20 ～ 10:40　休憩
10:40 ～ 11:00 多波回折現象を利用した SiO_2/Si 界面下のひずみの測定 ― 深さ方向分布の酸化プロセス依存性　矢代航（東大）
11:00 ～ 11:20 シリコン熱酸化の X 線全反射によるその場観察　尾身博雄（NTT）
11:20 ～ 11:40 X 線・中性子相補利用による，磁気多層膜の磁気構造解析　武田全康（原子力機構）
11:40 ～ 12:00 表面 X 線回折法による InP(001)(2×4)構造の研究　秋本晃一（名大）
12:00 ～ 13:30 昼食休憩
13:30 ～ 13:40 科研費特定領域研究「埋もれた界面」の提案について　桜井健次（物材機構）

13:40 ～ 14:10 埋もれた界面の制御について　　竹田美和（名大）
14:10 ～ 14:40 埋もれた界面の機能について　　平井光博(群馬大)
14:40 ～ 15:10 埋もれた界面の反応について　　桜井健次（物材機構）
15:10 ～ 15:30 休憩
15:30 ～ 15:50 定在波を用いた内殻吸収ＭＣＤによる磁性多層膜界面の研究　柳原美広（東北大）
15:50 ～ 16:30 規則合金系積層構造におけるスピントロニクス機能と界面の役割　高梨弘毅（東北大）
16:30 ～ 17:10 光で見る強相関酸化物の埋め込まれた界面磁性　川崎雅司（東北大）
17:10 ～ 17:30 休憩
17:40 ～ 19:30 懇親会
19:30 ～ 22:30 イブニングセッション
1. 埋もれた界面の化学反応を利用した電子デバイスへのＸ線反射率測定の応用　石井真史（物材機構）
2. 平行な白色高エネルギーＸ線を用いたμ- ＆ quick- 反射率実験　水沢まり（物材機構）
3. GISAXS を用いた表面ナノ粒子の形状およびサイズ分布評価　伊藤義泰(リガク)
4. ラフトモデル膜の水の透過の X 線・中性子散乱法による研究　小内輝明(群馬大)
5. 両親媒性ブロック共重合体多層膜の反射率測定による解析　山田武（首都大）
6. コヒーレントＸ線回折顕微法による金属材料のナノ組織解析　高橋幸生（阪大）
7. 液液界面における全反射 XAFS 法の開発　谷田 肇(JASRI)
8. Pt/AlN 多層薄膜の熱処理時の界面安定性と集合組織の発達　春本高志(東工大)
9. Ｘ線回折による有機分子薄膜 P3HT:PCBM の構造評価　久保田正人(KEK)
10. Ｘ線反射率の高速測定法の開発－彎曲結晶ポリクロメーターを用いた新しい方法－　松下正(KEK)
11. 脂質膜界面の構造・相互作用に対する重水効果　高橋浩（群馬大）
22:30 ～　講評コメント 水木純一郎（原子力機構）

２００７年７月２４日（火）
09:00 ～ 09:40　貧溶媒と接した高分子の膨潤状態　田中敬二（九大）
09:40 ～ 10:00 タンパク質の気水界面吸着過程のその場 XR 観察　矢野陽子(立命館)
10:00 ～ 10:20 斜入射 X 線回折法による有機色素単分子膜の構造解析　加藤徳剛(明治大)
10:20 ～ 10:40　休憩
10:40 ～ 11:00 GIXD による有機半導体薄膜の成長初期過程の観察　吉本則之（岩手大）
11:00 ～ 11:20 気/水界面でのラフト脂質単分子膜における分子配列の評価　飯村兼一（宇都宮大）
11:20 ～ 11:40 反射率法による複合高分子薄膜の界面構造観察　鳥飼直也（KEK）
11:40 ～ 12:00 白色 X 線を用いた X 線反射率及び導波路現象の観測　林好一（東北大）
12:00 ～ 13:30 昼食休憩
13:30 ～ 14:10 塑性加工湾曲半導体結晶による X 線光学素子の可能性　奥田浩司（京大）
14:10 ～ 14:30 X 線 CTR 散乱法で解析する InP/GaInAs 界面形成過程　田渕雅夫（名大）
14:30 ～ 14:50 High-k 材料の界面ナノ構造の精密解析　藤本俊幸（産総研）
14:50 ～ 15:10 Ｘ線超小角散乱による表面ナノ加工構造の評価　表和彦（リガク）
15:10 ～ 15:30 FeCo/Pd 超格子膜のＸ線共鳴磁気反射率について　淡路直樹(富士通)
15:30 ～ 15:50 Ｘ線マイクロビームを用いた反射率及び反射小角散乱測定に関する検討　高田一広(キヤノン)
15:50 ～ 16:10 講評　菊田惺志（東大名誉教授)、原田仁平（名大名誉教授）
16:10 ～ 閉会

図９　ワークショップ参加者

４．まとめ

「埋もれた」界面は、通常の顕微鏡的な方法による直接観察が不可能であるため、非破壊的な方法としてはX線および中性子による解析技術が有力である。反射率法は、光学的な全反射現象を利用するもので、結晶質、非結晶質の区別なく適用することができ、測定対象が広い。反射率が急速に落ちる角度（臨界角）の位置から表面近傍の密度、臨界角よりも高角域に現れる干渉縞の周期から薄膜の各層の平均厚さ、反射率の減衰の度合いや干渉縞の振幅等から表面および「埋もれた」界面の原子スケールの凹凸や「埋もれた」界面の急峻さ、拡散等を評価することができる。中性子反射率法の場合には、これらに加え磁気構造の情報が得られる。他方、昨今のナノサイエンス・ナノテクノロジーの進展を反映し、微小領域における「埋もれた」界面の解析、また、測定をこれまでよりも桁違いに迅速なものとすることによるリアルタイムの構造解析、あるいは、きわめてスループットの高い効率的な測定等が求められる機会が増えている。最近、優れた性能を持つ線源が続々と開発されており、特にシンクロトロン放射光源の著しい進歩（SPring-8, Photon Factory）や２００８年にも運転開始予定の大強度パルス中性子源（J-PARC）の登場により新時代を迎えつつある。こうした機会を活用し、これまでであれば容易には解くことのできなかった諸問題に明快な解答を与えるべく、解析技術を大幅に高度化しようという機運が高まっている。本研究では、最新の研究状況、特に「埋もれた」界面の制御、機能、反応等に関する未解決問題への取り組み状況や今後の展開を討論するためのワークショップを開催し、所期の成果を得た。

５．発表（投稿）論文

1. “Instrumentation for X-ray reflectivity in micro area: present status and future outlook”, Kenji Sakurai, Mari Mizusawa, Masashi Ishii, Shun-ichi Kobayashi and Yasuhiko Imai, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012001
2. “The importance to reveal buried interfaces in the semiconductor heterostructure devices”, Yoshikazu Takeda and Masao Tabuchi, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012002
3. “Feasibility of complementary use of neutron and X-ray scattering techniques in research of lipid mixtures”, Mitsuhiro Hirai, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012003
4. “Using Anomalous Dispersion Effect for Maximum Entropy Method Analysis of X-ray Reflectivity from Thin-Film Stacks”, Kazuhiro Ueda, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012004
5. “Structure analysis of amphiphilic di-block copolymer monolayer by X-ray reflectivity”, Takeshi Yamada, Sunyoung Jung and Hirohisa Yoshida, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012005
6. “X-ray diffraction study on self-organization of InAs islands on GaAs(001)”, Masamitu Takahasi and Jun'ichiro Mizuki, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012006
7. “Depth profile analysis of poly-crystalline layers structure and crystal grain size under surface using x-ray diffraction at small glancing angles of incidence”, Yoshikazu Fujii and Takenori Nakayama, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012007
8. “A proposal of depth profile analysis method of strain distribution in surface layer using x-ray diffraction at small glancing angles of incidence”, Yoshikazu Fujii, Etsuya Yanase and Kozi Nishio, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012008
9. “Oxidation process dependence of strain field under the SiO2/Si(001) interface revealed by X-ray multiple-wave diffraction”, W Yashiro, Y Yoda, K Takahashi, M Yamamoto, T Hattori and K Miki, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012009
10. “Magnetic structural analysis of magnetic multilayers by complementary use of X-ray and neutrons”, M Takeda, D Yamazaki, K Soyama, R Maruyama, M Hino and T Hirano, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012010
11. “High-k Gate Dielectric Films Studied by Extremely Asymmetric X-ray Diffraction and X-ray Photoelectron Spectroscopy”, Yuki Ito, Koichi Akimoto, Hironori Yoshida, Takashi Emoto, Daisuke Kobayashi and Kazuyuki Hirose, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012011
12. “X-ray magnetic circular dichroism studies for Fe/Si interfaces using standing waves”, Kosuke Sato, M asaki Sugawara, Takayoshi Jinno, Mitsunori Toyoda, Tadashi Hatano, Akira Arai, and Mihiro Yanagihara, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012012
13. “Interlayer coupling in epitaxial Co2MnSi/X/Co2MnSi (X=Cr and V) trilayer structures”, S Bosu, Y Sakuraba, K Saito, H Wang, S Mitani and K Takanashi, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012013
14. “Application of x-ray reflectivity measurement to monitoring of chemical reactions at 'buried' interface”, Masashi Ishii, Aiko Nakao and Kenji Sakurai, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012014
15. “Characterization of a particle size distribution in a Ni-C granular thin film by grazing incidence small-angle X-ray scattering”, Y Ito, K Inaba and K Omote, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012015
16. “Effect of osmotic pressure on ganglioside-cholesterol-DOPC lipid mixture”, Teruaki Onai and Mitsuhiro Hirai, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012016
17. “Analysis of Multilayer Structure of Amphiphilic Di-block Copolymer by X-ray Reflectivity”, Takeshi Yamada, Sunyoung Jung and Hirohisa Yoshida, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012017
18. “Coherent x-ray diffraction pattern of a SnZn cast alloy”, Y Takahashi, Y Nishino, T Ishikawa

and E Matsubara, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012018
19. "Development of the total-reflection XAFS method for the liquid-liquid interface", Hajime Tanida, Hirohisa Nagatani and Makoto Harada, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012019
20. "Development of superlattice during thermal annealing in Pt/AlN multilayer films", Takashi Harumoto, Ji Shi and Yoshio Nakamura, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012020
21. "Curved crystal X-ray optics for a new type of high speed, multiwavelength dispersive X-ray reflectometer", Tadashi Matsushita, Yasuhiro Inada, Yasuhiro Niwa, Masashi Ishii, Kenji Sakurai and Masaharu Nomura, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012021
22. "Small angle X-ray scattering study on effect of replacement of hydrogen oxide (H20) by deuterium oxide (D20) on anionic phospholipid bilayers", Hiroshi Takahashi and Kazuki Ito, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012022
23. "Structural analysis for a poly(methyl methacrylate) ultrathin film in water by neutron reflectivity", Yoshihisa Fujii, Hironori Atarashi, Kei-ichi Akabori, Masahiro Hino, Keiji Tanaka and Toshihiko Nagamura, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012023
24. "X-ray reflection from a water surface investigated by a new liquid interface reflectometer at SPring-8", Yohko F Yano, Tomoya Uruga, Hajime Tanida, Hidenori Toyokawa, Yasuko Terada and Masashi Takagaki, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012024
25. "X-ray analysis on the size and shape of J-aggregates formed at the air-water interface", Noritaka Kato, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012025
26. "Thin-film structure of semiconducting end-capped oligothiophenes", N Yoshimoto, W Y Li, K Omote, J Ackermann, C Videlot-Ackermann, H Brisset and F Fages, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012026
27. "Temperature-Dependent Change of Packing Structure of Condensed-Phase in a Micro-Phase Separated Langmuir Monolayer Studied by Grazing-Incidence X-ray Diffraction", Ken-ichi Iimura, Teiji Kato and Gerald Brezesinski, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012027
28. "In-Situ Reflectometry Observation on Structural Changes of Thin Self-Assembled Block Copolymer Films", N Torikai, N L Yamada, D Kawaguchi, A Takano, Y Matsushita, E Watkins, J P Majewski and H Okuda, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012028
29. "Observation of reflected X-rays from end face of organic thin film", Kouichi Hayashi, Tokujiro Yamamoto, Takahiro Nakamura, Kensuke Kitani, Kosuke Suzuki, Masahisa Ito and Hiromichi Adachi, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012029
30. "One-dimensionally curved Si and Ge single crystal wafers prepared by hot-pressing: potential performance for optical components for X-ray diffraction", Hiroshi Okuda, Shojiro Ochiai, Kozo Fujiwara and Kazuo Nakajima, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012030
31. "X-ray CTR scattering measurement to investigate the formation process of InP/GaInAs interface", M Tabuchi, A Mori, Y Ohtake and Y Takeda, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012031
32. "Study of interfacial structure of HfO2thin film on Si by grazing incidence x-ray reflectivity Lulu Zhang, Shin-ya Terauchi, Ruiqin Tan, Yasushi Azuma, and Toshiyuki Fujimoto", *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012032
33. "Interdiffusion studies for HfO2/Si by GIXR and XPS", Lulu Zhang, Shin-ya Terauchi, Yasushi Azuma, and Toshiyuki Fujimoto, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012033
34. "Soft X-ray Resonant Magnetic Reflectivity Study on Induced Magnetism in [Fe70Co30/Pd]nSuper-Lattice Films", N Awaji, K Noma, K Nomura, S Doi, T Hirono, H Kimura and T Nakamura, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012034
35. "Real-time observation of formation of indium phosphide nanowires by means of GISAXS", T Kawamura, S Bhunia, S Fujikawa, Y Watanabe, J Matsui, Y Kagoshima and Y Tsusaka, *J. Phys.: Conf. Ser.* **83** 012035

大面積中性子検出システムを用いた磁気散漫散乱の二次元測定法の確立

東北大金研　大山研司、平賀晴弘、山口泰男、山田和芳
東北大理学部　松村武
理研　池田　一昭

本計画の目的は、金研の所有する共同利用装置である中性子散乱装置に大面積二次元中性子検出システムを導入し、磁気フラストレーション系などでみられる磁気散漫散乱の全体像を測定する装置を完成させることであある。本計画により、共同利用ユーザーは、金研の装置以外では不可能な新しい視点の研究を進めることができるので、国内の物質科学研究に対する金研共同利用の価値を高めることができる。

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。特に中性子は、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。

現在の固体物理学の重要なテーマの一つに「フラストレーション系の物理」がある。これはスピン間相互作用が幾何学的に矛盾するため、最低エネルギー状態がユニークにきまらない現象であり、特徴的な現象が観測されることから、注目があつまっている。特に、フラストレーション系では、特徴的な磁気散漫散乱が観測されることが知られている。例えばスピネル構造を持つ$ZnFe_2O_4$など複数の3dフラストレーション系や、4f系のShastry-Sutherland格子RB_4(R=希土類)や四極子秩序物質RB_2C_2系で、通常のスピン相関では理解できない磁気散漫散乱が観測されている。磁気散漫散乱は、逆空間において、ブラッグ散乱のような点ではなく、ブリルアンゾーンに有限の広がりをもった散乱として観測され、フラストレーションに起因する特徴的なスピン相関、ないしスピンダイナミクスを起源としていると考えられている。そのため、磁気散漫散乱の全体像と他の物性の関連を明らかにすることで、フラストレーション系でのスピン相関と物性の関係が理解できる。

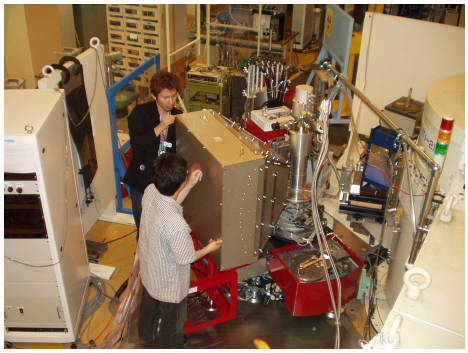


図１金研中性子散乱装置に設置した二次元測定システム

しかしながら、磁気散漫散乱は広範囲に広がっている上、強度も弱いので、通常の中性子実験装置では、全体像の観測に長い時間が必要であり、それが研究を困難にしていた。このような磁気散漫散乱には、大面積の２次元検出系がもっとも有効であり、我々は、平成18年度に金研所有の中性子分光器AKANEに、１次元位置敏感型中性子検出器を48本配置した大面積二次元検出系を導入し、テストと基礎測定を行った（図１）。その結果を踏まえ、本計画で

は平成19年度のマシンタイムを用いて、二次元検出系を用いた物性測定を行った。

２．研究経過

日本原子力研究開発機構の３号炉（東海村）で実験を行った。平成19年度の計画では本格的な物性測定のためにバックグランド低減のための各種改良を行った。図2は大面積二次元検出系で測定したニッケル粉末試料からのデバイリングである。このように、広い範囲で高品質のデータがとれるようになった。これにより微弱な磁気散乱シグナルの観測が可能になった。そこで、本計画での共同研究によって、東北大理学研究科の松村氏との共同研究により、希土類化合物HoB4での磁気散漫散乱測定を行った。RB4は金属でのフラストレーション系の可能性がある物質で、酸化物系フラストレーションとの比較の観点から重要な物質系である。特にこのHoB4は平成18年度におこなった二次元検出系のテストにおいて、異常に広い磁気散漫散乱がみつかっっており、その機構の本格的解明が期待されていた。平成19年度の本実験により、その磁気散漫散乱の全体像の観測を行った。松村氏が作成した試料をa-c面が水平になるように冷凍機に設置し、2Kから30Kの間で測定を行った。単結晶試料を回転させながらの測定を行い、三次元的な測定もこころみた。

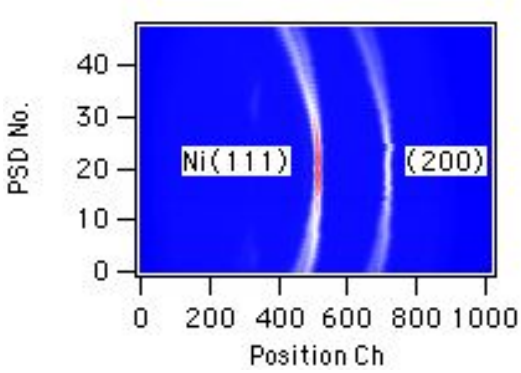


図２　二次元検出系で測定したニッケル粉末試料からの 111 および 200 デバイリング

３．　研究成果

図３は、平成 19 年度の共同研究によって明らかになった、HoB4 での磁気散漫散乱である。磁気転移点以上の T=9K で測定しており、常磁性状態での信号である。図３からは明瞭な３つの磁気散漫散乱（白または赤い部分）が観測されていることがわかる。それぞれの磁器散漫散乱は、上からそれぞれ磁気的なゾーンセンター(2,,1,1/2), (2,0,1/2), (2,-1,2/)を中心とする散乱であり、散乱がブリルアンゾーン全体に広がる、異常に広い散乱であることがわかった。さらに、試料を回転させながらのデータ測定にも成功し、その結果、この磁気散漫散乱が a*-c*面内で異方的な分布をしている兆候を見いだした。磁気散漫散乱の広がりは磁気相関の相関長に対応しておしていることから、この系での磁器相関が、正方対象の結晶構造を反映した異方的なものであることが示差される。今後、他の物性での異方性との比較を行うことによって、この系のスピン相関の理解が深まるはずである。一方、松村らが行った非弾性散乱測定によって、この磁気散漫散乱は主にスピン揺らぎが起源であることがあきらかになった。このことから、

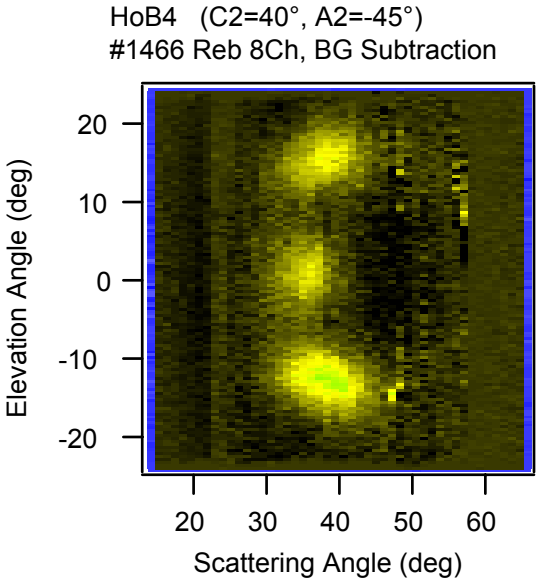


図３　大面積二次元検出系で観測した希土類化合物 HoB4 での磁気散漫散乱。温度は T=9K である。

単距離的なスピンダイナミクスとフラストレーションとの関連がこの系の物性理解の上で重要な問題となると考えられる。

平成 19 年度の共同研究により、導入した二次元検出系が実際の磁気散漫散乱観測での強力なツールとなることが証明でき、かつ三次元測定も可能であることを示した。このような機能をもつ原子炉中性子回折装置は国内では金研の装置のみであり、金研共同利用によって、他ではできない特徴的な実験ができるようになった。

4. ま と め

○平成 18 年度に導入した中性子大面積二次元検出系を整備し､本格的な磁気散漫散乱測定を可能にした。

○二次元検出系を用いて粉末回折実験を行い、広い面積でのデバイリング観測が可能であることを示した。

○共同研究実験により、希土類化合物 HoB4 での磁気散漫散乱測定を行った。その結果、三次元的に広がった磁気散漫散乱の全体像測定に成功した。その結果、磁気散漫散乱が異方的な分布をもっていることがあきらかになった。またこの磁気散漫散乱がスピンダイナミクス起源であることもあきらかになったので、RB4 系で予想される磁気フラストレーションとこの動的磁気散漫散乱の関連の解明が重要な問題となる。

今後この機能は、全国共同利用装置としてユーザーに利用される。このような大面積検出系をもつ原子炉中性子実験装置は金研のみが所有しているので、金研共同利用の意義を高めることができる。さらに、二次元測定だけでなく、微弱なブラッグ反射観測にも有効であるため、水素化合物の構造解析や、昨年我々のグループが特許申請した走査型中性子回折法の大幅な検出効率向上にも有効である。

ここで蓄積された検出技術は、平成２０年５月に稼働を開始する J-PARC で直接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

Scanning Wide-Angle Neutron Diffraction and its Application to Local Structures Investigations in Stainless Steel
Kenji Ohoyama, Kazuyuki Isawa,Kazuyoshi Yamada
Jpn.J. Appl. Phys. 46 (2007)7925-7931.

Crystal and magnetic structures of Y2CrS4
Keitaro Tezuka, Yue Jin Shan, Hideo Imoto and Kenji Ohoyama
J. Phys. Chem. oSolids, 68(11) (2007), 2133-2137

Experimental and computational studies on solvent-free rare-earth metal borohydrides R(BH4)3 (R=Y,Dy,and Gd)
T. Sato, K. Miwa, Y. Nakamori, K. Ohoyama, H.W. Li, T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, S. Orimo
Phys. Rev. B 77 (2008) 104114 (8)

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

理化学研究所・中央研究所　飯高　敏晃

東京大学・院・応用化学、筑波大学・院・数理物質科学　重田　育照

東北大学・多元研　Pichierri, Fabio

東北大・金研　川添　良幸、水関　博志、佐原　亮二、Belosludov, R. V.

1．　はじめに

本共同研究では、我々が開発してきた新しい計算技術とスーパーコンピュータを駆使して、ナノテクノロジー技術の基盤をなす新しい有用な機能性新素材の理論設計を目指す。具体的には、

- 電子線照射によって形成される分子融合型 C_{60} ポリマー
- ^{7}Be などの放射性同位体を内包する C_{60} の原子核反応の加速
- 高圧下での C_{60} の新しい結晶構造
- Be 内包 C_{60} への水素分子内包
- 星型や櫛型などの様々なトポロジーを持つ高分子ネットワーク溶液
- 溶液中で向かい合う高分子ブラシ
- デンドリマーの光捕集機能
- ナノクラスターの光電子分光スペクトル

などに関する第一原理計算やシミュレーションを行い、ナノテクノロジーの発展に寄与する成果を生み出すことを目標とする。

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」TOMBO (TOhoku Mixed Basis Orbitals method) を開発し、それを C_{60} 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。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。我々は、この方法をさらに電子励起状態の取り扱いにも応用し、時間依存密度汎関数理論に基づくダイナミクス・シミュレーションや多体摂動論に基づく光電子分光スペクトルの GW 計算などを行っている。
また、我々は良溶媒中でフレキシブルな高分子ネットワークのコンフォメーションを効率的に生成し、そのエントロピーを勘定できるエンリッチメント・モンテカルロ・アルゴリズムを開発し、それを用いて星型や櫛形の高分子や高分子ブラシなどのシミュレーションを行っている。
さらに、いろいろな計算手法を用いて、最新ナノ物質の構造や電子状態に関する計算を行っている。

３．　研究成果

主な研究成果は以下の通りである。

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准教授の実験により、^{7}BeがC_{60}に内包されると、極低温では電子捕獲崩壊（electron capture (EC) decay）による放射性半減期が1.5%短くなることをつきとめた。我々は、Beを内包したC_{60}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C_{60}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C_{60}の中心に固定されることにより、^{7}Be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。

また、東京工業大学原子炉研究所の尾上順准教授らはC_{60}結晶パウダーに電子線照射した物質の電気伝導度測定を行い、それが電気伝導性を示すことを見出している。我々は、C_{60}同士が分子融合してポリマー状の構造になったものとして（図１）、その電子状態を計算し、半金属的なバンド構造が得られる可能性を示した。

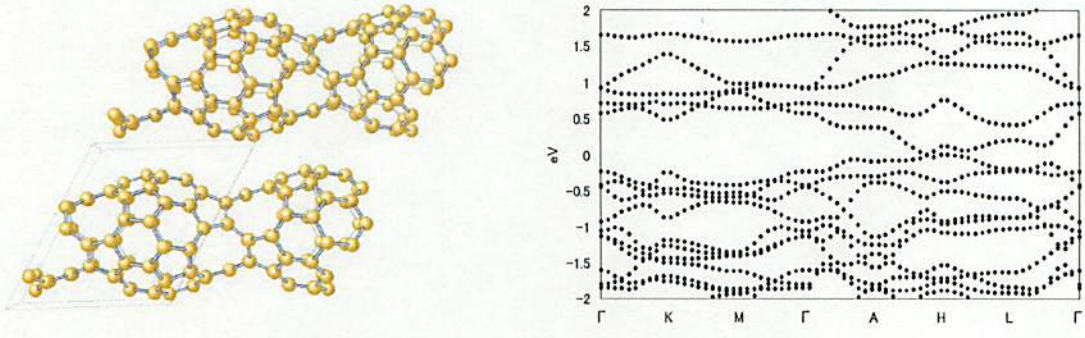


図１．分子融合型C60ポリマーの構造と半金属的な電子状態

飯高らは、C_{60}結晶が15 GPa, 600℃の条件下では図２のような連結した構造となり、１次元的な電気伝導性が生ずることを明らかにした。

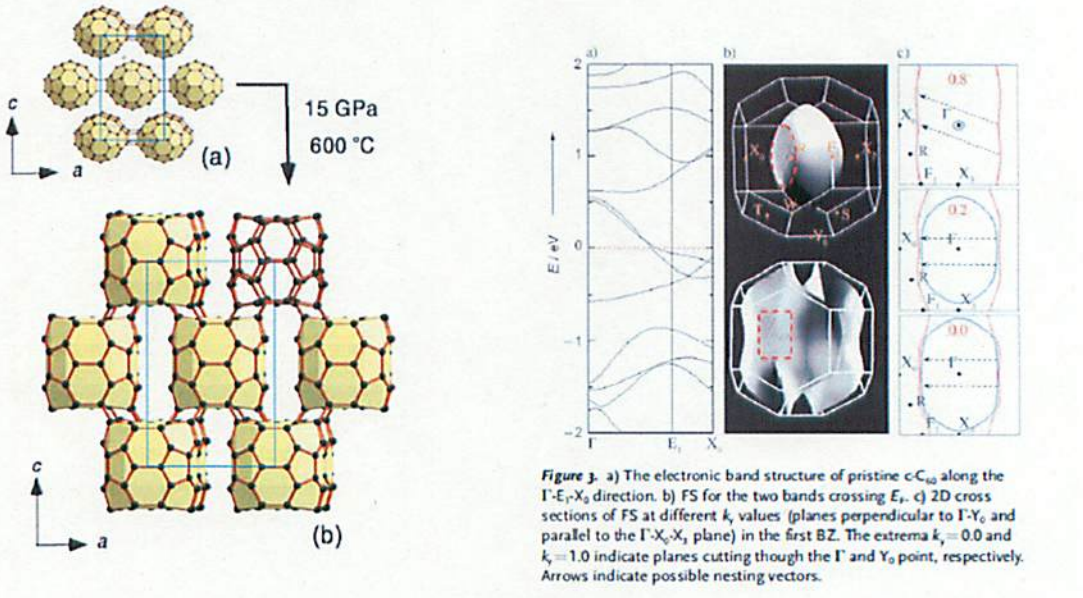


Figure 3. a) The electronic band structure of pristine c-C_{60} along the Γ-E_F-X_0 direction. b) FS for the two bands crossing E_F. c) 2D cross sections of FS at different k_y values (planes perpendicular to Γ-Y_0 and parallel to the Γ-X_0-X_2 plane) in the first BZ. The extrema $k_y = 0.0$ and $k_y = 1.0$ indicate planes cutting though the Γ and Y_0 point, respectively. Arrows indicate possible nesting vectors.

図２．高温高圧下でのC_{60}の結晶構造とその電子状態

重田らは、C_{60}中のBe原子の有効電荷が、同時に内包される水素分子の数によって変化する現象を温度一定の分子動力学シミュレーションと第一原理計算により調べ（図３）、温度による水素分子の運動にともなって、Be原子の位置がC_{60}中心からずれることに原因があり、Beの有効電荷に分布があることを見出した(図４)。

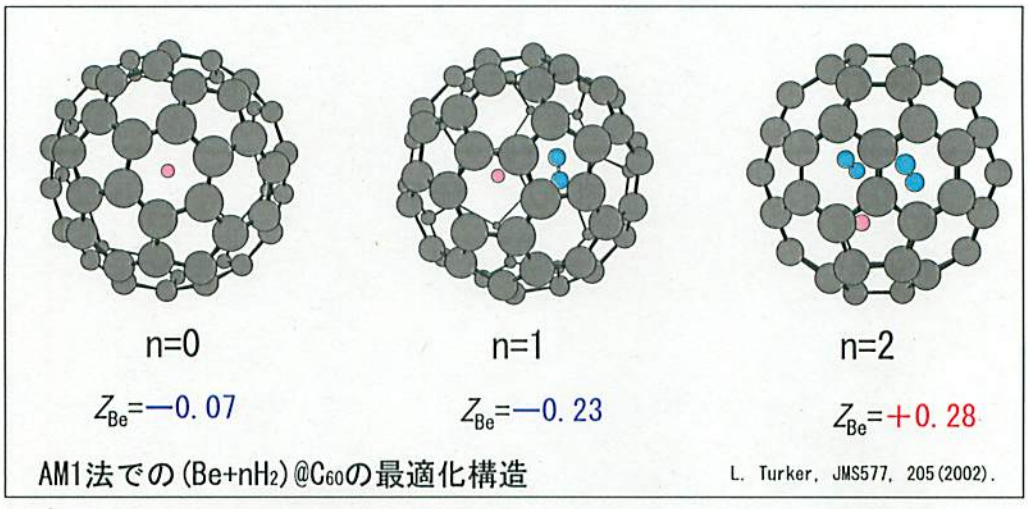


図３．$(Be + nH_2)@C_{60}$ の最適化構造とBeの有効電荷

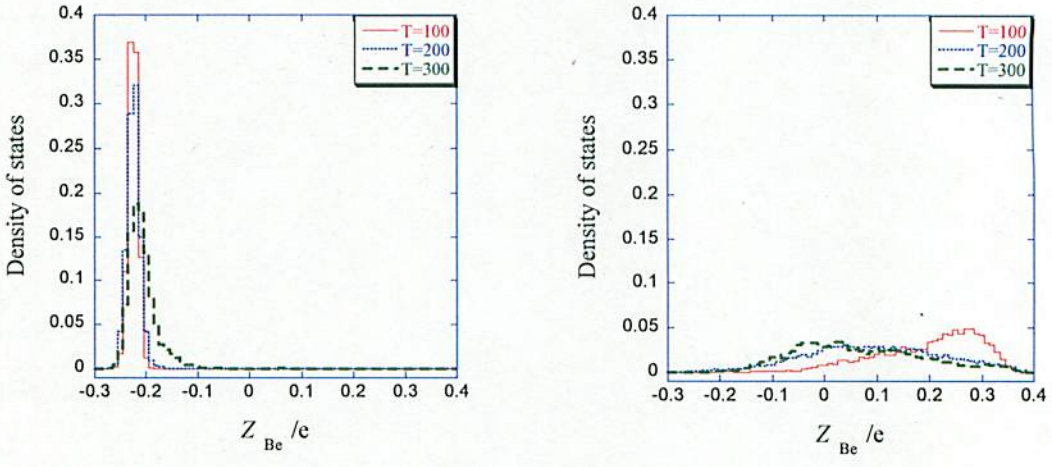


図４．水素分子を(a) n = 1個、(b) n = 2個内包したC60中のBe原子の有効電荷分布

Pichierriらは、カーボンナノチューブが端同士で共有結合した構造を第一原理計算により調べ、特に、比較的簡単に合成できる２硫化結合(–S–S–)、ペプチド結合(–CONH–)、２酸化エチレン(–O–CH_2–CH_2–O–)、エチニル結合(–C≡C–)による構造と電子状態を調べた。

４．　ま と め

本共同研究成果の一部は平成20年2月にドイツ・シュプリンガー社から出版された、Kaoru Ohno, Masatoshi Tanaka, Jun Takeda, and Yoshiyuki Kawazoe (Editors) ``Nano- and Micromaterials", Springer Series on Advances in Materials Research, Vol. 9 (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008) pp.1-337.にまとめられた（図５）。また、2008年1月26-28日に主催した金研ワークショップ・アジア計算材料科学コンソーシアムＶＯ会議では数十名の外国人を含む80名を超える参加者があった。

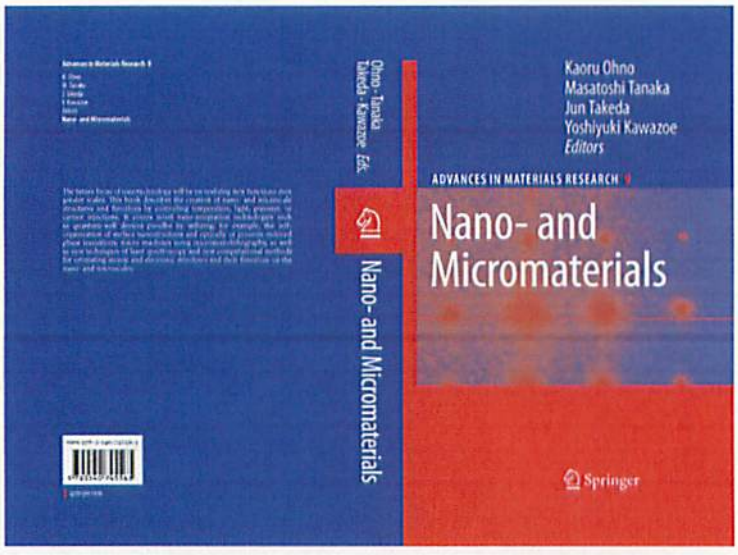


図５．平成 20 年２月に Springer から出版された Advances in Materials Research, Vol. 9 “Nano- and Micromaterials”の表紙（編者は大野、田中、武田、川添）。

５．　発表（投稿）論文

1. Y. Kudo, T. Hira, S. Ishii, T. Morisato, and K. Ohno, “Interaction between single-walled carbon nanotube and an Fe atom”, J. Phys.: Conference Series **61**, 633-637 (2007)..
2. Y. Noguchi, S. Ishii, and K. Ohno, “First Principles Calculations of Double Ionization Energy Spectra and Two-electron Distribution Function Using T-matrix Theory”, J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena **156-158**, 155-157 (2007).
3. K. Ohno, Y. Noguchi, S. Ueda, and J. Onoe, “Optimized 3D structures and energy bands of peanut-shaped C_{60} polymers”, Eur. Phys. J. D **43**, 137-140 (2007).
4. J. Onoe, T. Ito, S. Kimura, and K. Ohno, “In situ high-resolution valence photoelectron spectra of a peanut- shaped C_{60} polymer”, Eur. Phys. J. D **43**, 141-142 (2007).
5. K. Ohno, T. Sakamoto, T. Minagawa, and Y. Okabe, “Entropy of Polymer Brushes in Good Solvents: A Monte Carlo Study”, Macromolecules **40**, 723-730 (2007).
6. K. Ohno, “Time-dependent Schrodinger equation approach and Bethe-Salpeter equation approach”, Mater. Trans. **48**, 649-652 (2007).
7. Y. Noguchi, S. Ishii, and K. Ohno, “Short-range electron correlations of CO_2 molecule by first principles T-matrix calculations”, Mater. Trans. **48**, 638-640 (2007).
8. T. Ohtsuki, K. Ohno, T. Morisato, and K. Hirose, “Lifetime Measurement of ^{7}Be in Beryllium Metal Crystal”, Mater. Trans. **48**, 646-648 (2007).
9. N. Nakagawa, S. Maeda, S. Ishii, and K. Ohno, “A Monte Carlo Simulation of the Formation of Micelles in a Ternary System of Water, Oil and Amphiphilic Polymers”, Mater. Trans. **48**, 653-657 (2007).
10. J. Onoe, Y. Ochiai, T. Ito, S. Kimura, S. Ueda, Y. Noguchi, and K. Ohno, “Electronic and electron-tranport properties of peanut-shaped C_{60} polymers”, J. Phys.: Conference Series **61**, 899-903 (2007).
11. T. Ohtsuki, K. Ohno, T. Morisato, T. Mitsugashira, K. Hirose, H. Yuki, and J. Kasagi, “Radioactive decay speed-up at T=5K: The electron-capture decay rate of ^{7}Be encapsulated in C_{60}”, Phys. Rev. Lett. **98**, 252501;1-4 (2007).
12. J. Onoe, T. Ito, S. Kimura, K. Ohno, Y. Noguchi, and S. Ueda, “The valence electronic structure of cross-linked C_{60} polymers: In situ high-resolution photoelectron spectroscopic and density-functional

studies", Phys. Rev. B **75**, 233410;1-4 (2007).

13. E. Kikuchi, S. Iwata, S. Ishii, and K. Ohno, "First-principles *GW* calculations of GaAs clusters and crystal using an all-electron mixed basis approach", Phys. Rev. B **76**, 075325;1-9 (2007).
14. Y. Kodama, S. Ishii, and K. Ohno, "Dynamics simulation of a π-conjugated light-harvesting dendrimer", J. Phys.: Condens. Matter **19**, 365242;1-8 (2007).
15. H. Suzuki, S. Oguri, T. Kon, T. Yokoi, S. Ishii, K. Ohno, and J. Takeda, "Luminescence properties and relaxation processes of strongly correlated organic radical TTTA crystals and molecules", J. Lumin. **128**, 789-791 (2008).
16. T. Ohtsuki, K. Hirose, and K. Ohno, "Electron-Capture Decay Rate of ^{7}Be Encapsulated in C_{60} Cages", J. Nucl. Radiochem. Sci. **8**, A1-A7 (2007).
17. K. Shida, A. Kasuya, K. Ohno, Y. Kawazoe, and Y. Nakamura, "Monte Carlo calculation of second and third virial coefficients of small-scale comb polymers on lattice", J. Chem. Phys. **126**, 154901;1-7 (2007).
18. K. Ohno, M. Tanaka, J. Takeda, and Y. Kawazoe (edited) "Nano- and Micromaterials", Series on Advances in Materials Research, Vol. 9 (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008) pp.1-337.
19. K. Ohno, "General Introduction", in "Nano- and Micromaterials", Springer Series on Advances in Materials Research, Vol. 9, Editors: K. Ohno, M. Tanaka, J. Takeda, and Y. Kawazoe (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008) Chapter 1: pp.1-17.
20. 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", in "Nano- and Micromaterials", Springer Series on Advances in Materials Research, Vol. 9, Editors: K. Ohno, M. Tanaka, J. Takeda, and Y. Kawazoe (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008) Chapter 5: pp.144-169.
21. S. Ishii, K. Ohno, and Y. Kawazoe, "Ab-initio GW calculations using an all-electron approach", in "Nano- and Micromaterials", Springer Series on Advances in Materials Research, Vol. 9, Editors: K. Ohno, M. Tanaka, J. Takeda, and Y. Kawazoe (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008) Chapter 6: pp.171-188.
22. Y. Noguchi, S. Ishii, and K. Ohno, "First principles calculations involving two-particle excited states of atoms and molecules using T-matrix theory", in "Nano- and Micromaterials", Springer Series on Advances in Materials Research, Vol. 9, Editors: K. Ohno, M. Tanaka, J. Takeda, and Y. Kawazoe (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008) Chapter 7: pp.189-217.
23. A. A. Farajian, O. V. Pupysheva, B. I. Yakobson, and Y. Kawazoe, "Green's Function Formulation of Electronic Transport at Nanoscale", Springer Series on Advances in Materials Research, Vol. 9, Editors: K. Ohno, M. Tanaka, J. Takeda, and Y. Kawazoe (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008) Chapter 8: pp.219-241.
24. R. Sahara, H. Mizuseki, K. Ohno, and Y. Kawazoe, "Thermodynamic Properties of Materials Using Lattice-Gas Models with Renormalized Potentials", in "Nano- and Micromaterials", Springer Series on Advances in Materials Research, Vol. 9, Editors: K. Ohno, M. Tanaka, J. Takeda, and Y. Kawazoe (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008) Chapter 11: pp.275-290.
25. Y. Noguchi, S. Ishii, K. Ohno, I. Solovyev, and T. Sasaki, "First principles *T*-matrix calculations for Auger specra of hydrocarbon systems", Phys. Rev. B **77**, 035132;1-7 (2008).
26. K. Maruyama, T. Iitaka, and F. Nori, "Enhancement of entanglement transfer in a spin chain by phase-shift control", Phys. Rev. A **75**, 012325;1-6 (2007).

27. T. Iitaka, "Pressure-induced isostructural phase transition of metal-doped silicon clathrates", Phys. Rev. B 75, 012106;1-4 (2007).
28. H. Shimizu, T. Iitaka, T. Fukushima, and et al., "Raman and x-ray diffraction studies of Ba doped germanium clathrate Ba_8Ge_{43} at high pressures", J. Appl. Phys. 101, 063549;1-7 (2007).
29. J. J. Yang, J. S. Tse, Y. Yao, and T. Iitaka, "Structural and electronic properties of pristine and Ba-doped clathrate-like carbon fullerenes", Angewandte Chemie-International Edition 46, 6275-6277 (2007).
30. S. Nomura and T. Iitaka, "Linear scaling calculation of an n-type GaAs quantum dot", Phys. Rev. E 76, 037701;1-4 (2007).
31. J. J. Yang, J. S. Tse, and T. Iitaka, "First-principles investigation on the geometry and electronic structure of the three-dimensional cuboidal C-60 polymer", J. Chem. Phys. 127, 134906;1-4 (2007).
32. J. S. Tse, R. Flacau, S. Desgreniers, T. Iitaka, and J. Z. Jiang, "Electron density topology of high-pressure Ba_8Si_{46} from a combined Rietveld and maximum-entropy analysis", Phys. Rev. B 76, 174109;1-8 (2007).
33. F. Pichierri and Y. Yamamoto, "Mechanism and chemoselectivity of the Pd(II)-catalyzed allylation of aldehydes: A density functional theory study", J. Organic Chem. 72, 861-869 (2007).
34. K. Ohta K, T. Goto, H. Yamazaki, F. Pichierri, and Y. Endo, "Facile and efficient synthesis of C-hydroxycarboranes and C,C '-dihydroxycarboranes", Inorganic Chem. 46, 3966-3970 (2007).
35. F. Pichierri, "Polyhedral heteroborane clusters for nanotechnology", Molecular Building Blocks for Nanotechnology: From Diamondoids to Nanoscale Materials and Applications 109, 256-274 (2007).
36. F. Pichierri and V. Galasso, "DFT study of conformational and spectroscopic properties of yatakemycin", J. Phys. Chem. A 111, 5898-5906 (2007).
37. K. Ohta, H. Yamazaki, M. Kawahata, K. Yamaguchi, F. Pichierri, and Y. Endo, "Proton-driven conformational change in a 2-aryl-p-carborane constrained by an intramolecular C-H center dot center dot center dot O hydrogen bond", Tetrahedron Lett. 48, 5231-5234 (2007).
38. M. Khazaei, S. U. Lee, F. Pichierri, and Y. Kawazoe, "Computational design of a rectifying diode made by interconnecting carbon nanotubes with peptide linkages", J. Phys. Chem. C 111, 12175-12180 (2007).
39. F. Pichierri, M. Khazaei, and Y. Kawazoe, "Quantum-chemical design of covalent linkages for interconnecting carbon nanotubes", Mater. Trans. 48, 2148-2151 (2007).
40. M. Yamaki, K. Hoki, T. Teranishi, W. C. Chung, F. Pichierri, H. Kono, and Y. Fujimura, "Theoretical design of an aromatic hydrocarbon rotor driven by a circularly polarized electric field", J. Phys. Chem. A 111, 9374-9378 (2007).
41. K. Ohta, H. Yamazaki, F. Pichierri, M. Kawahata, K. Yamaguchi, and Y. Endo, "Solid-state supramolecular array through cooperative pi-pi interactions of 1-(2-methoxyphenyl)-o-carborane", Tetrahedron 63, 12160-12165 (2007).

第　２　部

研究部　一般研究

水素化物の伝導および誘電率測定－物性および水素貯蔵材料の観点から－

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

1．　はじめに

水素は，金属中に拡散して多くの元素と水素化物を形成する。水素化物では水素を安全・コンパクトに貯蔵できるため水素貯蔵材料としての材料開発が進められている。また，化合物中に水素が侵入すれば，格子が広がり負の圧力を印加することになるので，物性の観点からも非常に興味深い。

我々は，これまでに希土類遷移金属化合物 R_7Rh_3 を高圧中で水素化すると，$R_7Rh_3H_{27\sim30}$ もの水素を吸蔵できることを明らかにした。さらに，母材である R_7Rh_3 の物性を調べた結果，軽希土類系と重希土類系では対照的な磁性および伝導特性を示すこと，(軽希土類系では低温で強磁性秩序を示し金属的な伝導を示すが，重希土類系では低温で反強磁性が出現し特異な磁気秩序が形成されると同時に半金属的な伝導を示すこと)，この対照的な磁性および伝導特性は，両系のキャリア数および希土類イオン間の相互作用の違いに起因することを明らかにした。$R_7Rh_3H_{27\sim30}$ ではキャリア数がさらに変化すると予想でき，その物性を調べることは R_7Rh_3 の物性に関する系統的理解につながる。

一方，我々はマイクロ波照射によって，水素化物(例えば，TiH_2, ZrH_2, $VH_{0.68}$, $LaH_{2.48}$, $LiBH_4$)の脱水素化反応が迅速に進行できることを世界に先駆けて報告した。マイクロ波照射によって水素化物が加熱され，効率的に反応が進行するか否かは，その伝導性および誘電特性に大きく支配される。しかし，一般に水素化により微粉化が進行するため，その伝導性や誘電特性を評価することは困難であり，これまでに系統的な研究はなされていない。

本研究では，$R_7Rh_3H_x$ および MH_n，$LiBH_4$ の伝導，及び誘電率スペクトルの測定を行い，ｉ)キャリア数の変化による R_7Rh_3 の物性の系統的な理解と，ii)マイクロ波照射によって効率的に水素化・脱水素化反応が進行する水素化物の物性を明らかにすることを目的としてこれら水素化物の合成と物性研究を行った。

2．　研究経過

東北大学において，MH_n，$LiBH_4$ 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，R_7Rh_3 とその水素化物は広島大学とポーランド(Institute of Physical Chemistry of PAS)において合成を行い，東北大学で X 線回折及び水素量の同定，広島大学で磁気測定と電気伝導測定を行った。

3．　研究成果

3.1 R_7Rh_3 とその水素化物の磁性と伝導

Tb_7h_3 は $T_N = 91$ K で常磁性から c-面内の反強磁性に転移し，$T_C = 73$ K において c-軸に自発磁化を持つフェリ磁性となり，さらに $T_t = 27$ K で再び c-面内の反強磁性体となる[1]。図 1 に Tb_7h_3 とその水素化物の帯磁率 χ，及び逆帯磁率 χ^{-1} の温度依存を示す。水素化により低温で帯磁率が大きく増加し，反強磁性転移に伴う帯磁率の異常が消失していることが分かる。磁化測定の結果から，水素化により低温で強磁性を示すことが明らかとなった。圧力効果の測定より，格子の収縮は反強磁性秩序の形成に大きな変化が見られなかったことから[2]，格子の膨張により RKKY 相互作用が反強磁性から強磁性的になることが示唆される。

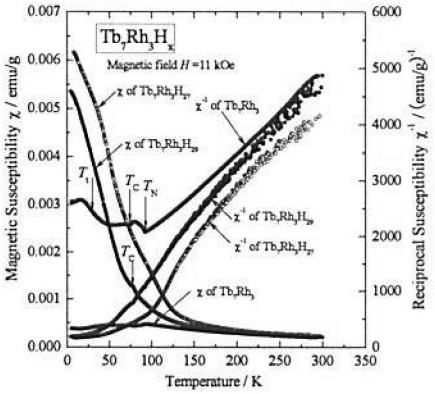


図 1 Tb_7Rh_3 とその水素化物の帯磁率χ，逆帯磁率χ^{-1}の温度変化

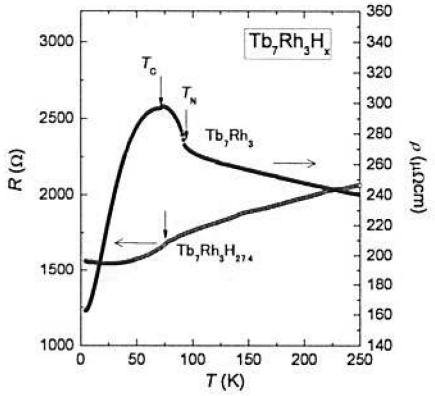


図 1 Tb_7Rh_3 及び $Tb_7Rh_3H_{27}$ の電気抵抗(率)の温度変化

図2は Tb_7Rh_3 及び $Tb_7Rh_3H_{27}$ の電気抵抗率の温度変化を示したものである。Tb_7Rh_3 は高温で電気抵抗率の温度係数が負であり半金属的な伝導を示すが，$Tb_7Rh_3H_{27}$ では金属的振る舞いを示していることが分かる。圧力効果では半金属的伝導が安定化することから，格子の膨張により電子構造が半金属から金属に変化するものと考えられる。また，水素化により伝導バンドに電子が注入され，キャリア数が変化することにより磁性と伝導が変化した可能性もある。

3.2 水素化物 MH_n，$LiBH_4$ の誘電率，伝導率

図3に，水素化物にマイクロ波を照射した際の温度変化を示す。金属水素化物 MH_n のうち，TiH_2, $VH_{0.81}$, ZrH_2, $LaH_{2.48}$ は短時間での温度上昇が確認された。一方，錯体水素化物 $M(M'H_n)$のうち $LiBH_4$ の高温相のみマイクロ波照射による昇温が確認された。マイクロ波照射によって水素化物が加熱され，効率的に反応が進行するか否かは，その伝導性および誘電特性に大きく支配される。そこで，マイクロ波照射で昇温された金属水素化物 MH_n および錯体水素化物 $M(M'H_n)$の代表物質として，それぞれ TiH_2 と $LiBH_4$ の誘電率および伝導率の測定を行った。

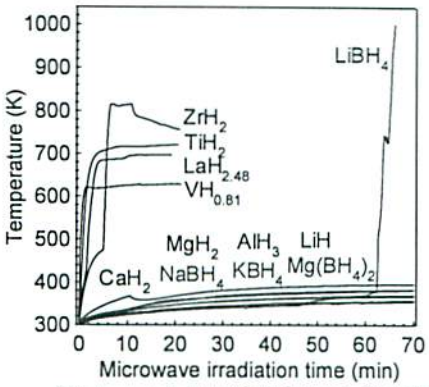


図 3　マイクロ波照射による水素化物の温度変化

TiH_2 および $LiBH_4$ の比誘電率スペクトルを図 4 に示す。TiH_2 の比誘電率の虚数部ε"の周波数変化は金属的であることから，マイクロ波照射に伴うジュール損失により TiH_2 が加熱されたことを示唆している。実際 TiH_2 の電気抵抗率は 120 μΩcm 程度であり導電率が高い。昇温が確認された他の水素化物($VH_{0.81}$, ZrH_2, $LaH_{2.48}$)も金属的であるとの報告があることからジュール損失により加熱されたと考えられる。一方 $LiBH_4$ は，室温での比誘電率の実数部 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'' はほぼゼロであり典型的な誘電体の振る舞いを示す。一方，380 K(構造相転移温度)以上では，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 5 に示す $LiBH_4$ の伝導率の温度依存からわかるように，構造相転移以上の温度では，室温に比べ伝導率が約 3 桁増大する。NMR の結果から，この伝導率の増大は Li イオン伝導に起因することが判明した。よって，マイクロ波加熱は，構造相転移に伴う Li イオン伝導の発現に起因することが明らかとなった。

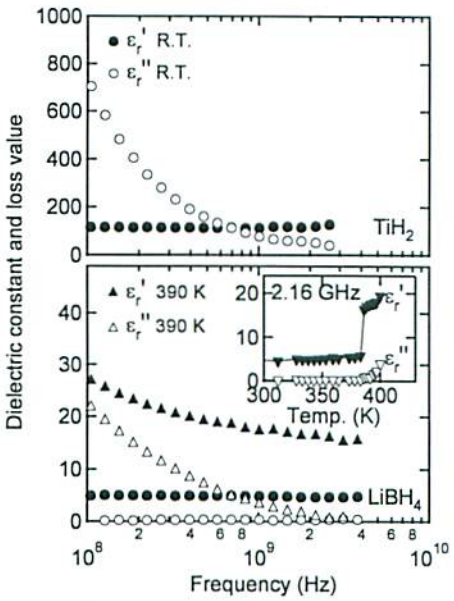


図 4 TiH_2 および $LiBH_4$ の比誘電率スペクトル

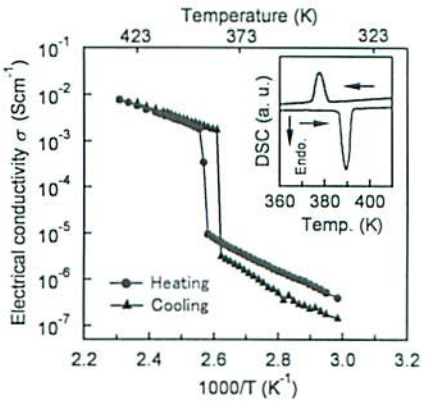


図 5 $LiBH_4$ の伝導率の温度変化。

[1] Y. Nakamori, T. Tsutaoka *et al.*, Physica B 304 (2001) 1.
[2] A. Tanaka, T. Tsutaoka, J. Magn. Magn. Mat. 310 (2007) 1712.

4．　ま と め

本研究により，希土類金属間化合物 R_7Rh_3 の磁気的，電気的性質が水素化により大きく変化することが明らかとなった。現在，中性子回折実験を含む種々の物性測定により，系統的に本物質系の特異な伝導と磁性の関係を検討しており，この成果は R_7Rh_3 の磁性と伝導機構の解明に重要な示唆を与えるものである。また，TiH_2 および $LiBH_4$ のマイクロ波照射による水素化物の水素放出プロセスをそれらの電気伝導特性，誘電特性の観点から解明し，水素貯蔵材料の開発に有効な知見が得られた。

5．　発表（投稿）論文

(1) "Effects of microwave irradiation on metal hydrides and complex hydrides", Y. Nakamori, M. Matsuo, K. Yamada, T. Tsutaoka, S. Orimo, J. Alloys Comp., 446-447 (2007) 698.
(2) "High pressure synthesis and magnetic properties of Dy_7Rh_3 and Tb_7Rh_3 hydrides", R. Sato, T. Tsutaoka, S.M. Filipek, J. Alloys Comp., 446-447 (2007) 610.

リチウム系ラーベス相化合物の水素化と in-situ X 線回折測定

三重大・教育　牧原義一　　東北大・金研　中森裕子，折茂慎一

1．はじめに

燃料電池自動車やモバイル機器用の水素貯蔵材料として，水素吸蔵合金の研究が精力的に進められている。我々は，軽量なカルシウム（Ca）とリチウム（Li）を主要構成元素として含み，水素吸蔵放出が容易な「ラーベス相構造」を持つ $CaLi_2$ 系金属間化合物が，軽量水素貯蔵合金としての高いポテンシャルを有することを見出した。本研究では，$CaLi_2$ を母合金とする新たな置換系物質群を系統的に合成し，その結晶構造と水素化特性および水素化・脱水素化に伴う結晶構造変化を明らかにすることにより，リチウムを含む新たな軽量水素貯蔵合金を見出すことを目的とする。

2．研究経過

アルゴンアーク溶解により C14 型六方晶ラーベス相構造を持つ $CaLi_2$ を作製した。さらに，アーク溶解により，$CaLi_2$ の Li サイトを Ni および Mg で置換した $Ca(Li_{1-x}Ni_x)_2$ （Ni 系；x=0.1, 0.2, 0.5）および $Ca(Li_{1-x}Mg_x)_2$ （Mg 系；x=0.1, 0.2）を作製して，それぞれの結晶構造を粉末 X 線回折(XRD)実験により調べた。置換物質である Ni および Mg については，粉末およびバルク状の両試料を用いて，アーク溶解電流，溶解時間などを調整しながら，単相のラーベス相試料を作製することを試みた。

作製した試料のうち Ni 系の x=0.1 および Mg 系の x=0.1 について，ジーベルツ型の測定装置を用いて室温での水素圧力ー吸蔵水素量等温線（PCT 曲線）を測定した。また，PCT 曲線測定後の試料の XRD 測定を行って，水素化による試料の結晶構造変化を調べた。

3．研究成果

$CaLi_2$ および Mg 系（x=0.1, 0.2）では単相 C14 型構造をもつ試料が得られた。Mg 置換量（x）の増加とともに，その格子定数 a は単調に減少し，c はわずかに増加した。一方，Ni 系（x=0.1, 0.2, 0.5）では，$CaLi_2$ と C15 型立方晶 $CaNi_2$ の混相となった。

図 1 に Mg 系および Ni 系の x ＝0.1 の組成の室温における PCT 曲線の測定結果を示す。両系ともに室温で水素と反応し，4MPa の水素圧における水素吸蔵量は，Mg 系で 5.9 mass%，Ni 系で 5.7 mass%となった。Ni 系でのプラトー圧は約 1 MPa であるが，Mg 系でのプラトー圧は 0.2～0.3 MPa となり，Mg 置換によりプラトー圧が低下することが分かった。また，両系とも放出（減圧）過程での水素放出は見られなかった。一方，PCT 曲線測定後の XRD 測定の結果，両系ともに水素化により CaH_2 と LiH に分解することが分かった。

4．今後の課題

今回の研究により，$CaLi_2$ の Li サイトは Mg により連続的に置換され，Mg 置換により水素との反応性がエンハンスされる（プラトー圧が低下する）ことが分かった。

今後は，①水素化後の生成物（CaH_2 と LiH）の高温での水素放出過程における再結合反応を詳細に調べること，②Ca サイトをより原子半径の小さな元素で置換して，ラーベス相 AB_2 化合物の原子半径比 R_A/R_B の値をラーベス相の理想値（1.225）に近づけることによりラーベス相構造を安定化し，水素吸蔵に伴う分解を抑制することを試みる予定である。

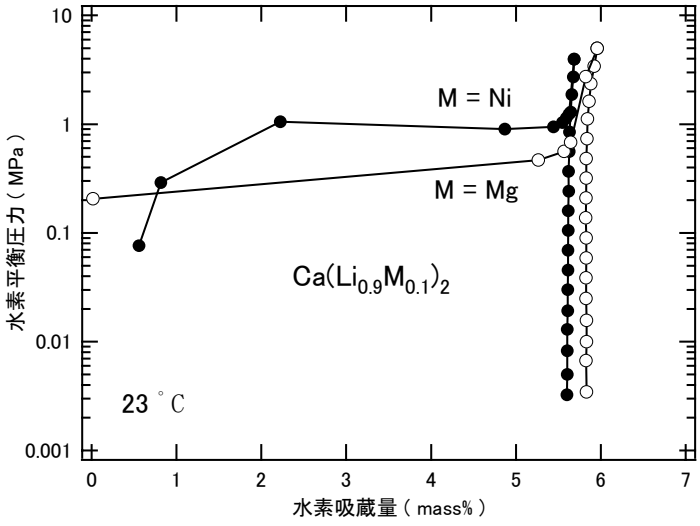


図 1. ラーベス相 $Ca(Li_{0.9}Ni_{0.1})_2$ および $Ca(Li_{0.9}Mg_{0.1})_2$ の室温における PCT 曲線の測定結果

5．　発表（投稿）論文

2008 年秋の日本金属学会にて発表予定。

様々な有機分子を利用した電子およびスピン素子の研究

大阪大学大学院基礎工学研究科：白石誠司　東北大学金属材料研究所：竹延大志

１．　はじめに

申請者(白石)と対応教員(竹延)は2001年以来共同研究を行い、これまでに単層カーボンナノチューブ(SWNT)内部空間への有機分子内包によるSWNTの極性制御の成功(Nature Mat. 2, 633(2003).)、SWNT薄膜をFETのチャネルに用いた新奇高性能FETの開発(Chem. Phys. Lett. 394, 110(2004).)など数多くの業績を上げることに成功してきた。これら2年間の大きな成果をベースに①過去2年間のSWNT-FETに関する知見の集大成としての応用の開拓として、インクジェット法によるSWNT-FETの透明・フレキシブル化及び実用への発展と、論理回路の試作、②スピンカレント測定技術をベースにしたSWNTへのスピン注入に基づく新機能素子の創出、及びスピン依存伝導現象における物性の理解、③rubreneなどπ電子系分子を用いた新奇スピン素子の評価と新機能の創出、の３点を目標として本研究を遂行した。

２．　研究経過

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

３．　研究成果

①SWNT-FET：竹延准教授をリーダーとするNEDOプロジェクトにおいて移動度 ～1 cm2/Vs、オンオフ比4桁程度の良好と特性を示すFETをインクジェット技術に応用可能な液滴技術を用いて達成しプレス発表などを行った（論文準備中：筆頭著者 竹延准教授)。また、同様の技術を用いて極性制御を行ったSWNT-FETを複数個組み合わせることにより論理回路（Inverter, NAND, NORなど）を作製し、Inverterのgain=19.1という世界最高レベルの回路作製に成功した（発表論文4)。②に関しては、今年度は主だった進捗がなかったが、このテーマにおける強磁性金属とSWNT界面問題の重要性を理解することができた。③に関してはrubreneベースのスピン素子における巨大磁気抵抗効果（4 K で 78%）の起源を探るべく多くの試料作製を行い、特にrubrene 分子の構造解析面で東北大グループの全面的協力の上で良質な試料を多く作製することができた。これによりrubrene/Co界面のスピン偏極率に関してNMRスピンエコー法を用いて従来の分子スピン素子で行われてこなかった新たな分析に成功した（発表論文 3)。またこの素子におけるスピン依存トンネル伝導現象の詳細な解析を行い、Coulomb blockade現象とco-tunneling現象の明瞭な区別、さらにスピンの1次元トンネル伝導現象の観測など多くの興味深い知見を得ることができた（論文準備中)。またrubrene単結晶スピンバルブの作製のためのプロセス開発を行い、磁性電極における酸化がいかに素子特性を劣化させるか、またその劣化を防止するためにいかなるプロセスが有効かを共同実験により明確にした。これは来年度以降のこのテーマの飛躍に非常に重要な知見である。

４．　ま と め

本共同研究によりSWNT-FETの産業応用が徐々に見えてきたという応用面だけでなく、分子単結晶スピンバルブの創出という基礎面でも非常に貴重なテーマにおける一里塚に到達することができるなど、基礎応用両面で高いレベルの成果を創出することができている。

５．　発表（投稿）論文

1) T. Takenobu, T. Takahashi, N. Akima, M. Shiraishi, H. Kataura and Y. Iwasa, “Structural study of single-walled carbon nanotube films doped by a solution method”, J. Nanosci. Nanotech. 7, 3533 (2007).
2) 竹延大志・浅野武志・白石誠司「インクジェット法を用いた単層カーボンナノチューブ薄膜トランジスタ」（シーエムシー出版「インクジェットプリンターの応用と材料II」第18章・2007年11月）
3) M. Shiraishi, H. Kusai, R. Nouchi, T. Nozaki, T. Shinjo, Y. Suzuki, M. Yoshida and M. Takigawa, “A nuclear magnetic resonance study on rubrene-cobalt nano-composites”, Appl. Phys. Lett. in submission.
4) R. Nouchi, H. Tomita, A. Ogura, M. Shiraishi and H. Kataura, “Logic Circuits Using Solution-Processed Single-Walled Carbon Nanotube Transistors”, Appl. Phys. Lett. in submission.

有機単結晶トランジスタの高性能化と低温物性の研究

大阪大・理　竹谷純一、山岸正和、原康二、平原律雄、富成征弘、岡田悠悟、岩崎義己

１．　はじめに

次世代のエレクトロニクス材料として期待される有機半導体材料において電子的な機能発現の根源は、パイ共役電子の分子間伝導である。従って、同様の電子系を有する電荷移動錯体金属では 100 cm^2/Vs 程度の電子移動度が示されているため、有機半導体においても同程度の移動度が原理的には実現可能と考えられる。これに対して、一般的な有機薄膜多結晶のトランジスタ素子で得られている移動度は、数 cm^2/Vs 程度に留まっているので、本共同研究では研究代表者らが考案した有機半導体単結晶を用いてトランジスタを構成する手法を発展させて、有機半導体材料における電子伝導の本質的な限界に迫ることを計画した。

２．　研究経過

まず、有機半導体単結晶を高純度化するために気相成長による結晶作製手法を工夫した。また、有機トランジスタの構造では、有機半導体とゲート電界を加える絶縁体との界面付近に電子の伝導経路が形成されるので、界面の電子トラップ密度を極小にする自己組織化単分子膜を利用するなどの界面処理の方法を試みた。さらに、トランジスタ構造によって電子を注入した際に、界面に起因する散乱要因の寄与を低減させるために、電子をより結晶の内部に分布させる方法を考案し、トランジスタ特性の評価によって、その効果を調べた。実際に移動度の評価を正確に行うためには電子濃度を直接求めることが必須なので、本共同研究グループで開発したホール効果測定と伝導度を同時に測定する方法を援用した。

３．　研究成果

自己組織化単分子膜を利用したルブレン有機分子結晶のトランジスタでは、電子移動度がこれまでで最高の 40 cm^2/Vs 程度にも達した。これは、一般的な有機薄膜多結晶のトランジスタ素子で得られている数 cm^2/Vs 程度の値より桁違いに大きく、有機半導体材料自身の潜在性能が一般に思われているよりもはるかに高いことを示している。また、ホール効果の精密測定を援用したことによって、この最も高い移動度を実現しているのは、ルブレン結晶の最表面ではなく、数分子層程度の内側であることを明らかにした。即ち、結晶の内部ではアモルファス性のゲート絶縁膜表面でのランダムポテンシャルの影響などが少ないために、より平均自由行程の長い伝導が実現するものと理解される。さらに、この理解を進めて、結晶の両側に電界を加える「ダブルゲートトランジスタ」の構造を作製し、両電界をバランスさせることによってより高移動度の伝導が実現することも示した。

４．　ま と め

本共同研究では、有機単結晶半導体を利用した高移動度の有機トランジスタを実現し、一般的な有機薄膜多結晶のトランジスタ素子で常識と考えられているより、有機半導体材料自身の潜在性能が桁違いに大きいことを明らかにした。このことは、有機半導体の低温電子物性研究の足掛かりとなるだけでなく、性能限界のためにこれまではあまり期待されていなかった論理素子への適用など、有機トランジスタを新たな産業に応用する可能性を示すものでもある。

５．　発表（投稿）論文

“In-crystal and surface charge transport of electric-field induced carriers in organic single-crystal semiconductors”, J. Takeya, J. Kato, K. Hara, M. Yamagishi, R. Hirahara, K. Yamada, Y. Nakazawa, S. Ikehata, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, T. Takenobu,, and Y. Iwasa, Phys. Rev. Lett. **98** (2007) 196804.

“Very high mobility organic single crystal transistors with in-crystal conduction channels”, J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, and S. Ogawa, Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 102120.

“Single-crystal field-effect transistors of benzoannulated fused oligothiophenes and oligoselenophenes”, K. Yamada, T. Okamoto, K. Kudoh, S. Yamaguchi, and J. Takeya, Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 072102.

“Effect of metal electrodes on rubrene single-crystal transistors”, T. Takenobu, T. Takahashi, J. Takeya, and Y Iwasa, Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 013507.

“High-mobility double-gate organic single-crystal transistors with organic crystal gate insulators”, M. Yamagishi, J. Takeya, Y. Tominari, Y. Nakazawa, T. Kuroda, S. Ikehata, M. Uno, T. Nishikawa, and T. Kawase, Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 182117.

分子系エレクトロニクスの研究

独立行政法人理化学研究所　塚越一仁

１．　はじめに

有機エレクトロニクスの代表的なデバイスである有機トランジスタのチャネル材料として、様々な有機材料が合成によって生み出されフィルムとして伝導性が評価されている。この材料開発に対して、有機合成エキスパートの経験と直観に頼ったチャネル材創出を超えた伝導特性解析による材料探索手法の確立を試みたい。このためには多結晶粒界や欠陥などによる散乱を低減可能な単結晶での伝導評価が必要であり、物理パラメータに依存した伝導性を調べるべきである。本研究では、異なった金属原子を含む金属錯体半導体での分子間距離と電気伝導の相関に着目して有機単結晶トランジスタの電気特性を調べた。

２．　研究経過

本実験では、金属原子を内在するポリフィリン分子の金属原子に依存した分子間距離に着目した。ポリフィリン分子をクロロフォルムに溶解し、ヘキサンを加えて溶解液の蒸発速度を調整した。溶液が徐々に蒸発することで溶解した分子が再結晶し、針状の結晶が得られる。比較に用いたポリフィリン分子は Co,Cu,Zn,Pd の各原子を内在する分子を用いた（図 1(a)）。これらの分子は図 1(b)のような結晶構造を形成するが、XRD による解析の結果、隣接した分子間の距離が 3.338Å(Co)から 3.410Å(Pd)まで変化することが分かった。この単結晶をあらかじめ用意した SiO_2/Si 基板上の Au/Ti ソース-ドレイン電極に静電接着させて電気伝導を計測した(図 1(c)(d))。

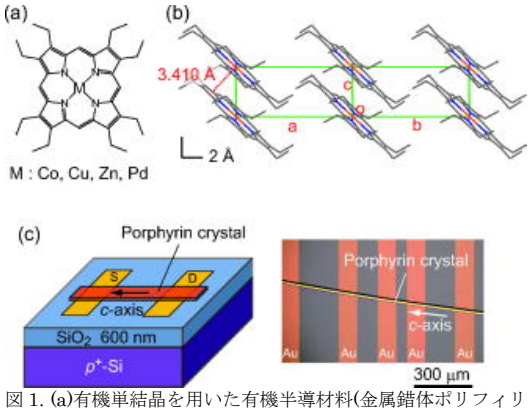


図 1. (a)有機単結晶を用いた有機半導体材料(金属錯体ポリフィリン)の分子形状。(b)単結晶における分子構成模式図。単結晶トランジスタの模式図(c)と作製した素子の光学顕微鏡写真（d)。

３．　研究成果

ソース-ドレイン電極間に電圧を印加し、ゲート電圧を印加すると、すべての単結晶有機トランジスタにおいて明瞭な飽和領域を伴う出力特性が得られた。トランジスタ特製から得られた電荷効果移動度は Co ポリフィリントランジスタにおいて 0.2cm²/Vs となり、Pd では一桁低い 0.014 cm²/Vs であった。この電界効果移動度と XRD 解析によって得られた 4 つの結晶の分子間最接距離の相関をプロットした(図 2)。移動度と分子間距離には明確な相関がみられ、距離が大きくなるに従って移動度が対数的に減少する。一方で、移動度と図 1(b)における単純な c 軸距離(金属原子間の直線距離)では相関がないことも分かった。これから、電気伝導に寄与している占有最高軌道エネルギーを構成するパイ軌道の波動関数の重なりが最隣接分子間で決まっていることを示している。また、分子が密接することで、伝導性が高まっていることが実験によって得られたことを示している。

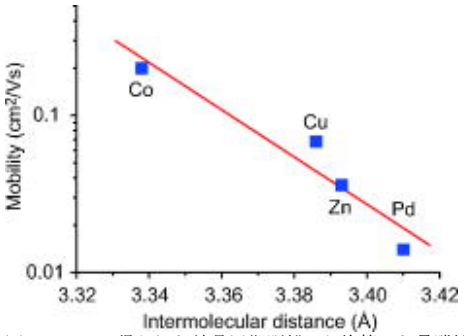


図 2 . XRD で得られた結晶周期距離から換算した最隣接分子間距離とトランジスタ特性から得られた電界効果移動度との相関のプロット。移動度は対数表示。

４．　ま と め

本実験によって、結晶を構成する分子の最隣接距離によって、有機結晶の伝導性が変わり、さらに有機結晶のトランジスタ特性が大きく依存することが明瞭に見出された。有機トランジスタの半導体チャネル材料の開発の方向性の１つを示すことができた。

５．　発表（投稿）論文

Molecular-packing-enhanced charge transport in organic field-effect transistors based on semiconducting porphyrin crystals,
T.Minari,　M.Seto , T.Nemoto , S.Isoda , K.Tsukagoshi , and Y.Aoyagi,
Applied Physics Letters, 91 (12) 123501/1-3 （2007）.

電子スピン共鳴による有機薄膜両極性トランジスターおよび有機単結晶トランジスターのミクロ評価と特性制御

筑波大学・数物　丸本一弘、藤森琢也、八巻佑介、　　東北大・金研　竹延大志、岩佐義宏

１．　はじめに

有機分子のエレクトロニクスへの応用を目指した分子エレクトロニクスの研究が近年盛んになり、電界発光（EL）素子、電界効果トランジスタ（FET)、太陽電池などの有機デバイスの開発・応用が進められている。有機低分子を用いた有機 EL 素子は液晶にかわるディスプレイとして既に一部実用化され､有機低分子 FET もアモルファスシリコン FET を凌駕する特性を示し、注目されている。有機 FET 特性のさらなる向上のためには、FET 構造中の有機層と絶縁層との界面における本質的な伝導機構の解明が必要不可欠である。しかしながら、そのような本質的な性質は、FET 構造における有機分子のグレインバウンダリーなどに起因した非本質的な効果によりマスクされ、いまだ本質的な伝導機構は解明されていない。

２．　研究経過

以上の問題に取り組むため、我々は、分子レベルで材料評価を行える高感度な手法である電子スピン共鳴（ESR）を、有機低分子を用いた FET に適用し、グレイン内やデバイス界面などにおける有機低分子集合体のミクロ評価を行ってきた。それにより、デバイス中の分子集合体構造や、その中に電界注入された電荷キャリアの電子状態を明らかにしてきた。そして、FET 特性評価を併用し、それら ESR および FET 特性の温度依存性などから、デバイス界面におけるキャリアの本質的な伝導機構を解明してきた。さらに、有機 FET 構造の作製パラメータを制御しながら、ESR 特性と FET 特性との相関を解明して有機トランジスタ特性の制御・向上を行い、分子性材料の基礎研究およびデバイスへの応用研究を推進してきた。

３．　研究成果

平成１９年度に挙げた成果を以下に示す。

①　ルブレン単結晶 FET の電場誘起 ESR 研究

物理気相輸送法により得られたルブレン単結晶をシリコン絶縁膜基板に多数貼り付ける新しいデバイス作製法を開発し、ESR 測定可能な FET を作製した。良好な FET 特性が得られ、標準的な FET 動作を確認した。そして、移動度が 1cm²/Vs を超える高移動度素子を用いて電場誘起 ESR 測定を行い、ホールキャリア蓄積に起因した明瞭な電場誘起 ESR 信号の観測に成功し、電荷キャリアが全てスピン 1/2 を持つことを示した。また、単結晶 FET 界面の分子配向に起因した ESR 信号の異方性の観測にも成功した。

②　ペンタセン薄膜両極性 FET の電場誘起 ESR 研究

シリコン絶縁層表面を高分子により分子修飾を行い、ESR 試料管に挿入可能なサイズの、両極性 FET を作製した。FET 特性を評価し、両極性 FET 動作の確認に成功した。現在、電場誘起 ESR 測定が進行中である。

4．　ま と め

平成 19 年度はペンタセン薄膜両極性トランジスタおよびルブレン単結晶トランジスタの研究に取り組んだ。ペンタセン薄膜両極性トランジスタ研究については、ESR 測定可能で両極性動作を示す FET 構造を作製に成功したので、今後、詳細な電場誘起 ESR 研究を行う予定である。ルブレン単結晶トランジスタの研究については、有機単結晶 FET の電場誘起 ESR 研究法を確立でき、電界注入キャリアの ESR 検出に成功し、有機単結晶 FET のミクロ評価を行えるようになった。この有機単結晶 FET の電場誘起 ESR 研究は世界で初めての例である。今後、このミクロ評価を反映してデバイス構造を更に検討し、特性制御を行う予定である。

5．　発表（投稿）論文

“Electron Spin Resonance Observation of Gate-Induced Ambipolar Charge Carriers in Organic Devices”, K. Marumoto T. Sakamoto, S. Watanabe, H. Ito and S. Kuroda, Japanese Journal of Applied Physics 46 (2007) L1191－L1193.

“Electron spin resonance observation of gate-induced charge carriers in organic field-effect devices fabricated on silicon substrates”, S. Watanabe, K. Ito, H. Tanaka, H. Ito, K. Marumoto and S. Kuroda, Japanese Journal of Applied Physics 46 (2007) L792－L795.

シリコン結晶中のナノ構造体ドナーの物性と制御

東北学院大・工　　原　明人、　　東北大・金　研　　大野　裕、　米永　一郎

１．　はじめに

シリコン半導体デバイスの今日の展開は、新材料やヘテロ系を導入し、さらにサイズはナノの領域に至り、従来の経験や常識からは予想されないようなナノ構造欠陥がそれらデバイスの性能・信頼性・歩留まりに影響を及ぼすようになっている。このような状況において、ナノ構造欠陥の出現機構や物性の解明、ナノ構造欠陥の発生・増殖を制御する手法と、さらにナノ構造欠陥を消滅させる手法の探索など、半導体中の局所ナノ構造欠陥に関する基礎的研究の蓄積が産業界より強く求められている。

近年、メモリデバイスにおいて、欠陥制御のために窒素添加シリコン結晶が利用されており、窒素の挙動の解明は重要な研究課題である。本共同研究では、シリコン結晶中の窒素が関与するナノ構造体ドナーに注目し、その物性解明と制御を目的としている。

２．　研究経過

研究代表者は、１０年前、シリコン中の不純物窒素に関する幾多の先駆的な発見を行った。例えば①窒素がガス熱処理により容易にシリコン結晶中に導入されること②その窒素の拡散係数の決定③添加窒素が結晶内では分子状態であること④窒素は結晶中の酸素とナノ構造体ドナーを発生することなどである。さらに光吸収と電子スピン共鳴を利用して⑤見出されたナノ構造体ドナーの構造や電子状態について、そのドナーの特異な性質を報告した。この窒素ガスドープ処理により発生するナノ構造体ドナーの起源については、研究代表者の提案した窒素関連欠陥モデルと欧州の研究グループが提案した水素関連欠陥モデルの２つがあり、現在でも議論が続いている。

研究代表者は、両モデルについて実験的検討を進め、以下の結論に至っている。「水素を含むシリコン結晶中では、欧州の研究グループが指摘するナノ構造体ドナーが形成され、その欠陥は窒素をドープしたシリコン結晶中に形成されるナノ構造体ドナーと類似した物性を示す。しかし、窒素をドープしたシリコン結晶中で形成されるナノ構造体ドナーは、水素をドープしたシリコン結晶中に形成されるナノ構造体ドナーとはそのコアを構成する元素が異なるため、熱的な安定性が大きく異なる。」

水素はシリコン結晶内では、その拡散係数は窒素に比較して桁違いに大きい。したがって、ガス窒素ドープ結晶と水素ドープ結晶に対して、ナノ構造体ドナーの発生量の温度依存性を調べれば明確な差が観測されると予想される。また、ナノ構造体ドナーの発生量の時間依存性を観測すれば、ナノ構造体ドナーの発生量や発生速度に明確な違いが観測できるであろう。さらに、窒素ドープ結晶と水素ドープ結晶で形成されるナノ構造体ドナーのコア構造が異なれば、熱的安定性が異なるため、ナノ構造体ドナーが消滅していく過程も異なると考えられる。

本共同研究は、上記のようなナノ構造体ドナーの発生温度、発生速度、発生量、熱安定性等を低温での電子スピン共鳴法を駆使して観測し、上記モデルの検証を行うことを目的としている。

３．　研究成果

不純物を含んだシリコン結晶中では、熱処理により多様の結晶欠陥が同時に発生する。従って、目的とするナノ構造体ドナーの物性を探るためには、この欠陥のみを分離検出できる手法を採用する必要がある。低温での電子スピン共鳴は、その目的を達しうる手法である。

平成１９年度では、結晶欠陥物性学研究部門保有の電子スピン共鳴装置を利用して、ドナーの観測条件の最適化を進め、今後の研究を推進するための基盤づくりを行った。

４．　ま と め

結晶欠陥物性学研究部門の電子スピン共鳴装置を利用して、シリコン結晶中のナノ構造体ドナーの観測条件の最適化を進め、今後の研究を推進するための基礎づくりを完了した。

今後は、本年度に確立した条件をもとに、ナノ構造体ドナーの発生温度、発生速度、発生量、熱安定性等を低温電子スピン共鳴法により観測し、上記モデルの検証を進める。

凝縮系中のナノ構造微細制御による機能発現

山口大　赤井光治、仙田康浩、嶋村修二　　宇部高専　高木英俊
山口東京理大　古賀健治　　放送大・山口学習セ　松浦満

1．　はじめに

ナノスケールでの構造制御により、多様な物性や特異な物性の出現が期待される。特に、既存材料では実現出来ないような高い特性や複合的な機能の実現に興味が持たれる。本研究では、ナノサイズのカゴ構造を持つクラスレートに注目した高効率熱電変換材料の材料開発や半導体ナノワイアーにおける光学特性、更にナノスケールとマクロスケールをつなぐマルチスケールシミュレーションと言った分野において、理論的な研究を行っている。本報告では主に熱電変換材料に対する研究について報告する。

2．　研究経過

IV 族元素をベースとする半導体クラスレートは IV 族原子が共有結合による 3 次元ネットワークを形成すると共にゲスト原子を内包するカゴ状構造を持つ。このため、ホスト格子による高い電子輸送特性とゲスト原子の局在原子振動による熱伝導フォノン散乱により、"Phonon Glass and Electron Crystal"を実現する次世代熱電材料として注目されている。実際、ガラス並みに低い熱伝導度が実現し、熱電変換性能指数 ZT が 1 を超える材料が幾つかの半導体クラスレートで見いだされている。一方で、キャリアー移動度が一般的な IV 族半導体に較べ低いことから、移動度の向上が課題となっている。

クラスレート構造には幾つかの種類があることが知られており、これまでに最も一般的なタイプ I 構造を持つ半導体クラスレートに対し、高移動度化について電子構造計算手法を用いて検討してきた。今年度の研究ではタイプ I より複雑な構造を持ち、熱伝導度がタイプ I 以上に低いことが期待される、タイプ III 構造の半導体クラスレートに対し、移動度向上の可能性を調べるため、電子構造計算を行った。

3．　研究成果

タイプ III 構造は図 1 に示すように 3 種類のカゴにより構成されている。個々のカゴの特徴は図 1a に示される歪んだ 12 面体構造、図 1b に示されるような 14 面体の一部が無くなり開いたカゴ、およびそれらの隙間を構成する図 1c の構造である。全てのカゴにゲスト原子が内包される。このタイプ III 構造において注目している点は、図 1d にしめすように、12 面体が互いに面を共有して 3 次元的な副格子構造を持っていることである。一般にクラスレート半導体ではキャリアーがホストネットワークを伝導する。一方、タイプ III 構造を持つ場合にはゲスト原子を含む 12 面体ネットワークを介した伝導の可能性を持つ。

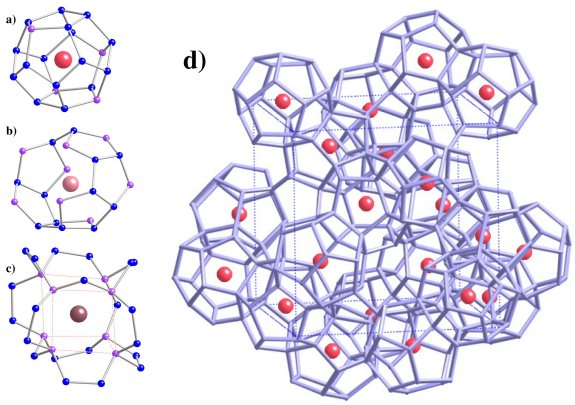


図 1. タイプ III 構造

図 2 は 12 面体に内包される原子を変えて電子構造を計算した場合において、伝導帯の電子状態に対する電荷密度分布を示す。これからわかるように、内包原子が全て同じ場合には 12 面体内の電荷密度は小さく、キャリアーが 12 面体ネットワークを伝導する寄与は小さい。一方 Ba の変わりに Ca を内包させた場合にはカゴ内の電荷密度が増大し、12 面体で構成される 3 次元ネットワークを介してキャリアーが伝導する可能性が高いことを示す。これにより、低い熱伝導度を保ちつつ、高いキャリアー伝導を示す材料の設計指針が示された。

4．　ま と め

我々は半導体クラスレートの熱電変換性能向上を目指し、電子構造計算の視点からキャリアー移動度を向上させる材料設計を検討した。これにより、タイプ III 構造を持つ半導体クラスレートにおいて、12 面体サブラティスを介したキャリアー伝導により移動度向上の可能性を示唆する設計指針が得られた。

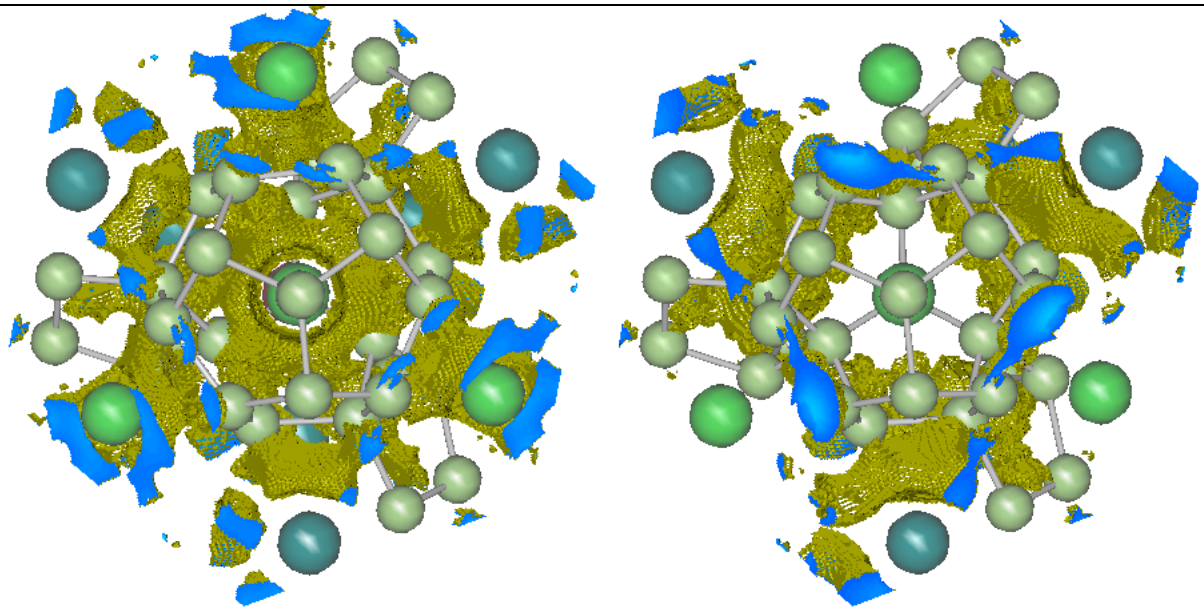


図 2. 12 面体カゴ周辺での伝導電子帯端付近の電子状態における
電荷密度分布.a) $Ba_6Ga_4Ge_{21}$, b) $Ca_2Ba_4Ga_4Ge_{21}$.

5．学会等発表

“Development of thermoelectric material $Ba_8Al_xGa_yGe_{30-x-y}$” , T.Uemura, K. Akai, K. Kishimoto, K. Koga, H. Takagi, T. Koyanagi, M. Matsuura, Abstract Book of ACCMS-4, p.162 (2007).

“First-principles electronic structure study on nano-cage network materials”, K. Akai, K. Kishimoto, K. Koga, H. Takagi, T. Koyanagi, M. Matsuura, Abstract Book of ACCMS-4, p.169 (2007).

“Transport properties of semiconducting group-IV based clathrates”, T. Eto, T. Uemura, T. Kishimoto, K. Koga, K. Akai, H. Takagi, T. Koyanagi, S. Shimamura, M. Matsuura, Program & Abstracts of ACCMS-VO, Oral-15, (2008).

“A new molecular-dynamics/continuum hybrid method”, Y. Senda and G. Kim, Program & Abstracts of ACCMS-VO, PS-12 (2008)

“Electronic and optical properties of In- and Al-doped GaN nanowires”, H. Takagi, K. Koga, K. Akai, M. Matsuura, Program & Abstract of ACCMS-VO, PS-19 (2008)

蛍光 X 線ホログラフィーによるガンマ線検出素子 CdZnTe の局所構造解析

広島市大・情報　八方 直久、中村 邦彦、広島工大・工　細川 伸也、東北大・金研　林 好一

1.はじめに

NaI(Tl)シンチレータと同等の検出効率を持ち、室温動作が可能になるワイドバンドギャップであることから、II-VI 族化合物半導体 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ は、近年、急速に開発が進んでいるガンマ線検出用の素子として期待されている。しかし、医療用のガンマ線カメラなどへの応用のためには大視野の検出器が要求されるが、現時点では任意の組成で大きな単結晶を作製することが困難である。（x=0.1 程度までが市販されているが、それ以上は単結晶化が難しい。）その原因の１つとして考えられるのは、母体となる CdTe と ZnTe の格子定数の差によるミスマッチである。（それぞれの格子定数は、a_{CdTe}=6.483Å、a_{ZnTe}=6.103Åであり、その差は 6.2%である。）一方、同じ構造を持つ３元系混晶の希薄磁性半導体 $Zn_{1-x}Mn_xTe$ は x が 0ー0.86 の範囲で単結晶が作製できることが知られている。（$Zn_{1-x}Mn_xTe$ の母体は、ZnTe と MnTe であるが、その内の閃亜鉛鉱型 MnTe は天然には存在しない。しかし、その格子定数は 6.33Åと推定され、それは ZnTe に対して 3.7%ほど大きい。）$Cd_{1-x}Zn_xTe$ と比べると格子ミスマッチが若干少ないという有利な点はあるが、製造可能な組成にこれほどまでの差が生じる原因は、格子ミスマッチだけで説明することは難しく、両物質における歪み緩和のメカニズムが異なっていることが推察される。蛍光Ｘ線ホログラフィー（XFH）は、このような歪み構造を解明するための有力な直接的観測手段である。

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_α、Mn-K_α 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 0.01Åの分解能で明らかにすることが可能となってきている [1)]。この Zn-K_α および Mn-K_α XFH 実験の結果から、第１配位と第３配位に位置する Te 元素のイメージが、おおよそ母体の閃亜鉛鉱型で推測される位置にはっきりと認められた [2, 3)]。これは Te^{2+}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２配位に存在するはずの 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には、非常に大きな歪みがあることが推測された。一方、$Cd_{1-x}Zn_xTe$ では、これとは異なる様相を示すことが推測される。そこで本研究では、$Cd_{1-x}Zn_xTe$ の Zn-K_α XFH より Zn 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。

1) K. Hayashi, Phys. Rev. B, **71**, 224104 (2005). 2) S. Hosokawa *et al*., Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 1011 (2005). 3) S. Hosokawa *et al*., J. Mag. Mag. Mat. **310**, 2707 (2007).

２．研究経過

Zn-K_α XFH の測定は、2007 年 4 月に高エネルギー加速器研究機構・放射光施設 KEK-PF の２結晶分光・シリンドリカルベントミラー集光ビームライン BL-6C にて行った。$Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 単結晶（市販品）の(111)面にＸ線を入射した。入射 X 線のエネルギーは 10.0～12.2keV の範囲で 0.5keV 刻みで変化させて、計６本のホログラムを室温で測定した。放出される Zn-K_α蛍光Ｘ線は、円筒型グラファイト分光器を用いて分光・集光し、$0° \leq \theta \leq 74°$、$0° \leq \phi \leq 360°$ の角度範囲を、それぞれ 1°と約 0.35°刻みで回折計を駆動させ、高速のアバランシェ・フォトダイオードで検出した。1 本のホログラムの生データの測定には約 12 時間を要した。2007 年 12 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 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ の Zn の周りの原子像を図１に示す。赤色は見いだされた原子位置を示す。また、図２に Zn を中心（中央の緑色の＋印）とする(110)面の原子像を示す。赤黒色が原子位置を示し、黄色はバックグラウンドである。水色と桃色の○印は、それぞれ母体の CdTe（閃亜鉛鉱型）の陰イオンと陽イオンの原子位置を示す。（本研究の試料は Zn 濃度が低濃度のため、Zn の周辺は、ほぼ CdTe であると考えられる。）いくつか虚像と思われる信号が見られるが、第１配位から第７配位に位置する原子像が、おおよそ母体の CdTe で推測される位置付近（○印）に認められた。$Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ の場合と異なり、第１配位の像が極めて弱く、また、第２から第４配位の像が一定の位置に定まらず、変位している様子が観測された。また、第５と第６配位の像も強度が弱く、若干の変位が見られた。一方、第７配位が極めて強く、おおよそ母体の閃亜鉛鉱型で推測される位置に、ほとんど変位することなく観測された。現時点ではホログラムの本数が６本とやや少ないために虚像がやや多く断定はできないが、これらの結果から、第４配位付近までの構造は歪みが大きく、それが第７配位付近までに徐々に緩和され、長距離秩序を形成していることが推測される。

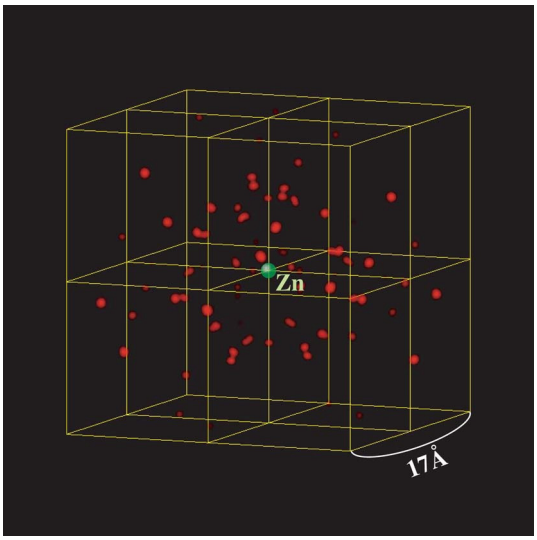


図1. Zn-K_α XFH より再生した $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ の Zn 周辺の3次元原子像。

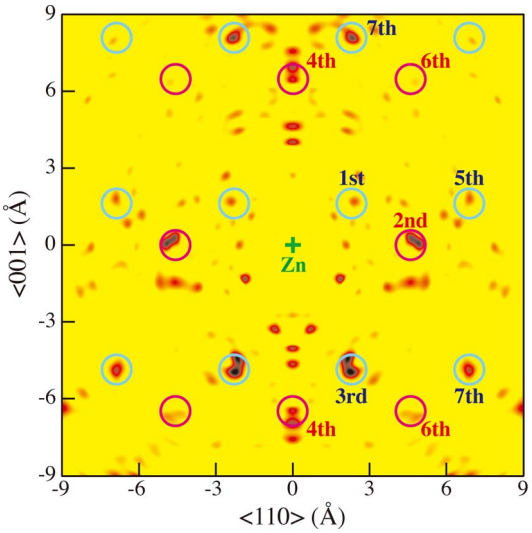


図2. Zn-K_α XFH より再生した $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ の(110)面の Zn 周辺の原子像。

４．まとめ

ガンマ線検出用の素子として期待されるII-VI族化合物半導体$Cd_{1-x}Zn_xTe$のZnの周りの局所的な原子配置を明らかにするためにZn-K_α XFHの測定を行い、３次元原子像を得た。予備的な解析の段階ではあるが、第７配位までの原子像の変位の様子が明らかになった。今後、ホログラムの追加測定を実施し、原子像の強度・位置についての詳細な解析を行って研究を完成させる予定である。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。また、関連物質$Cd_{1-x}Mn_xTe$に対する研究について、応用物理学会2007年春季（題55回）学術講演会（八方直久、中村邦彦、林好一、細川伸也、「希薄磁性半導体$Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$のMn-K蛍光X線ホログラフィー」、28p-F-8）にて報告した。

５．発表（投稿）論文

"*Existence of tetrahedral site symmetry about Ge atoms in a single-crystal film of $Ge_2Sb_2Te_5$ 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. **90** (2007) 131913.

動的電場･磁場を用いた対流高精度制御半導体結晶成長法の創製

九州大・応力研　柿本浩一、陳　雪江、東北大・金研　宇田　聡、黄　新明

１．　はじめに

動的電場・磁場を用いた結晶育成法は、新規機能材料の結晶育成に有効である。最近注目を浴びている成長方法に、高周波電源加熱による SiC や AlN の結晶育成方法がある。本共同研究では、20KHz の高周波電源による加熱方法を用いた SiC バルク単結晶の昇華法による結晶成長炉の、電磁場分布、温度分布、応力分布、成長速度分布等に関して総合伝熱解析モデルを開発し検討した

２．　研究経過

図１に示すような炉内の構造物の配置に対して、まず 20KHz の動的電場・磁場をコイルに印加した場合の電場と磁場の分布を求まる。次に、坩堝内における発熱分布を求める。さらに、炉内の温度差を求めることにより、結晶成長の駆動力を求め、結晶成長速度を求める。最後に、結晶中の温度分布から、結晶中の応力を算出する。

３．　研究成果

図１の右図に計算により求めた炉内の温度分布を示した。この解析により、コイルと坩堝の相対位置の変化により、炉内における最高温度の位置を確定し、育成する結晶の長さを決定するパラメータの最適化を行った。その結果、この炉における成長速度は、約 0.6㎜/h であることがわかった。さらに、コイルと坩堝の相対位置を変化させることにより、成長速度を変化させることが可能であることも示した。

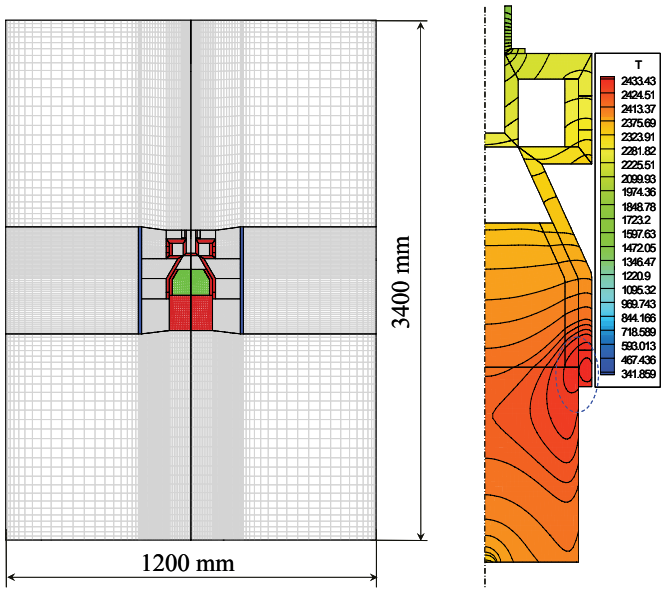


図１　育成炉のグリッドと温度分布

４．　ま と め

本研究では、20KHz の動的電場・磁場をコイルに印加した場合の高周波加熱炉内の温度分布、成長速度、結晶内の応力分布を定量的に予測することが可能な、総合伝熱解析モデルを構築した。これを用いて結晶育成炉の解析を行ったところ、成長速度は、約 0.6㎜/h であることがわかった。

５．　発表（投稿）論文

“Numerical investigation of induction heating and heat transfer in a SiC growth system”, X. J. Chen, L.J. Liu, H Tezuka, Y. Usuki, and K. Kakimoto, *Cryst. Res. Technol.*, Vol.42, No. 10, (2007) 971-975.

“ Numerical investigation of crystal growth process of bulk Si and nitrides - a review”, K. Kakimoto, L. Liu, H. Miyazawa, S. Nakano, D. Kashiwagi, X. J. Chen, and Y. Kangawa, *Cryst. Res. Technol.*, Vol.42, No. 12, (2007) 1185-1189.

“ Numerical analysis of influence of crucible shape on interface shape in a unidirectional solidification process”, Hiroaki Miyazawa, Lijun Liu and Koichi Kakimoto, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 310, (2008) *1142-1147*

“Numerical analysis of the influence of tilt of crucibles on interface shape and fields of temperature and velocity in the unidirectional solidification process”, Hiroaki Miyazawa, Lijun Liu, Sho Hisamatsu and Koichi Kakimoto, *Journal of Crystal Growth*, Vol.310, (2008) 1034-1039.

両極性低次元構造遷移金属複酸化物の輸送特性評価

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

１．　はじめに

熱電変換材料は水素貯蔵材料，固体燃料電池材料などとともに次世代新エネルギー材料と位置づけられている．1997 年，Terasaki らによる高効率酸化物熱電材料 $Na_xCo_2O_4$ の発見（Phys. Rev. B, 1997, R12685-R12687）以降，特に日本国内において酸化物系熱電材料の探索的研究が展開され，$(Ca_2CoO_3)_x(CoO_2)$ 系，$(ZnO)_m/In_2O_3$ 系，Bi-Sr-Co-O 系など多種の新規材料が見出された．これら熱電材料にみられる特徴としては遷移金属酸化物であることと低次元(二次元・層状)結晶構造であることが挙げられる．前者は遷移金属元素が安定な混合原子価状態をとりうるため，ドーピングや元素置換によるキャリア濃度制御を容易にする．また，後者は格子複合化による熱伝導とキャリア輸送特性へのシナジー効果に寄与している．前述の熱電材料は実用温度領域で p 型（キャリアは正孔），または，n 型(電子)特性を示し，輸送特性はシングルバンドモデルで説明されている．一方，結晶を構成する元素やドーピング種が規則配列する半導体において，正孔と電子の両方のキャリアが関係するマルチバンドで説明される両極性半導体が知られている．これらは熱電材料としては性能が低いと考えられているが，バンドギャップの制御が容易である特徴を持つ．

本研究では，結晶構造とキャリア特性との関連を調査することを目的として，複数の陽イオンサイトを持つコバルト系酸化物を対象とした輸送特性評価を行った．

２．　研究経過

低次元構造の代表である擬一次元構造を持つ $Ca_3Co_2O_6$，および，そのドーピング体ついては，既に研究を行った(平成 17 年度共同研究「一次元構造を有するコバルト系酸化物の高温熱特性」など)．本研究では比較として三次元構造を有するスピネル型 Co_3O_4 のドーピング体である $Co_{3-x}Ru_xO_y$ 多結晶試料を作製し，高温度領域におけるゼーベック係数(S)，電気伝導度(ρ)，熱伝導度(κ)を測定した．$Co_{3-x}Ru_xO_y$ 多結晶試料は，Co:Ru モル比 = 3.0−x:x (x = 0.20 − 1.0)に秤量した Co_3O_4 と RuO_2 を混合成型し，空気中，800 − 1000 ℃，12−84 h 焼成して得た．$Co_{3-x}Ru_xO_y$ 単相試料は，0.50 < x < 0.70，900 − 1000 ℃で合成したときに得られ，酸素量は 3.8 < y < 3.9 の範囲であった．得られた試料の相対密度は約 50%であった．粉末 X 線回折データの Rietveld 解析結果から，スピネル構造 AB_2O_{4-d} の A サイトは Co のみで占有され，B サイトは Co と Ru により占められていることが明らかとなった．単相試料は所定形状に切り出し，電気特性と熱特性評価に供した．

３．　研究成果

以下に $Co_{3-x}Ru_xO_y$ 多結晶体の単相試料について得られた結果を示す．室温～800℃におけるゼーベック係数，電気伝導度の測定から $Co_{3-x}Ru_xO_y$ は p 型半導体であることが示された．焼結温度 1173 K で得られた $Co[Co_{1.5}Ru_{0.5}]O_{3.85}$ (x = 0.5)のゼーベック係数は約 130℃と 530℃に極大を示した．電気伝導度の温度の逆数に対するプロットは約 380℃を境に傾き(活性化エネルギー)が変化することを示した．これらは優勢キャリアである正孔に加えて劣勢キャリアである電子が存在する両極性として説明される．$Co_{3-x}Ru_xO_y$ 多結晶体の熱伝導度は約 0.9 ～2.7 $Wm^{-1}K^{-1}$ であり，温度の上昇，x の上昇に伴い増加した．熱電特性の指標である無次元性能指数 ZT は，$Co_{2.35}Ru_{0.65}O_{3.86}$ の 0.024（700℃）であった．

４．　ま と め

擬一次元構造を持つ $Ca_3Co_2O_6$，および，三次元構造を持つ Co_3O_4 のドーピング体に見られる電気輸送特性は大まかには単キャリア(上記物質では正孔)で説明されうるが，温度依存性や酸素不定比，ドーピングなどの影響を説明するにためは両性キャリアの挙動を含めた解釈が必要であると結論される．このような両極性としての扱いは，輸送特性の解析や熱電材料の応用などを検討する上で重要なキーとなる．今後は物質系を広げた調査が必要であるが，本研究でその発端となる成果を得ることができた．

５．　発表（投稿）論文

″Synthesis, crystal structures and high-temperature thermoelectric properties of spinel-type cobalt ruthenium oxides", Tetsuya Kawano, Junichi Takahashi, Takeshi Okutani Takahiro Yamanda, and Hisanori Yamane, *J. Alloys and Compds*., (2008) in press

第２種超伝導体の表面臨界磁場に及ぼす境界形状依存性

鹿大・工　加藤龍蔵

１．　はじめに

第２種超伝導体をデバイスとして利用する際には，磁場中での超伝導状態を安定させることが重要であり，超伝導体中に侵入した量子化した磁束をピン止めすることが必要となる．

有限系での超伝導体においては，超伝導体と外部との境界によるピン止め力が，超伝導体内部に存在するピン止めポテンシャルよりも大きいことがわかっている．この超伝導体表面でのピン止めポテンシャルは，超伝導体の形状に依存するため，超伝導体を任意の大きさの有限要素に分割し，ギンツブルグ・ランダウ方程式に基づき，シミュレーションが可能となる有限要素法プログラムを開発し，このプログラムにより，様々な形状の超伝導体の磁束密度分布をシミュレーションして，境界形状が表面臨界磁場や表面でのピン止めポテンシャルに及ぼす影響を明らかにすることが，本研究の目的である．

２．　研究経過

三角要素の２次元有限要素法によりロンドン方程式を数値的に解くプログラムを完成させた．このプログラムにより，一様な外部磁場中における円柱状超伝導体の内外の磁束密度の空間分布を数値的に求め，解析的に求められる結果と一致することを確認した．印加する外部磁場は，円柱状超伝導体の中心軸に垂直な場合と平行な場合の２通りについて解析を行った．なお，解析対象の要素分割は，デローニ分割により３角要素に分割するプログラムを開発した．　また，ゼロ磁場での非線形項を含むギンツブルグ・ランダウ方方程式に基づく有限要素法プログラムを開発した。今後，任意の磁場中での超伝導体内の磁束密度分布を解析可能なプログラムを完成させ，任意形状の超伝導体の表面臨界磁場をシミュレーションするプログラムを作成する予定である．

３．　研究成果

２次元有限要素法により，一様な外部磁場中における円柱状超伝導体の内外の磁束密度の空間分布を数値的に求めた．右図は，円柱状超伝導体の中心軸に垂直な一様な磁場中での超伝導体表面近傍での磁束密度の空間分布をベクトル図で表したものである．

マイスナー効果により磁束が排除された結果，超伝導体表面での磁束密度の最大値は，外部磁場による磁束密度の２倍となり，解析解と一致した．また，超伝導体外部の磁束密度の中心軸から２乗に反比例する結果も解析解と一致し，有限要素法により超伝導体表面近傍での磁束密度をシミュレーションすることが可能となった．

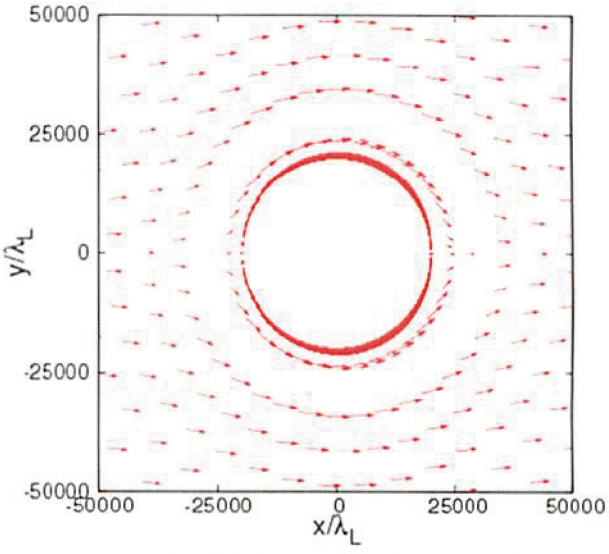


図　円柱状超伝導体における磁束密度の空間分布

４．　ま と め

マイスナー効果により超伝導体内部から排除された磁束により空間的に不均一になった磁束密度分布をロンドン方程式に基づいた２次元有限要素法により数値的にもとめることができた．

５．　発表（投稿）論文

「マイスナー効果に及ぼす超伝導体形状の影響」
加藤龍蔵，日本物理学会第 63 回年次大会、平成 20 年 3 月

エキゾチックメタルにおける超伝導近接効果の理論

北大・工 浅野泰寛

1． はじめに

超伝導体に普通の非超伝導金属（常伝導体）を接合したとき，超伝導を担うクーパー対が超伝導体から常伝導体へ染み出す現象は近接効果と呼ばれている．1970 年代初頭から始まる超伝導近接効果の研究の歴史は長いが，1990 年代半ば以降ヨーロッパを中心として急激に競争の激しい研究分野になっている．超伝導デバイスは量子ビットの有力候補になっていることがその原因である．研究競争の中で超伝導近接効果の多彩な側面が次々に明らかになり，そうした基礎物理の豊富さも近接効果が魅力的な理由である．この研究では金属における超伝導（スピン 1 重項 s 波超伝導）のクーパー対が，常伝導金属や強磁性金属に染み出す近接効果に焦点が絞られている．驚くべき事は，こうした単純な接合にもかかわらず近接効果は温度，常伝導金属の電気伝導率，強磁性体の交換エネルギーなどパラメータの変化に伴い極めて多彩な性質を示すという事実である．

2． 研究経過

我々はスピン 3 重項 p 波超伝導体の近接効果が, 極めて異常であることを 2005 年から主要してきたが，なぜ異常なのかを理解するには時間を要した．解析の結果，金属中に染み出すクーパー対の対称性が奇周波数対称性によって特徴づけられることを明らかにした．クーパー対の周波数依存性はこれまであまり顧みられなかった性質である．それは現在実験的に確認されている超伝導は全て偶周波数超伝導だからである．奇周波数超伝導・超流動は凝縮エネルギーを稼ぐことが難しく，どのような物質系で発現が期待できるかなど，現在でも理論的な予想の範囲を超えていない研究領域である．しかし，奇周波数クーパー対の存在は近接効果においては 2001 年ごろか着目されはじめた．当初強磁性金属と超伝導体の接合で議論されたが，我々は奇周波数ペアを作る別のルートを示したことになる．

3． 研究成果

異常近接効果の知見に基づき，スピン 1 重項超伝導体とスピン 3 重項超伝導体を峻別する新たに実験法を提案するに至った．従来この目的のための実験法は NMR, μSR, をはじめとし数多くあるが，決定的な実験というのが欠けている．我々は電見伝導という比較的精度の高い実験データの得られる観測手段を用い，T 字型接合と我々が呼んでいる微細接合における非平衡電気伝導から判定するという提案を行った．現在産総研の研究グループと連携して，本研究の理論予想を確かめるべく実験を行っている．

4． ま と め

超伝導近接効果は古くからの研究課題であるが，我々の研究成果により，極めて新しい側面が明らかになった．本課題では電気伝導に及ぼす影響を調べたが，今後磁気的な応答に焦点を当てた研究を予定している．

5． 発表（投稿）論文

“Conductance Spectroscopy of Spin-triplet Superconductors”,
Y. Asano, Y. Tanaka, A. A. Golubov, and S. Kashiwaya,
Phys. Rev. Lett. 99, (2007) 067005(1)-(4).

“Odd-frequency Pairs and Josephson Current through a Strong Ferromagnet”,
Y. Asano, Y. Tanaka, and A. A. Golubov,
Phys. Rev. B, 76, (2007) 224525(1)-(11).

研　究　課　題　名：　La 系銅酸化物のストライプ構造に対する圧力効果

埼玉大　　片野　進
東北大・金研　　藤田　全基、山田　和芳

1．　はじめに

高温超伝導は Mott 絶縁体に電荷をドープする事で発現する。そのため反強磁性的に相関したスピンの揺らぎが超伝導発現に重要な役割を果たしていると考えられている。一方、La-214 型高温超伝導体に対する中性子散乱実験では、超伝導発現の舞台となる二次元 CuO_2 面において、ドープされた電荷が一次元的に配列（ストライプ秩序）することが明らかになっている。しかもこのストライプ秩序状態は三次元の結晶構造とも密接に関係している。従って、外的要因を加えてストライプ秩序や結晶構造を制御し、そのときに起こるであろう磁気相関の変化と超伝導特性との関係を調べれば、機構解明に繋がる重要な情報が得られると期待される。Nd や Eu を置換して低温正方晶構造(LTT)を安定化させた LSCO 単結晶においては、超伝導転移温度(Tc)の異方的圧力効果が示されている。この相ではスピンと電荷のストライプ秩序が存在するので、一軸圧力印可によりストライプ秩序が如何に変化するかを調べれば、超伝導とストライプ秩序の関係が明確になると期待される。

2．　研究経過

これまでの粉末試料を用いた研究により結晶構造が変化する圧力は 5kbar 程度と低いことがわかっている。そこで本研究では比較的低い圧力を十分大きな単結晶試料に掛けることが可能な試料セルを作成し、中性子散乱による磁気秩序の圧力変化を観測することを試みた。測定には浮遊帯域溶融法で作成した Nd をドープした LSCO の大型単結晶を用いた。また、中性子散乱実験は、東北大学金属材料研究所が日本原子力研究所に所有する三軸分光器 AKANE で行った。

3．　研究成果

0.5cc の $La_{1.58}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ 単結晶試料に対して中性子弾性散乱実験を行った。圧力セルに試料を封入した状態で、零圧力下の低温 10K で磁気秩序に対応する格子非整合な Bragg ピークを観測した。そこで、圧力に対するこのピークの変化を調べたところ、0.83kbar ではピーク位置は変化せず、散乱強度が極端に弱くなることを見いだした。圧力セルからくるバックグラウンドが磁気シグナルに比べて大きいため、定量的な解析は困難ではあるが、定性的には圧力印加により磁気秩序が弱められ、それと競合する超伝導が復活するという描像と合致する結果を、散乱実験で示すことに初めて成功した。

4．　ま と め

銅酸化物で見られる格子非整合磁気秩序状態の圧力効果を、中性子散乱実験で調べた。圧力印加により磁気秩序状態が不安定化することを、散乱実験で示すことに初めて成功した。今後は、バックグラウンドの改善により、磁気秩序だけではなく電荷秩序に関する圧力効果の情報も引き出せると考えられる。

5．　発表（投稿）論文

なし。

ウラン系磁性超伝導における磁性と超伝導の相関の研究

名古屋大学・理学研究科　佐　藤　憲　昭、　東北大・金研　佐　藤　伊　佐　務

1．　はじめに

ウラン系磁性超伝導体における磁気秩序と超伝導の共存・競合の問題は、固体電子論の主要な研究テーマの1つとなっている。特に、昨年発見報告された「強磁性と超伝導の共存・競合を示すUCoGe」(Huy *et al.*, Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 067006) が注目を集めている。従来の固体電子論によれば、強磁性を作り出す巨大な内部磁場は超伝導クーパー対を破壊すると考えられるが、UCoGeは、この常識に反し、約2.5 Kのキュリー温度をもつ強磁性体でありながら、約0.5 Kの転移温度をもつ超伝導体でもある。この特異な物質の中で、これら2つの競合的な長距離秩序は、如何に「共存」しているのであろうか。

2．　研究経過

この問題を解明するため、金研アルファー放射体実験室に設置されているテトラアーク炉を用い、多結晶試料を作成した。これを名古屋大学に送付し、種々の基本的物性測定を行った結果、確かに、強磁性と超伝導がマクロに共存していることを確認した。さらに、ミクロな情報を得るため、京大・石田氏らとの共同研究により、NMR/NQR 実験を行った。次に、異方性などの情報を得るため、上記テトラアーク炉を用い、引き上げ法により単結晶の育成を行った。これを名古屋に送付し、基礎物性の測定、特に、2つの長距離秩序の相関の解明を目指し、圧力下の実験を行った。

3．　研究成果

図1に圧力を固定した場合の交流磁化率の温度依存を示す。常圧で 2.5 K 付近に見える強磁性に伴う大きなピークは、圧力の増大とともに低温側にシフトする。一方、超伝導に対応する反磁性は、圧力の増大とともに高温側にシフトする。現時点までの測定（最大 5.1 kbar）で、キュリー温度と超伝導転移温度が丁度交差するところまで達した。今後さらに圧力を増大させることにより、超伝導と強磁性が独立であるか否かについて情報を得ることができるであろう。また、NMR/NQR の実験から、次の 2 点、すなわち、核磁気緩和率において超伝導ギャップの形成を反映した成分と磁気的な成分の 2 成分が存在すること、および、「自己誘導渦糸」の存在を指摘した（下記発表論文を参照）。

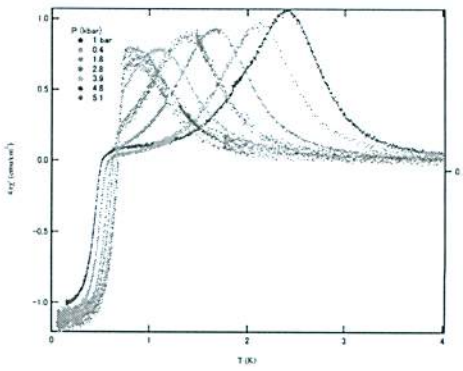


図1：UCoGe 単結晶の圧力下交流磁化率（実部）の温度依存。磁化率の単位は、emu/cm^{3}である。2.5 K 付近に見られる大きなピークは、常圧における強磁性転移に対応し、圧力の増大とともに、低温側にシフトする。一方、超伝導による反磁性から決定される超伝導転移温度は、圧力とともに増大する。

4．　まとめ

以上のように、所期の目的であったUCoGeの結晶育成は達成された。また、それを用いたマクロおよびミクロ実験のいずれにおいても、超伝導と強磁性が確かめられ、その共存の仕方として自己誘導渦糸が指摘された。この自己誘導渦糸は、磁性と超伝導の（理論的には知られていたが）実験的には新しい共存状態であり、さらなる研究が必要である。

5．　発表論文

"Ferromagnetic quantum critical fluctuations and anomalous coexistence of ferromagnetism and superconductivity in UCoGe revealed by Co-NMR and NQR studies", T. Ohta, Y. Nakai, Y. Ihara, K. Ishida, K. Deguchi, N.K. Sato, I. Satoh, J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 023707-1-5.

量子 sine-Gordon 模型で記述される 1 次元反強磁性体の磁気励起

東京工業大学大学院理工学研究科　田中秀数，小野俊雄
東北大学金属材料研究所　野尻浩之

1．　はじめに

スピンの大きさ S が 1/2 の 1 次元反強磁性体で，結晶構造に由来して g 値の主軸の向きやスピンの外積で表される Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用の D ベクトルの向きに交替があるような 1 次元反強磁性体に外部磁場を加えると，磁場に比例した交替磁場が外部磁場と垂直に発生し，励起エネルギーにギャップが生ずる。このような系は量子 sine-Gordon 模型で記述でき，素励起として soliton と階層構造をもった breather が存在することが解析的に求められている[1]。soliton と breather は従来のスピン波理論では説明できない新奇な素励起であり，これを実験的に広範に検証することは新しい磁性概念の確立につながるものである。本研究では我々が発掘した量子 sine-Gordon 磁性体 $KCuGaF_6$ の $\boldsymbol{q}$=0 の素励起を高周波高磁場 ESR で調べ，その解析を行った。

2．　研究経過

我々は量子 sine-Gordon 模型で記述できる S=1/2 の 1 次元反強磁性体 $KCuGaF_6$ の単結晶育成を行った。平成 19 年度はこの結晶を用いて金研野尻研究室において広範囲な周波数を用いた強磁場 ESR 実験を 1.5 K と 0.6 K で行い，基底状態からの素励起として，soliton と 3 次までの breather を明瞭に確認した。続いて，量子 sine-Gordon 場理論に基づいて実験結果の解析を行った。

3．　研究成果

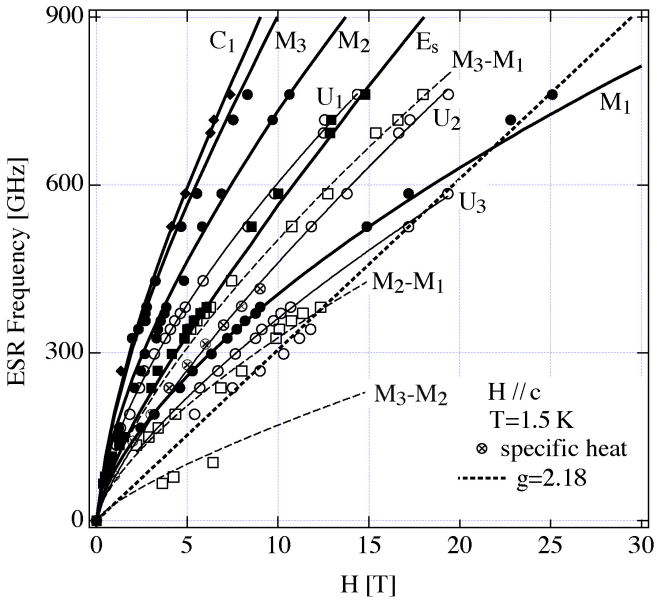
量子 sine-Gordon 模型の励起には soliton と antisoliton，及びそれらの束縛状態である breather がある．Breather は階層構造をもち，質量（励起エネルギー）の大きな高次のものが存在する．本研究の磁場領域では 3 次の breather まで観測可能である．Soliton の質量は，

$$M_{\mathrm{s}}(H)=J\frac{2v}{\sqrt{\pi}}\frac{\Gamma\left(\frac{\xi}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1+\xi}{2}\right)}\left[\frac{c(H)}{2v}\frac{\Gamma\left(\frac{1}{1+\xi}\right)}{\Gamma\left(\frac{\xi}{1+\xi}\right)}\frac{c_{\mathrm{s}}H}{J}\right]^{\frac{1+\xi}{2}},\quad(1)$$

のように表される[2]．ここで，c_{s} は交替磁場と外部磁場の比，v はスピン波速度，ξ と $c(H)$は結合定数で，共に磁場の関数として与えられる．また，n 次の breather の質量は，

$$M_n=2M_{\mathrm{s}}\sin\left(\frac{n\pi\xi}{2}\right)\qquad n=1,2,\ldots[\xi^{-1}]\ ,\quad(2)$$

のように表される[1,2]．図は 1.5 K において，磁場 H を c 軸に加えたときに得られた周波数と共鳴磁場の関係を表したものである．$E_{\mathrm{s}}=(H^2+M_{\mathrm{s}}^2)^{1/2}$ で与えられる soliton 共鳴，3 次までの全ての breather 及び breather 間の遷移が観測されている．図の U_n (n=1~3) 以外の実線及び破線は，式(1)と(2)でそれぞれ c_{s}=0.17 として得られる理論曲線である．調整すべきパラメータが c_{s} のみであることを考慮すると，理論と実験結果の一致は極めてよいと言える．



4．　ま と め

S=1/2 の 1 次元反強磁性体 $KCuGaF_6$ における $\boldsymbol{q}$=0 の素励起を高周波高磁場 ESR で調べ，それが従来のスピン波理論では説明できない新奇な励起で，量子 sine-Gordon 場理論によって記述できることを実証した。

[参考文献]

[1] M. Oshikawa and I. Affleck: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 2883.
[2] F. H. L. Essler, A. Furusaki and T. Hikihara: Phys. Rev. B **68** (2003) 064410.

5．　発表（投稿）論文

R. Morisaki, T. Ono, H. Tanaka and H. Nojiri: *Thermodynamic Properties and Elementary Excitations in Quantum Sine-Gordon Spin System $KCuGaF_6$*; J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 063706 (1-4).

スピンナノチューブの量子相転移に関する研究

原子力機構・SPring-8　坂井徹

東北大・金研　野尻浩之

1．　はじめに

複数の量子スピン反強磁性鎖が鎖間方向に結合した系をスピンラダーと呼び、スピンギャップや磁場誘起超伝導など、さまざまな巨視的量子現象が観測されて注目されている。さらにこの複数本鎖のスピンラダーが鎖間方向に周期的につながりチューブ状になったものをスピンナノチューブと呼び、最近いくつか化合物が実際に合成されている。チューブという特殊なトポロジーや鎖間方向のフラストレーションの効果により、スピンラダーとは違った新奇な量子現象が期待されるが、まだ具体的な観測には至っていない。そこで、この新物質スピンナノチューブに期待される新奇な量子現象を、数値計算シミュレーションによる理論予測と、強磁場・高圧などの実験により検証し、国際的な主導権を取って、新しい研究領域を開拓することが本研究の目標である。

2．　研究経過

まず平成１９年７月に坂井が金研・野尻研究室を訪問し、具体的に合成されたスピンナノチューブの結晶構造や物理的パラメータなどについて、合成したメンバーと打ち合わせを行うと同時に、大規模数値シミュレーションによる格子ひずみに対するスピンギャップ形成・消失の量子相転移の解析について報告を行った。また、２月にも坂井が訪問し、比熱測定や磁化測定の進捗状況について打ち合わせを行い、今後の数値シミュレーションによるデータ解析や、元素置換などによるより新しい性質の探索のための打ち合わせを行った。

2．　研究成果

理論模型としての理想的な３本鎖スピンチューブに対する、数値的厳密対角化と密度行列繰り込み群を用いた大規模数値シミュレーションにより、チューブ断面が正三角形の場合には、カイラル対称性に起因したスピンギャップが開いているが、この断面が歪んで二等辺三角形になると、急激にこのギャップが小さくなって消失する量子相転移が起きることが、理論的に予測された。一方、これとは少しトポロジーの違う３本鎖スピンチューブが実際に合成されているが、その物質に対応した理論模型に対する密度行列繰り込み群による数値シミュレーションによると、鎖内の相互作用に比べて鎖間の相互作用が弱い場合には、スピンギャップは形成されないことが判明した。実際にこの物質の磁化測定によると、スピンギャップは観測されていない。そこで、スピンギャップを持つスピンナノチューブの合成には、もう少し鎖間の相互作用を強くするべきであるという新物質合成の指針が得られた。

4．　ま と め

これまでの大規模数値シミュレーションによる理想的なスピンナノチューブの理論解析から、３本鎖スピンチューブではスピンギャップが開いており、これが格子ひずみに対して、これまでには例がないほど急速に消失する興味深い量子相転移の性質が明らかとなったが、すでに合成されているスピンナノチューブ物質はこの条件を満たしておらず、スピンギャップを持つものは発見されていない。そこで、本研究により明らかとなった、スピンギャップ形成に必要なパラメータの条件を満たす新物質の合成を目指すとともに、強磁場・高圧・元素置換など、環境や組成を変えることによってその条件を満たす方法も探索していく予定である。

5．　発表（投稿）論文

“Quantum Phase Transition of a Triangular Lattice Spin Tube and Edge Spin Effects”, K. Okunishi, S. Yoshikawa, T. Sakai and S. Miyashita （投稿中）

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る。そのためには、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。我々は 4f-3d ヘテロ金属錯体を基調とした合成開発を進めており、これらについて系統的な研究を進めつつある。本研究は、物性測定の面では、4f-3d の間に働く交換相互作用 $J_{4f\text{-}3d}$ を定量的に定める実験手法を確立する、材料開発の面では、どのイオンの組み合わせが単分子磁石としての性能が優れているかを探索するという意義がある。

２．　研究経過

有中心直線三核の［Ln_2M］と一次元多量体［Ln_2M_2］$_n$ を研究対象とした。いずれの化合物も電通大側で元素分析や X 線結晶構造解析などにより物質を同定して、予備的な磁気測定を行った後、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(HF) EPR の測定へと進めた。

３．　研究成果

HF-EPR において、3d イオンの共鳴磁場が希土類からの分子場により変調され、この大きさと磁場依存性から交換相互作用を評価することができた。分子磁石挙動をみせた［Dy_2Cu］は基底フェリ状態を持ち（$J_{Dy\text{-}Cu}/k_B$ = –0.126 K）、一方［Dy_2Ni］は基底フェロ状態（$J_{Dy\text{-}Ni}/k_B$ = +0.049 K）であった。［Dy_2Cu_2］$_n$ においては２種の $J_{Dy\text{-}Cu}$ があるために磁化測定のみからでは詳細な議論は困難であったが、HF-EPR により $J_{Dy\text{-}Cu}/k_B$ = –0.895, –0.061 K と分離できた。この物質は単分子磁石を強磁性的に鎖状に連ねたものとして解析された。

４．　ま と め

$J_{4f\text{-}3d}$ をこれほど高精度に定量できた研究例は少ないが、本研究は、HF-EPR の高分解能性が有効に利用された成果である。さらに、この手法を他の金属イオンに置換した物質群へ適用する研究を現在展開している。磁化過程にあらわれる磁化のジャンプの発現機構については、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したものである、と我々は提案してきた。今回の $J_{4f\text{-}3d}$ の決定はこの提案された機構を支持し、さらに定量性を高めるものである。

５．　発表（投稿）論文

(1) "Exchange Coupling and Energy-Level Crossing in a Magnetic Chain [Dy_2Cu_2]$_n$ Evaluated by High-Frequency Electron Paramagnetic Resonance," A. Okazawa, T. Ishida, T. Nogami, and H. Nojiri, *Chem. Mater.* in press.

(2) "Quantum Tunneling of Magnetization via Well-Defined Dy-Cu Exchange Coupling in a Ferrimagnetic High-Spin [Dy_4Cu] Single-Molecule Magnet," S. Ueki, T. Ishida, T. Nogami, K.-Y. Choi, and H. Nojiri, *Chem. Phys. Lett.*, **440**, 263-267 (2007).

(3) "Tetranuclear Heterometallic Cycle Dy_2Cu_2 and the Corresponding Polymer Showing Slow Relaxation of Magnetization Reorientation," S. Ueki, A. Okazawa, T. Ishida, T. Nogami, and H. Nojiri, *Polyhedron,* **26**, 1970-1976 (2007).

有機低次元磁性体の磁気構造に関する研究

大阪府立大・理　細越裕子、神澤恒毅、中治光晶、　　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。近年、隣接スピン間で磁気相互作用が競合する幾何学的スピンフラストレート磁性体に現れる量子現象に興味がもたれている。本研究では、分子内に複数のラジカルを置換した有機ポリラジカルにおいては、分子内磁気相互作用の符号(強磁性/反強磁性)および大きさが制御可能であることを利用して、反強磁性三角格子磁性体の合成を行った。正三角形および二等辺三角形分子を各２種類、合計４種類合成した。

2．研究経過

正三角形トリラジカル TNN および二等辺三角形トリラジカル BNN について、0.5K において 20T までの強磁場磁化過程の測定を行った。TNN の単結晶(晶系 trigonal)を用いて、磁場を結晶軸の a および c 軸に平行に加え、 135GHz で電子スピン共鳴の実験を 1.6～35K の温度範囲で行った。

3．研究成果

1.6K 以上の磁化過程は磁化が単調に増加するように見えるが、0.5K に冷却することで、飽和磁化の 1/3 の大きさの磁化を示すときに停留的挙動を取ること(1/3 磁化プラトー)が明らかとなった。TNN および BNN ともに 1/3 磁化プラトーを示し、1/3 磁化プラトーからの磁化の立ち上がりはそれぞれ 10T, 8.5T であった。この磁化の立ち上がりは TNN において緩やかであり、分子内相互作用の影響を反映している可能性がある。分子間相互作用を希薄にした溶液の磁化測定を行った。試料濃度が薄いため微分磁化を比較したところ、溶液濃度を薄くするにつれ、1/3 磁化プラトーの立ち上がり磁場は低下した。静磁化率測定と合わせ、分子内磁気相互作用の見積もりを行うことができた。

電子スピン共鳴においては１本の吸収線が観測された。吸収線幅および共鳴磁場は 10K 以下で変化し、4K で極値をとった。今後 1.6K 以下の測定や、10T 以上の強磁場中での挙動を検討する必要がある。

4．ま と め

反強磁性三角スピン磁性体について、磁化・電子スピン共鳴の実験を行った。４種類の化合物を系統的に研究することで、分子内および分子間磁気相互作用の同定が可能になり、また三角のひずみと基底状態の変化についても知見が得られると期待している。磁気相互作用が強く、かつフラストレーションが大きいと期待される TNN を中心に、引き続き詳しい実験を行ってゆく予定である。

5．発表（投稿）論文

神澤恒毅，細越裕子，西原禎文，野尻浩之，二次元混合スピン系 BIPNNBNO の ESR，分子研研究会－先端的 ESR 手法による分子性物質の新機能性探索－

中治光晶，西原禎文，細越裕子，TNN 系有機反強磁性三角格子の結晶構造と磁性，日本物理学会第 63 回年次大会

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、関剛斎、高梨弘毅、 物材機構、高橋有紀子、宝野和博、
東北学院大工、嶋敏之、 産総研、今村裕志

1. はじめに

最近の薄膜成長技術の進歩により、ナノ構造が良く制御された磁性多層膜やナノ結晶磁性薄膜が作製され、新規磁気機能性の発見や磁気特性の著しい改善がなされている。積層膜におけるエピタキシャル成長や平坦かつ急峻な界面の形成など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、スピントロニクスや磁気記録の分野において、大きなスピン分極や結晶磁気異方性を有するホイスラー合金や $L1_0$ 構造合金の重要性が強く認識されている。しかし、これらの規則合金は優れた物性・特性を有する一方で、薄膜化・多層構造化した場合に規則度の低下や結晶欠陥・配向の乱れが生じやすく、本来の特性が得られにくいことが問題となっている。本研究では、ナノ構造解析に基づいてこれらの磁性ナノ構造薄膜・多層膜の作製を行い、新機能の探索や特性の改善を試みた。

2. 研究経過

本年度は、主に以下の３つの物質系において研究を行った。

(1) 大きな 90 度層間磁気結合を示す $Co_2MnZ/Cr/Co_2MnZ$ (Z=Si, Al)等の３層膜の断面 TEM 観察を行い、構造と層間磁気結合の関連を調べた。

(2) $CoFe_2O_4$ を用いたスピンフィルター素子の作製と磁気伝導特性の評価を行った。

(3) 単結晶 FePt 垂直磁化膜を作製し、原子間力顕微鏡による表面形態の評価を行うとともに、下地層の最適化により FePt 表面の平坦化を行った。

3. 研究成果

フルホイスラー合金を含む３層構造 $Co_2MnZ/Cr/Co_2MnZ$ (Z=Si, Al)の断面 TEM 観察を行った結果、合金系によらず、高品位のエピタキシャル成長が実現していることが分かった。合金系によって 90 度結合の強さが異なることは、電子構造の違いによるものと推察される。

$CoFe_2O_4$ を用いたスピンフィルター素子の断面 TEM 観察を行い、CoFeO 層がエピタキシャル成長し、かつ、目立った欠陥を有しないことを確認した（Fig.1.）。構造および磁気特性の評価に基づく成長条件の最適化により、室温での明瞭なトンネル伝導特性を得た。

高温アニールした Pt 層を下地層とし、かつ、400 度以下の基板加熱とポストアニーリングを併用した成長プロセスにより平坦な FePt 垂直磁化膜を得ることに成功した。表面粗さ Ra は 0.2nm 以下であり、磁気トンネル接合の下部電極として有用である。

4. まとめ

特異な層間磁気結合を示すフルホイスラー合金積層膜、$CoFe_2O_4$ を用いたスピンフィルター構造の積層膜、単結晶 FePt 垂直磁化膜において、電子顕微鏡や原子間力顕微鏡を用いた詳細なナノ構造解析を行った。

それらによって得られた知見をもとに成長条件の改良等を行い、試料の高品位化や磁気伝導機能特性の改善を行った。とそれに基づく特性改善を行った。

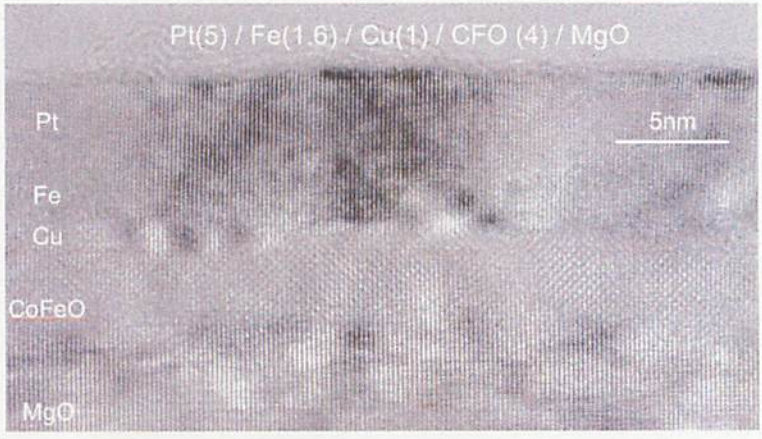


Fig.1. Cross-sectional TEM micrograph of a spin filter structure using a thin $CoFe_2O_4$ ferrite layer.

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　水口将輝、三谷誠司、高梨毅弘

１．　はじめに

これまでのスピン依存伝導・スピン流の研究は薄膜試料を微細加工し（サブ）ミクロン領域の観測が主流であるが、強磁性探針を用いたスピン偏極 STM の手法を用いることにより、　１）ナノ構造(原子配置)、磁気構造、スピン偏極表面状態が同時にかつナノ領域（原子レベル）で調べられる　２）理想的な真空バリアを介しての電流注入磁化反転の観測などのスピン依存伝導の実験もナノ領域以下の局所領域で行うことができる。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重要であると考えられており、強磁性探針を用いたスピン偏極 STM は、有力な手法と考えられる。

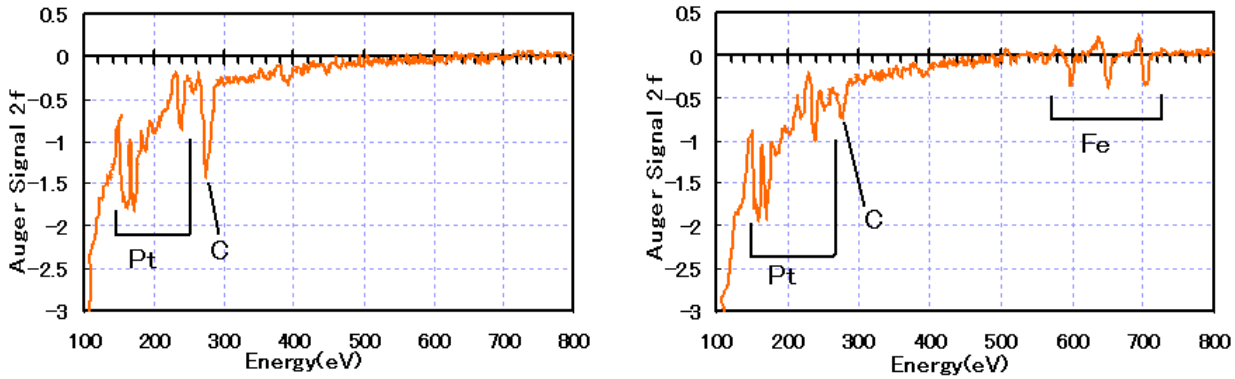
本年度は大きな垂直磁気異方性を示す L_{10}FePt(001)規則合金薄膜に着目した。L_{10}FePt(001)薄膜は、高梨教授のグループにより Au/FePt 系で巨大スピンホール効果の観測など多くの興味深い成果が得られている系である。しかし、その表面構造や電子状態などに関する詳細な研究がほとんどなされていない。そこで本年は FePt(001) L_{10} 規則合金薄膜のスピン依存伝導の詳細を調べる第一段階として、Ar イオンエッチングと 300-500℃の熱処理によって作成した清浄表面の評価を STM 観察・Auger 電子分光(AES)によって調べた。

２．　研究経過

FePt(001)薄膜は、東北大金研において超高真空スパッタ装置を用いて行った。基板には MgO(001)基板を用い、薄膜組成が $Pt_{58}Fe_{42}$ になるように同時スパッタを行い、基板温度 400-500℃で作製することにより、L_{10} 規則合金薄膜を作製した。製膜中の RHEED 観察によって試料の平坦性を確認後、Pt 保護膜(2nm)をスパッタ後、大気中に試料をとりだした。カー効果により垂直磁気異方性を確認後、大阪教育大学において、超高真空装置をもちいて STM 観察・Auger 電子分光(AES)測定を行った。Ar イオンエッチングにより Pt 保護膜を除去した後、300-500℃の熱処理によって清浄表面および FePt(001)薄膜の規則化を行うことを目的として、①AES により表面組成の Ar イオンエッチング時間依存性を詳細に調べたのち、②エッチング後 300℃～500℃アニールを行った試料表面の組成と形状をそれぞれ AES と STM により調べた。STM/AES 観察は超高真空下（$<5\times10^{-11}$ Torr）・室温で、W 探針を用いて行った。

３．　研究成果

図１にイオンエッチング前後の微分 AES を示す。Pt 保護膜を除去後、Fe シグナルのほか炭素(C)のシグナルが観測された。炭素の信号強度エッチング５分後にはイオンエッチング前の 1/3 まで減少するが、その後はほとんど減少しなかった。すなわち Ar イオンエッチングのみでは、表面の炭素(C)を除去することができなかった。



イオンエッチング前　　イオンエッチング 40 分後

図１　Pt/FePt(001)薄膜オージェ電子分光スペクトル(AES)

しかしながらではイオンエッチング後、400℃アニールを行うことにより炭素の信号強度エッチングイオンエッチング前の 1/10 程度まで減少させることができた。

図２にイオンエッチングによって Pt 保護膜を除去したのち、300℃、400℃アニールを行った試料表面の STM 像をそれぞれ示す。試料表面のテラス幅はそれぞれ 3～8nm(300℃)及び、10～30nm(400℃)であり、300℃アニールでは原子レベルで平坦なテラスはほとんど観測されないが、400℃アニール後では原子レベルで平坦なテラスが形成されていることが分かる。400℃以上のアニールによって原子レベルで平坦なテラスが形成された試料についてラインプロファイルから単原子層の高さを調べた結果、ライン A-B：2.10(±0.15)Å、ライン A'-B'：1.70(±0.15)Åの 2 種類が確認できた。現在その詳細を検討しているが、両者の和は 3.80Åであり、この値は FePt L_{10} 規則相の c 軸格子定数と一致する。

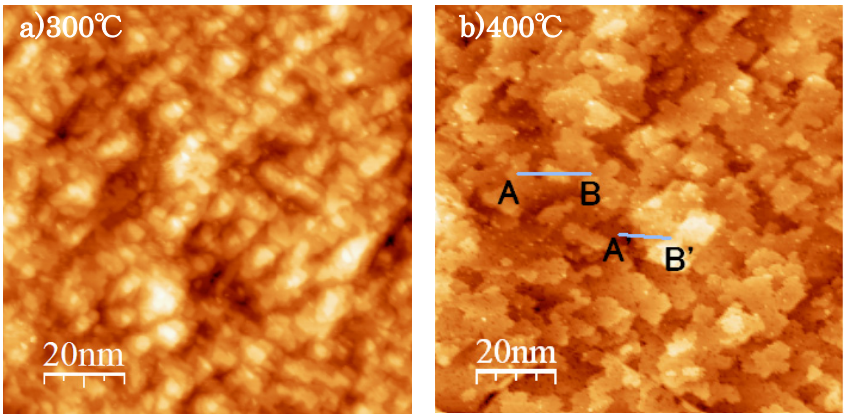


図２　FePt(001)薄膜の STM 形状像（a：300℃, b:400℃アニール後）

４．　ま と め

東北大金研において超高真空スパッタ装置を用いて作製した L_{10}FePt(001)規則合金薄膜に Pt 保護膜(2nm)をつけ、大阪教育大学において、Ar イオンエッチングと 300-500℃の熱処理によって清浄表面の作製を試みた。Ar イオンエッチングの条件や熱処理を適切に選ぶことで、清浄表面の作製が可能なことを確認した。今後、さらに高品位の L_{10}FePt(001)規則合金薄膜を作製することにより、ナノ構造(原子配置)、磁気構造、スピン偏極表面状態の相関をナノスケール以下の空間分解能で明らかにすることを目指す。さらに真空バリアを介しての電流注入磁化反転の観測などのスピン依存伝導の実験ができると期待している。

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、本間　佳哉
Dexin Li, Yoshinobu Shiokawa, Tomoo Yamamura and Yoshiya Honma
Institute for Materials Research, Tohoku University

(1) Introduction

Ternary uranium compounds U_2XSi_3 (X=transition metal) have attracted much interest in the last decade because of their remarkable physical properties including spin glass (SG) behavior, paramagnetic ground state, and ferromagnetic cluster behavior. The considerable changes of magnetic properties in these systems have been demonstrated to relate with the character of the X atom and the arrangement of non-magnetic atoms (X and Si) in X-Si network. SG behavior has been observed for the compounds with X=Pt, Pd and Au, which crystallize in the hexagonal AlB_2-type structure with *perfectly* disordered X and Si atoms at the B crystallographic sites. In contrast, compounds U_2FeSi_3, U_2RuSi_3 and U_2OsSi_3 present the U_2RuSi_3-type structure with a *perfect* order between X and Si atoms, which show paramagnetic properties and no spin freezing behavior can be observed. On the other hand, ferromagnetic cluster glass behavior is characteristic of the compounds with X=Rh and Ir, which crystallize in the disordered derivative of the AlB_2-type structure with *partially* random arrangement of Rh/Ir and Si atoms at B sites. As for U_2CuSi_3, it is known as a special and interesting case in the family of compounds U_2XSi_3 relevant to its controversial magnetic properties and crystal structures. U_2CuSi_3 was first reported to crystallize in the tetragonal α-$ThSi_2$-type structure exhibiting *re-entrant SG* behavior, and in the later literature it was considered as a ferromagnetic material with the hexagonal AlB_2-type structure. In order to clarify these controversies and obtain a complete physical picture on the magnetic ground state of this system, while as a continuation of our studies on the compounds of U_2XSi_3 family, we have systematically measured the basic physical properties of U_2CuSi_3 including the temperature dependence of ac and dc susceptibility at different frequency and pressure. Here, we report the experimental results.

(2) Experimental

The polycrystalline sample of U_2CuSi_3 was synthesized by arc melting appropriate amounts of the constituent elements in a purified argon atmosphere　and then annealed at 800 °C for 240 h. Quality of the annealed sample was checked by x-ray powder diffraction at room temperature with Cu-K_α radiation. The annealed sample was confirmed to be almost single phase with the tetragonal α-$ThSi_2$-type structure as consistent with the result reported by Kaczorowski. The ac susceptibility, dc magnetization and magnetic relaxation were measured using a Quantum Design superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer. High-field magnetization in a steady magnetic field up to 230 kOe was measured at 4.2 K with an induction method. The adiabatic heat pulse method and a standard four-terminal dc method were employed for specific heat and electrical resistivity measurements, respectively.

(3) Results

The temperature dependence of magnetization $M(T)$ of U_2CuSi_3 was measured in various applied magnetic field (H) employing both the zero-field cooling (ZFC) and field-cooling (FC) conditions. Figure 1 presents the low temperature dc susceptibility (χ=M/H) data measured in a field of H=100 Oe. With decreasing temperature, the $\chi_{ZFC}(T)$ curve shows a sharp peak near T_f~18.9 K, suggesting a certain kind of magnetic phase transition at this temperature. However, different from the traditional antiferromagnetic ordering, no peak is observed in the χ_{FC} curve and evident magnetic irreversibility manifesting as the bifurcation between the χ_{ZFC} and χ_{FC} curves appears below a temperature T_{ir}. It is interesting to note that the characteristic temperature T_{ir} clearly larger that T_f (the peak position in χ_{ZFC} curve) in low fields, and both T_{ir} and T_f shift to low temperatures with increasing H (not shown here) similar to that usually observed in SG materials. In order to confirm whether or not a *long-range* magnetic order occurs around T_f, the temperature dependences of specific heat $C(T)$ and the electrical resistivity $\rho(T)$ were measured in this study.

It is clear from the inset of Fig. 1 that both $C(T)$ and $\rho(T)$ curves don't show any indication of a magnetic phase transition into a long-range order around T_f (~18.9 K). These results suggest the absence of long-range spatial magnetic order in the vicinity of T_f. It seems that the observed sharp peak in the $\chi_{ZFC}(T)$ curve at T_f as well as the thermomagnetic irreversibility below T_f for U_2CuSi_3 could be considered to originate from the random spin freezing in an SG state.

In order to confirm the SG effect, we performed an ac susceptibility measurement on the U_2CuSi_3 sample at frequency range 0.1 Hz ≤ $\omega/2\pi$ ≤ 1000 Hz. Figure 2 shows the in-phase $\chi'_{ac}(T,\omega)$ as well as the out-of-phase $\chi''_{ac}(T,\omega)$ components of the ac susceptibility versus temperature between 16 and 23 K. It is clear from this figure that both χ'_{ac} and χ''_{ac} exhibit a characteristic pronounced maximum with amplitude and position depending on the frequency ω of the applied ac magnetic field. As ω increases, both peak positions in χ'_{ac} and χ''_{ac} shift to higher temperatures. Such a feature can be considered as the most striking evidence for SG state U_2CuSi_3.

AC susceptibility is very important for the investigation of SG behavior, which could offer a good criterion for distinguishing a canonical SG from a SG-like material by comparing the initial frequency shift of T_f using the expression $\delta T_f = \Delta T_f / (T_f \Delta \log \omega)$. In the present case of U_2CuSi_3, δT_f is determined to be 0.009, which is comparable to the typical values (from a few thousandths to a few hundredths) reported for canonical SG systems CuMn and AuFe and nonmagnetic atom disorder SG systems URh_2Ge_2, R_2AgIn_3 (R=Ce, Nd), U_2XSi_3 (X=Pd, Pt, Au) and R_2PdSi_3 (R=Tb, Dy).

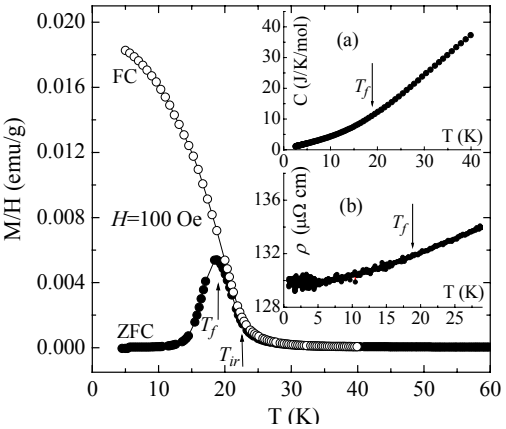


FIG. 1. Temperature dependences of field-cooled (○) and zero-field-cooled (●) dc susceptibility (χ=M/H) of U_2CuSi_3 in an applied field of 100 Oe. The insets (a) and (b) show the temperature dependences of specific heat and electrical resistivity, respectively, for the U_2CuSi_3 sample.

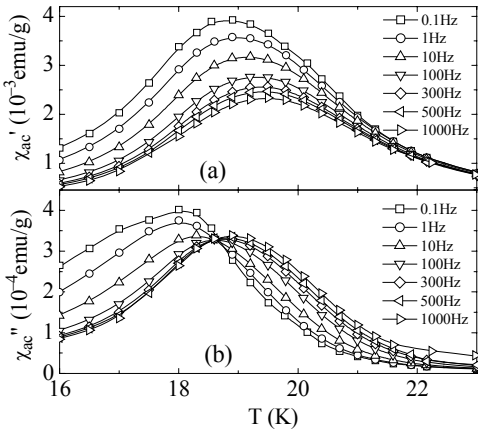


FIG. 2. Real (a) and imaginary (b) components of the ac susceptibility of U_2CuSi_3 vs. temperature at various frequencies

The formation of SG state in U_2CuSi_3 is further confirmed by the characteristic remanence effect and the long-time magnetic relaxation behavior. As illustrated in Fig. 3, the magnetization $M(H)$ measured at 4.2 K does not saturate up to 230 kOe, reaching a value of 14.5 emu/g at 230 kOe. When H is returned from 230 kOe hysteresis effect appears at about 60 kOe, and a remanent magnetization of about 3.8 emu/g is detected at zero field. From a careful measurement of the hysteresis loop using a SQUID magnetometer, we determine the coercive field H_C of U_2CuSi_3 to be 6.9 kOe at 4.2 K. The insets (a) and (b) of Fig. 3 illustrate the results of magnetic relaxation measurements at 12 K ($<T_f$) in field of H=0 and 100 Oe, respectively. For the former, the sample was first cooled from 100 K to 12 K in a field of 100 Oe, then the magnetic field was switched off and the measurement started at t=0. For the later, we cooled the sample firstly in zero field from 100 K to 12 K, then a magnetic field of 100 Oe was applied and the recording started immediately just as the field stabilized (t=0). In both cases, $M(t)$ decays slowly as a function of time t. It is clear that after waiting for one hour, $M(t)$ is still far from stability for both cases. These long-time magnetic relaxation behaviors are also characteristic of spin glass state.

It should be emphasized that Kaczorowski *et al* and Pechev *et al* have reported the α-$ThSi_2$-type and AlB_2-type crystal structure for their U_2CuSi_3 sample with the re-entrant SG behavior and simple ferromagnetic properties, respectively. In this work, our U_2CuSi_3 sample annealed at 800 °C for 10 days was confirmed to crystallize in the α-$ThSi_2$-type structure in agreement with Kaczorowski's result. However,

only the SG behavior was observed for this sample and no *long-range* ferromagnetic order can be detected. It is well known that "randomness" and "frustration" are the necessary conditions for SG state. To understand the existence of frustrated magnetic interactions in U_2CuSi_3, we considered that statistical arrangement of nonmagnetic Cu and Si atoms on the anion position of α-$ThSi_2$-type structure could destroy long-range magnetic correlation between U atoms in U_2CuSi_3 and lead to the formation of individual spins or finite-size granules with net magnetic moments (magnetic clusters). These clusters should also randomly distribute in the sample and interact on each other at low temperatures causing the formation of frustrated magnetic moments. Below a freezing temperature T_f, these frustrated magnetic moments could be frozen-in along random directions to form a spin glass state similar to what happen in amorphous or diluted metallic SG materials.

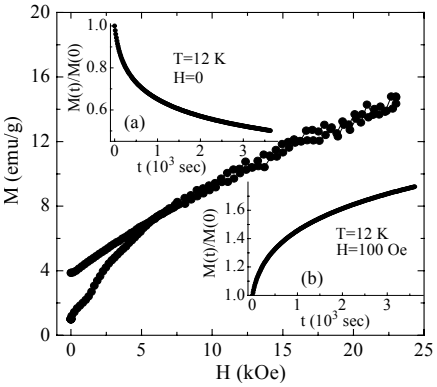


FIG. 3. High-field magnetization $M(H)$ up to 230 kOe for U_2CuSi_3 measured at 4.2 K. The insets (a) and (b) display the time dependence of magnetization of U_2CuSi_3, plotted as $M(t)/M(0)$ vs. t, measured at 12 K in magnetic field of o and 100 Oe, respectively.

AC susceptibility of the U_2CuSi_3 compound was also measured under pressure up to P=1 GPa. The evident frequency dependence of ac susceptibility peak position could also be observed under high pressure. However, comparing with the results obtained under zero pressure, the peak strength decreases and the position shifts to high temperature with increasing pressure. 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. We have also observed the similar behavior for U_2PdSi_3 and U_2AuGa_3. Based on these experimental results, it is considered that the SG effect in these compounds 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 these U compounds 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.

(4) Conclusion

The well-annealed U_2CuSi_3 sample was confirmed to crystallize in the tetragonal α-$ThSi_2$-type structure. AC susceptibility, dc magnetization and magnetic relaxation measurements show evident SG behavior for this sample. Under high pressure the SG effect of U_2CuSi_3 becomes weak, while the strength of f-d (p) mixing and thus the influence of long-range magnetic interaction seem to be enhanced.

(5) Publications

[1] "Ac Susceptibility Studies of Spin Freezing Behavior in U_2CuSi_3", **D. X. Li**, S. Nimori, T. Yamamura , Y. Shiokawa, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 07B715 1-3..

[2] "Re-entrant Spin-glass Behavior in $CeAu_2Si_2$", **D. X. Li**, T. Yamamura, S. Nimori, Y. Shiokawa, ***J. Alloys and Compounds,*** 451(2008) 461-463.

[3] "Magnetic Ordering in $(Th_xU_x)Co_2X_2$(X=Ge, Si) Solid Solutions", T. Yamamura, **D. X. Li**, M. Kuznietz, Y. Shiokawa, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 07A916 1-3.

[4] "Magnetization Study in $Er_3Co_2Ge_4$", S. Nimori, **D. X. Li**, *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) e572-e574.

[5] "NMR Studies of the Partial Disordered State in a Triangular Antiferromagnet UNi_4B", A. Oyamada, M. Kondo, K. Fukuoka, T. Itou, S. Maegawa, **D. X. Li**, Y. Haga, *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 145246 1-6.

[6] "Effect of High Pressure on the Magnetocaloric Properties of $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$", L. Jia, J. R. Sun, B. G. Shen, **D. X. Li**, S. Nimori, *J. Appl. Phys.*, 101 (2007) 106108 1-3.

第一原理分子動力学法によるビーライト(C_2S)の結晶構造解析

秋田高専 桜田良治，Rice University　Abhishek Kumar Singh，太平洋セメント 鵜沢正美
東北大学金属材料研究所 川添良幸

1. はじめに

セメントクリンカー鉱物としてのBeliteは，水和反応速度が遅く，水和発熱量も少ない。コンクリートの硬化作用では，材齢28日以降の長期材齢での強度発現に重要な役目を果たす。Beliteには冷却に伴い，セメントキルンにおける溶融段階での高温側から，α，α′，β，γの4種の変態が知られている。このうち，γ相としてのγ-C_2Sは，その結晶配列は対称性が高く安定しているため，水和反応性は小さくセメントには適さない。一方，β-C_2Sは結晶配列が非対称で格子ひずみが大きいため，水和反応性を有している。このβ-C_2Sは，高温での焼成時に，セメントクリンカー中のSi原子の一部はFeやAl，P原子などと置換固溶し，結晶配列が変化することが実験的に確認されているが，置換の形態や置換量が，β-C_2S（図-2）やγ-C_2Sの結晶構造の変化に及ぼす影響については理論的に解明されていない。

そこで，本研究では，これまでセメント材料学の分野では殆ど行われていない，原子レベルからセメントクリンカー鉱物であるビーライトβ-C_2Sの水和活性のメカニズムと水和活性の向上に寄与する置換原子の影響について，理論的に数値シミュレーションを試みる。始めに，計算ユニットセルの大きさやkポイントの設定など，数値解析条件の基礎データから構築するとともに，β-C_2Sやγ-C_2S におけるCa原子の一部がSr原子と置換した場合の結晶構造の変化についても解析を試みる。

2. 研究経過

2.1　エーライト C_3S，ビーライトβ-C_2S およびアルミネート相 C_3A の水和反応性の熱力学的検討

共同研究「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」では，セメントの主要なクリンカー鉱物であるエーライト C_3S，ビーライトβ-C_2S，および石膏 Cs 共存下でのアルミネート相 C_3A の水和反応性について，Gibbs の自由エネルギーの変化より熱力学的に検討した。その結果，けい酸カルシウム水和物(C-S-H)としての Tobermorite($C_5S_6H_{5.5}$)は，Foshagite($C_4S_3H_{1.5}$)よりGibbs の自由エネルギーは大きいが，Xonotlite (C_6S_6H)や Gyrolite ($C_2S_3H_{2.5}$)よりは小さく，Xonotlite (C_6S_6H)と Gyrolite ($C_2S_3H_{2.5}$)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。

2.2　11Åtobermorite の第一原理計算による結晶構造の解析

共同研究「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」では，セメントの水和物の中では結晶性の高い，11Åtobermorite ($Ca_{4+x}[Si_6O_{14+2x}(OH)_{4-2x}]\cdot(H_2O)_2$ $0 \leqq x \leqq 1$)の構造特性を第一原理分子動力学計算により解析した。その結果，Ca/Si 比が 0.667 では SiO_3 鎖－Ca-O 層－SiO_3 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，SiO_3 鎖－Ca-O 層の二重層構造に近い構造を示すことを理論的に実証した。

2.3　第一原理計算によるビーライト(C_2S)の結晶構造解析

共同研究「第一原理計算によるビーライト(C_2S)の結晶構造解析」では，密度汎関数法に基づく第一原理計算により，水和熱が少なく長期強度の発現が期待できるビーライトβ-C_2Sの結晶構造を解析するとともに，水和反応性をCa-Caの原子間結合距離より解析した。また，水和反応性が低いγ-C_2Sについても，結晶構造とその水和反応性を解析し，β-C_2S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

単斜晶系に属するビーライトβ-C_2S (a = 5.502 Å，b = 6.745 Å，c = 9.297 Å，β = 94.59°，

monoclinic)の第一原理計算を行い，Ca-Ca，Ca-O，Si-Oの原子間結合距離より，ビーライトβ-C_2S水和反応性と結晶構造との関係を解析した。

β-C_2SにおけるSi-Oの平均距離は1.62Å，γ-C_2Sは1.65Åであり，β-C_2Sとγ-C_2SではSi-Oの原子結合距離に違いはみられない。次に，β-C_2SにおけるCa-Oの平均距離は，β-C_2Sでは2.46Å，γ-C_2Sでは2.38Åであり，β-C_2Sとγ-C_2Sには有意な差はみられない。また，Si-Oの結合距離は，Ca-Oの結合距離よりも短く，Si-O四面体の方がCa-O多面体よりも安定していることを示唆している。Si-O結合距離とCa-O結合距離では，セメントクリンカー鉱物の水和反応性との相関関係は見出せない。

そこで，Ca-Caの原子間距離に着目して，水和反応性の比較を試みた。Ca-Caの原子間距離は，独立したCa原子から4Å以内の範囲に隣接するCa原子との距離とした。β-C_2SにおけるCa-Caの平均距離は3.56Å，γ-C_2Sは3.75Åで，β-C_2SのCa-Ca距離はγ-C_2Sより0.19Å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-C_2Sでは3.01Å，γ-C_2Sでは3.39Åで，β-C_2SのCa-Ca最近接距離はγ-C_2Sより0.38Å短い。

K. H. Jost[1] 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-C_2SでのCa-Caの平均距離は3.58Å，γ-C_2Sは3.75Å，水和反応性が極めて高いエーライトC_3Sでは3.47Å，CaOでは3.40Åである。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適合性が良い。これらの結果より，Ca-Caの結合距離が短いほど，水和反応性が高いことが結論づけられる。

次に，7配位のCa(1)原子，および8配位のCa(2)原子を，それぞれSr原子と置換した場合の結晶構造の安定性を比較した。系の全エネルギーは，7配位のCa(1)原子をSrで置換した場合で-781.17eV，8配位のCa(2)原子をSrで置換した場合で-780.63eVとなることから，7配位のCa(1)原子をSrで置換した系は，8配位のCa(2)原子をSrで置換した場合よりも安定な構造をとることが判明した。

4. まとめ

今後は，β-C_2Sやγ-C_2S におけるCa原子の一部が，Fe原子やAl原子，P原子などと置換した場合の，結晶構造の変化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

[1] Ryoji Sakurada, Abhishek Kumar Singh, Tina Marie Briere, Masami Uzawa, and Yoshiyuki Kawazoe : Crystal Structure Analysis of Dicalcium Silicates by Ab-initio Calculation, 32nd Conference on Our World in Concrete and Structures, Singapore, Vol.26, pp.407-412, 2007.

[2] Ryoji Sakurada, Takumi Shimomura, Kyu-ichi Maruyama, and Sumiyuki Matsubara : Flexural Performance of RC Beams Reinforced with Braided Organic FRP Bars, 32nd Conference on Our World in Concrete and Structures, Singapore, Vol.26, pp.413-418, 2007.

[3] Ryoji Sakurada, Abhishek Kumar Singh, Masami Uzawa, and Yoshiyuki Kawazoe : Crystal Structure Properties of Beta-Form Dicalcium Silicates based on Ab-initio Calculations, Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization, Oral-7, 2008.

表-1　β-C_2S およびγ-C_2S における Ca-Ca の原子結合距離（≦4Å）

Cement Compounds			Number of Atoms	Ca-Ca dis. Mean dis.Å less than 4Å	Ca-Ca dis. Mean dis.Å less than 4Å	Ca-Ca dis. Shortest dis.Å less than 4Å	Ca-Ca dis. Shortest dis.Å less than 4Å	Hydraulically active	Total energy eV
			this work	this work	K.H.Jost[1]	this work	K.H.Jost[1]		this work
C	CaO	Lime			3.40		3.40	Yes	
C_3S	Ca_3SiO_5	Alite			3.47		3.16	Yes	
β-C_2S	β-Ca_2SiO_4	β-Belite	28	3.56	3.58	3.01	3.43	Yes	-195.56
γ-C_2S	γ-Ca_2SiO_4	γ-Belite	28	3.75	3.75	3.39	3.38	No	-204.86
β-C_2S	β-$(S_rCa_{1-x})_2SiO_4$	Ca(1)⇔S_r	112	3.59	* : x = 0.031				
β-C_2S	β-$(S_rCa_{1-x})_2SiO_4$	Ca(2)⇔S_r	112	3.32	Shorthand Notation in Cement Chemistry C: CaO, S: SiO_2				

1) K. H. Jost, B. Ziemer and R. Seydel, Acta. Cryst., B33, pp.1696-1700, 1977.

マルチフェロイクス効果を利用した
コンポジットアクチュエータ・センサ材料の開発

弘前大・理工学部　古屋泰文，岡崎禎子，（院）林芳幸，
東北大・金研　後藤孝

Maltiferoics sensor used as magnetic sensor is compounded piezo-electric and magnetic material.

Yasubumi Furuya, Teiko Okazaki, Yoshiyuki Hayahsi, Hirosaki University,
Takashi Gotou, Instistute materials and research,
Tohoku University,

Key word: Multi Ferroic, Magnetostriction, Piezo-electricity, magnetic sensor

Abstract

There are Maltiferoics sensors used the ME effect (Magnetoelectric Effect) by magnetism and piezo-electricity. Nowadays, Terfenol-D are used for a magnetic material in a number of those. Terfenol-D, however, has faults such as weakness and high cost. Then, we used polycrystalline Fe-Ga-Al ribbon in place of Terfenol-D. Fe-Ga-Al ribbon has characteristics such as high magnetostriction and low cost. In this research, we prepared magnetic sensors using lamination forming of a Fe-Ga-Al ribbon / PZT.　We mesured output and frequency dependability of these sensors in several magnetic fields were.

１，はじめに

近年，従来のホール素子や磁気抵抗素子の磁気センサ感度を超える可能性を有する，磁歪と圧電による ME(Magnetoelectric Effect)効果を用いたマルチフェロイクスセンサの研究が行われている． ME 効果を用いた磁気センサの利点としては，従来のホール素子や磁気抵抗素子ではセンサ自身の駆動に電圧が必要であったが，本研究のセンサを用いることで駆動電圧が不要になりシステムの簡素化が可能になる．

現在研究されている ME 効果を用いたセンサの多くは，磁歪材料に Terfenol-D が用いられているが脆弱高価であるという欠点があり，加工も難しく実用的ではなかった．また，代替材料として用いられているものに２元系 Fe-Ga 合金単結晶があるが，単結晶は製造工程が繊細であるため高価であり実用性にかける．そこで我々は高磁歪・低コストである多結晶 Fe-Ga-Al 合金を用いて薄帯を作製し，センサ材料に用いることを考えた．本研究では多結晶 Fe-Ga-Al 急冷薄帯を用いて，ME 効果を利用した圧電・磁気複合型磁気センサの設計・試作を目的とした．

２，実験方法

磁歪材料は，目標組成 Fe80Ga15Al5[at.%]となるよう各元素を秤量し，アーク溶解法により母合金を作製した．母合金をアルゴン雰囲気中で，単ロール液体急冷凝固法により急冷凝固薄帯試料（厚さ約 30μm，幅 5mm）を作製した．その際，ロール回転数を 2000rpm で試料を作製した．資料の評価方法については，相構造解析は X 線回折法，磁歪測定は歪ゲージ法を用いて行った．また，圧電材料は一般的なセラミックス材料である PZT と，高分子材料である PVDF の２種類を用いた．Table.1 に各材料の寸法を示す．

２種類の材料の複合化は接着剤を用い，PZT・PVDF と Fe-Ga-Al 薄帯(片面 2 枚)を接着して複合化した．Fig.1 に PZT と多結晶 Fe-Ga-Al 薄帯を複合化したサンプルを示す．また，複合材の構造の違いによる特性の変化を検証するため，ユニモルフ構造とサンドイッチ構造の 2 種類の構造を検討した．交流磁場 0～150 [Oe]，周波数 1～20[Hz]の条件で実験を行った．センサの誘起電圧はチャージアンプを用いて測定した．

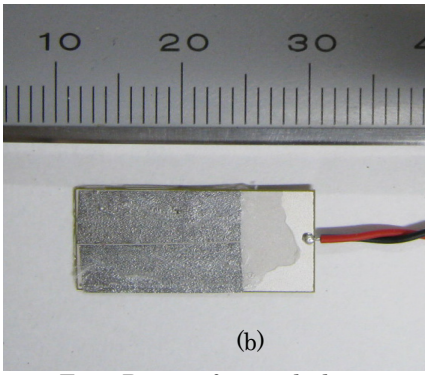


Fig.1 Picture of a sample device.

３，研究成果

Fig.2 に作製した急冷薄帯の磁歪ー磁場曲線を示す．今回作製した多結晶 Fe-Ga-Al 薄帯では，最大磁歪量(λ_m)64ppm を示した．多結晶Fe80-Ga20 合金のλ_mが 74ppm に対し今回作製した材料のλ_mはほぼ変わらないため，磁歪量を維持した急冷薄帯作製することができた．

Table.1 各試料寸法

材料	寸法　w×l×t [mm]
PZT	10×20×0.26
PVDF	10×15×0.028
$FeGa_{15}Al_5$　ribbon	5×13×0.03

Fig.3 に，周波数 1Hz におけるユニモルフ構造での出力電圧ー印加磁場曲線を示す．PZT/Fe-Ga-Al(Fig.3(a))では約

70mV/Oe の感度を示しホール素子と比べて約 28 倍の感度を得た．しかし，100Oe を超えると磁場増加に伴い感度が低下し線形性が低下した．これは，ユニモルフ構造であるために曲げ応力として応力伝達が行われるためと考えられる．また，PVDF/Fe-Ga-Al(Fig.3(b))では約 0.9mV/Oe の感度を示しホール素子と比べて約 0.4 倍の感度を得た．これは，PVDF が高分子材料であるためにヤング率が低く，応力伝達率が低くなり感度が低下したと考えられる．

Fig.4 に PZT における構造変化での出力電圧ー印加磁場曲線を示す．このグラフからわかるように，サンドイッチ構造にすることで 100Oe 以上での感度低下がみられなくなり，感度は約 97mV/Oe の感度を示した．これは，PZT に対して両面から応力をかけることで引っ張り応力のみがかかるためだと考えられる．

周波数 1～20[Hz]においては，周波数による感度変化は見られなかった．

４，まとめ

多結晶 Fe-Ga-Al 急冷薄帯を用いた圧電・磁気複合型磁気センサの設計・試作を行い，出力特性と周波数依存性について調査し，以下の結果を得た．

(1)ユニモルフ構造において，PZT/Fe-Ga-Al で約 70mV/Oe の感度，PVDF/Fe-Ga-Al で約 0.9mV/Oe の感度を得ることができた．また，PZT の場合はサンドイッチ構造にすることで約 97mV/Oe の感度を得ることができ線形性の教条がみられた．

(2)各センサ構造について，1～20[Hz]において周波数依存性は確認できなかった．

以上のことから，感度と線形性を両立することができ複合型磁気センサの可能性を示すことができた．

５，謝辞

本研究を遂行するにあたり東北大学金属材料研究所の牧野彰宏教授，木村久道准教授には本研究への助言等，あらゆる場面でご指導を賜りました．ここに深く感謝の意を表します．

６，引用文献

（１） Shuxiang Dong,Junyi Zhai,Feiming Bai,JieFang Li,and D.Viehland, JOUNAL OF APPLIED PHYSICA (2005),**97**,103902

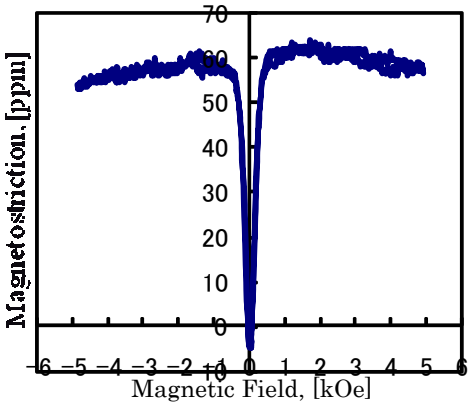


Fig.2 Magnetostriction-Magnetic Field curve

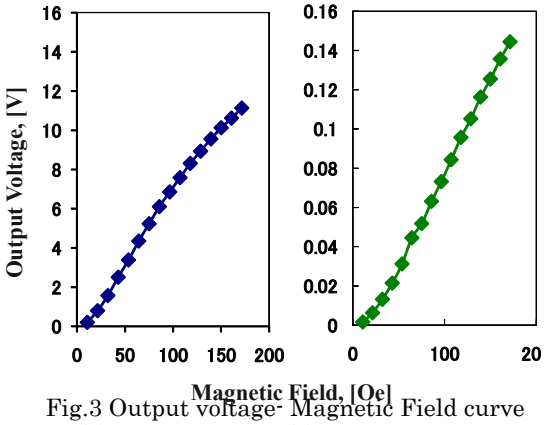


Fig.3 Output voltage- Magnetic Field curve
(a)PZT/Fe-Ga-Al　(b)PVDF/Fe-Ga-Al

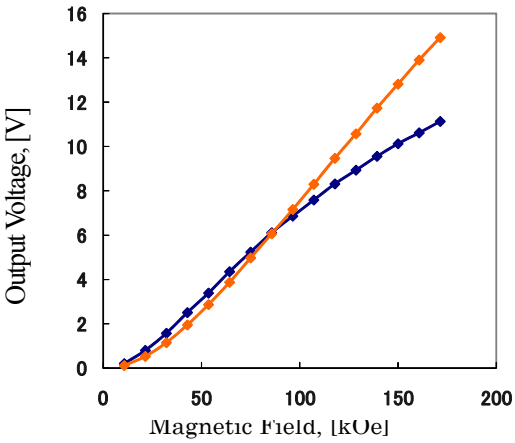


Fig.4 Output voltage -Magnetic Field curve

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、太田新
東北大金研　　小尾俶久、高梨弘毅

1．　はじめに

強相関電子系を形成するCeやUを含む希土類金属化合物は、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、様々な磁性と伝導を示すことが知られている。これらが引き起こされる原因として、CeやUが持つf電子がコヒーレンスを保ち、f電子と伝導電子の相関や、f電子同士の相互作用など、強相関f電子の存在が重要であると考えられている。従って、実験研究においては、純良な単結晶試料による研究が一般的に行われる。これに対し、電子状態がブロッホ関数で記述することのできない、構造不規則性を有する強相関f電子系の研究例は少なく、その存在すら明らかではない。我々はこれまでに、Ceと2元結晶化合物を持たない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により初めて作製に成功し、その基礎物性を調べた。その結果、Ce高濃度側の低温領域において、電気抵抗では$\rho = AT^2$依存性が観測され、電子比熱係数γが通常金属の100倍以上(~ 200 mJ/molK^2)もあることがわかった。これらの結果は、非ブロッホ系においても重い電子状態が存在することを示唆する。

我々は近年、$CeRu_2$等の結晶化合物を持ち、これまでに研究例のある構造不規則型CeRu合金を作製した。結晶金属間化合物$CeRu_2$は、比較的大きな電子比熱係数($\gamma \approx 30$ mJ/molK^2)を示し、転移温度$T_c \approx 6$ Kの超伝導物質である。一方、Homma等は、構造不規則型CeRu合金のCe濃度18%において、超伝導($T_c \approx 2.4$ K)を示すのに対し、Ce濃度82%においては、超伝導は消失し、γが189 mJ/molK^{2}と巨大になることを見出している[1]。そこで我々は、CeRu合金に対しCe濃度を幅広い濃度範囲で基礎物性を調べた。その結果、Ce低濃度側では、超伝導($T_c \approx 3.6$ K, Ce15 at%)を観測した。その転移温度T_cは、Ce濃度と共に減少し、Ce50at%付近で超伝導は観測されなくなった。その後、Ce濃度の増加と共にγは急激に増加し、Ce高濃度側では巨大なγ(> 200mJ/molK^2)を持つ重い電子的な振る舞いを示す[2]。このことから、CeRu合金において、Ceの濃度(f電子の濃度)が物性に重要な影響を与えることが示唆される。

これらの結果を踏まえ、インコヒーレントな強相関f電子が関与する非ブロッホ型希土類合金の特異な磁性と伝導について研究を進めている。

[1] Y. Homma, K. Sumiyama, H. Yamauchi, K. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn., 66(1997)1457.
[2] Y. Amakai, S. Murayama, H. Takano, M. Muzunani, K. Asano, Y. Obi, K. Takanashi, J. Magn. Magn. Mater., 310(2007)416.

2．　研究経過

昨年度は、CeRu合金のCe低濃度側に対し、Ceを同じ希土類元素でf電子を持たないLaで置換し、f電子と超伝導の関係を調べた。その結果、La置換による超伝導転移温度T_cの変化は観測されず、完全置換のLaRu合金においてもほぼ同様な結果を示す。この結果から、CeRu合金のCe低濃度側の超伝導はf電子の寄与が非常に弱いことが考えられる。しかし、Ce濃度の増加と共にT_cが減少し、超伝導が消失した後、重い電子を示すことから、Ce濃度と共にCeの価数の変化が考えられる。つまり超伝導を示す組成では、$Ce^{4+}(4f^0)$でありCe濃度の増加と共に$Ce^{3+}(4f^1)$へと価数転移または、中間価数状態を形成していることが示唆される。そこで本年度は、CeRu合金の超伝導と$4f$電子の関係を調べるため、これまでに作製し超伝導転移($T_c \approx 3.3$ K)を確認しているCe16Ru84合金に対し、格子間隔や$4f$電子または伝導電子への影響という観点から、圧力下での物性測定を試みた。さらに今回新たに、Ceに対し同じ希土類元素で、Ceより原子番号が1つ大きい2重$4f$電子系のPr(プラセオジム)を置換した、$Ce_{20-x}Pr_xRu_{80}$合金を作製し、超伝導の有無と物性の濃度依存性を観測した。

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基板は、カーボンカッター及び機械的研磨により除去した。作製した試料は、$Ce_{20-x}Pr_xRu_{80}$ (x = 5, 10, 15, 20)である。ここで添え字は、濃度をat%で表したものである。構造評価はXRDにより行い、すべての試料において不規則構造であることを確認した。高圧下における実験は、クランプ式圧力セルを用いSQUID法による磁化測定を常圧から1.85 GPaまでの圧力範囲、1.8 K～280 Kの温度範囲で行った。電気抵抗測定は、クランプ式圧力セルを用い、常圧から1.61 GPaの圧力範囲、0.5 K～RTの温度範囲で3Heクライオスタットにより通常の4端子法で行った。

3．　研究成果

Fig. 1に、Ce16Ru84合金の各圧力における磁化率の温度依存性を示す。各圧力において、高温側では温度にほとんど依存しないPauli常磁性的振る舞いが観測された。4 K以下の低温側では、0 GPaと同様に超伝導転移

に伴う巨大な反磁性磁化が観測された。また、反磁性磁化の絶対値は、圧力による変化が観測されないため、圧力による超伝導の体積分率に変化がないと言える。超伝導転移温度 T_c は、圧力の増加によって僅かな増加傾向が観測されたが、ほとんど変化がなく、0 GPa と同様の約 3.3 K を示した。圧力下の電気抵抗測定は、各圧力において低温で、超伝導転移に伴う抵抗の急激な減少が観測された。T_c は、0.81 GPa で僅かに増加が見られるが、1.61 GPa で $T_c \approx 3.3$ K を示すことから今回の印加圧力範囲では T_c にほとんど変化がないと考えられる。これらの結果から、Ce16Ru84 合金において 2.0 GPa 程度までは、ほぼ一定の T_c であることが示唆される。これまでに、結晶金属間化合物 $CeRu_2$ における圧力下の物性については、Hedo 等によって詳細に調べられている[3]。$CeRu_2$ の T_c は、0 GPa で $T_c \approx 6$ K を示し、圧力の増加と共に 5.5 GPa までは増加することが報告されている。その増加率は、$\Delta T_c/\Delta P = 0.23$ K/GPa である。また、圧力が 5.5 GPa 以上になると、T_c が減少に転じることも報告されている。この結果を踏まえて、CeRu の T_c の 2.0 GPa までの圧力依存性を Fig. 2 に示す。結晶 $CeRu_2$ においては、僅かに T_c の増加が確認されるが、構造不規則 Ce16Ru84 合金において、磁化率・電気抵抗から見積もった T_c は共に、2.0 GPa まであまり変化を示さない。今後、さらに高圧下での実験を検討中である。

$Ce_{20-x}Pr_xRu_{80}$ 合金については、磁化の温度依存性を測定し、現在データの解析中である。すべての Pr 置換試料において、高温側では Curie-Weiss 則に従う常磁性的な振る舞いを示す。低温側では、超伝導に伴う反磁性磁化は観測されず、Pr 濃度 5at%、10at%試料においては測定温度範囲で温度の減少と共に磁化が増大する常磁性的振る舞いを示す。Pr 濃度 20at%試料では、FC 磁化と ZFC 磁化に分離が観測され、スピングラス相が出現したものと考えられる。従って、Pr 置換試料において超伝導は観測されなかった。Curie-Weiss 則から有効磁気モーメント p_{eff} を見積もった結果、超伝導を示す CeRu 合金が 0.2 μ_B 程度であるのに対し、Pr 10at%置換試料で $p_{eff} \approx 2.0$ μ_B、Pr 20at%では、$p_{eff} \approx 3.8$ μ_B と Pr 濃度と共に増大した。このことは、Pr 置換により 4*f* 電子の局在性が強まり、超伝導を阻害していると考えられる。

[3] M. Hedo, T. Nakama, A. T. Burkov, K. Yagasaki, Y. Uwatoko, H. Takahashi, T. Nakanishi, N. Mori, Physica B, 281&282(2000)88.

4. まとめ

今回は、構造不規則型 CeRu 合金の Ce 低濃度側における超伝導について調査するため、Ce16Ru84 合金に対し圧力下の物性測定と、Ce より原子番号が 1 つ大きい 2 重 4*f* 電子系の Pr(プラセオジム)を置換した、$Ce_{20-x}Pr_xRu_{80}$ 合金を作製し、超伝導の有無と物性の濃度依存性を観測した。圧力下の磁化・電気抵抗測定の結果、印加圧力がおよそ 2.0 GPa までの範囲では、T_c の増加は観測されなかった。しかし、結晶金属間化合物 $CeRu_2$ において、2.0 GPa 以上で T_c の増加が報告されていることから、今後さらに高圧での実験を検討する。Ce に Pr 置換した $Ce_{20-x}Pr_xRu_{80}$ 合金は、すべての Pr 置換試料で超伝導は示さず、Curie-Weiss 的な常磁性を示す。Pr20at%試料では、低温でスピングラス相が出現した。Cuire-Weiss 則より見積もった有効磁気モーメント p_{eff} は Pr 濃度と共に増加し、Pr 濃度の増加により局在性が強まっていることを示唆する。

5. 発表（投稿）論文

1. “構造不規則型 Ce 合金の強相関電子物性”, 雨海有佑, 室蘭工業大学博士学位論文, 2008.
2. “NMR studies of ^{55}Mn in amorphous Ce_xMn_{100-x} alloys”, H. NIki, K. Okamura, M. Yogi, Y. Amakai, H. Takano, S. Murayama and Y. Obi, Physica B 403(2008)930.

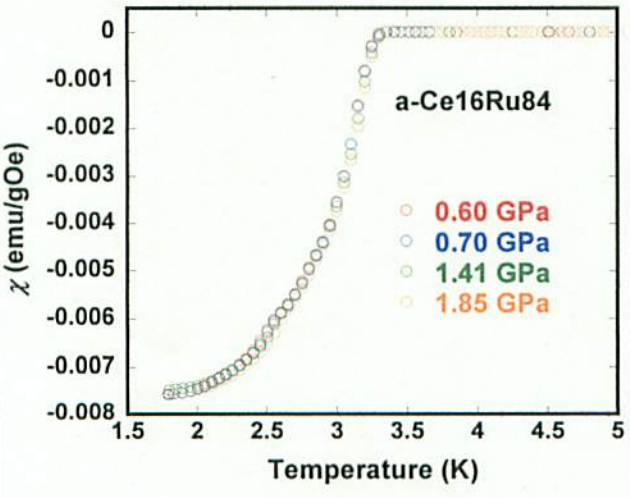


Fig. 1 Temperature dependence of the susceptibility for Ce16Ru84 alloy at various pressures.

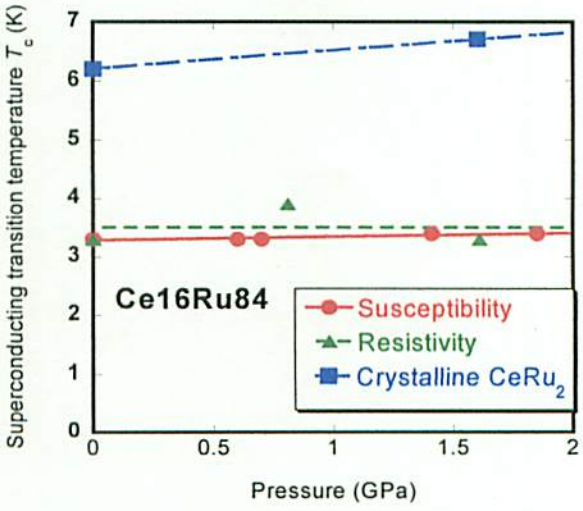


Fig. 2 Pressure dependence of the T_c for Ce16Ru84 alloy and crystalline $CeRu_2$.

ナノメータサイズ原子クラスター構造からなる AlCo 基複雑結晶相の構造解析

東北大学金属材料研究所　杉山和正、
東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学　佐藤広教、村上隆

１．　はじめに

Al-Mn および Al-Cr などの２元系合金に添加元素 Si を添加すると、準結晶相が安定化することが知られている。Si および Ge などの添加元素と Al 基準結晶相の安定性との関連性はこれまで精力的に研究されているものの、添加元素の構造的な役割が特定できていない。そこで本研究グループは、Al-Co-Si 系準結晶相組成近傍に発見された結晶相群（γ，δ，ε，φ，χ）の系統的解析を行い、正 10 角形準結晶と密接な関係のある５角対称カラム構造という観点から結晶構造を検討することによって、本合金系における添加元素 Si の構造的役割の解明を目指した。

２．　研究経過

Al(4N), Co(3N)および Si(4N)の純金属を所定の化学組成に秤量し、アーク炉にて目的組成の AlCoSi 系合金試料を作製した。作製したインゴットを数 mm サイズに砕いて炭素坩堝に装填し、真空中 1000℃ 12h 熱処理した後、800℃まで 5℃/h の条件で冷却し目的結晶を作製した。構造解析は、直接法プログラム SIR97 を用いて初期モデルを求め、最小二乗法ソフト SHELXL97 で構造モデルを最適化した。今回の研究プロジェクトによって、γ，δ，ε，φ および χ 相すべての構造を決定することができた。また、Al と Si に関しては、散乱因子による区別が困難なため、Co との原子間距離で判断した。具体的には、Co との距離が 0.24nm より短いものを Si、長いものを Al と考えた。このような基本方針で作成した構造モデルと EPMA 法による化学分析値との一致は極めて良好であった。

３．　研究成果

一例として、δ 相および χ 相はの結晶構造を紹介する。δ 相($C2/m$)および χ 相(Cm)は、A 層および A’層が b 軸方向に積層した２層構造である。それぞれの結晶構造は、やせた菱形タイル、太った菱形タイルおよび六角タイルの配列によって説明できる。両者の構造は、極めて類似しているが、主として Co の配列の差によって、空間群の相違が生じている。δ 相および χ 相の構造には、10+3 個の原子で構成される 10 角形と 5+1 個の原子で構成される 5 角形が b 軸方向に積層する５角対称カラム構造があり、δ 相および χ 相の結晶構造は、このカラム構造の連結として理解できる（図１）。これらのカラム構造を比較すると、カラムに含まれる Si が少量なほど、５角対称に近い形状を示すことが明らかとなった。すなわち、本合金系における Si は５角対称カラム構造を歪ませる役割を果たしていると考えることができる。

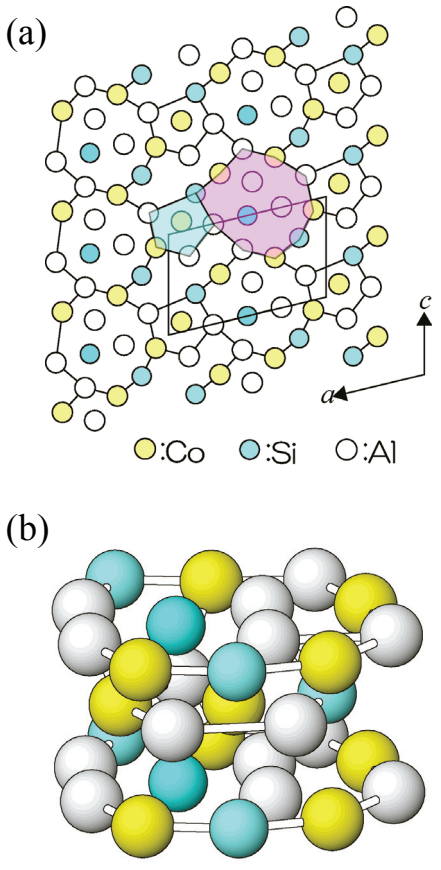


図１．(a) δ の結晶構造; (b) ５角対称カラム

４．　まとめ

本構造解析によって、Al-Co-Si 系合金の中で、５角対称カラム構造を持つのは δ 相、χ 相および φ 相のみであること、そして Si が Al とのみ置換し５角対称カラムに歪を導入する構造的な役割があることが判明した。すなわち、準結晶の構造単位となる歪が少ない５角対称カラム構造は、Co の量が δ 相(31.3 at%)や χ 相(29.6 at%)と同程度かつ Si の量が少ない領域に存在すると予想できる。Al-Co-Si 系合金の Si の少ない領域にのみ準結晶が存在できるという従来の研究報告は、対称性の高い５角対称のカラム構造が Si の少ない領域に存在する今回の実験結果と極めて調和的である。またその領域に、近似結晶 W 相が存在することも興味深い。

グラファイト超薄膜の伝導機構の解明と制御

東北大・金研　岩佐義宏、　筑波大・物理　神田晶申

１．　はじめに

グラファイトは、電気伝導度が極めて高いために半世紀以上にわたって多くの基礎・応用研究の対象となってきた。特に 2004 年に極めて容易なグラファイト超薄膜デバイスの形成方法が発見されて以降はゲート電圧によるキャリア密度の制御が可能となり、単層膜（グラフェン）において特異な量子ホール効果が観測されるなど、きわめてアクティブな研究分野を形成している。このような背景のもと、本研究では、グラファイト超薄膜を新規メゾスコピック系実現のための舞台と捉え、その 2 次元電子系のさまざまな環境における振る舞いを実験的に理解することを目的とする。特に、グラファイト超薄膜と超伝導体／磁性体との接合を形成して、電子、クーパー対、スピンの振る舞いを制御する。

２．　研究経過

劈開法によってグラファイト超薄膜を高ドープシリコン基板上に形成し、電子ビームリソグラフィー、真空蒸着、プラズマエッチングによって超伝導体、磁性体接合デバイスを作製した。その伝導特性を液体ヘリウム温度、希釈冷凍機温度で測定した。岩佐研究室との合同ミーティングにおいて、有益なアドバイスを多数受け、研究に反映させた。

３．　研究成果

超伝導体接合では、近接効果による超伝導電流をゲート電圧によって変調させることに成功した。超伝導電流は $\exp(-(T/T_0)^2)$に比例して温度低下とともに急激に増加するが、これは従来のＳＮＳ接合の振る舞いとは大きく異なり、電界遮蔽の影響を考慮しなければならないことを示唆している。また、超伝導電流のゲート電圧依存性を調べることによって、電子超伝導臨界電流がホール超伝導臨界電流よりも常に大きくなる「電子ホールの非対称性」を見出した。

磁性体接合では、非局所磁気抵抗測定を用いて、磁性体の磁化の向きに応じたスピン注入を観測した。スピンシグナル（磁性体電極の磁化が平行・反平行のときの非局所磁気抵抗の差）とグラファイトの面抵抗には線形の依存性があることを見出し、高橋・前川の理論（Phys. Rev. B 67, 052409 (2003)）との比較から、スピン緩和長が 8 ミクロンよりも十分に大きいという結論を得た。この長さは、他の材料（グラフェン含む）に比べてもきわめて長く、グラファイト超薄膜のスピンデバイス材料としての優位性を示している。

４．　ま と め

今年度の研究で、グラファイト超薄膜におけるクーパー対、スピン伝導の基本特性を明らかにした。その過程で、岩佐研究室の方からいただいたコメントは大変有益であった。

今後は、さらにグラファイト自体の微細加工も組み合わせることで、グラファイト超薄膜のデバイス材料としての特徴を明らかにしていきたいと考えている。

５．　発表（投稿）論文

"Electron transport in thin graphite films: Influence of microfabrication processes", T. Moriki, A. Kanda, T. Sato, H. Miyazaki, S. Odaka, Y. Ootuka, Y. Aoyagi and K. Tsukagoshi, Physica E 40, 241-244 (2007).

"Gate-controlled superconducting proximity effect in ultrathin graphite films", T. Sato, T. Moriki, S. Tanaka, A. Kanda, H. Miyazaki, S. Odaka, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, Physica E 40,1495-1497 (2008).

"Coulomb Blockade Oscillations in Narrow Corrugated Graphite Ribbons", H. Miyazaki, S. Odaka, T. Sato, S. Tanaka, H. Goto, A. Kanda, K. Tsukagoshi, Y. Ootuka, Y. Aoyagi, Applied Physics Express 1, 024001 (2008).

"Inter-Layer Screening Length to Electric Field in Thin Graphite Film", H. Miyazaki, S. Odaka, T. Sato, S. Tanaka, H. Goto, A. Kanda, K. Tsukagoshi, Y. Ootuka, Y. Aoyagi, Applied Physics Express 1, 034007 (2008).

"Coulomb Blockade Oscillations in Patterned Ultrathin Graphite Films", S. Odaka, H. Miyazaki, T. Moriki, T. Sato, A. Kanda, K. Tsukagoshi, Y. Ootuka, Y. Aoyagi, Jap. J. Appl. Phys. 47(1), 697-699 (2008).

"Superconducting proximity effect through graphene and graphite films", M. Hayashi, H. Yoshioka, A. Kanda, Journal of Physics Conference Series, in press.

"Observation of gate-controlled superconducting proximity effect in microfabricated thin graphite films", T. Sato, S. Tanaka, H. Goto, A. Kanda, Y. Ootuka, H. Miyazaki, S. Odaka, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, Journal of Physics Conference Series, in press.

「グラファイト超薄膜の超伝導近接効果」、神田晶申、塚越一仁、表面科学、印刷中

遷移金属ナノクラスターの構造と反応性に関する研究

産業技術総合研究所　ナノテクノロジー研究部門　村上純一
物質材料研究機構・ナノ有機センター　三木一司

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（N_2）活性機能があることを見出した。本研究では、その担持タングステンナノクラスター上におけるN_2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。今年度は特に N_2 を生物が利用できる形:アンモニアに変換する「窒素固定」に注目して研究を行った。自然界では、根粒細菌の金属酵素ニトロゲナーゼによって行われている。この酵素の活性中心に存在する FeMo クラスターが重要な役割を果たしていると考えられており、このことはある種の遷移金属ナノクラスターは N_2 の活性化・水素化に有効であることを示唆している。しかし、それを検証する実験的研究はこれまでに行われていない。

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（W_5）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N_2を吸着させた後それを水素ラジカルあるいは水素分子に曝し、反応の様子をX線光電子分光法（XPS）で調べた。

３．　研究成果

まず、比較のために調べたタングステンのバルク表面に吸着された N_2 について調べた。N_2 はバルク表面に原子状、また、低温では分子状で吸着されるが、これらを水素ラジカルに曝しても水素化反応に基づく XPS スペクトルの変化は観測されなかった。一方、タングステン５量体（W_5）に室温で吸着させた N_2 を水素ラジカルにさらすと、XPS スペクトルの形が大きく変化するのが観測された。これは W_5 上の分子状 N_2（α-N_2）が水素化されたことを示しており、このことからα-N_2は活性化された吸着種であることが分かった。この結果を理論的に裏付けるために W_5 に吸着した N_2 の構造を DFT 計算によって調べた。その結果、W_5 上のα-N_2 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、2360ｃｍ$^{-1}$）と気相の値から大きく変化しており、確かにα-N_2は活性化されていることが確かめられた。

次に、W_5にあらかじめ水素原子を吸着させておき、それを室温で N_2 に曝し XPS スペクトルを測定した。このスペクトルは N_2 を単独で吸着させたα-N_2のものとあまり変わらなかったが、これを 380K まで昇温したところスペクトルの形が大きく変化するのが観測された。室温で W_5 に吸着させたアンモニアの XPS スペクトルとの比較から、昇温後のスペクトルはα-N_2 が水素化されて生成した NH_2 そして（おそらくは）NH_3 によるものであると考えられる。一方、α-N_2だけが吸着した W_5 を同じように 380K まで昇温してもスペクトルの形はほとんど変わらず、またさらに、α-N_2はほとんど解離しないことが分かった。以上の結果は、担持 W_5 上では、ニトロゲナーゼ活性中心の FeMo クラスターで起きると考えられているような、分子状 N_2 の活性化・水素化が起こることを示している。

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-N_2と水素原子が400K程度の昇温により反応し、窒素分子の還元が起こることが明らかとなった。今後、この反応がマイルドな条件化で可能であるかを明らかにしていきたい。

５．　発表（投稿）論文

“Low-temperature Formation of Nitrous Oxide, Mediated by Supported Tungsten Nanoclusters”, W.Yamaguchi and J.Murakami, J. Am. Chem. Soc., 129(2007).6102-6103.

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、P. Murugan

1. はじめに

原子レベルでの物質設計を効率よく行なうための指針として、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不可欠である。実際に、構成原子数(サイズ)が 100 程度以下のクラスターは、物性および反応性が構成原子の関数として特徴的に変化することが様々な実験によって見出されており、この全体を取り扱う理論構築は科学的にも興味深い問題である。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てきた。ここでは特に、(1) Si 表面に担持された白金クラスターPt_nの幾何・電子構造、および (2) コバルトクラスターイオン Co_n^+ に対するメタノール分子 CH_3OH の吸着構造に関して報告する。

2. 研究経過

豊田工大･クラスター研の装置を用いて実験を行ない、ここで得られた結果を解釈するために、東北大・金研のスーパーコンピューターを用いて計算を行なった。

(1)サイズの揃った Pt_n^+ を超高真空下で Si(111)–7×7 表面に担持し、担持された Pt_n の電子状態を走査型トンネル顕微鏡(STM)で観測した。この STM 像からは Pt_n が Si 表面上で 2 次元的な平面構造をとっていることが示唆された。このような Pt_n の Si 表面への担持による構造変形および担持された Pt_n の電子構造を解明するために、密度汎関数法(VASP)を用いて、効率よく構造最適化計算を行なった。

(2) 高真空下で生成した Co_n^+にメタノール蒸気を吸着させ、$Co_n^+(CH_3OH)_m$ を生成した。質量選別された $Co_n^+(CH_3OH)_m$ に波長可変赤外レーザーを照射し、解離生成した $Co_n^+(CH_3OH)_{m-1}$ を質量選別器により検出した。赤外レーザーの振動数が $Co_n^+(CH_3OH)_m$ の振動数に等しい場合に、$Co_n^+(CH_3OH)_m$ 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主に $Co_n^+(CH_3OH)_m$ に由来したものになる。一方、計算では、密度汎関数法(Gaussian03)を用いて $Co_n^+(CH_3OH)_m$, $Co_n^+(CH_3OH)_{m-1}(CH_3)(OH)$などの構造を精度よく求めた。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) 計算では、平面構造および立体構造の Pt_n (n = 10, 30)を Si(111)–7×7 表面から 0.25 nm 離して配置し、最急降下法により局所安定構造を得た。Si(111)–7×7 表面の下には 4 層のスラブ層を配し、最下層を水素原子で終端した。また、Si(111)–7×7 表面の単位格子を周期とした境界条件を課した。図 1 に担持された Pt_{30} の局所安定構造および初期構造からの電子密度変化を示す。計算によって求めた担持 Pt_{30} の平面構造では、全体の直径および高さが実験値をよく再現している。また、Pt 上の電子が Pt–Si 間へ移動して結合を生じており、これにより、白金原子当たり 1.5 eV の安定化が起こっている。

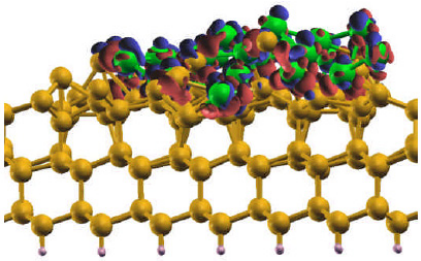


図 1: Si(111)–7×7 表面に担持された Pt_{30} の局所安定構造および電化密度。青および赤の領域は、担持前後の電荷密度変化が $+2.2\times10^{-20}$ C nm^{-3} および -2.2×10^{-20} C nm^{-3} の領域を示す。緑色の球は Pt 原子を、黄色の球は Si 原子を示す。

(2) 実験で得られた $Co_2^+(CH_3OH)_m$ (m =1–3)の赤外光解離スペクトルでは 3600 cm^{-1} 付近に OH 伸縮振動による強いピークと、3000 cm^{-1} 付近に CH 伸縮振動による比較的弱いピークが観測された。一方、CH_3OH 分子間の水素結合に基づくピークは観測されなかった。これは、CH_3OH 分子間には水素結合が形成されておらず、すべての分子が Co_2^+に直接吸着していることを示している。密度汎関数法を用いて吸着構造を求めたところ、分子状吸着種と解離吸着種の 2 つの異性体構造が得られた。エネルギー的には解離吸着種のほうが分子状吸着種よりも安定である。また、実験では Co_2^+に対してメタノールは 3 分子までは吸着するが、4 分子以上はほとんど吸着しないことから、$Co_2^+(CH_3OH)_3$ は解離吸着種 $Co_2^+(CH_3OH)_2(CH_3)(OH)$として閉殻構造を取っているものと考えられる。計算によって得られた振動スペクトルは実験結果をよく再現しており、このような解離吸着種から脱水素反応が進行すると推測される。

また、$Co_n^+(CH_3OH)$ (n = 3–6)の赤外光解離スペクトルにおいても 3600 cm^{-1} 付近に OH 伸縮振動励起による解離極大が観測された。密度汎関数法により構造を求めたところ、分子状吸着種 $Co_n^+(CH_3OH)$と解離吸着種 $Co_n^+(CH_3OH)$が異性体として存在することがわかった。エネルギー的には、分子状吸着種よりも解離吸着種の方が安定である。これらの OH 伸縮振動の振動数は、実験で観測されたピークの広がりの中に含まれることがわかった。吸着した CH_3OH からの脱水素反応はメチル基(CH_3)内の 2 つの水素原子の脱離によることが報告されており、この反応は $Co_n^+(CH_3)(OH)$を経由して進行するものと推測される。

さらに、$Co_n^+(CH_3OH)$から $Co_n^+(OH)(CH_3)$への構造変化を裏付けるために、これらの構造間のエネルギー障壁を求めた(図 2 参照)。Co_3^+ では最もエネルギー的に最も低い経路においても、その遷移状態のエネルギーは始状態(Co_3^+ + CH_3OH)よりも高い位置であった。一方、$Co_4^+(CH_3OH)$では、3 量体の場合に較べて、低いエネルギー障壁を経由して $Co_4^+(OH)(CH_3)$へ到る経路が存在することがわかった。また、この構造変化は Co_n^+ の hollow サイトではなく、bridge サイトを経由して進行することも明らかになった。

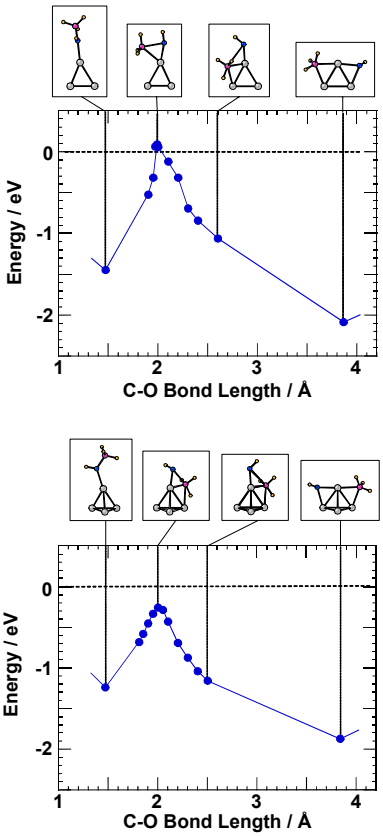


図 2: $Co_3^+(CH_3OH)$ (上)および $Co_4^+(CH_3OH)$ (下)のポテンシャルエネルギー曲線。

4. まとめ

Si(111)–7×7 表面に担持された Pt_n は 2 次元的な平面構造をしており、Pt–Si 結合が生じていることが計算によって確かめられた。これは、実験で観測された STM 像をよく再現している。一方、Co_n^+上で CH_3OH 分子は CH_3 と OH とに解離して吸着することが計算から示唆された。これは実験的に測定された赤外光解離スペクトルをうまく説明する。

5. 発表(投稿)論文

[1] “Infrared Photodissociation Spectroscopic Approach to Structures of Methanol-Adsorbed Cobalt Cluster Ions”, S. Hirabayashi, R. Okawa, M. Ichihashi, Y. Kawazoe and T. Kondow, J. Chem. Phys, in preparation.

[2] “Infrared Photodissociation of Molecule-Adsorbed Cobalt Clusters —Vibrational and Electronic Transitions”, M. Ichihashi, S. Hirabayashi, and T. Kondow, The Second General Meeting of ACCMS-VO, Sendai, Japan, January 2008.

Pt/Fe(111)人工格子中のFe単原子層の構造と磁性-RBS法 による評価

山口大・院理工　中山　則昭・麥田　雄一　　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$L1_0$-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。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、X線回折パターンを解析するための基礎データとした。

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ー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。

3．　研究成果

Fig.1に典型的な測定の例を示した。Pt2原子層（2ML）とFe1原子層(1ML)を交互に積層した試料のRSBスペクトルおよびXRDパターンである。RBS法により評価した、PtとFeの面原子密度は1.06×10^{17}および$7.4\times10^{16}cm^{-2}$であり、設計値1.17×10^{17}および$6.9\times10^{16}cm^{-2}$とほぼ一致した。θ-2θ scan-XRDパターンには、基本反射の3倍周期の超格子反射が現れている。また、試料へのX線入射角αを固定して測定した2θ scan-XRDパターンから、超格子反射の面内方向への広がりは逆格子原点からの見込み角6°程度の半値幅であると言える。強度解析の結果からは、組成変調による超格子の形成が示唆された。

4．　ま と め

RBS法とX線回折を併用した金属人工格子膜の構造評価は、非破壊的な評価手法として重要である。構造解析の結果に基づき、磁気的性質の詳細な検討を行っていく計画である。

5．　発表（投稿）論文

"*Structural and Magnetic Properties of Pt/Fe(111) Multilayered Films containing Monolayer-thick Fe Layers*", N. Nakayama, H. Tanabe, A. Satoh, Y. Mugita, A. Nakatsuka, S. Nagata and Y. Ueda, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 33 (2008) to appear

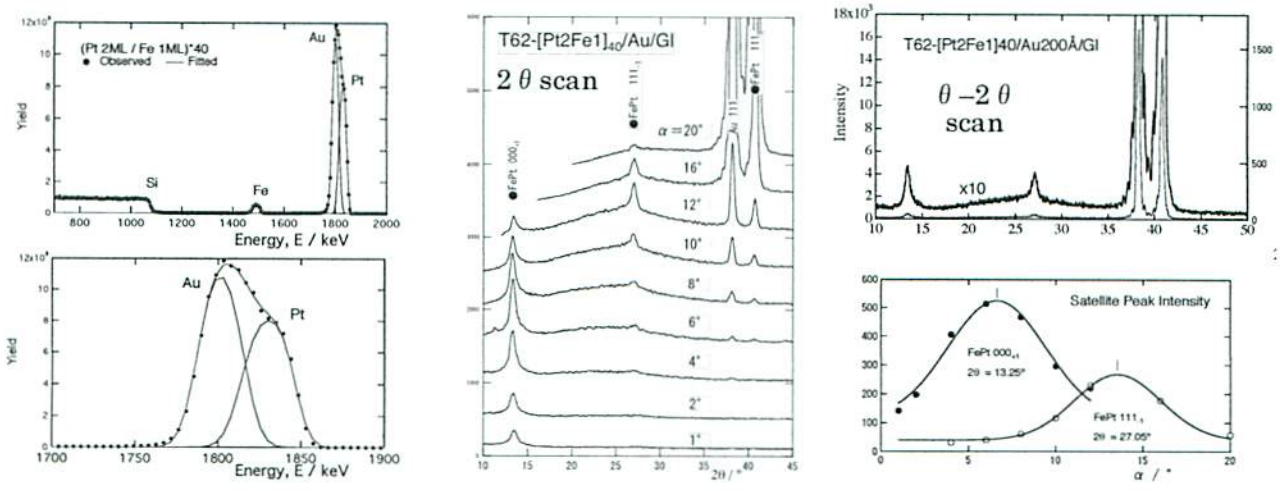


Fig.1 RBS spectrum and XRD patterns of [Pt(2ML)/Fe(1ML)]40/Au(111)/glass multilayer

酸化物薄膜における温度傾斜コンビナトリアル法による酸素欠損量制御

東京大・新領域　Hwang, Harold Yoonsung、須崎友文、Song, Jong Hyun、
津田俊輔、小塚裕介、中山元志、矢嶋赳彬

１．　はじめに

酸化物において酸素欠損は最も導入されやすい欠陥であり、その影響は物性に敏感に現れる。それにもかかわらず、現在酸化物薄膜作製において、酸素欠損量制御は厳密にはされてないのが現状である。本研究では、典型的なペロブスカイト型酸化物である $SrTiO_3$ を用いて薄膜を作製し、成膜条件を精密に制御することで薄膜の構造、物性の系統的変化を調べた。特に、酸素欠損によりドープされたキャリア濃度が 10^{18} cm^{-3} 程度の、金属絶縁体転移近傍でのキャリア濃度制御を目的とした。

２．　研究経過

薄膜作製手法は複合酸化物に適した、パルスレーザー堆積法を用い、基板の温度、酸素圧の精密な制御のもと成膜した。薄膜評価法としては、成膜中その場観察のできる反射高速電子線回折、成膜後はエックス線回折、ラザフォードバックスキャッタリングを用いた。また、四端子法を用い電気抵抗測定、ホール測定を行い、キャリア濃度と電子の移動度を見積もった。これらの情報から、成膜条件と薄膜の構造、輸送特性の系統性を調べた。

３．　研究成果

成膜中の酸素圧を一定に保ち、基板温度を変化させ、反射高速電子線回折により成長モードの変化を観察したところ、２次元成長から３次元成長する直前の温度において理想的な２次元成長が得られた。この温度領域では、基板表面での吸着原子が結晶化する時間と、酸化される時間がほぼ等しい。ゆえに、それ以上の温度では金属的伝導を示す縮退半導体、それ以下の温度では絶縁体となる。これに基づき、成長モードの変化する温度付近において精密に温度制御することで、10^{19} cm^{-3} 程度の低キャリア濃度で、低温で 10^4 cm^2/Vs を超える移動度を持つ $SrTiO_3$ 薄膜を作製することに成功した。

４．　ま と め

本研究においては特に $SrTiO_3$ 薄膜に焦点をあて、パルスレーザー堆積法により、成長モードと酸素欠損量、その物性変化を調べた。その結果、酸素欠損量制御により物性制御が可能であることが示された。これを用い、高温超伝導体など他の物質に用いることは応用上の観点から非常に重要であると考えられ、今後の課題である。

５．　発表（投稿）論文

“Growth mode control of the free carrier density in $SrTiO_{3-\delta}$ films”, A. Ohtomo and H. Y. Hwang, J. Appl. Phys. **102** (2007) 083704-1－083704-6.

“Polar Discontinuity Doping of the $LaVO_3/SrTiO_3$ Interface”, Y. Hotta, T. Susaki, and H. Y. Hwang, Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 236805-1－236805-4.

“Optically tuned dimensionality crossover in photocarrier-doped $SrTiO_3$: Onset of weak localization”, Y. Kozuka, Y. Hikita, T. Susaki, and H. Y. Hwang, Phys. Rev. B **76** (2007) 085129-1－085129-6

プラズマ CVD によるチタニア膜の合成と歯科金属材料コーティングへの応用

東北大・歯　依田正信　　東北大・歯　丸森亮太朗

東北大・金研　木村禎一

１．　はじめに

現在、硬質レジン前装冠は，広く歯科臨床で応用されているが，その前装材料である硬質レジンと裏装金属間との接着耐久性は十分でなく，裏装金属上に機械的維持を併用しているのが現状である．そのため，レジンの築盛量が制限され，色調再現性にも問題がある．そこで，レジン-金属間の維持として，フレーム金属上に白色のセラミックス層（TiO_2 層）を形成し，その上にレジンを築盛，重合することによって，硬質レジン前装冠の金属 - レジン間の化学的接着力が強化され，機械的維持が不要となれば，鋳造後の金属の厚さ調節も可能となり，色調再現性向上に非常に効果的である．この TiO_2 層の生成には電子サイクロトロン共鳴(Electron Cyclotron Resonance, ECR)プラズマを利用する CVD(Chemical Vapor Deposition)法を用いた．この方法は，低温下で，1 時間に数μm～数 10μm程度の成膜速度を得られる．この ECR プラズマ CVD 法を利用して，硬質レジン前装冠のフレーム金属に，TiO_2 層を比較的厚く，密着性よく成膜することが出来れば，金属 - レジン間の接着層としてばかりでなく，下地金属色を隠蔽するオペーク層も兼ねることとなり，色調再現にさらに有利である．

２．　研究経過

このような背景，目的から白色 TiO_2 層の合成条件，その条件による成膜速度の変化などを検討し，ECR プラズマ CVD 法による硬質レジン前装冠用金属として用いられている金銀パラジウム合金への TiO_2 層の成膜の可能性について基礎的検討を行った．実験では，TiO_2 層の生成に特に影響を及ぼしやすいマイクロ波出力，基板温度，成膜圧力の検討を行った．

３．　研究成果

その結果，マイクロ波出力 2 kW，基板温度 500℃，成膜圧力 3 または 5 Torr が，金銀パラジウム合金に用いる白色 TiO_2 層の成膜に適した条件であることを明らかにした. 生成した膜の高倍率観察では, 膜は直径数 100 nm 程度の球状粒子から構成され，さらに，球状粒子が連結して網目状のネットワークを形成していることがわかった．

４．　ま と め

このような網目構造の内部にレジンを浸透させることができれば，レジンと TiO_2 層との密着性は飛躍的に向上し，優れた耐久性を持つことが期待される．しかし，レジンの粘度，TiO_2 層との濡れ性などについてのさらなる検討が必要であると推察される．

以上本研究では，ECR プラズマ CVD 法による金銀パラジウム合金上への TiO_2 層の成膜を試み，色調，および表面構造の観点から，最適成膜条件を明らかにした．このような目的での TiO_2 層の合成に関する研究は従来報告されておらず，また，微小粒子から構成される特異な網目状膜を合成できたことから，レジン塗布用下地コーティングとして優れた材料および材料合成プロセスとして応用できることが期待される．

１．発表（投稿）論文

“Preparation of TiO_2 coating on dental metal materials by plasma CVD” , R. Marumori, T. Kimura, N. Hayashi, M.Yoda, K. Kimura and T.Goto, Interface Oral Health Science 2007 (2007) 349－350

“プラズマＣＶＤ法による歯科金属材料への TiO2 コーティング” 丸森亮太朗，木村禎一，後藤孝，依田正信，木村幸平，粉体および粉末冶金 55 巻 5 号(2008)

有機化合物単結晶を用いた低温・強磁場下での磁気物性研究

阪大・院理　中澤康浩　山下智史
東北大・金研　大島勇吾　野尻浩之

1．　はじめに

本研究は、多核金属錯体分子を構成ユニットとする分子性磁性体の磁気的な性質を明らかにすることを目的として計画し、希釈冷凍機温度領域から 10 K 程度の温度までの熱容量測定、ならびに磁気的な測定を行うための装置整備と実験を進めてきた。特に、S=1/2 のスピンをもつ２価の Cu からなる 7 核錯体である $[Cu_7(\mu_3\text{-}Cl)_2(\mu_3\text{-}OH)_6\text{-}(D\text{-pen-disulfide})_3]$の磁性状態を明らかにすることを目指した研究を行った。この化合物は歪んだ Cubane 構造が２つ組み合わさった構造をとり、中心となる Cu 原子の上下に反転したかたちで形成された三角錐の頂点に Cu 原子が配置した磁性ユニットを形成する。基底状態は S=1/2 の doublet であることが期待されるが磁気的な相互作用のパスが複雑であり、その詳細はあきらかになっていない。

2．　研究経過

^{3}He 温度での熱容量測定を行うために、小型酸化ルテニウムセンサーを用いた微小試料緩和型熱容量測定装置を整備した。また作製したセルには、金研強磁場超伝導施設にある希釈冷凍機用の熱容量測定装置、ならびに大阪大学にある ^{3}He 冷凍機と互換性をもたせるような設計を行った。これらの装置を用いて、$[Cu_7(\mu_3\text{-}Cl)_2(\mu_3\text{-}OH)_6\text{-}(D\text{-pen-disulfide})_3]$単結晶の測定を磁場下まで含めて行い、熱容量の温度、磁場依存性を解析することができた。

3．　研究成果

本物質の磁気特性に関して、磁化率測定と量子化学的な解析計算によって、基底状態は S=1/2 であり励起状態との間に 10K 程度のエネルギー差が存在することが示唆された。本研究で行った熱容量測定は、低温領域に C_pT^{-1} の増大が観測され基底状態に縮退が残されている可能性を示唆している。磁場の印加とともにこの増大は高温領域にシフトしショットキー型のピークを形成することが分かった。エントロピーの値と、熱容量ピーク値の評価から S=1/2 基底状態であることが明確になった。すべての Cu 間に同程度の磁気的な相互作用があると考えた Full-J モデルが低エネルギー領域での磁気状態を正しいことが明らかになった。

4．　ま と め

基底状態の評価のため Cu の 7 核金属錯体に関する低温での熱容量測定を行った。基底状態は明確な S=1/2 であることがゼロ磁場下、磁場印加状態での熱容量の振る舞いから見出された。また熱容量の温度依存性から基底状態と第一励起状態との間のエネルギー差は 10K 以上の比較的大きな値と考えると熱的な性質を説明できることが判明した。複雑な磁気レベルが交差する多核金属錯体の基底状態評価のためにはここで行ったような単結晶熱測定が有効である。

5．　発表（投稿）論文

Cu7 核錯体化合物の極低温スピン物性　　所のぞみ　山下智史　中澤康浩
阪大化学熱学レポート(2007) P. 48-49 (紀要)

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・工　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・紫色発光素子あるいは光検出器として期待される II-VI 族化合物半導体基板（ZnSe）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、PVT 法で育成した ZnSe 単結晶である。Zn 雰囲気中で Al 拡散を行い、Al 濃度は、3ー15×10^{18} cm^{-3} である。測定は透過法で、単結晶の（100）面からX線を照射した。また本実験では、異常透過現象（ボルマン）効果を利用し、厚さ 0.2 mm の単結晶を測定した。さらに、フォトルミネッセンス（PL）測定を行い、転移密度との関係を調べた。

3．　研究成果

図１に測定したX線トポグラフの写真を示す。異常透過現象（ボルマン）効果を利用しているので、転位は黒っぽく観察される。Al 添加前は、転移密度は、8000 cm^{-3} 程度であったが、Al 濃度 6×10^{18} cm^{-3} 添加すると、転移密度は、12000 cm^{-3} 程度に増加し、さらに Al 濃度 15×10^{18} cm^{-3} 添加すると、転移密度は、7000 cm^{-3} 程度に減少した。このことは、多量の Al が、結晶中の転移密度を減少させていることを意味している。次に室温での PL スペクトルを図２に示す。615 nm 付近に観察されたピークは、無添加試料では観察されないことから、Al に関するピークと思われる。このピーク強度は、転移密度と比例関係にある。したがって、この発光に関する Al は、転移と密接な関係があると考えられる。

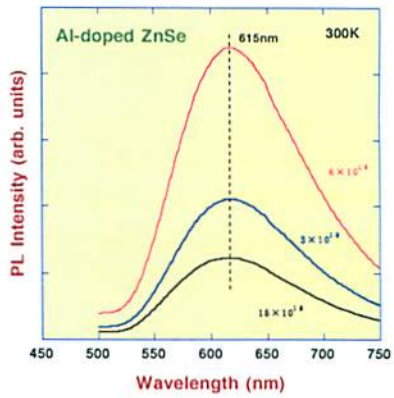


図２　PL スペクトル

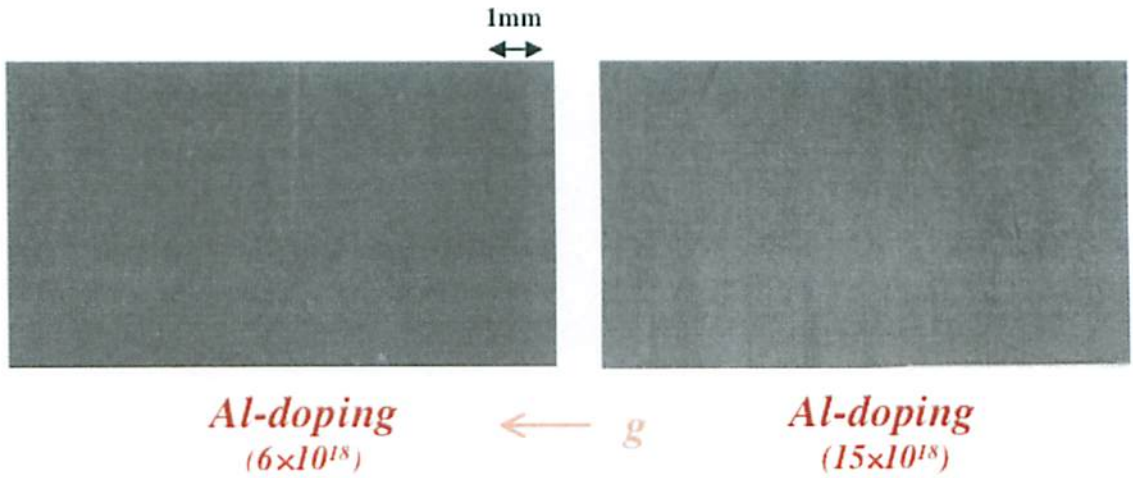


図１　ZnSe（100）単結晶のX線トポグラフ

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　志村玲子，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．そこで，本共同研究では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．

２．　研究経過

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．さらに，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，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．本年度は，さらにガラス化および結晶成長過程での構造変化を直接観察する手法を開発し，YAG($Y_3Al_5O_{12}$)について過冷却度を変化させて，結晶成長過程およびガラス化課程での構造変化を直接観察した．

３．　研究成果

図 1 に本年度開発したガス浮遊法と組み合わせた高エネルギーX 線回折法による結晶成長その場観察システムの模式図を示す．SPring-8 の BL04B2 ビームラインにこの装置を設置し，113.4keV の高エネルギーX 線をガスジェット浮遊した溶融試料に照射し，試料からの散乱 X 線をイメージインテンシファイアと CCD カメラを組み合わせた 2 次元検出器を用いて検出する．この検出器は，27msec のフレームレートで画像として散乱 X 線像を検出できるように調整されている．この装置を用いて，YAG($Y_3Al_5O_{12}$)について過冷却度を変化させて，結晶化する場合とガラス化する場合について融液状態から固体へ相転移するまでの構造変化を観察した．図 2 に過冷却融液からガラス化する課程の回折 X 線像を示す．図 2(a),(b)はそれぞれ過冷却度 400K と 700K の場合に結晶化した直後の回折像である．一方，図 2(c)はガラス状態から加熱していき結晶化した直後の回折像である．過冷却度が大きくなると回折像のリングがシャープになり，結晶粒が細かくかつ均質に分布していることを示している．これらから，過冷却度が大きくなるにつれて，融体内部のいたるところで核形成し微細な結晶粒が発生することがわかる．一方，ガラス状態から結晶化した場合には，回折リングが完全にリングとなり，かつ非常にシャープなリングとなっていることがわかる．このガラスからの結晶化の様子と，過冷却融液からの結晶化の様子を比較すると，700K よりもさらに過冷却度が大きくならなければ均一核形成とはならないと考えられる．さらに，700K から結晶化した場合には，冷却曲線中に 2 回リカレッセンスが生じていることがわかった（図３）．この 2 回のリカレッセンス時に対応した時刻での回折像を比べるとそれぞれのリカレッセンス時において，異なった構造の結晶が析出していたことがわかった．それぞれのリカレッセンス時での，回折像から求めた回折 X 線強度を図 4 に示す．またこの図には，ガーネット構造を持つ YAG とペロブスカイト構造をもつ YAP（$YAlO_3$）の標準回折データを併せて示してある．この結果より，700K の過冷却度から結晶化した場合には，ペロブスカイト構造を持った結晶が初めに析出し，その後ガーネット構造の YAG へ転移したことがわかる．これは，過冷却状態を考慮した準安定の状態図を考えると，ペロブスカイト構造の $YAlO_3$ が過冷却度が大きくなったときに析出してくることは理解できる．しかし，準安定の状態図からは 400K の過冷却度でもペロブスカイト構造の結晶が析出するはずであるが，今回の実験では 400K ではペロブスカイト構造の結晶は現れていない．試料の温度は単色の放射温度計を用いて測定し，YAG の融点で校正をしており放射率の補正はしていない．このため，過冷却状態での温度の計測がただしくおこなわれていないことも考えられる．また，ガスジェット浮遊をしているため試料上部のレーザーが照射されている部分と，試料下部のガスが吹き付けられている部分との温度差が大きく試料内部で温度勾配がついており，この温度勾配が結晶化の駆動力となって通常の均一な温度環境での結晶化と状況が異なっている可能性もある．今後，温度計測の見直しと試料内の温度勾配の影響について明らかにし，過冷却度と結晶構造の

関係についてより明らかにしていく．さらに，宇田研究室と共同で外場印加によりこの過冷却度の違いによる結晶析出の様子が変化するかを明らかにしていく．

４．　ま と め

ガス浮遊法と高エネルギーX 線回折法による過冷却融液からの結晶成長その場観察システムを構築し，YAG の過冷却融液からの結晶化過程とガラス化過程を直接観察した．この結果，ガラス状態から結晶化した場合は微細でかつ均質に分布した結晶が析出し均質核形成により結晶が成長したと考えられるが，700K の過冷却度から結晶化した場合でもガラス状態から結晶化させた場合に比べ，粒子サイズが大きく均質でないため均一核形成ではないと考えられる．さらに，過冷却度 700K から結晶化した場合には，初めにペロブスカイト構造の結晶（$YAlO_3$）が析出しその後ガーネット構造の YAG（$Y_3Al_5O_{12}$）へ転移する様子が観測された．

５．　発表（投稿）論文

1. “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) pp. 2012－2017
2. “Does supercooled liquid Si have a density maximum?”, M. Watanabe, M. Adachi, T. Morishita, K. Higuchi, H. Kobatake and H. Fukuyama, Faraday Discussions 136 (2007) pp. 279－ 286

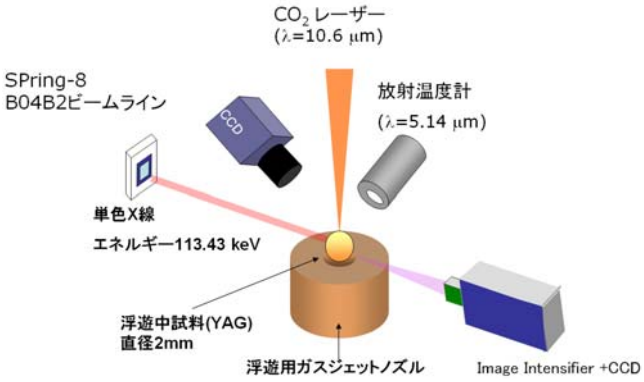


図１．ガス浮遊法と高エネルギーX 線回折法による結晶成長その場観察システム

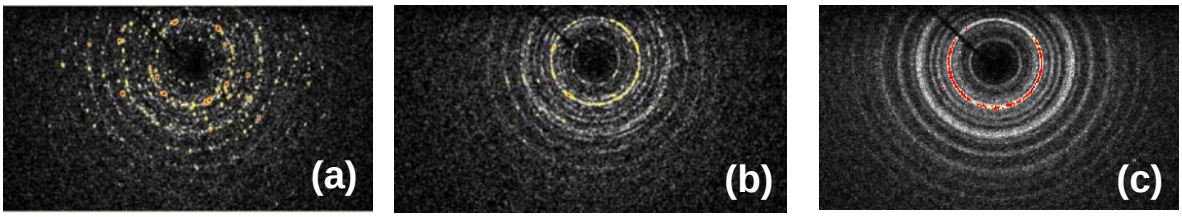


図２．YAG の結晶化直後の回折像（a）過冷却度 400K，(b)過冷却度 700K，(c)ガラスからの結晶化

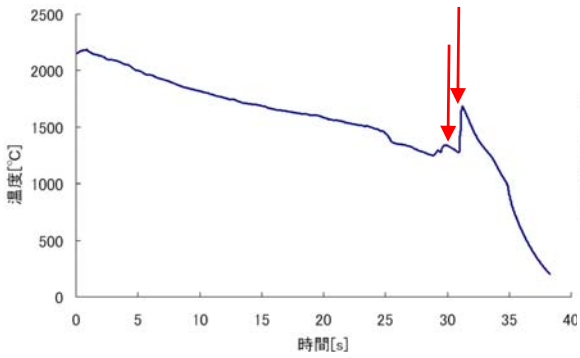


図３．YAG の冷却曲線
（リカレッセンスを矢印で示した）

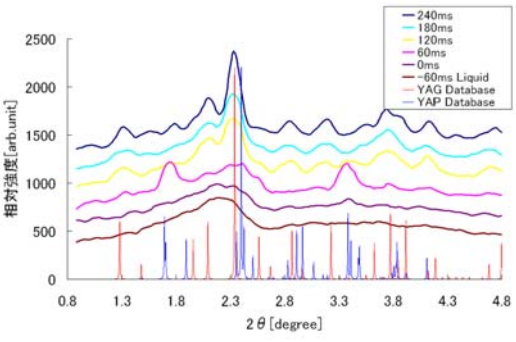


図４．２つのリカレッセンス時の回折強度パターン

高濃度不純物添加シリコン、ゲルマニウム結晶の強度、結晶欠陥挙動解析および電気的特性評価

東北大・金研　　太子敏則、米永一郎
信州大・教育　　干川圭吾

１．はじめに

Ge は 1948 年に世界初のトランジスタに用いられたが、その後 Si に半導体基板としての座を奪われ、Si 単結晶は今や ULSI 用途基板、太陽電池などに最も幅広く用いられている。しかし近年になって、宇宙用高効率 GaAs 太陽電池の下地基板、もしくは次世代高速電子デバイス用途で、Ge 単結晶が再び注目されている[1]。後者用途において不純物高濃度添加の必要性が高まっており、イオン注入による B や P などの不純物の高濃度添加方法が広く研究されている。一方、引き上げ（Czochralski (CZ)）法によるバルク Ge 結晶において、主要な不純物の Ge への偏析係数 k は 0.1 以下[2]であり、Si の場合に比べて小さいため、高濃度添加単結晶成長が困難である。また、Ge 結晶成長における不純物の高濃度添加の報告事例はほとんどない。本研究では、不純物として Ga と As を選択し、CZ-Ge 単結晶成長において高濃度で Ga、As を添加したときの偏析現象について検討し、高濃度添加に伴う結晶中の欠陥形成挙動についても調べた。

２．研究経過

高純度 Ge 原料に、結晶中の Ga および As 濃度が 10^{17}～10^{20}cm^{-3} となるように Ga および As を添加した。このとき、Ga および As の偏析係数はそれぞれ従来報告値の 0.087、0.02 [2]を考慮した。石英るつぼ中の 150g の Ge 融液から引き上げ速度 10mm/h で図 1 に示すような直径約 1 インチの<111>Ge 単結晶を CZ 法で育成した。結晶の各部位から 5×5×1mm の正方形平板試料を切り出し、van der Pauw 法によるホール効果測定から結晶中のキャリア濃度を決定した。結晶中の欠陥は選択エッチング後に光学顕微鏡観察により評価した。

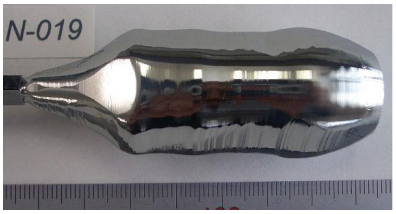


図 1　育成した As 添加 Ge 単結晶の写真

３．研究成果

Ge 結晶成長における Ga の実効偏析係数 k は、Ga 濃度によらず k=0.092 であり、平衡偏析係数の従来報告値 0.087[2]と矛盾しない。また、10^{19}cm^{-3} 以上の Ga の高濃度添加により組成的過冷却起因で多結晶化を引き起こすことがわかった。一方、As について、As 濃度の異なる Ge 結晶のキャリア濃度の固化率依存性を図 2 に示す。As 濃度が 1×10^{19}cm^{-3} の以下の場合、As 濃度の固化率依存性は偏析係数を k=0.04 として Pffan の式[3]から求めた計算値とよく一致したが、それ以上の濃度になると計算値を下回った。この濃度域では、図 3 に示すような GeAs 析出物の発生が観察された。GeAs の析出は、結晶中の As 濃度が融点近傍の As の固溶限[2]を超えたために起こったと考えられる。また、Ge-As の相図[4]によれば、As の偏析係数は As 濃度の増加により減少する傾向にあり、これを考慮することで図 2 の結果を説明できる。

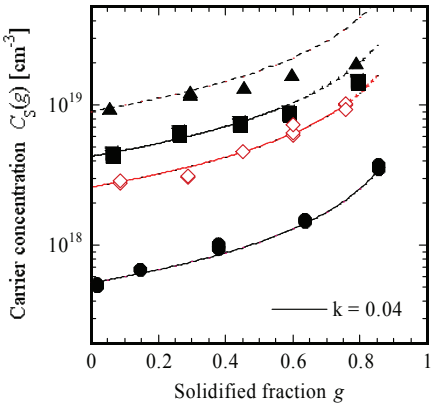


図 2　As 濃度が異なる Ge 結晶中のキャリア濃度の固化率依存性

４．まとめ

Ga 結晶成長における Ga および As の偏析係数は近いものの、高濃度添加における欠陥形成、析出挙動は全く異なることがわかった。Ge 結晶成長における高濃度不純物添加挙動に関する貴重な知見が得られた。

５．参考文献

[1] B. Depuydt et al, Mater. Sci. Semicond. Process. **9** (2006) 437.
[2] F.A.Trumbore, Bell. Syst. Tech. J. **41** (1960) 205.
[3] W. G. Pffan, J. Metals **4** (1952) 747.
[4] H. Okamoto, J. Phase Equilibria **12** (1991) 115.

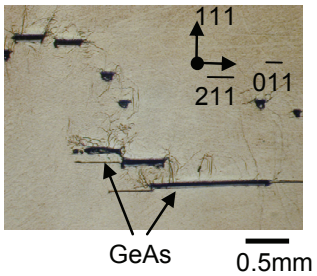


図 3　キャリア濃度 1x10^{19}cm^{-3} の As 添加結晶中の GeAs 析出物の光学顕微鏡写真

６．発表（投稿）論文

(1) “Influence of seed/crystal interface shape on dislocation generation in Czochralski Si crystal growth”, T. Taishi, Y. Ohno, I. Yonenaga, K. Hoshikawa, Physica B **401-402** (2007) 560-563.
(2) “Segregation and precipitation of Ga and As during the Czochralski (CZ) growth in Ge”, T. Taishi, Y. Murao, Y. Ohno, I. Yonenaga, J. Cryst Growth (投稿予定).

半導体欠陥・ナノ構造体の電気的・光学的特性その場評価

阪大院理　竹田精治、河野日出夫、内山徹也　　東北大金研　*大野 裕、米永一郎、太子敏則

１．はじめに

半導体の表面・界面・内部に自発的・人工的に形成されるナノ構造や格子欠陥などの局所構造体は周辺環境の変化とともに原子構造や構成などが変化し、またその変化は物理的性質に影響する。それらの構造体を制御する、すなわち任意の機能を持つ構造体を設計・形成するには、1)機能の起源、2)機能の発現機構、および3)構造体の形成機構、を解明する必要がある。解明には、個々の構造体の形状・構造・組成および形成過程の評価に加えてその構造体の機能を直接評価することが必須である。しかしナノ構造体の原子構造と物理的特性を同時に評価するのは技術的に難しく、ごく最近に先駆的なデータが出始めたばかりである。東北大学には、この実験のための、透過電子顕微鏡観察下で同時に光学的・電気的特性を評価する特異な装置がある。

本研究は、半導体欠陥・ナノ構造体の電気的・光学的特性を直視的手法によって評価することを目的とする。具体的には、東北大学にある透過電子顕微鏡内その場電流測定法およびその場可視分光測定法(カソードルミネセンス・フォトルミネセンス)を用いて、特定の格子欠陥・ナノ構造体の結晶学的データと電気的・光学的データの同時評価を進める。研究対象は、大阪大学にて非平衡結晶成長法(CVD 法など)で作成したナノ構造体(シリコンやカーボンなどを原料とするナノワイヤー、ナノチェインなど)および塑性変形法などによって任意密度の格子欠陥を意図的に導入した試料とする。それらの微細構造と電気的・光学的特性の相関とを直接的に評価・解明する。

２．研究経過

大阪大学にて作成したシリコンを原料とする１次元半導体ナノ構造体（ナノチェインおよびナノワイヤー）の電流特性を、透過電子顕微鏡内その場電流測定法により調べた。また、透過電子顕微鏡法およびカソードルミネセンス分光法の複合測定により、AlGaAs 内部の格子欠陥（多重双晶）を調べた。

３．研究成果

個々の１次元半導体ナノ構造体の電気伝導が測定された。大阪大学でなされた、走査電子顕微鏡内その場電流測定法によるナノチェイン群の電気的特性解析(Appl. Phys. Lett. **89**, 233124 (2006), Nanotechnol. **18**, 395706 (2007))と同様の解析より、詳細な電気伝導特性の理解が期待される。また、AlGaAs 中の多重双晶が超格子として働くという発光機構が原子・電子レベルで理解された（Jpn. J. Appl. Phys. Express Letter **46**, L830-L832 (2007), Physica B, **401-402**, 270-274 (2007))。

４．ま と め

本研究の目的である、半導体欠陥・ナノ構造体の電気的・光学的特性その場評価が達成されつつある。研究を進め、個々の半導体欠陥・ナノ構造体の電気的・光学的特性と化学的３次元構造の相関を定量的に評価することにつなげられれば、と期待する。

５．発表（投稿）論文

研究の一部は、9 月にフランスで開催される Extended Defects in Semiconductors (EDS2008)にて発表する。

プラズマ計測用ミラー材の光学的性質変化の基礎機構解明と材料創製

九大・応力研　徳永和俊、藤原 正、吉田直亮、九大・総理工　蛯原彩乃、核融合研　時谷政行
東北大・金研　永田晋二、土屋 文

１．　はじめに

核融合炉開発において、プラズマ性能を正確に把握するための手段としてレーザーなどを用いた光学的プラズマ計測診断法が確立されている。これらは国際熱核融合実験炉(ITER)においても実施される予定である。このような計測系では鏡面研磨された金属製のミラーが、レーザー反射板として使用されている。しかしながら，プラズマに面する位置で使用される第一ミラーはプラズマからの水素同位体やヘリウム等の粒子に曝露されることで損傷を受け、光の反射率が低下することが知られている。光反射率に対する水素照射の影響については既に多くの報告があるが、ヘリウム照射の影響についてはこれまで殆ど注目されていない。ヘリウムは材料中の欠陥との相互作用が極めて強く、材料の損耗・劣化を引き起こすことがこれまでの基礎研究から分かっており、プラズマ診断においても重要な問題として提起される。

そこで本研究では，ミラー材として有力視されている Mo 及び W を用い、プラズマ実機環境を考慮した水素及びヘリウムイオン照射実験を行った。その後，イオン照射されたことによる光学的性質の変化を調べることを目的として，分光光度計や分光エリプソメーターを用いて反射率及び光学定数を測定した。さらに、電子顕微鏡を用いた表面形状・内部組織観察や TDS 実験を相補的に行うことでプラズマ診断用ミラー材の光学的性質変化に関する詳細な知見を得ることとした。また、タンデム加速器を用いた弾性反跳粒子検出法(ERD)により、注入水素及びヘリウムの定量分析を進めている。

２．　研究経過

本研究では、Mo の場合、多結晶 Mo (10x10mm)を試料として用い、機械研磨後、電解研磨による鏡面研磨処理を行った。その試料に対して低エネルギーイオン注入装置を用いてヘリウムイオンを照射した。照射イオンエネルギーは 8.0keV と 1.2keV とし、双方のエネルギーにおいて室温と 873K で $1x10^{22}$ He/m^2 までの照射を行った。また、8.0keV-He$^+$においては 573K でも同様に $3x10^{22}$ He/m^2 までの照射を行った．さらに，イオン種の違いによる変化をみるために 8.0keV の H_2^+を室温で $3x10^{22}$ H^+/m^2 照射した。光反射率の測定は分光光度計、光学定数の測定は分光エリプソメーターを用いて行っ。また、照射による表面変質および内部損傷は走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いてそれぞれ観察した。

３．　研究成果

図 1 に 8.0keV-He$^+$、1.2keV-He$^+$、8.0keV-H_2^+照射後の Mo に対する光反射率変化の波長依存性を 200~900nm の波長範囲において測定した結果を示す。これより、He$^+$照射においては 8.0keV、1.2keV 双方のイオンエネルギーにおいて、反射率の著しい低下が確認された。一方，H$^+$照射においては He$^+$のときほどの反射率低下は確認されなかった．H$^+$照射の場合には、スパッタ効率が低いことに加え，材料内部に形成される欠陥は転位ループなどのドット状欠陥が主であり、$1x10^{22}$ H/m^2 という高い照射量までキャビティなどの欠陥はほとんど形成されないことが知られている。そのため、$3x10^{22}$ H/m^2 の照射量においても反射率の低下が発生しないことが考えられる。図 2 に 250nm、690nm、1050nm の波長における 8.0kV-He$^+$照射後による光反射率変化を示す。これより、それぞれの波長領域において R.T.~873K と照射温度が高くなるにつれて反射率が低下していることが分かる。

図 3 に 8.0keV-He$^+$を R.T.、573K、873K の試料温度で $1x10^{22}$ 及び $3x10^{22}$ He/m^2 照射した場合の、表面形状を観察した SEM 像を示す。$1x10^{22}$ He/m^2 照射では、室温、573K 双方において直径 100~200nm 程度のブリスターによる表面の凹凸が形成され、873K ではそれがさらに 1000nm 程度にまで成長しているものが確認された。これに対し、$3x10^{22}$ He/m^2 照射では，室温、573K、873K それぞれの照射においてブリスターは観察されなかった。これはスパッタリングによりブリスターを含む表面層の大部分が除去されたことによって表面が平滑化したためと考えられる。しかしながら、このような表面の平滑化が進行しているにもかかわらず、光反射率(R690)は低下している。これより、光学特性劣化はブリスターによる表面凹凸の形成のみが原因ではないことが示唆される。

図 4 に反射率低下の著しい 8.0keV-He$^+$を 873K で $1x10^{22}$ He/m^2 照射した場合の内部断面組織を示す。これより、He 照射後の表面直下領域には深さ分布~100nm にまで大量のヘリウムバブルが形成されポーラス状の構造となっていることが確認された。さらに、表面直下の欠陥組織層の光学物性値 (n, k)を評価した結果を図 5 に示す。照射温度の増加に伴って屈折率 n，消衰係数 k が共に変化していることが分かる。これは、He$^+$照射によって未照射 Mo が異なった物性状態へと変化していることを示唆している。中でも k の低下が著しく、図 3 より表面直下はバブルによる疎な組織が形成されているため、Mo が光を吸収しにくい物性状態へと変化したとも考えられる。

４．　ま と め

本研究を通して、以下の知見を得ることができた。
(1)He^+照射は、$1x10^{22}$ [He/m²]程度の照射で顕著な反射率の劣化を招き，H^+照射よりもはるかに照射効果が大きい。
(2)光学特性劣化は、ブリスターによる表面凹凸の形成が主な原因ではなく、表面直下に形成されるヘリウムバブルによるポーラス状欠陥組織が引き起こす物性的変化によるものであると考えられる。

５．　発表（投稿）論文

"Irradiation effects of low energy helium ions on optical reflectivity of metallic mirror", A. Ebihara, M. Tokitani, K. Tokunaga, T. Fujiwara, A. Sagara, N. Yoshida, J. Nucl. Mater. Vol.363-365(2007)1195-1200
"Retention properties of plasma particles in tungsten exposed to LHD divertor plasmas", M. Tokitani, M. Miyamoto, K. Tokunaga, T. Fujiwara, N. Yoshida, S. Masuzaki, N. Ashikawa, T. Morisaki, M. Shoji, A. Komori, S. Nagata and B. Tsuchiya, J. Nuclear. Mater. Vol. 363-365(2007)443-447

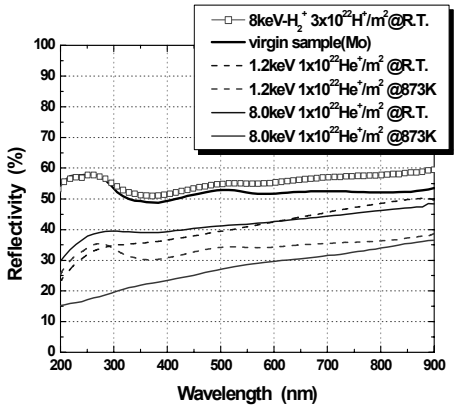


図 1 照射イオン種やイオンエネルギーの違いによる反射率変化

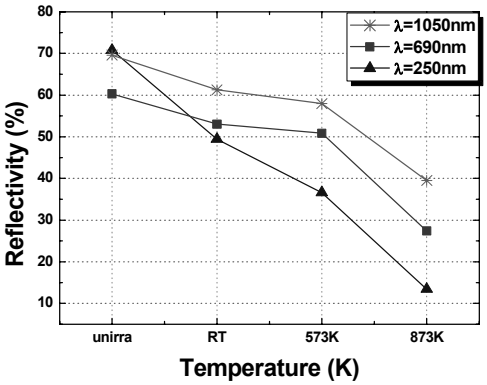


図 2　λ=250nm, 690nm, 1060nm の波長に対する反射率の照射温度依存性

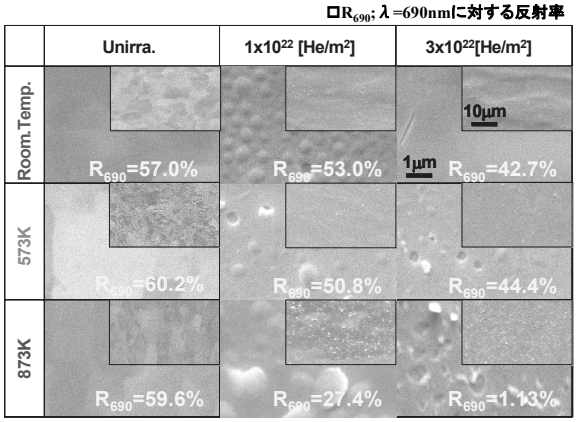


図 3 8.0keV-He+の照射量増加に伴う表面変質と反射率

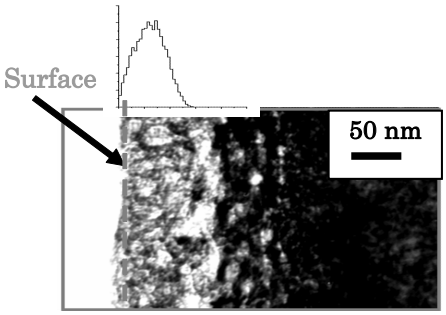


図 4　8.0keV-He^+照射後の表面直下組織

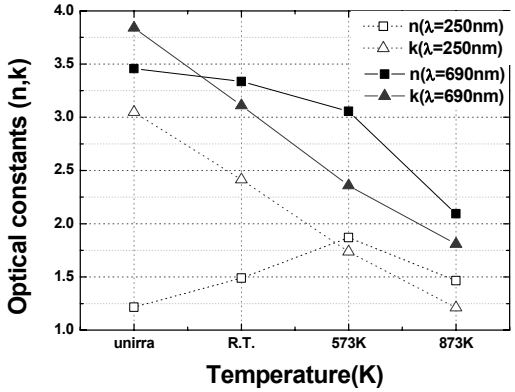


図 5　$1x10^{22}$ [He/m²]の照射温度における光学定数（n,k）変化

モリブデンシリサイド基超高温耐酸化コーティング材料の開発

東北大環境科学研究科　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（1から5まで10ポイント）

エネルギー変換効率の向上は、地球環境保全の観点から環境負荷低減と省エネルギー化を促進し循環型社会を実現するための最も重要な技術概念の一つである。とりわけ、発電やジェットエンジンなど大量エネルギー消費とそれによる大量発熱を伴うエネルギー変換システムにおいては、Ni 基超合金の耐用温度を超えた温度域で使用可能な超高温耐熱合金の開発が強く求められている。超高温耐熱合金はセラミックス材料系と同等の融点でありながら、金属の属性である延性・展伸性を兼ね備えており、低温域での靭性や疲労特性に優れた材料系である。Mo-Si 系合金の中には、$MoSi_2$ や Mo_5Si_3+B 合金など超高温下で耐酸化性に優れた組成が存在する。本研究では、これら $MoSi_2$ を基本組成とした耐酸化コーティング材の開発を念頭に置いて研究を行う。$MoSi_2$ は酸化することによって Mo 酸化物が昇華し、シリカ膜を形成する。シリカ膜は下地の Mo-Si 合金と熱力学的に極めて安定で相平衡する。従って TGO(熱成長酸化物)の生成は無く、シリカ膜と $MoSi_2$ 皮膜は健全な密着性と熱安定性を得られるためである。さらに、これら $MoSi_2$ は、Mo/Mo_5SiB_2 *in-situ* 複合材料に対して Si の化学ポテンシャルが小さいため、基板との間の反応性が低く、熱力学的にも安定である。この組み合わせによって、Ni 基超合金の耐用温度を超える温度範囲（1400～1600℃）で、無冷却で使用可能なモリブデンシリサイド基超高温耐熱材料システムの新規デザインを行っていく。本報告では、基礎的なデータ収集を目的として、B 添加 $MoSi_2$ 材に関する水蒸気含有雰囲気における酸化特性の評価を行った結果を示す。

2．　研究経過

SPS により作製した $MoSi_2$ 及び 2mol%B 添加焼結体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、$MoSi_2$ 及び 2mol%B 添加 $MoSi_2$ 焼結体は、大気及び水蒸気含有雰囲気（(N_2-3%O_2) -19.7%H_2O）下、773～1473 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 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

水蒸気含有雰囲気においては、1273 K 以下の温度域においては、Mo 酸化物、ボロンおよびボロシリケートの蒸発に起因する質量減少が酸化挙動に大きな影響を与えることがわかった。それに対して、1473 K では物質の蒸発が酸化挙動にほとんど影響せず、放物線則に従っていた。これは酸化初期から保護性を有する酸化皮膜が形成されていたためと考えられる。また、これらの温度域で形成される酸化皮膜は SiO_2 主体であるが、ドーム状のボロシリケートの形成が確認された。水蒸気含有雰囲気において、なぜこのような形状を示すかについては現在のところ明確にはなっていないが、局部的な B の濃化による粘性の低下とボロシリケートが蒸発サイトとなることに依るものと推定される。今後、皮膜の形成メカニズムなど不明な点を解明すべく詳細な研究を進める予定である。

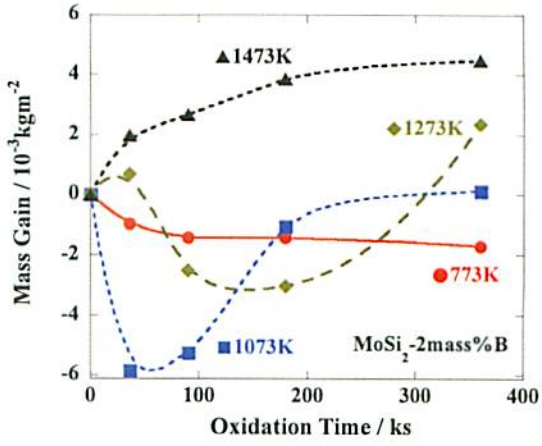


Fig. 1　各温度、水蒸気含有雰囲気における B 添加 $MoSi_2$ 焼結体の質量変化

4．　ま と め

$MoSi_2$ への B 添加は水蒸気含有雰囲気においても耐酸化性の向上をもたらした。いずれの温度においても、ドーム状のボロシリケートを有する SiO_2 皮膜を形成したが、その皮膜形成メカニズムは不明である。

5．　発表（投稿）論文

現在のところなし（現在、投稿準備中）

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

固体表面に対して 10～70°傾けた方向（低角度）から数～数 100 keV 程度のイオンを照射すると，スパッタリング（スパッタ浸食）と構成原子の表面拡散により，ナノメートル周期のリップル（ナノリップル）が形成されることが知られている。本研究では次の３つの観点からナノリップル形成および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[J. J. Li et al. *Appl. Phys.* A **81**, 357 (2005)]。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。

(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[IBM Watson group, *Nature* **411**, 56 (2001), IBM Almaden group, *Science* **292**, 2299 (2001)]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，その観点から液晶配向機構を議論する。

(3)周期的ナノリップル上への金属ナノ粒子の低次元配列

ナノテクノロジー・ナノサイエンスの発展においては，ナノ粒子の配列を制御することが必須である。2006 年，集束イオンビームと熱処理による Ag ナノ粒子の規則的２次元配列が報告されている[P. Sharma et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 163110 (2006)]。本研究では，さらに簡便な方法（通常のイオンビームを用いる方法）で，周期的ナノリップルを利用した金属ナノ粒子の低次元配列化を試みる。

２．研究経過

平成 18 年度は，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，2 日間で 20 件の発表があった。また，ワークショップ開催とともに，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（高配向性熱分解黒鉛 HOPG およびダイヤモンド）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い，リップル構造の炭素同素体効果を見出した。

平成 19 年度は，炭素表面のリップル形成機構を解明する目的で，HOPG とダイヤモンドに対して，広いエネルギー範囲でイオン照射を行い，表面形態変化と構造について，両試料間の相違性・類似性を検討した。

３．研究成果

10～200 keV Xe^+イオンを表面法線に対して60°の方向から照射した。照射量は2×10^{17} cm^{-2}とした。イオン照射前後の表面形態を，原子間力顕微鏡（AFM）を用いて観察した。また，表面構造をAr^+レーザーラマン散乱分光および電子エネルギー損失分光（EELS）で調べた。

Fig. 1 は，照射エネルギー10 keV（上側）および 200 keV（下側）の結果である。HOPG とダイヤモンドでは, リップル波長および振幅が大きく異なる。

ラマン散乱分光と計算機シミュレーションの結果から，Xe^+イオン照射 HOPG およびダイヤモンドの最表面は, 非晶質炭素が形成し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す。

Fig. 2 は，リップル振幅の Xe^+イオンエネルギー依存性をプロットしたグラフである。図のように, ダイヤモンド表面上に形成されるリップル振幅のエネルギー依存性は, スパッタ収率のエネルギー依存性と同様な傾向を示した。一方，HOPG の場合，リップル振幅がエネルギーに対して，ほぼ直線的に増加した。このような直線的な増加は, 従来のリップル形成モデルでは説明することはできず, HOPG のスパッタ浸食の特異性が示唆される。

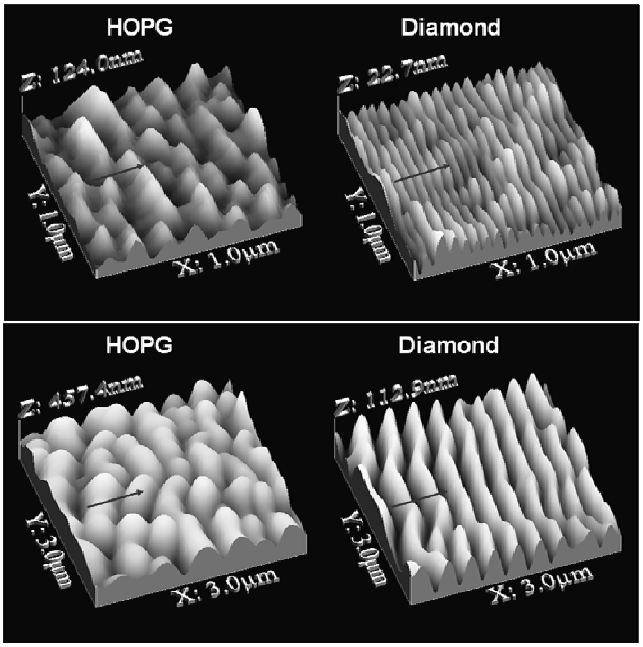


Fig. 1 AFM images of Xe^+-irradiated HOPG and diamond. Energies of Xe^+ are 10 keV (upper panel) and 200 keV (lower panel).

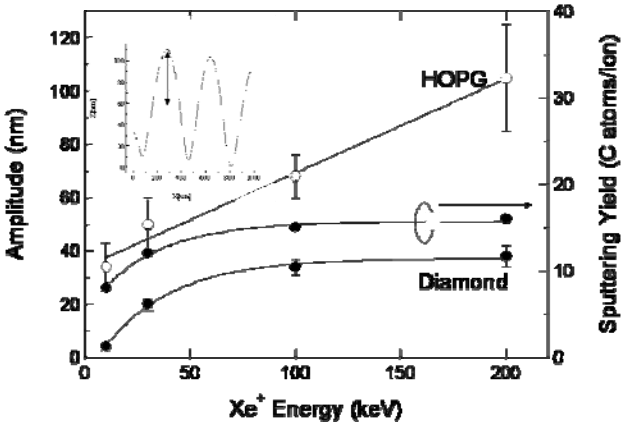


Fig. 2 Ripple amplitudes as a function of Xe^+ energy. Xe^+ energy dependence of sputtering yield is also shown for comparison.

４．まとめ

HOPG とダイヤモンドでは，イオン照射表面はほぼ同一構造の非晶質炭素であるが，形成されるリップル構造は大きく異なる。これは，HOPG のスパッタ浸食の特異性に起因するものと考えられる。

５．発表（投稿）論文

“Morphological change of carbon surfaces by sputter erosion”

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

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　佐藤裕樹、松井秀樹

1. はじめに

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（Li）を冷却材に用いている。このような液体Li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。

2. 実験方法

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、引張試験片、クリープ試験片とした。残材で化学分析を行った。引張試験におけるクロスヘッドスピードは 0.2 m/min（初期歪速度 6.7×10^{-4} /s）、試験温度は室温～1073 K である。クリープ試の荷重は 90-230 MPa、試験温度は 1073 K である。引張試験、クリープ試験ともに真空中（真空度 10^{-4} Pa 以上）で行った。

表 1 液体 Li 浸漬したバナジウム合金の不純物濃度

（t_{Li} = 0 hr が浸漬前、t_{Li} > 0 hr が浸漬後の濃度）

Exposure temperature, T_{Li} / K	Exposure time, t_{Li} / hr	C, C_C / wppm	N, C_N / wppm	O, C_O / wppm	Li batch ID
	0	62	84	158	
973	255	142	342	142	#5
	499	280	1000	171	#6
1073	260	238	884	51	#2
	428	130	143	66	#1
	943	477	2273	29	#2
	1443	505	2317	79	#3
	1963	797	3420	47	#4

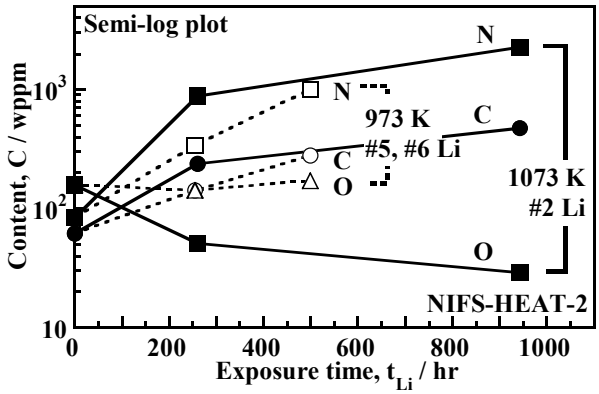


図 1 Li 浸漬による不純物濃度変化

3. 研究成果

表 1 に液体 Li 浸漬前後の不純物濃度を示す。浸漬試験ごとに使用した Li の純度が異なったためバッチの ID も示した。Li のバッチが異なるとバナジウム合金の不純物濃度変化も異なったが、全体として図 1 に示すような傾向が得られた。浸漬温度 973 K, 1073 K ともに数 100 から 1000 wppm 以上の非常に大きな C, N 混入が起こった。O 濃度は 973 K では低下しなかったが、1073 K では半分以下まで低下した。図 2 に 1073 K で Li 浸漬したバナジウム合金の引張強度、全伸びの温度依存性を示す。C, N, O はバナジウムにおいて浸入型に固溶した場合、顕著な固溶硬化を示す。しかし、本研究では大きな C, N 混入にもかかわらず、試験温度室温、773 K では強度の上昇は見られず、むしろ 973, 1073 K の高温で O 濃度低下によると考えられる強度低下の影響が強いことが明らかとなった。一方、伸びは Li 浸漬により低下するものの、全ての条件において一様伸びで 6.5 %、全伸びで 13 %以上であった。これは構造材料としては十分な値であり、バナジウム合金と液体リチウムの良好な共存性が示された。

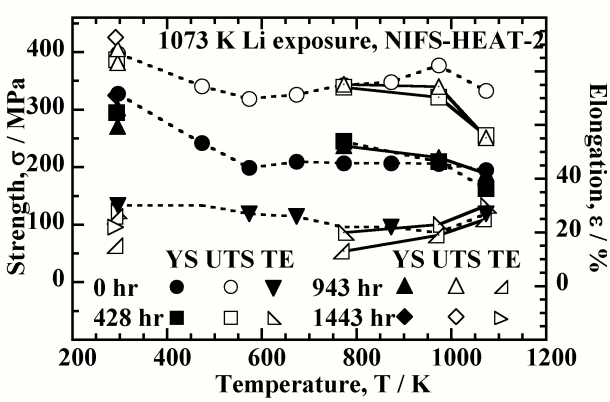


図 2Li 浸漬前後の引張特性

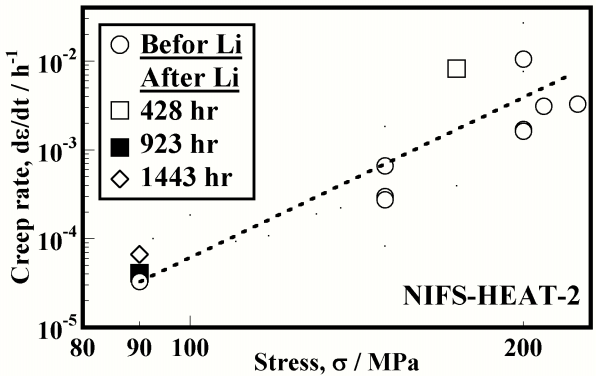


図 3 Li 浸漬による最小クリープ速度の変化

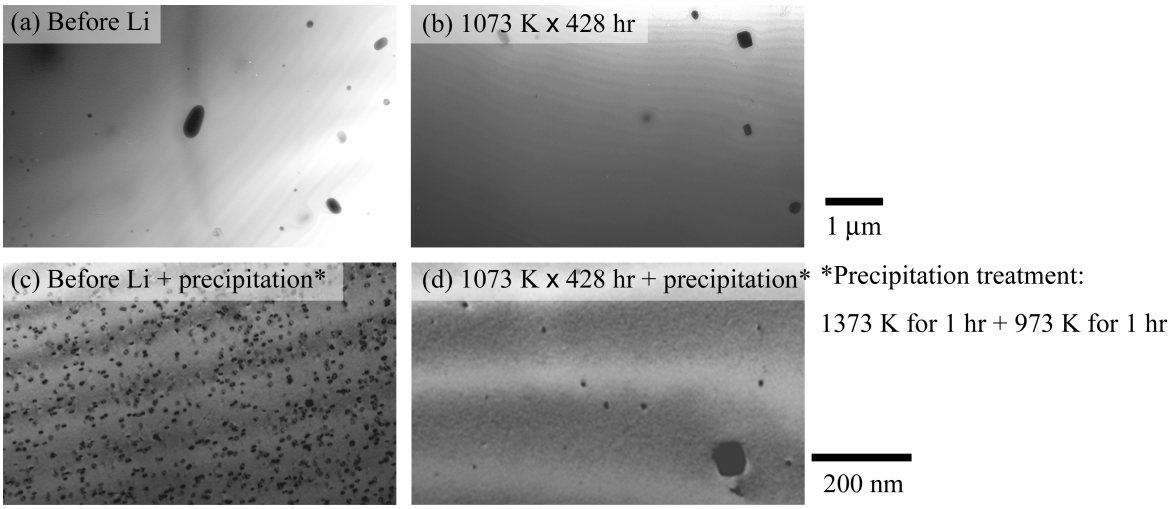


図 4(a), (b) Li 浸漬前後の微細組織変化、及び(c), (d)析出処理後の微細組織

図 3 では、最小クリープ速度の荷重依存性を示す。図 2 で示した t_{Li} = 428 h 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} = 943 h, 1443 h 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 4 (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。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 8.0×10^{18} 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。

4. まとめ

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。これに伴って高温(1073 K)での引張強度低下と、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。

書き換え可能な光学メディア物質 $Ge_2Sb_2Te_5$ の Sb 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

近年、書き換えが可能な光学メモリー（DVD–RAM）は、大容量のデータを記録するためにさまざまな分野で用いられている。このメディアの記録、消去は、メディアを構成する物質、$Ge_2Sb_2Te_5$ 薄膜などの、レーザー光誘起結晶–アモルファス相転移による光学的性質の変化によって起きていることはよく知られている。しかしながら、レーザー光誘起による DVD–RAM 物質の融解、結晶化によって得られる単純な現象であるとする旧来の考えでは、この物質が示す記録、消去プロセスはあまりにも速すぎ、奥に潜む真のプロセスは２０年余りにわたってミステリーであった。

薄膜結晶 $Ge_2Sb_2Te_5$ の結晶構造は、Yamada ら[1]によって粉末結晶構造解析によって調べられており、室温のバルクで安定な六方晶形ではなく、準安定な面心立方晶形であることがわかっている。ごく最近になって Kolobov らによって、$Ge_2Sb_2Te_5$ の XAFS 測定[2]が行われ、そのメカニズムの解明が試みられた。その結果、薄膜単結晶は歪んだ岩塩構造をとるらしいことを見出した。さらに彼らは、レーザー光誘起によるアモルファス化は、Ge 原子が結晶中の八面体配位からアモルファス中での四面体配位へ、「アンブレラ・フリップ」（傘が風で裏返るような動き）によって起こると推測した。しかしながら、粉末 X 線回折法はユニットセル内の原子位置が一意的に決まらず、XAFS から得られる情報は、一般的に全ての方位にわたって積算した一次元的なものであるため、このモデルが正当であることを確認するためには、別の構造解析手段が必要とされる。

X 線蛍光ホログラフィー（XFH）は、蛍光 X 線を出す特定の元素のまわりの原子配列の３次元イメージを描くことのできる新しい構造解析手段である[3]。最近我々は、この試料の Ge 原子のまわりの局所構造を XFH で３次元的に描き出す実験を、SPring-8 で行った[4]。その結果、以前予想されていた歪んだ岩塩構造だけでなく、Ge のまわりに Te が四面体配位している構造が存在することが明らかとなった。このように Ge のまわりで四面体構造を持つ面心立方晶形としては、閃亜鉛鉱構造あるいはスピネル構造が考えられる。また、これらの晶形からは説明できない原子イメージも見られ、これは歪んだ岩塩構造によるものと考えられる。これらは、歪んだ岩塩構造内の八面体配位と、アモルファス中の四面体配位をつなぐ、アモルファスと同じ四配位の Ge があらかじめ結晶内に準備されていることを示しており、高速の記録、消去のメカニズムを理解する上で非常に興味深い。この研究に引き続き、本研究では他の構成元素である Sb あるいは Te のまわりの三次元原子配置イメージを得ることを試みた。

２．　研究経過

試料は、格子定数が試料に近く Sb あるいは Te を含まない InAs 半導体基板上に、スパッター法により厚さ１μm 程度まで積層成長させた単結晶を、共同研究者である産総研の Kolobov、Fons 両博士に作製していただいた。 蛍光 X 線ホログラムは、SbKα（26.357keV）および TeKα（27.471keV）蛍光 X 線を、入射 X 線に対して試料の角度 θ を 0° から 70° まで 1/2° 刻み、角度 ϕ を 0° から 360° まで 1/3° 刻みで回転させ、インバースモードで強度を測定した。 入射 X 線強度（I_0）の測定は、イオンチャンバーあるいは空気散乱を測定するカウンターを用いた。蛍光 X 線は、これまでと比べてエネルギーは極めて高いので、円筒形グラファイト分光器を用いて、二次の回折によるエネルギー分析を行った後、高いエネルギーの蛍光 X 線が検出可能な高速の YAP 検出器を用いて測定を行った。試料としては、DVD 材料薄膜単結晶および標準試料として ZnTe バルク単結晶の測定を行った。

３．　研究成果

結論から言うと、今回の実験では DVD 材料について Te および Sb のホログラムを精度よく収集することはできなかった。理由として、第一に試料が薄膜であったため、高エネルギーの入射 X 線から効率よく蛍光 X 線を放出できなかったという可能性はあるが、高エネルギー蛍光 X 線ホログラフィー特有の実験的な問題があると思われる。Fig. 1(a)は、予備試料として用いた ZnTe 単結晶の ZnKα 蛍光 X 線ホログラムを入射 X 線エネルギー26.0keV で測定したものである。通常の定在波 X 線によるラインとともにホログラムの濃淡を見ることができる。これに対して、Fig. 1(b)は、全く測定条件を変えず、TeKα 蛍光 X 線ホログラムを入射 X 線エネルギー

32.0keV で測定したものである。Fig. 1 で見られるような、特徴的な定在波線は全く観測できない。また、バートンのアルゴリズムで構築した再生像には、原子像と思われるものは見られなかった。

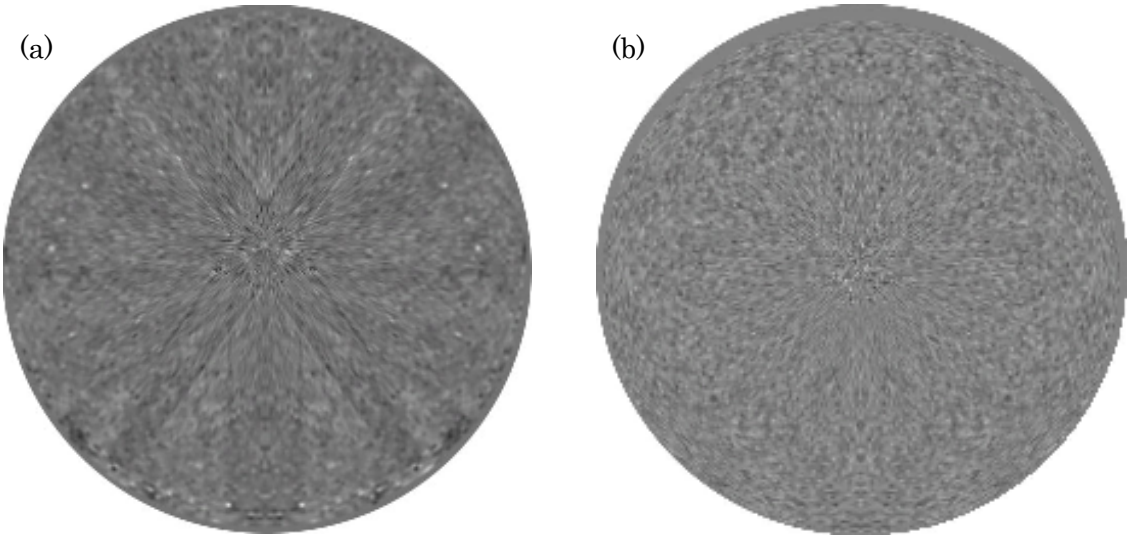


Fig. 1 (a) Zn and (b) Te K_α X-ray fluorescence hologram obtained from the single crystal ZnTe reference sample.

４．　ま と め

高エネルギー蛍光X線用に今回行った測定技術の変更により、エネルギー分析結晶の２次高調 X 線を測定に用いた。当初は、強度が一桁程度低くなると予想したが、測定機器の調整などにより現実的には、ほぼ同じカウント数を計測しており、蛍光X線強度の不足のために定在波線が全く見られなかったとは考えづらい。今後、今回の実験的な問題点を明らかにして、高エネルギー蛍光 X 線ホログラフィー技術の開発を行い、当初の目標である DVD 材料の Te および Sb のまわりの３次元局所原子配列イメージの構築を行いたい。

[1] N. Yamada et al., J. Appl. Phys. 69, 2849 (1991).
[2] A. V. Kolobov et al., Nature Materials 3, 703 (2004).
[3] K. Hayashi, X-ray fluorescence holography, in Advance in Imaging and Electron Physics, Vol. 140 (Academic Press, New York, 2006), p.119-185.
[4] S. Hosokawa et al., Appl. Phys. Lett. 90, 131913 (2007).

５．　発表（投稿）論文

“Existence of tetrahedral site symmetry about Ge atoms in a single-crystal film of $Ge_2Sb_2Te_5$ 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. 90 (2007) 131913-1-3.

“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.

ランタニド元素をドープしたアパタイトの新展開

東京大学大学院理学系研究科　扇　嘉史、鍵　裕之、
東北大学金属材料研究所　杉山和正

１．　はじめに

優れた応答性を示す Ce を含むシンチレータ材料の材料開発が盛んに行われているなかで、ホスト結晶の主成分に Gd 元素が含まれる材料素材は、蛍光発光効率が高く明るいシンチレータを作製できることより近年高い注目を集めている。我々の研究グループでは、アパタイト構造を持つ $Gd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ に着目し、本結晶の詳細な構造とシンチレータ特性との関連性を研究している。

２．　研究経過

Gd_2O_3(4N), CeO_2(3N) および SiO_2(4N)粉末を混合し、化学組成$(Ce_x,Gd_{1-x})_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ (x=0.0, 0.001, 0.005, 0.010, 0.030, 0.050, 0.10)の出発物質を作製した。1400℃で 24 時間焼結した試料を Ir 坩堝で溶解し、μ-PD (micro-pulling-down)法によって単結晶を育成した。一例として、今回作製した $Gd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ の写真を図１に示す。Ce 濃度が増大すると、クラックが入りやすくなる傾向があるが、今回予定していた組成領域に関しては、傾向評価が可能なサイズの結晶育成に成功した。結晶構造を単結晶構造解析によって評価し、Ce の分布に関する検討を行った。また、結晶中に存在する Ce(Ⅲ)および Ce(Ⅳ)の比率は、XANES(X-ray Absorption Near-Edge Structure)法によって決定した。さらに、蛍光強度や蛍光発光寿命に関する評価も行った。

３．　研究成果

ホスト結晶 $Gd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ には、希土類の位置する陽イオン席として Gd(6*h*)席および Gd(4*f*)席がある。Ce/(Ce+Gd)=0.10 の単結晶構造解析の結果、Ce 元素は空孔のない Gd(6*h*)席に選択的に占有することが判明した。Ce 濃度の増大に伴い、格子定数および Gd(6*h*)席のサイズも大きくなり、Ce のイオン半径が Gd より若干大きなことに対応している。理論的な密度が 6.26(g/cm^3)であり、従来のシンチレータと比較しても十分に大きくシンチレータ用ホスト結晶としての基本特性は優れている。

また、XANES 法によって決定した Ce(Ⅲ)/(Ce(Ⅲ)+Ce(Ⅳ))は、Ce 濃度の増大に伴い若干減少する傾向があるが、総じて 98%以上は Ce(Ⅲ)の状態であると判断してよい。今回、還元雰囲気下での結晶育成も実施したが、SiO_2 成分の蒸発のため良質な結晶作製は困難であった。この点は、Ce(Ⅳ)濃度が少なく自己吸収効果の少ないより良質な結晶材料の開発のためのキーポイントであると考えている。

一例として、Ce/(Ce+Gd)=0.010 の試料の蛍光寿命の測定結果を、図２に示す。蛍光減衰時間は、3.6ns (13%)および 25.0（87%）であり、従来のシンチレータの半分程度の値が得られている。しかし、蛍光強度の測定から、強度そのものは非常に弱く、現在のところ残念ながら実用材料としてはあまり期待が持てる結果は得られていない。

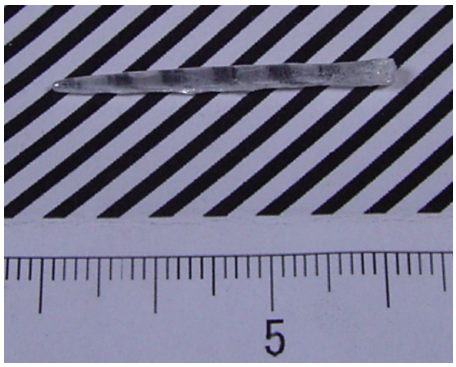


図１ .$Gd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ single crystal.

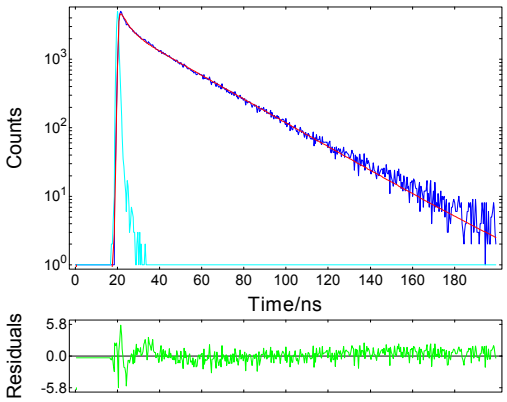


図 2. Photoluminescence decay of Ce:$Gd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ single crystal.

４．　まとめ

本研究プロジェクトでは、$(Ce_x,Gd_{1-x})_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ (x=0.0, 0.001, 0.005, 0.010, 0.030, 0.050, 0.10)の結晶を作製し、詳細な構造解析とともに、シンチレータ特性を測定した。Ce 元素は特定の陽イオン席 Gd(6*h*)に濃集するため、ホスト構造が極めて複雑にもかかわらず、発光元素の分布コントロールは容易であると考えられる。さらに本結晶は、短い蛍光減衰時間にその特徴があり、蛍光強度の問題さえ解決できれば、新しいシンチレータ材料としての可能性が広がると考えている。現在、還元雰囲気下での合成による自己吸収効果の低減、および置換元素の導入による空孔のないホスト構造の実現という二つの観点から特性の改善を目指している。

強相関電子系の熱電応答に関する理論的研究

仙台電波工業高等専門学校　　小椎八重 航

1．　はじめに

早稲田大学の寺崎らは，良導体であるコバルト酸化物 Na_xCoO_2 に，巨大な熱電応答を発見した．コバルト酸化物が示す磁性と伝導の「異常」は，熱起電力だけに限らない．$Na_{0.68}CoO_2$ の系のホール係数 R_H は，室温以上の温度領域では正で線形の温度依存性を示し，500K 付近では古典的な伝導理論の値の実に8倍近い巨大な値に達する．本研究では，高温極限の理論を出発点として，層状コバルト酸化物の電気と磁気そして熱の交差効果を理論的に調べた．計算方法としては，Brinkmann-Rice そして小栗-前川らが発展させてきた，いわゆる retraceable-path method を拡張したものを用いた．

2．　研究経過

第一段階として，コバルト酸化物 Na_xCoO_2 の伝導を担う CoO_2 層の有効ハミルトニアンを調べた．CoO_2 層では，Co の t_{2g} 軌道と酸素の $2p$ 軌道の π 結合を通じた飛び移り積分が篭目格子を形成する．ホール効果やネルンスト効果など，伝導の磁場応答を与えるのは，格子上の「閉じた経路」を運動する電子である．「閉じた経路」が三角形を描くとき，高温の極限でホール係数（R_H）に線形の温度依存性が導かれる．三角格子の上には，三角形の「閉じた経路」だけでなく，ひし形や台形の「閉じた経路」を含んでおり，これらは R_H の線形の温度依存性を壊す．篭目格子は，ひし形や台形の「閉じた経路」を含まない．この幾何学的な特徴が，コバルト酸化物の熱磁気応答に，特徴的な温度依存性を導く鍵を与えていることが明らかとなっていった．

3．　研究成果

研究の結果，コバルト酸化物のホール係数 R_H とネルンスト効果の係数の間に，密接な関係があることが明らかとなった．すなわち，高温側で R_H が正であり線形の温度依存性を示すときには，ネルンスト効果の係数が正であり温度に逆比例することが予想される．実験的な検証が期待される．すでに実験で観測されている R_H の高温での正の符号については，次のように理解できることが明らかとなった．CoO_2 層では，Co の t_{2g} 軌道と酸素の $2p$ 軌道の π 結合を通じた飛び移り積分が電子の飛び移りに対して正の値をとる．CoO_2 層で伝導の磁場応答を与える，電子の「閉じた経路」の基本的な図形が三角形である．このとき，R_H の符号はキャリアーの符号ではなく，飛び移り積分の符号を直接反映するのである．

4．　ま と め

本研究では，コバルト酸化物 Na_xCoO_2 を取り上げ，熱起電力，ホール係数，ネルンスト効果の係数といった輸送係数を理論的に調べ，その巨大応答や温度依存性そして符号の物の理を，スピンと軌道の自由度が掌握しているさまを明らかにした．

5．　発表（投稿）論文

○" Hall effect in CoO_2 layers with a hexagonal structure"
W. Koshibae, A. Oguri and S. Maekawa
Phys. Rev. B 75, 205115 (2007).

○" Magnetic correlations of the Hubbard model on frustrated lattices"
N. Bulut, W. Koshibae and S. Maekawa
J. Mag. Mag. Mat. **310**, 511-513 (2007).

○" Theoretical study of the electronic structure in β-pyrochlore oxides "
W. Koshibae, H. Murata and S. Maekawa
J. Mag. Mag. Mat. **310**, 1005-1007 (2007).

電界効果トランジスタデバイスの絶縁膜の高度化

(岡山大院自然) 久保園芳博, 太田洋平, 川崎菜穂子, (東北大金研) 岩佐義宏

1. はじめに

有機電界効果トランジスタ(OFET)の誘電絶縁膜は，キャリア輸送に重要な役割を果たしている．とくに，絶縁膜と活性層の界面に形成されるトラップ準位は，OFETの輸送特性を大きく左右する．本課題では，キャリア輸送に重要な役割を果たすトラップ準位の精密な評価と，OFETのキャリア輸送を最適にするための新たな絶縁膜形成を目的とする研究を行った．その結果，トラップ準位の精密評価と，トラップ準位と輸送特性の間の相関の解明，フレキシブルでかつ空気中でのnチャネル動作を可能とする高分子絶縁膜を使ったOFETの開発に成功した．

2. 研究経過

C_{60}とC_{60}関連化合物を使ったOFETの各ゲート電圧V_Gでの飽和電流I_D^{sat}の温度依存性から，活性化エネルギーE_aを求め，$N_t(\varepsilon)=\frac{C_0}{e}\left[\frac{dE_a}{dV_G}\right]^{-1}$を使ってトラップ準位の状態密度(DOS)を評価した．得られたDOSと，OFETの示す電界効果移動度μならびにサブスレッショホールドスイングSとの相関を詳細に調べた．これらの研究を通じて，絶縁膜—活性層界面でのキャリア輸送の機構についての考察を行った．さらに，界面でのキャリアトラップを減少させるために，撥水効果をもつ高分子絶縁膜であるparyleneを気相重合により作製し，フレキシブル性を有する高性能なC_{60}FETデバイスを作製した．さらにITO電極をゲート電極とし，絶縁膜をparyleneとすることによる透明OFETを実現した．

3. 研究成果

C_{60}薄膜FETの$N_t(\varepsilon)$ (cm^{-3})はε(eV)の増加に対して$N_t(\varepsilon)=2.0\times10^{19}\exp[-5.0\varepsilon]$にしたがう指数関数的な減少を示しており，$C_{60}$にアルキル鎖を取り付けた化合物を用いたLangmuir－Blodgett (LB)膜を使ったFETの$N_t(\varepsilon)$の1/5程度であった．

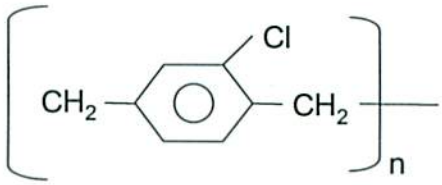


図 1. Parylene-Cの構造式

$N_t(\varepsilon)$は直接S因子と$S=\frac{k_BT}{e}\ln10\left[1+\frac{eN_t(\varepsilon)}{C_0}\right]$で結びつけられることが知られているので，この式を使ってS因子を求めると，C_{60}薄膜FETとLB膜FETでのSの大小関係はあうものの，絶対値については問題のあることがわかった．これを解決するためにSと$N_t(\varepsilon)$を関係づける式を従来展開されてきた弱反転領域から拡張し，OFETに適用可能となるように一般化した．一般化された式は，$S=\frac{\frac{k_BT}{e}(\ln10)\left[1+\frac{eN_t(\varepsilon)}{C_0}\right]}{1-\frac{1}{2}\left[\frac{1}{1-\exp\left(\frac{-e\phi_S}{k_BT}\right)}\right]}$であり，この式を使って$C_{60}$薄膜FETとLB膜FETの表面ポテンシャル$\phi_s$を求めると，OFETが蓄積領域で動作していることを示唆する$\phi_s=26$ meVが得られた．このように，界面のトラップ準位の評価と，それを使った輸送特性の評価ができたので，界面トラップ準位を低減させるための高分子絶縁膜形成を行った．

実際に用いたのはparylene-C（図1）であり，これを熱分解することによってparylene絶縁膜を形成しC_{60}薄膜を活性層とするFETを作製した．デバイスの典型的な伝達特性を図2に示す．得られたμは最大で0.41 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$である．このデバイスは空気に15分さらした後も真空下でのアニーリング処理などを行う必要がなく，He雰囲気下で簡単にFET動作し，長時間にわたって動作特性の劣化が生じない．また，空気中でも半日以上にわたってFET動作を確認できる．機械的な曲げにも強く，曲率半径6 mmま

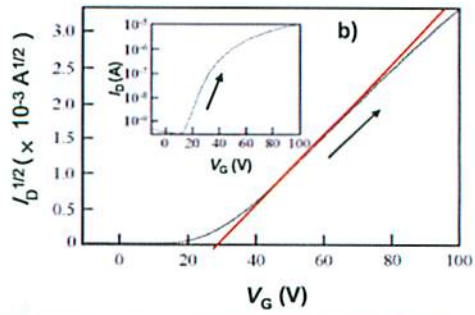


図 2. C_{60}/parylene/PET FETの伝達特性.

では動作特性の低下はほとんど見いだされなかった．このように，絶縁膜—活性層界面の基礎物理と界面の改良によるデバイス動作特性の向上が図られた．さらに，このデバイスについては，ゲート電極の透明化にも成功し,フレキシブル・透明化への第一歩が切り開かれた．図３に作製された半透明 FET デバイスを示す．また，絶縁膜高度化の研究に関連して，電極− 活性層界面の電子構造に関する研究を行った．

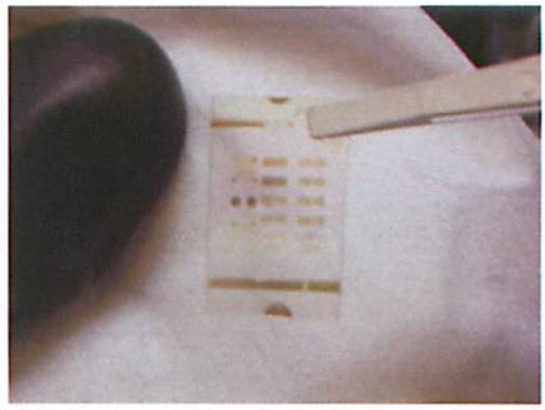


図 3. ITO 電極をゲート電極とする C_{60}/parylene/PET FET. 上部電極が金のため半透明.

4． ま と め

本プロジェクトにより，OFET の絶縁膜—活性層界面の詳細な調査を行い，その知見をもとにトラップ準位を低減させることのできる高分子絶縁膜の探索を行った．その結果，parylene 絶縁膜が OFET の絶縁膜として極めて良い特性を与えることを見いだした．なお，本研究の成果の一部は，ETH Zürich の固体物理研究グループと共同で達成された．また，本研究は，北陸先端科学技術大学院大学・藤原明比古准教授との議論のもとで遂行された．

4．発表（投稿）論文

“Output properties of C_{60} field-effect transistors with Au electrodes modified by 1-alkanethiols”, T. Nagano, M. Tsutsui, R. Nouchi, N. Kawasaki, Y. Ohta, Y. Kubozono, N. Takahashi, and A. Fujiwara, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 7211 - 7217.

“Hole-injection barrier in pentacene field-effect transistor with Au electrodes modified by C16H33SH”, Naoko Kawasaki, Yohei Ohta, Yoshihiro Kubozono, and Akihiko Fujiwara, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 123518-1 - 123518-3

“Transport properties of field-effect transistors with thin films of C76 and its electronic structure”, Hiroyuki Sugiyama, Takayuki Nagano, Ryo Nouchi, Naoko Kawasaki, Yohei Ohta, Kumiko Imai, Michiko Tsutsui, Yoshihiro Kubozono, and Akihiko Fujiwara, 449 (2007) 160 - 164

“Transport properties of field-effect transistor with Langmuir-Blodgett films of C60 dendrimer and estimation of impurity levels”, N. Kawasaki, T. Nagano, Y Kubozono, S. Sako. Y. Morimoto, Y. Takaguchi, A. Fujiwara, C.-C. Chu, T. Imae, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 243515-1 – 243515-3

“STM 探針からのキャリア注入による C_{60} のポリマー/モノマー化に関する研究”, 久保園芳博, 表面科学, 28 (2007) 659 - 664.

“走査トンネル顕微鏡によるフラーレンのナノマニピュレーション”, 久保園芳博, 固体物理, 43 (2008) 9 - 20.

“An investigation of correlation between transport characteristics and trap states in n-channel organic field-effect transistors”, Naoko Kawasaki, Yohei Ohta, Yoshihiro Kubozono, Atsushi Konishi, Akihiko Fujiwara, Appl. Phys. Lett. in press (2008).

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

—圧延組織変化と熱伝導度、電気抵抗率、ビッカース硬さ—

一関高専　亀卦川尚子、　　東北大・金研　村上義弘、伊藤俊、小林典男

1．はじめに

ニッケルの多元合金であるハステロイ C-276 は機械的特性に優れ、YBCO 超電導テープ線材（Coated Conductor）のコイル応用の分野で、最も有力な基板材料となっている。超電導線材に用いられるハステロイは、厚さ 100 μm に圧延されたテープ材であり、中間層、超伝導層等を成膜する過程で加熱されると、圧延組織が変化する。300℃から 850℃の温度で熱処理を行うと、熱処理時間が僅か 30 分程度であっても、ハステロイ基板の熱抵抗率（熱伝導度の逆数）、電気抵抗率、ビッカース硬さが変化することは、既に、昨年までの研究成果で報告した。熱抵抗率、電気抵抗率、硬さは、熱処理温度に対して同様の依存性を示し、熱処理温度 300℃から 600℃の範囲で緩やかに上昇する。この原因として、熱処理温度の上昇とともに増加する 100nm 程度の微細な結晶粒の析出を挙げた。成分分析の結果は、この析出物が金属間化合物 μ 相である可能性が高いこと示した。ビッカース硬さの増加は、析出硬化の結果であり、抵抗の増加は、析出微粒子が電子の散乱中心として働くことに起因している。熱処理温度が 700℃を超えると結晶粒の析出が加速的に増加するにもかかわらず、熱抵抗をはじめとするこれらの値が減少に転ずるのは、再結晶化の影響が顕著になるためであると推測された。そこで、今年度は、再結晶化との相関を明らかにするために、熱処理温度 400℃から 850℃の試料について TEM を用いた系統的な組織観察を行った。

2．研究経過

試料は、厚さ 0.1 mm 幅 10 mm の圧延ハステロイテープから、長さ 10 ｍｍ、幅 3～4 mm に切り出し、アルゴンガスフロー炉で熱処理した後、測定を行った。熱処理過程は全ての温度で共通で、30 分で昇温時間し 30 分間保持、その後炉冷とした。測定は、試料片ごとに、熱伝導度、電気抵抗率、マイクロビッカース硬さ、SEM 像、TEM 像の順番で行った。再現性を確認するために、異なるテープ材より切り出した試料片についても測定を行った。

3．研究成果

図 1 に、熱処理前の値（$1/\kappa_{NA}$，ρ_{NA}，HV_{NA}）で規格化した熱抵抗率 κ_{NA}/κ、電気抵抗率 ρ/ρ_{NA}、ビッカース硬さ HV/HV_{NA} の熱処理温度依存性を示す。図 2 に TEM 像を示す。図 2-(a), (b), (c), (d)は、それぞれ、熱処温度 400℃、600℃、700℃、850℃の写真である。再結晶化は、熱処理温度 700℃までは全く見られず、850℃に上昇させて初めて観測された。図 1 の κ_{NA}/κ、ρ/ρ_{NA}、HV/HV_{NA} は、再結晶化の起こる 850℃で明らかに減少している。中でも熱抵抗率の変化は著しく、700℃から 850℃の間で、約半分にまで低下している。

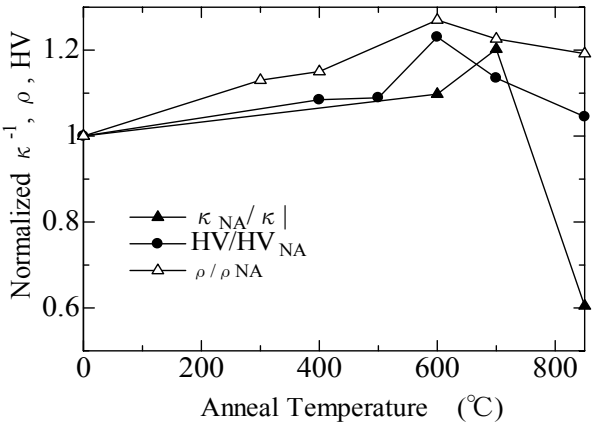


Fig.1 Annealing temperature dependence of normalized values of κ^{-1}(▲), ρ (△) and HV(●).

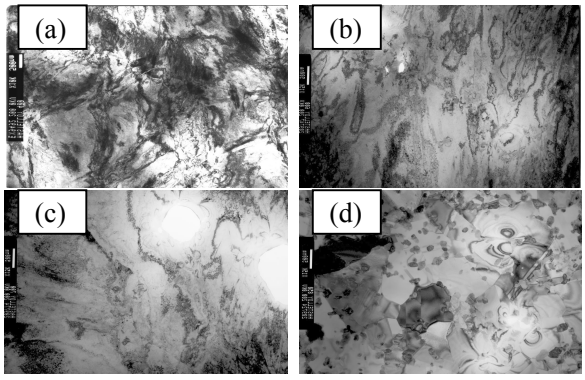


Fig.2 TEM images of annealed Hastelloy at 400℃ (a), 600℃ (b), 700℃ (c) and 850℃ (d).

熱伝導度κは、電子とフォノンの寄与に分けられる。ヴィーデマン・フランツの法則を仮定して分離したこれらの値を、図 3 に示す。図は、850℃での熱抵抗率の急激な低下、即ち、κの急激な上昇が、主にフォノン散乱の抑制によって生じていることを示している。

これらの結果から、次のことが言える。圧延ハステロイ基板が高温環境に置かれると、圧延組織が開放されるに従って微細結晶粒の析出と再結晶化が起こる。電気的、熱的輸送特性および硬さの熱処理温度依存性は、定性的にこれらの寄与の重ねあわせで説明できる。熱抵抗の測定結果について、これを模式的に現すと、図 4 のようになる。図の点線 A と B は、それぞれ析出微細粒子の寄与と再結晶化の寄与を表す。これら二つの寄与を合わせたものが C、すなわち、測定値の定性的な振る舞いを表す。

IBAD 法による超電導線材製造工程では、超電導層の前に GZO と CeO_2 のバッファ層を成膜するが、このとき基板の温度はそれぞれ約 200℃と 600℃になる。この段階で微細粒子の析出はすでに始まっているはずであり、800～850℃での超電導層蒸着を含めた全ての工程を経た後のハステロイ基板の微細組織は、850℃で 30 分の熱処理を加えただけの場合よりも微細粒子の析出が顕著になっていると推測される。従って、実際の超電導線材の基板の熱抵抗率の低下は、図 1 に得られた結果より抑えられるであろう。また、硬さと電気抵抗率は増加するであろう。

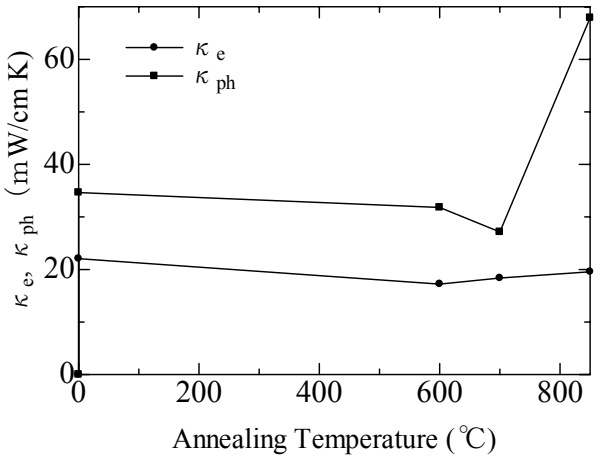


Fig.3 Annealing temperature dependence of thermal conductivity of electrons, κ_e(●), and of phonons, κ_{pf}(■).

4. まとめ

超電導線材製造工程での蒸着時の加熱によって、ハステロイ圧延基板の組織がどう変化し、その結果、熱伝導度をはじめとする材料の基本性質がどのような影響を受けるかを明らかにするために、熱伝導度、電気抵抗、ビッカース硬さの熱処理温度依存性と、SEM、TEM による組織観察を行った。その結果、熱処理温度 300℃から金属間化合物μ相と考えられる微細粒子が析出し始めること、析出は温度の上昇と共に顕著になり、それに伴って、硬さ、電気抵抗、熱抵抗は増加することが明らかになった。また、850℃では、明らかな再結晶化が観測され、それに対応して、硬さ、電気抵抗、熱抵抗の低下が観測された。これらの実験結果は、圧延ハステロイ基板の電熱特性と硬さの熱処理温度依存性を決める主要な要素が、析出と再結晶化の二つであることを示している。

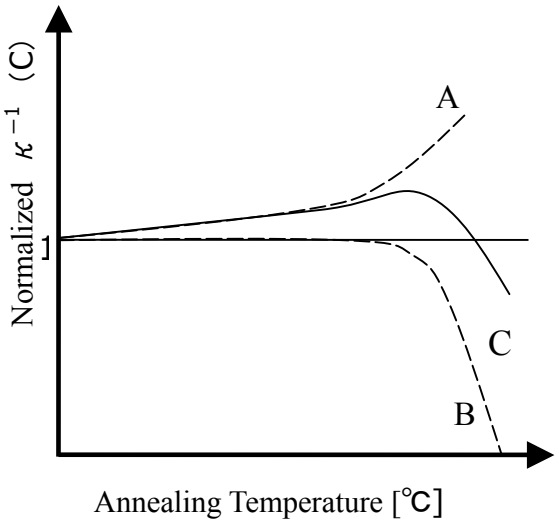


Fig.4 Schematic drawing. A and B show contribution of precipitation and of recrystallization, respectively. C ia a sum of A and B.

5. 発表論文

1) 「熱処理したハステロイ圧延薄板のビッカース硬さと電気抵抗率」、千葉孝、亀卦川尚子他、2007 年度春季低温工学・超電導学会予稿集、(2007) 3D-a08

2) 「圧延ハステロイ基板の電熱特性に対する熱処理の効果」、加藤卓弥、亀卦川尚子他：2007 年度秋季低温工学・超電導学会予稿集、(2007) 2A-a06

アノード酸化による新規ニオブ・アルミニウム電解コンデンサー用酸化物皮膜の作成

北大・院工　高橋英明, 小山 瞬, 坂入正敏, 菊地竜也
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高容量化が強く望まれている.

本研究においては, 液相析出法により TiO_2 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, Al–Ti 複合酸化物皮膜の形成を試みるとともに, 生成皮膜の構造および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, エタノール中において超音波洗浄したのち, 293 K の 0.5 kmol m^{-3} – H_3BO_3 / 0.05 kmol m^{-3} – $Na_2B_4O_7$ 混合溶液 (ボレート溶液) 中において 10 A m^{-2} の定電流を与えてセル電圧が 100 V に到達するまでアノード酸化した.

(2) TiO_2 コーティング (液相析出法): 前処理を施した試料を, 303 K に保持した 0.01 kmol m^{-3} – $(NH_4)_2TiF_6$ / 0.2 kmol m^{-3} – H_3BO_3 混合溶液中に浸漬し, 最大 t_c = 3.6 ks 保持した. 試料を溶液から取り出し, 蒸留水で洗浄したのち室温において乾燥した.

(3) アノード酸化: TiO_2 被覆試料をボレート溶液 (293 K) 中に浸漬し, 10 A m^{-2} の定電流を与えてセル電圧 100 V までアノード酸化した.

(4) インピーダンス測定: アノード酸化した試料をボレート溶液 (293 K) 中に浸漬し, 周波数 10^{-1} ～ 10^5 Hz の交流電圧 100 mV を与えてインピーダンス測定を行った. ボード線図解析法によりデータを解析し, 酸化物皮膜の並列等価容量 C_p を求めた.

(5) ラザフォード後方散乱分光分析 (RBS):アノード酸化した試料を約 5 mm × 5 mm 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.

３．結果と考察

図 1 は, TiO_2 を被覆したのちアノード酸化したさいの, セル電圧の時間変化を示したものである. 比較のため, 電解研磨試料について得られた曲線を点線で示した. 電解研磨試料においては, セル電圧は時間に比例して増大するのに対し, TiO_2 被覆試料においては, 初期の電圧上昇速度は速く, そののち傾きが緩やかになり電解研磨試料とほぼ等しい速度で上昇することがわかる. 初期の電圧上昇速度および傾きが変化する電圧は, コーティング時間の増大とともに低下している. このことは, 前処理において化成したアノード酸化皮膜が, TiO_2 コーティングのさいに処理溶液により溶解することに対応している.

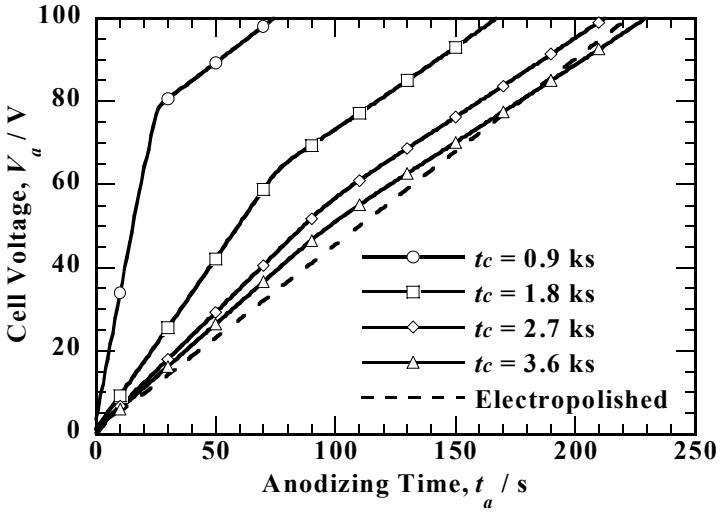


Fig. 1. Time variations in the cell voltage, V_c, during anodizing at 10 A m^{-2} obtained for TiO_2 coated specimens.

図 2 は, (a) コーティング時間 t_c = 3.6 ks で TiO_2 を被覆したのち 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, Ti および O の深さ方向濃度分布を示したものである. アノード酸化した試料の皮膜は, Al_2O_3 – TiO_2 複合酸化物からなり, 傾斜組成を有することがわかる. また, 皮膜表層部に TiO_2 が濃縮していることが明らかである. 酸化物層とアルミニウム基板との界面は不明瞭であり, これはアルミニウム基板が TiO_2 コーティングのさいに不均一に溶解したためであると思われる.

図 3 は, TiO_2 の被覆時間 t_c と, 100 V アノード酸化皮膜の並列等価容量 C_p との関係を示したものである. 点線は, 電解研磨試料を 100 V までアノード酸化した試料の並列等価容量を表しており, これに対する容量増大率を右側の縦軸に示した. この図から, TiO_2 被覆試料の電気容量は, コーティング時間とともに増大し, 一定値に到達することがわかる. 被覆時間 t_c = 3.6 ks でコーティングした試料が最も大きい電気容量を示し, 電解研磨試料と比較して約 35 %増大している. このように TiO_2 被覆試料が大きい電気容量を示しているのは, 誘電率の大きい TiO_2 がアノード酸化皮膜中に取り込まれたためであると考えられる.

４．まとめ

液相析出法により TiO_2 を被覆したアルミニウムをアノード酸化して得られる皮膜は, Al_2O_3 – TiO_2 複合酸化物からなり, 傾斜組成を有する. TiO_2 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, 電解研磨試料と比較して, 最大 35 %増大した.

５．発表（投稿）論文

"Nb_2O_5 deposition on aluminum from $NbCl_5$-used sol and anodizing of Nb_2O_5-coated Al", S. Koyama, T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi, and S. Nagata, *Electrochemistry*, **75**, 573-575 (2007).

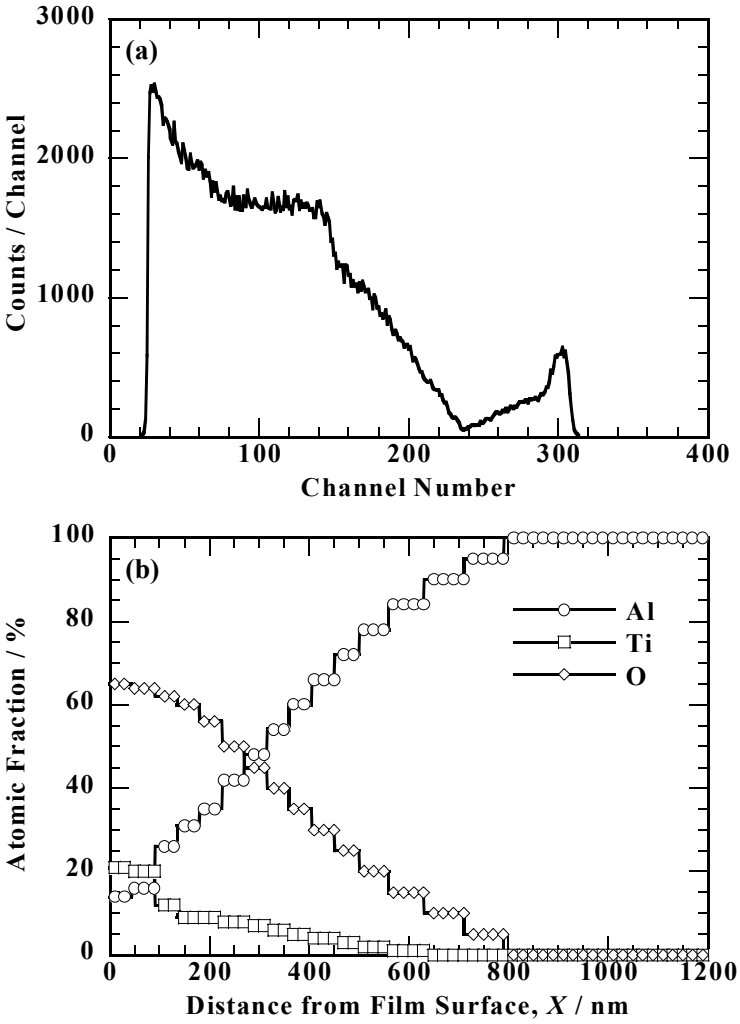


Fig. 2. (a) RBS spectrum and (b) concentration profiles of Al, Ti, and O in depth for specimen anodized up to 100 V after TiO_2-coating with t_c = 3.6 ks.

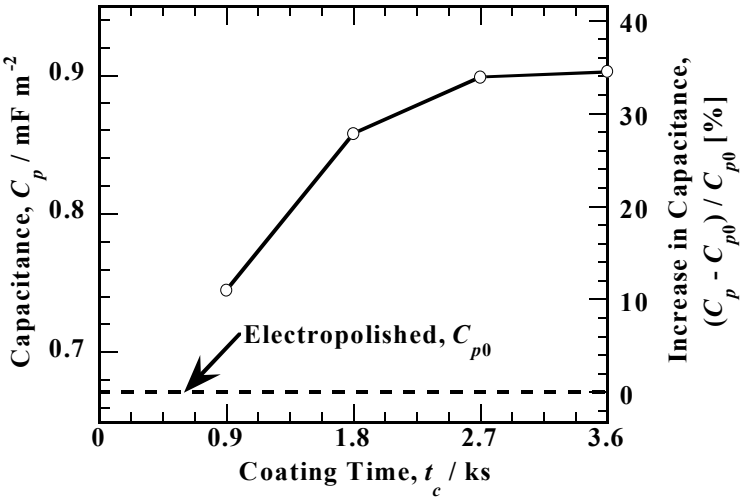


Fig. 3. Change in the parallel capacitance of 100 V anodic oxide films, C_p, with coating time, t_c.

生体用チタン合金の開発

新潟工科大　村山洋之介、　　東北大・金研　千葉晶彦

1．　はじめに

インプラント材料のような生体材料においては、生体に対して毒性がないということがまず重要であるが、機械的性質としては、弾性率が重要な問題である。通常、金属材料と人骨の弾性率は5から7倍ほどの開きがあり、負荷を受ける部位のインプラント材と人骨界面における破壊や骨吸収の問題が生ずる。本研究課題は、生体と親和性の高いチタン合金において、弾性率を大きく低減させるための材料学的なアプローチとそのメカニズムの解明にある。

すでに、Nb, Taのような開放型β安定化元素のTiへの合金化によって、β相の相安定性とω相の相安定性との兼ね合いにより、Ti合金の弾性率が大きく減少する組成が認められており、Ti-Nb系を基本とした低弾性チタン合金の研究が盛んに行われている。しかし、Nb, Taといった開放型β安定化元素は高価である。そこで、本研究課題では共析型β安定化元素であるCrをとりあげ、Ti-Nb系同様に、Ti-Cr合金の準安定β相に低弾性の効果が期待できるかどうか調査することとした。

2．　研究経過

これまでの準安定βチタン合金の研究から、高温相であるβ相を容体化処理によって、室温に持ち来たらすと、組成によって低弾性な合金が得られることがわかっている。この低弾性を示す組成範囲は、マルテンサイト変態と密接に関連しているらしく、β安定化元素量を増やすとマルテンサイト変態温度は減少し、それにつれ、弾性率の低減が見られる。β安定化元素が多量になると、室温でのβ相は安定し弾性率は再び増加の傾向を示す。しかし、弾性率が極小を示すと見られる組成範囲は、ω相の生成と競合する組成範囲にあり、ω相の生成は弾性率の上昇と延性の低下を持ち来たらす組成範囲でもある。しかも、この組成領域では、ω相と競合する形で、変形双晶や応力誘起変態などの変形様式が活動する組成範囲とも重なっている。

これらのことから、Ti-Cr系においても、二元系Ti-Cr合金の弾性率と組成の関係を詳細に調べ、ω相抑制元素であるSn添加の効果を調べた。

3．　研究成果

平成19年度は、本研究課題で取り上げている合金系の基本組成である、Ti-Cr系に関し、チタン国際会議でその成果を報告した。すなわち、Ti-Cr系合金の組成と弾性率の関係においても、Ti-Nb系を代表とする開放型β安定化元素添加による準安定βチタン合金と同じような組成と弾性率の関係を示すこと、Ti-Nb系において、準安定β相とω相の競合によって、弾性率が急激に上昇する組成範囲があるが、Ti-Cr系においてもそのような領域が存在し、ただし、その組成範囲はTi-Nb系に比べると遙かにβ安定化元素量の少ない組成範囲で起こることを確認した。

また、ω相と準安定β相の競合する組成範囲では、複雑な変形機構が重複し、合金組成によって、単軸引っ張り試験では高い伸び値を示しても、全く冷間加工の効かない組成や、単軸引っ張りの伸び値が小さくとも、冷間加工可能な領域があることがわかった。

Sn添加の効果に関しては、11mass%Cr以上の組成範囲においては、Sn添加の効果は見られなかったが、それ以下、5mass%Crまでの Ti-Cr合金においては、Snの添加によって弾性率が大きく減少することが認められた。

4．　ま と め

Sn無添加のTi-Cr合金では、8Crを中心に弾性率の高い領域があり、これは、急冷による試料作成時に生じたω相によるものと思われ、透過型電子顕微鏡観察において確認した。また、Ti-5Cr合金ではSnの添加量にかかわらず、マルテンサイト組織であったが、この場合もSn添加によって弾性率は大幅に減少した。この合金系では、ひずみ誘起変態も確認され、今後、マルテンサイト変態、athermalω相と変形機構との関連について継続して調査していく予定である。

5．　発表論文

"Mechanical Properties of Ti-Cr System Alloys Prepared by Powder Metallurgy", Y.Murayama, A.Okubo and H.Kimura, Ti-2007 Science and Technology, edited by M.Niinomi, S.Akiyama, M.Ikeda, M.Hagiwara, K.Maruyama, The Japan Institute of Metals (2007), pp.1489-1492

Micro Small Punching (SP) 法による金属ガラスの塑性変形能

東北大・環境　吉見享祐　　(院生) 常包将史　前田英哉　　東北大・金研　加藤秀実

東北大・学際セ　才田淳治　　東北大・金研　千葉晶彦　井上明久

1.　はじめに（1から5まで10ポイント）

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が盛んに進められている。以前の研究[1]で、$Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 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[2,3]。そこで本研究は、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（Micro SP）法により多軸応力下で $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Pd_{17.5}$ および $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ を変形させ、その塑性変形挙動を調査することを目的とする。

1) H. Kato, A. Inoue and J. Saida: Appl. Phys. Lett., **85** (2004), 2205.
2) Kyosuke Yoshimi, Hidemi Kato, Junji Saida and Akihisa Inoue: Mater. Trans., **46** (2005), 2870.
3) Kyosuke Yoshimi, Hidemi Kato, Junji Saida and Akihisa Inoue: Mater. Sci. Forum, **539–543** (2007), 2054.

2.　研究経過

バルク金属ガラスである $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Pd_{17.5}$ および $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ から約 φ3mm、厚さ 0.2mm の試験片を切り出し、Micro SP 試験に供した。Micro SP 試験は室温にて、クロスヘッド速度 0.1mm/min で行い、試験片中央に荷重を加えて張り出し変形させることで試験片を破断させた。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、Micro SP 試験によって得られた、荷重—変位曲線を示す。上述のように、これまで、$Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Pd_{17.5}$ と $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ の展伸性の差異を定量化することが困難であったが、Micro SP 試験によってそれが可能となった。すなわち、$Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Pd_{17.5}$（図1(a)）は、$Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$（図1(b)）に比べて、約4倍の大きな塑性歪みが観察された。図2に破断亀裂が発生した時点の、$Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Pd_{17.5}$ および $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 試験片の表面外観写真を示す。$Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Pd_{17.5}$ 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観察された。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ことが示された。これに対して $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 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 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Pd_{17.5}$ 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。図3には、破断亀裂周辺のせん断帯の詳細な観察結果を示す。このように、Micro SP 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。

4.　ま と め

本研究によって、Micro SP 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。引張試験では、$Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Pd_{17.5}$ と $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ との間の塑性変形能に明瞭な差異は見出されなかったが、Micro SP 法では両者共に塑性変形能を示し、しかも $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Pd_{17.5}$ の塑性歪みは $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ の塑性歪みの約4倍程度（破断エネルギーにして約16倍）であった。この差異は、せん断帯の発生の容易さと、伝播経路の複雑さに原因があると考えられ、とりわけ伝播経路の複雑さにはせん断帯の伝播に伴う結晶化が関係しているとの議論もある。これらの点について、今後より詳細に調査を行っていきたいと考えている。

5.　発表（投稿）論文

現在のところなし。（現在、投稿準備中）

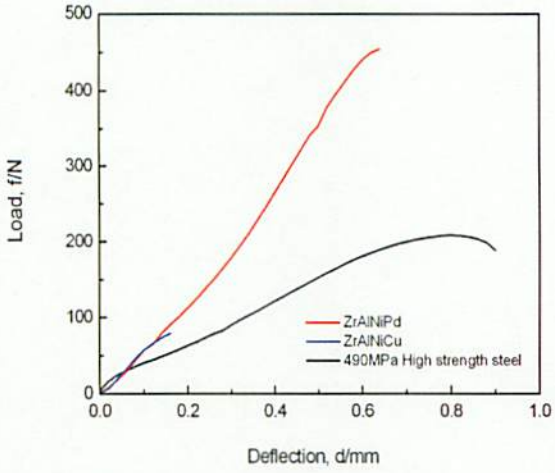


図１．　Micro SP 試験によって得られた $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Pd_{17.5}$ と $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ の荷重—変位曲線．比較のために 490MPa 高強度鋼のデータも示す．

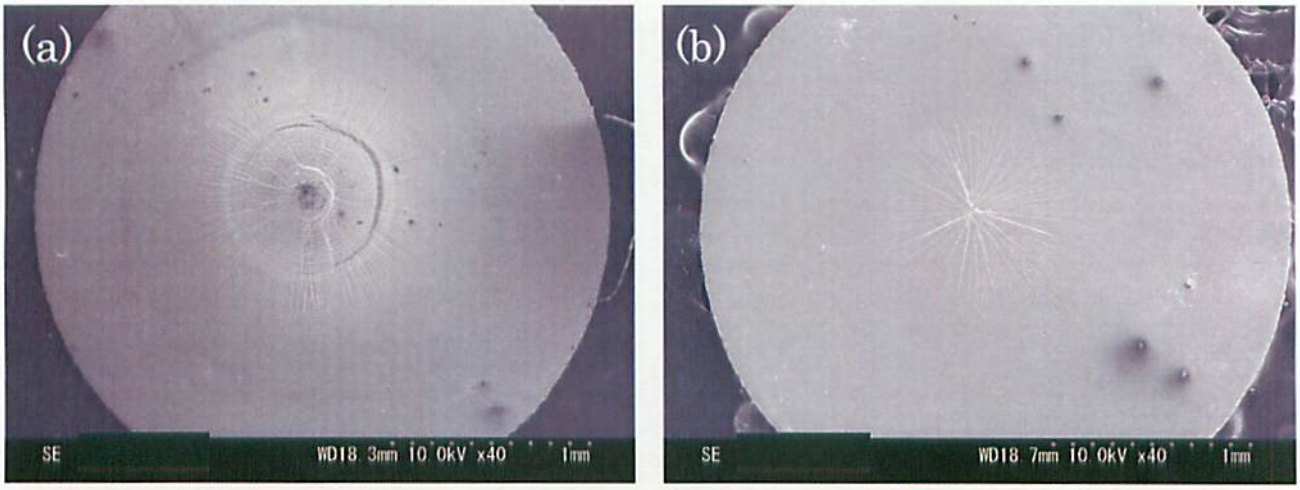


図２．　試験後の試料の表面外観写真．(a) $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Pd_{17.5}$，(b) $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$．

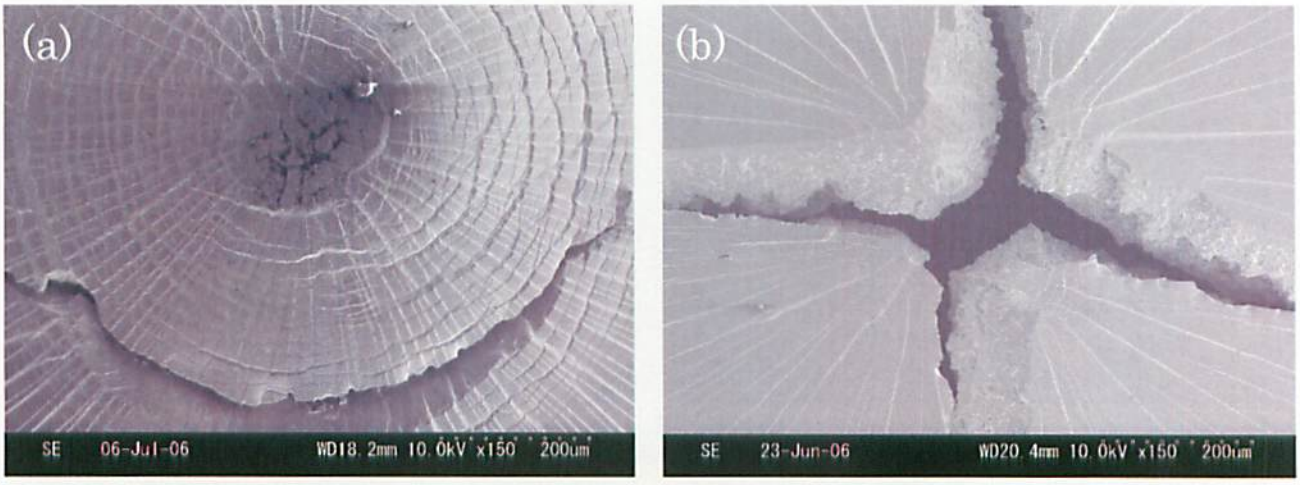


図３．破断亀裂周辺のせん断帯の走査型電子顕微鏡による観察結果．(a) $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Pd_{17.5}$，(b) $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$．

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、李　常賢　横浜国大・工学研究院　武田　淳、横浜国大・工学府　三堀真吾

１．　はじめに

昨年度、本共同研究により、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発光分光（および光学利得スペクトル測定）法を開発し、これを用いて II-VI 族ワイドギャップ半導体 ZnO 薄膜における高密度励起状態のキャリアダイナミクスを計測してきた。本年度は、この分光手法を低温測定可能な手法に改良するとともに、ZnO ナノ構造物質（multipod）において、その高密度励起状態からの誘導放出発光とレーザー発振のダイナミクスを時間分解発光分光から明らかにすることを目的とする。

２．　研究経過

ZnO ナノ構造物質（multipod）の高密度励起子、電子・正孔プラズマ（EHP）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。図 1 に高密度でバンド間励起した場合の ZnO multipod 試料における積分発光スペクトルと時間分解発光スペクトルを示す（室温）。発光は～3 ピコ秒の開始時間を伴って現れ、時間初期には 395nm 付近にモード構造を伴うレーザー発振が見られた。発光ピークは～388nm に向かって時間とともに短波長にシフトし、その半値幅も小さくなっていく。また、これに伴ってモード構造も消失していく。発光のピーク位置やスペクトルシフトの様子から、この発光は EHP 状態からの発光であると考えられる。発光の開始時間の存在は、EHP が励起直後ホットな状態にあり、電子と正孔が輻射再結合し発光が生じるよりもキャリア-LO フォノン散乱が効率的に生じていることを示している。また、発光ピークの短波長シフトやモード構造の消失は、電子・正孔の再結合によるキャリア密度の減少に伴い逆転分布が消失し、EHP によるレーザー発振・誘導放出発光から励起子・励起子散乱による P 発光へ転換していることを示している。

我々の知る限り、ZnO ナノ構造物質において、EHP 状態からのレーザー発振及びそのダイナミクスを観測したのは初めての例であると思われる。

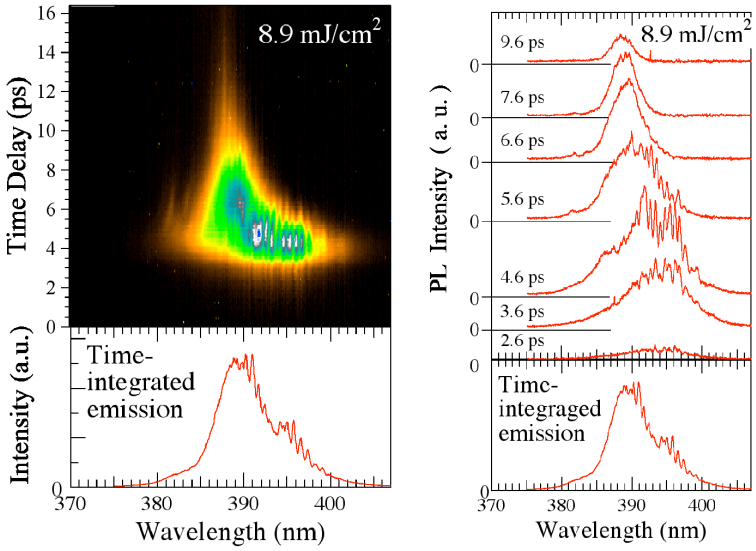


図 1　ZnO multipod 試料における積分発光スペクトルと時間分解発光スペクトル

さて、モード間隔より ZnO multipod 試料の共振器長を見積もると、いかなる場合も、その長さはおよそ 20～50 ミクロンであった。この共振器長は multipod 試料の 1 本 1 本の針状方向の長さと良く一致するので、レーザー発振のキャビティは multipod 試料の針状方向の端面で形成されているものと思われる。

これらの結果をバルクの場合と比較するために、ZnO multipod 試料および ZnO 薄膜試料における EHP 発光のピーク位置と半値幅の時間依存性を図 2 に示す。どちらの場合もほぼ同じ励起密度で励起しており EHP 状態からの発光を観測している。図中の波線は、ZnO 薄膜の定常状態における P 発光のピーク位置と半値幅を示している。

multipod 試料・薄膜試料いずれの場合も、時間とともにピーク位置は短波長へシフトし、半値幅は減少していき、定常状態の P 発光の値に近づいていく。しかしながら、図を見て明らかなように、発光初期において multipod 試料の発光の半値幅は薄膜のそれに比べて～2 倍程度もブロードであることがわかる。この原因として、以下の 2 つが考えられる：1）励起スポット中には多数の ZnO multipod が含まれるが、各々の位置

の multipod により励起密度が異なるため、試料中のキャリア密度には不均一な分布が生じ、結果として発光帯に不均一な幅がつく。あるいは 2）ナノ構造に特有なキャリア拡散の抑制の効果によるものと思われる。ここでは、後者について、簡単に議論する。

ZnO multipod 試料は、針状方向には数 10～100μm 程度の長さを有し、一方その直径は 100～500nm のサイズである。ZnO におけるキャリアの拡散係数は、過渡回折分光法により $D = 10.8\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{s}$ となり、ほぼ直径と同程度のサイズとなる。このため、直径方向へのキャリア拡散はサイズ効果により制限されるものと思われる。すなわち、ZnO 薄膜試料では、生成した EHP 状態は輻射再結合の他キャリアの拡散により冷却できるが、ZnO multipod 試料においては、拡散による冷却効果が抑制されるため、時間初期の発光の半値幅がブロードなのかもしれない。

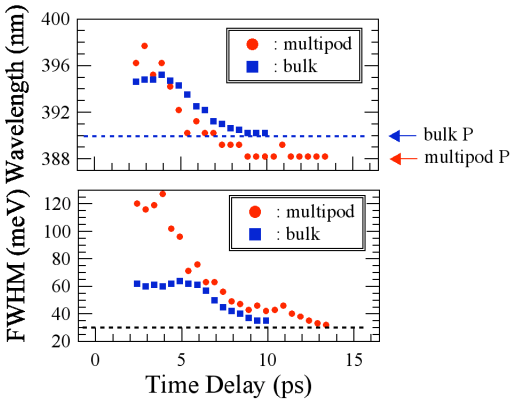


図 2　ZnO multipod 試料および ZnO 薄膜試料における EHP 発光のピーク位置と半値幅の時間依存性

３．　研究成果

- ✓ 低温測定可能な光カーゲート分光法を構築し、ZnO ナノ構造体である ZnO multipod 試料において、室温～10K の温度範囲において、励起子―励起子散乱および電子正孔プラズマ（EHP）からの誘導放出発光、レーザー発振のダイナミクスを測定した。
- ✓ バンド間励起の場合、EHP 発光には～3 ピコ秒程度の開始時間がかかる。これは、バルクの場合と同様、EHP が熱分布する前にキャリア-LO フォノン散乱が効率的に生じていることを示している。
- ✓ ZnO multipod 試料の EHP 発光は、時間初期においてバルクの場合よりもはるかに広いスペクトル幅を持つ。

４．　ま と め

フェムト秒光カーゲート法を用いて、ZnO ナノ構造物質（multipod）の高密度励起状態からの発光の誘導放出とレーザー発振のダイナミクスを観測した。その結果、EHP 状態において、multipod の針状方向の端面を共振器とするレーザー発振を初めて観測することができた。また、バルクと multipod では、初期過程において EHP 発光のスペクトル幅に顕著な相違があることを見出した。この原因を特定するためには、今後、顕微分光と時間分解分光を組み合わせた光学系を構築し、単一の 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必要がある。

５．　発表（投稿）論文

"Ultrafast dynamics of high-density carriers in ZnO nano-multipods studied by femtosecond optical Kerr gate spectroscopy", Shingo Mitsubori, Sang Hyun Lee, Takafumi Yao , Ikufumi Katayama and Jun Takeda, EXCON2008, submitted.

水素雰囲気中時効熱処理した導電性 Cu-Ti 合金の微細組織観察

大阪府立大学･工学研究科 千星 聡、 東北大学･金属材料研究所 今野 豊彦

1. はじめに

リードフレームやコネクタに利用されている導電性銅合金には、強度と導電性のバランスに優れた銅(Cu)-ベリリウム(Be)合金が広く用いられているが、Be の毒性、高コストが問題視されている. このため我々は、その代替材料として時効硬化型 Cu-Ti 合金に注目してきた. Cu-Ti 合金は時効硬化性が高く、力学的特性では Cu-Be 合金を凌ぐ. また、比較的安価で、環境適合性も優れている. その反面、導電率は Cu-Be 合金の半分以下であることが欠点であった.

時効析出型 Cu-Ti 合金の力学的･電気的特性と組織の関係に関しては数多くの研究がある. 高温の一次 Cu 固溶体(Cu_{ss})を溶体化処理して過飽和固溶体にし、その後 350～500 °C で時効すると母相中に Cu_4Ti 相が微細に析出する. これに起因して強度が向上する. 一般に時効析出合金では析出相の体積分率は高々数%であるため、電気抵抗率は母相の抵抗率から概算できる. 固溶体母相の抵抗率の固溶元素による増分$\Delta\rho$は濃度 C_iと次の関係にある.

$$\Delta\rho = A\, C_i\,(1 - C_i) \quad \text{..... [Nordheim の式]}$$

ここで、A は溶媒物質と溶質原子に依存する定数で、Cu に Ti が固溶した場合では A は 9～12 x 10^{-8} Ω･m/at. %であり、Cu-Ti 状態図によれば、500 °C での時効では母相 Cu_{ss} 中に 1.0 at. % 以上の Ti が固溶する. このとき、上式から、合金の導電率は 18 %IACS (%IACS: 293 K における国際標準軟銅線の比抵抗率を基準にした導電性の割合)以下と見積もられる. したがって、Cu-Ti 合金において強度を損なうことなく導電率を向上させるためには、Cu_4Ti 相を微細に分散させ、母相中の固溶 Ti 量を低減することが指針となる.

これを実現する一つの方法として、我々は水素中での熱処理法により Cu-Ti 合金を高強度化、高導電率化することを提案している. 本手法では、従来の時効と同様に Cu_4Ti 粒子析出による強化に加えて、固溶 Ti が侵入した水素と反応し析出することに由来した高導電率化が期待できる. 本研究では、水素雰囲気中で Cu-Ti 合金を時効し、その組織変化を調査した.

2. 研究経過

純銅(純度 99.99%)と純チタン(99.99%)をアルゴンガス雰囲気中でアーク溶解し、公称組成が Cu - 3 at. % Ti (以後、Cu-3Ti と記す) となる合金インゴットを作製した. 均質化のために合金インゴットを真空下で 850 °C, 72 h の熱処理に供した. その後冷間圧延し、約 20 × 6 × 0.6 mm^3 の板状試料を切り出した. 次に、溶体化のために試料を真空中にて 880 °C で 24 h 保持し、水中へ急冷した. さらに、表面酸化層の除去のため試料表面をバフ研磨で鏡面仕上げした. この後、500 °C で真空中あるいは水素雰囲気中で時効処理した. 水素雰囲気中での時効は不透明石英管に試料と約 3 g の TiH_2 粉末を一緒に真空封入し、500 °C で保持した. この処理では TiH_2 粉末がチタンと水素に解離するため、封入管内は水素雰囲気となる. 水素雰囲気中で時効した Cu-3Ti 合金中の構造と微細組織を透過型電子顕微鏡(TEM)観察により調べた. また、直流四端子法により試料の抵抗率を室温にて測定し、導電率を求めた.

3. 研究成果

Fig. 1 に水素雰囲気中にて 500 °C で 1 h 時効した Cu-3Ti 合金の TEM 明視野像(BFI)および制限視野回折パターン(SADP)を示す. 電子線入射方位は$[001]_{Cu}$である. SADP では母相 Cu_{ss} からの回折斑点に加えて、1/5 420_{Cu} 付近とそれと等価な位置に超格子反射がみられる. 超格子反射は Dla 構造 ($MoNi_4$ 型; I4/m)で指数付けされ、母相 Cu_{ss} 中に Cu_4Ti 相が 2 つのバリアントをもって存在していることを示している. 以上のような組織的特徴は、Cu-3Ti 合金を真空中で時効したときの初期段階での組織と類似している.

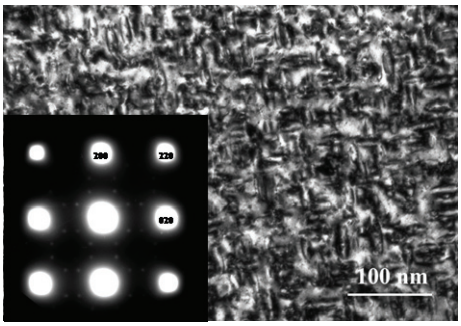


Fig. 1 Bright field images (BFI) and the corresponding selected are diffraction pattern (SADP) (inset) of the Cu -3 at. % Ti alloy aged at 500 °C for 1 h; incident beam direction is close to $[001]_{Cu}$.

Fig. 2 (a) は水素雰囲気中にて 500 °C で 12 h 時効した Cu-3Ti 合金の BFI である. 電子線入射方位は$[001]_{Cu}$である. Fig. 2 (a) では針状 Cu_4Ti 相に対応する縞状コントラストが認められる. 縞状コントラストは Fig. 1 と比較して粗大化しており、同時に平均粒子間隔も広がっている. また、Fig. 2 (a)では、寸法 50 nm 程度の角状コントラストも見られる. Fig. 2 (b) は角状コントラストに対応する領域から得られた SADP である. この SADP は模式図(Fig. 2 (c))で示すように、母相 Cu_{ss} による回折斑点、TiH_2 (fcc, 格子定数, a = 0.445 nm) による回折斑点、TiH_2 による多重回折斑点の重ね合わせとして指数付けできる. すなわち、水素雰囲気中で時効された合金では Cu_4Ti 相に加えて、TiH_2 が形成される.

Fig. 3 は水素雰囲気中にて 500 °C で 48 h 時効した Cu-3Ti 合金の BFI である. 電子線入射方位は$[001]_{Cu}$である. Fig. 4 からは角状 TiH_2 (寸法: 約 50 nm)と針状 Cu_4Ti(数 nm)によるコントラストが認められる. Cu_4Ti 相の大きさは水素雰囲気中で 12 h 時効した試料(Fig. 3)と比較して縮小しており、かつ、その平均粒子間隔も増大している. このように、水素雰囲気中での時効にともなって合金中の Cu_4Ti 相の体積分率は減少する.

真空中および水素雰囲気中にて 500 °C で 0.5～48 h 時効した Cu-3Ti 合金の室温での導電率を Fig. 4 に示す. 溶

体化処理直後の導電率は 5.2 %IACS であった. また、真空中で時効した試料では時効にともない導電率は単調に増加するが、48 h 後でも 17 %IACS に留まる. これは、固溶 Ti 量を 1.0 at. % として式(*) から導出される値とよく一致している. 一方、水素雰囲気中で時効した試料の導電率は 1 h 後で 20 %IACS となり、約 12 h 以降で急激に上昇し、48 h では約 65 %IACS に達した. このように、真空中での時効と比較して水素雰囲気中での時効は Cu-3Ti 合金の導電性を効果的に向上させる.

4. 考察

水素雰囲気中で時効した Cu-3Ti 合金の組織の主な特徴は、第一に Cu_4Ti 析出相の析出と縮小、第二に TiH_2 の形成である. 溶体化処理した合金を水素雰囲気中にて 500 °C で時効したとき、時効 1 h では Cu_4Ti 相が微細に析出し(Fig. 1)、時効 12 h ではその粗大化が認められる(Fig. 2). これらは、通常の時効析出現象と同様に、過飽和固溶体相中に第二相が生成および成長した結果である. 一方で、時効 48 h では Cu_4Ti 相は縮小する(Fig. 3). これは、水素雰囲気中での時効により Cu_4Ti 相の Ti が水素と反応するためである. このように、水素雰囲気中で時効処理すると、本来の時効析出と水素の侵入が並行して競合的におこる.

TiH_2 相の形成は、合金内に侵入した水素が Cu_4Ti 析出物相中の Ti あるいは母相中の固溶 Ti と反応に起因し、その結果、Cu_4Ti 相の縮小および母相中の固溶 Ti 量の減少をもたらすと推察される. これは、水素雰囲気中で時効した試料の導電率が真空中での時効した試料よりも高いという実験結果と整合している(Fig. 4). また、48 h 時効した合金の導電率は 65 %IACS であった. 式(*) によれば、このときの固溶 Ti 量は 0.5 at. %以下であると見積もられる. これは平衡 Ti 固溶量(1.0 at. %)を下回る値である. したがって、以上の組織変化に起因して、水素雰囲気中で時効処理した Cu-3Ti 合金では、従来の時効処理合金と比較して導電率は向上すると結論できる.

5. まとめ

本研究では、溶体化処理した Cu–3Ti 合金に対し、水素雰囲気中にて 500 °C で時効したときの組織・構造と強度、導電率について調査した. その結果、以下の結論を得た.

(1) 時効処理初期では母相 Cu_{ss} 中に Cu_4Ti 相の時効析出および成長がみられる. さらに、時効時間にともなって合金内に侵入した水素が Ti と反応し、これに起因して、母相 Cu_{ss} 中の固溶 Ti 量は低下し、Cu_4Ti 析出物は縮小し、TiH_2 が形成され、成長する.

(2) 導電率は時効にともなって向上し、時効 1 h 後には 20 %IACS、48 h 後には 65 %IACS に達する. これは、水素雰囲気中の時効処理によって母相中の固溶 Ti 量が効果的に低減されることに起因する.

投稿論文および学会発表

(1) S. Semboshi, T.J Konno: *Journal of Materials Research*, **23** (2008) 473-477.

(2) 西田智哉, 沼倉宏, 千星聡; 水素雰囲気中での時効処理が及ぼす Cu-Ti 合金の機械的・電気的特性への影響, 銅及び銅合金技術研究会,日本伸銅協会, 関西大学 100 周年記念会館, 2007 / 11 / 15.

(3) S. Semboshi, R. Gemma, T. Al-Kassab, A. Pundt, R. Kirchheim; Microstructure and electrical conductivity of Cu-Ti alloys aged in hydrogen atmosphere, Deutsche Physilalische Gesellschaft e.V. (DPG), Berlin, 2008 / 2 / 25-29.

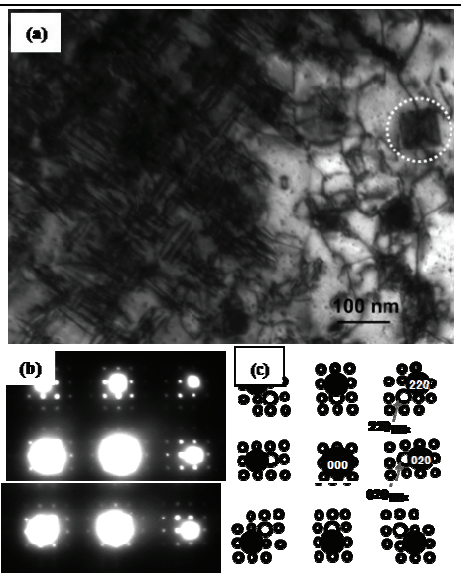


Fig. 2 TEM images of Cu- 3 at. % Ti alloy aged at 500 °C for 12 h, viewed along the $[001]_{Cu}$ zone axis. (a) BFI, (b) SADP taken from a cuboidal contrast (marked by the dotted circle in (a)), and (c) a schematic diagram of (b). In (c), the positions of the diffraction spots from Cu_{ss} phase are marked by the filled circles, and direct and multiple diffraction spots from TiH_2 phase by large and small open circles, respectively.

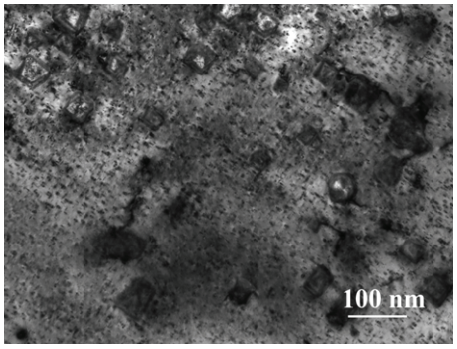


Fig. 3 BFI of the Cu -3 at. % Ti alloy aged at 500 °C for 48 h, which is viewed along the $[001]_{Cu}$ zone axis, showing the contrasts corresponding to Cu_4Ti and TiH_2 phases.

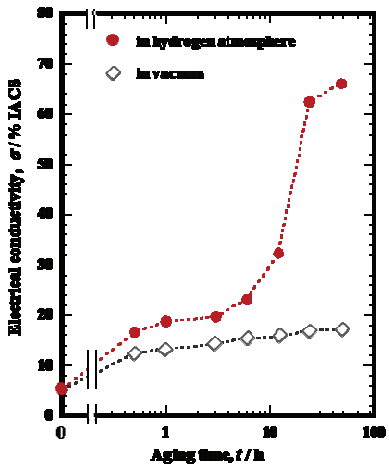


Fig. 4 Electrical conductivity of Cu - 3 at. % Ti alloy aged at 500 °C in the hydrogen atmosphere and in a vacuum as a function of aging time.

湾曲結晶による超高輝度点集光中性子ビームの創成

東北大・金研　　平賀　晴弘、大山　研司、山田　和芳、藤原　航三、中嶋　一雄
東北大・院理　　岩佐　和晃

１．　はじめに

白色中性子ビームの単色化には、結晶のブラッグ反射を利用する結晶法が広く用いられている。中性子ビームは線幅が数 cm ~数十 cm 程度に広がっているため、通常は、cm サイズの平板結晶を二次元的に並べて、大面積のモノクロメータを構成する。しかしながら、平板結晶を用いる限り集光スポットサイズには限界があり、中性子ビームの空間集光は不十分であった。これまで、数 mm 以上の厚みを持った平板結晶を機械的に歪めて張力により曲面を形成する試みも為されてきたが、設計通りに曲面を形成することの困難さ故に、mm サイズの点集光は未だ実現されていない。

以上の事情を鑑み、本研究では、従来の機械的方法に基づく曲面制御の困難という欠点を解消し、mm サイズの点集光を可能とする、これまでにない高輝度中性子ビームの創成を最終目的としている。空間集光の度合いは曲面の湾曲度に依存するが、モノクロメータ実機として利用するには、高い反射率が要求される。今年度は主として、Si 結晶の湾曲化により反射率自体が向上しているかどうか調査した。

２．　研究経過

金研中嶋研において、ホットプレス法により、Si 半導体結晶バルクウェハーへ湾曲加工を施した。日本原子力研究開発機構・東海研の研究用原子炉に設置されている金研三軸型中性子分光器 AKANE（山田研が管理）を用い、ホットプレス前後で Si 湾曲結晶による中性子反射強度の変化を測定した。中嶋研と山田研で度々ミーティングを行い、中性子回折の実験結果をホットプレス条件へフィードバックし、Si 結晶の厚みや湾曲度、ホットプレス条件に対する最適化を目指した。更に、モノクロメータとして良好な反射率を示す湾曲ウェーハーを重ね合わせることにより、現在広く普及しているパイロリティックグラファイト（PG）を超える性能を目指した。

３．　研究成果

図１に、3mm 厚の Si 結晶に対してホットプレス処理を施した際、その前後（”Flat”と”Bent”）におけるロッキングカーブの変化を示す。ホットプレスによりピーク高さは 40%程度に減少するが、ピーク幅は逆に 8 倍にまで広がることから、積分強度としては 3 倍程度のゲインとなる。Si 結晶 1 枚あたりの厚み依存性を、図２に示す。Flat 結晶では厚み 0.3mm と 0.5mm の積分強度に大差なく、Si の完全結晶性に起因する消衰効果を示している。一方、Bent 結晶の積分強度は Flat 結晶に比べて数倍強いだけでなく、Si 結晶 1 枚あたりの厚みに比例していることから、ホットプレスによる消衰効果の除去を確認した。図３に、Bent 結晶 6 枚を重ねていった時の、ロッキングカーブの変化を示す。格段の注意を払わずに重ねただけであるが、精度良く、しかも効率的に中性子を反射していく様子が観てとれる。Si 結晶を 6 枚重ね合わせた段階（t=2.2 mm）で、積分強度は PG モノクロメータのそれに匹敵するか、あるいはそれ以上である。注目すべきは、重ね合わせた Si 結晶の厚みにほぼ比例して積分強度が増大し（図３の inset）、湾曲度によりピーク幅を制御することで、PG 結晶では到達しない半値幅(>~1°)を容易に再現性良く実現できることである。なお、これらの特徴は、散乱中性子のエネルギー解析を行う中性子アナライザーに最適である。

４．　ま と め

最近開発された Si 湾曲結晶技術を駆使し、中性子実験の心臓部である中性子モノクロメータ及びアナライザーを、新しい視点で開発をスタートした。ホットプレス処理により Si 結晶の反射強度が格段に向上すること、特に中性子アナライザーとしての活用が有望であることを見出した。

５．　発表（投稿）論文

該当論文は無い。ただし、特許申請書を作成し、提出する段階である。

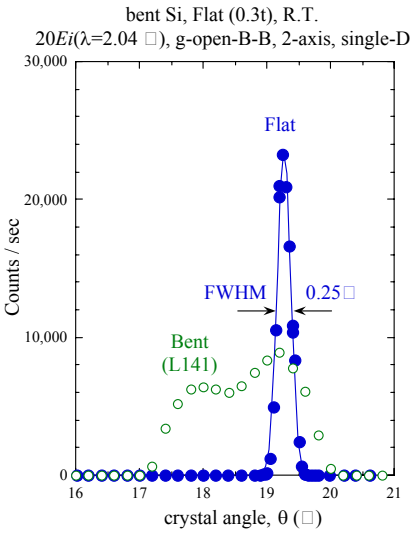


図１、ホットプレス前後でのロッキングカーブ.

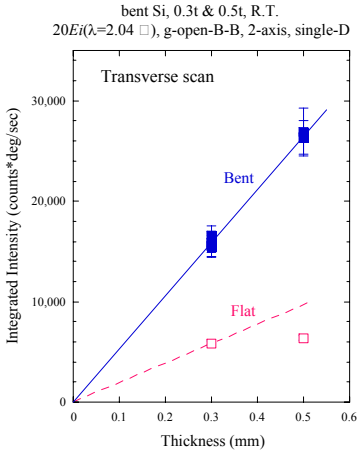


図２、Si-Flat, Si-Bent に対する積分強度の厚み依存性.

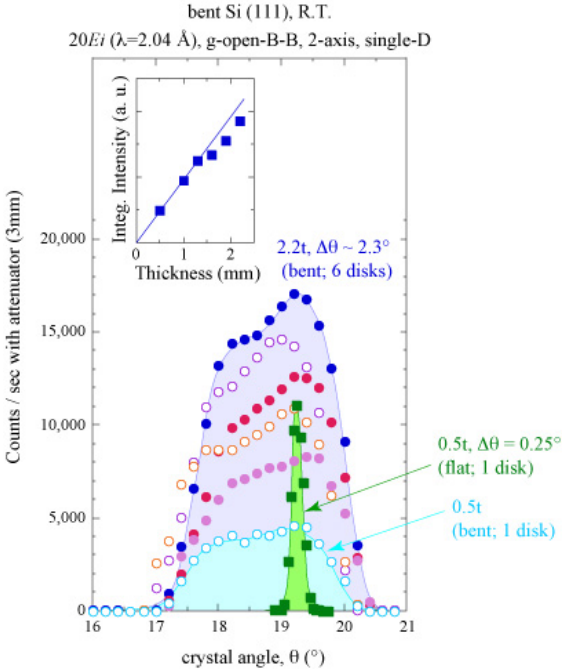


図３、Bent 結晶による反射スペクトルの枚数依存性．参考までに、Flat 結晶（１枚）による反射スペクトルを緑色で示す．Inset は、積分強度の厚み依存性.

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 線や電子線ホログラフィーと同様に、近年、中性子線ホログラフィーも注目されてきている。これら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。申請代表者　林は、これまで 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、X 線ホログラフィーの場合、水素などの軽元素を中心元素として選択することや原子像として再生させることが不可能な点や、磁気散乱能が極めて小さいことなどの欠点もあった。このような理由から、申請者らは、二年程前から水素吸蔵材料に対し、JRR3 の HERMES を用いて高効率中性子線ホログラム測定技術の開発及び測定パターンの生成メカニズムに関する基礎研究を行い(結果の一部は、JJAP にアクセプトされた)、水素からの非干渉性散乱を検出することによるホログラムパターンには多くの熱散漫散乱が含まれていることを突き止めた。この熱散漫散乱による影響を、うまく取り除くために、ここでは試料の冷却、及び重水素置換を行った試料に対してホログラムの測定を行った。

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 博士らの実験が Nature(B. Sur et al., Nature 414, 525 (2001))に、既に紹介されている。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。この点を申請者らは改善し、HERMES の 150 本 3He カウンターを用い、効率的にホログラムを測定することに成功した。平成 19 年度の実験では、150 本 3He カウンターの前にスリットを調節することにより、垂直方向の角度分解能の向上を図った。

試料には、10mmφ×5mmt の Pd 単結晶に水素を吸蔵させた試料 PdH と重水素を吸蔵させた試料 PdD の二種類を用意した。水素化処理直後に表面を銅メッキにより、水素が抜けないようにした。スキャンした角度範囲は、試料の回転角に対して 0°≤ φ≤ 360°（Δφ=1.0°）であり、7°≤ θ≤ 157°（Δθ=1.0°）の範囲で試料から放出される散乱を測定した。測定時間は、各φに対して 480 秒であり、合計で 2 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 500 カウントである。試料は、0xford 製の試料吹き付け装置を用いて、100K まで冷やした。

３．　研究成果

図 1(a), (b)は、試料温度が室温及び 100K の場合の PdH 試料周りに発せられる中性子線強度の二次元分布である。室温のデータは、平成１８年度の実験で測定したものである。データは、統計精度を上げるために、試料の対象性を利用して４回対称操作を行い、そして、ノイズを抑えるためにローパスフィルター処理を行った。熱散漫散乱によるパターンは、室温のデータである図 1(a)において最も強く観測される。特に目立つパターンとして、θ=80°及び θ=50°付近において、それぞれ４つのスポットが観測される。一方、試料を 100K まで冷却した場合、θ=80°付近のスポットの強度が減少していることが分かる。このことは、このスポットが熱散漫散乱に強く起因していることを示している。図２は、図 1(a)及び(b)のパターンにおける、θ=80°でのφ方向の強度変化をプロットしたものである。100K にまで冷却することにより、その振幅が半分以下になり、試料冷却が熱散漫散乱を抑えるのに、効果的であることが分かる。

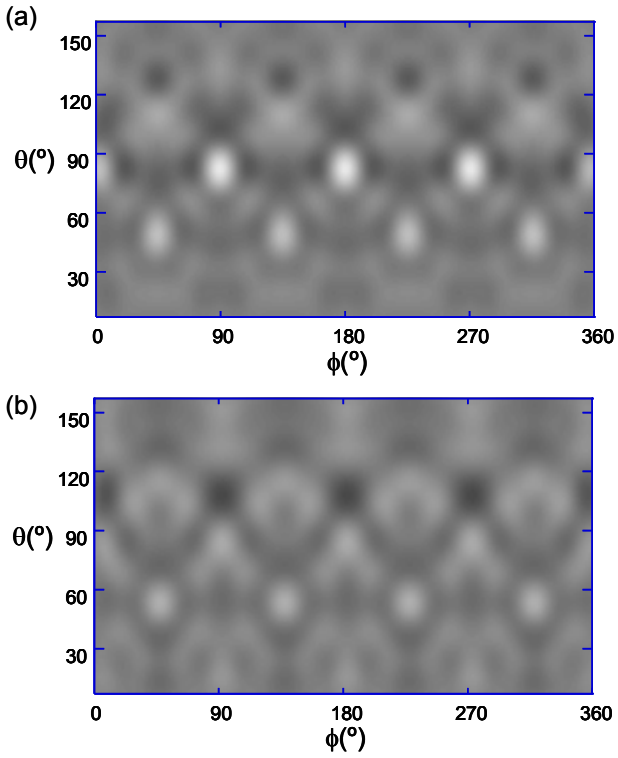


図１　PdH 周りの中性子線強度の二次元分布。(a):室温。(b):100K

次に、図 3 は、試料温度 100K における PdH 及び PdD からの中性子線強度の二次元分布である。図 3(a)、(b)は、それぞれ PdD 及び PdH からのものであるが、そのパターンは全く異なることが分かる。重水素Dにおいては、非干渉性散乱断面積は小さいために、PdD のパターンは殆ど熱散漫散乱に起因する。一方で、PdH のパターンは、水素 H の非干渉性散乱断面積が極めて大きいために、熱散漫散乱に起因するものと、ホログラムパターンに起因するものが重なっている。両者のパターンで大きく異なるのは、PdH においては明瞭に観測されるθ=50°付近のスポットが、PdD の方では全く観測されないことである。このため、多少振幅が大きいことは気になるが、θ=50°付近のスポットはホログラムに起因する可能性が高いと考えられる。

図 3(b)及び図 3(a)のパターンの差分を求めることにより、原理的には純粋なホログラムパターンを求めることができる筈である。図 3(c)は、その差分であるが、このパターンを見ると、θ=90°を境にして上下に対照的なパターンが見えることが分かる。ホログラムは、完全に結晶の対象性を反映したパターンを持つために、この差分操作により、純粋なホログラムパターンが抽出できた可能性がある。

今後は、理論計算を用いたホログラムパターンの検討と、原子像の再生を行い、この実験結果の妥当性を評価していく必要性がある。

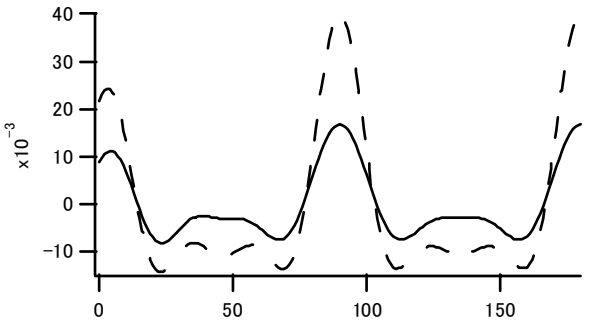


図 2 θ=80°でのϕ方向の強度変化。破線：室温。実線：100K

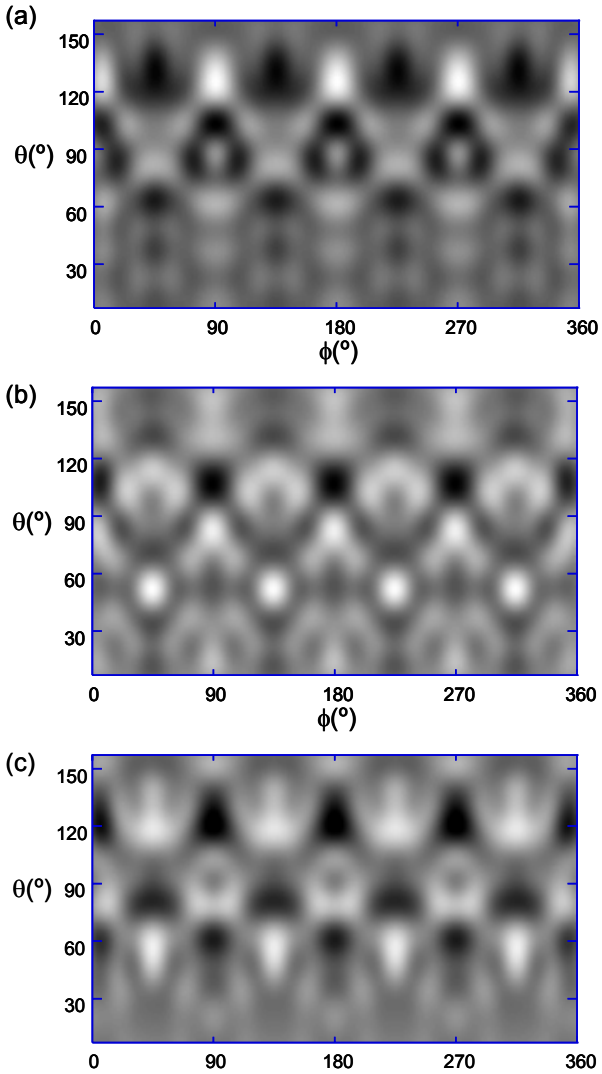


図 3 PdH(a)及び PdD(b)の中性子線強度パターン。(c)は(a)と(b)の差分。

4． ま と め

平成 18 年度の実験では、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。しかしながら、散漫散乱が強く測定され、その除去に理論計算による手助けを求めた。平成 19 年度の実験では、いかに、この熱散漫散乱の影響を抑えるかということを念頭におき、試料冷却と重水素置換というファクターを、中性子線ホログラフィーの研究に導入した。試料冷却によっては、熱散漫散乱の影響が効果的に抑えられることが分かった。また、重水素置換した試料からのパターンと、そうでない試料からのパターンの差分を取ることにより、純粋なホログラムパターンと思われるデータを抽出することができた。

5． 発表（投稿）論文

“Neutron Holography Measurement Using Multi Array Detector”, Kouichi Hayashi, Kenji Ohoyama, Shinichi Orimo, Yuko Nakamori, Hideyuki Takahashi1 and Kaoru Shibata, Japanese Journal of Applied Physics (2007) in press.

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，山川洋一

新潟大・自然　渡邉直浩，布施貴裕，柳有起，幅口達朗

１．　はじめに（１から５まで１０ポイント）

これまで、マンガン酸化物やルテニウム酸化物などで軌道自由度の重要性が議論されてきたが、層状コバルト酸化物 Na_xCoO_2 は軌道自由度に加えて、CoO_2 層が三角格子を形成することによる幾何学的フラストレーションが巨大熱起電力や超伝導、金属-絶縁体転移などの極めて多彩で特徴的な物性を引き起こしていると考えられる。特に x～0.75 で確認される巨大な熱起電力は熱電材料としての応用の面からも注目されてきた。最近の実験では、0.6<x<0.75 の領域で Na ドープ量 x を増加させると x=0.75 に向かって電子比熱係数と熱起電力がともに急増する振る舞いも観測されている。

２．　研究経過

本研究では、Co の d 軌道 5 個と Co 面の上下にある O の p 軌道 6 個を全て考慮に入れ、バンド計算を再現する現実的な２次元三角格子 d-p 模型に基づいて CoO_2 面の電子状態を調べた。tight-binding パラメータは LDA のバンド計算を再現するように決めた。また、相互作用としてコバルトの t_{2g} 軌道における軌道内クーロ相互作用 U、軌道間クーロン相互作用 U'、フント則結合 J、ペアトランスファーJ'を考慮した。特に、x>0.75 では面内強磁性・面間反強磁性転移を示すことに注目して、熱起電力や電子比熱係数γに対する強磁性スピン揺らぎの効果を乱雑位相近似(RPA)により議論した。

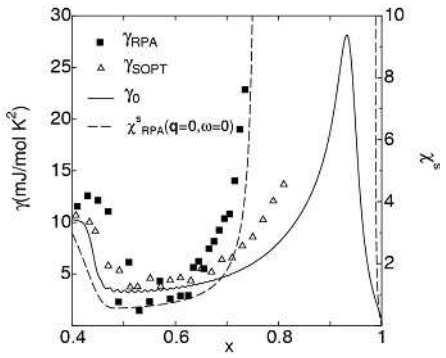


図１　電子比熱係数γ、静的帯磁率χのドーピング依存性

３．　研究成果

Γ点を中心とするホールのフェルミ面をもつ a_{1g} バンドは、多軌道と三角格子の特徴を反映してバンド端で平坦な分散を持つ。Na ドープ量 x が 1 に近づくとともにフェルミレベルが平坦分散に近づき、面内強磁性揺らぎ（図１のχ）の増大が顕著となる。強磁性揺らぎの効果が繰り込まれた RPA による電子比熱係数 γ_{RPA} は２次摂動 γ_{SOPT} や無摂動 γ_0 の値に比べて x=0.75 に向かって急増し、実験とコンシステントな結果となる。また、RPA による熱起電力 S の温度依存性（図２）は、x=0.7 では実験と定量的にも一致する結果が得られた。

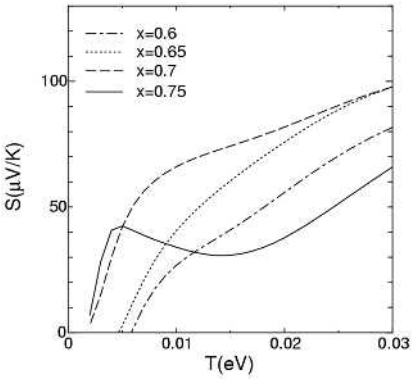


図２　熱起電力 S の温度依存性

４．　ま と め

Na_xCoO_2 の a_{1g} バンドは多軌道と三角格子の特徴を反映してバンド端で平坦な分散を持ち、この平坦分散における電子相関効果が x～0.75 での面内強磁性揺らぎを増大させる。この面内強磁性揺らぎの効果が大きな電子比熱係数や熱起電力の起源となると考えられる。

５．　発表（投稿）論文

- Electronic states and metal-insulator transition in the triangular lattice d-p model for layered cobaltates , Yoshiaki Ōno, Physica C 460-462 (2007) 1047-1048.
- Effect of ferromagnetic spin fluctuations on the electronic states in Na_xCoO_2 based on two-dimensional triangular lattice 11-band d-p model , Yuki Yanagi and Yoshiaki Ōno, J. of Phys. Chem. Sol. in press
- Antiferromagnetic, Charge and Orbital Ordered States of $Na_{0.5}CoO_2$ Based on the Two-Dimensional Triangular Lattice d-p Model , Youichi Yamakawa and Yoshiaki Ōno, J. Phys. Chem. Sol. in press

モット絶縁体における光学応答の理論的研究

京大・基研　遠　山　貴　巳　　東北大・金研　前　川　禎　通

1．　はじめに

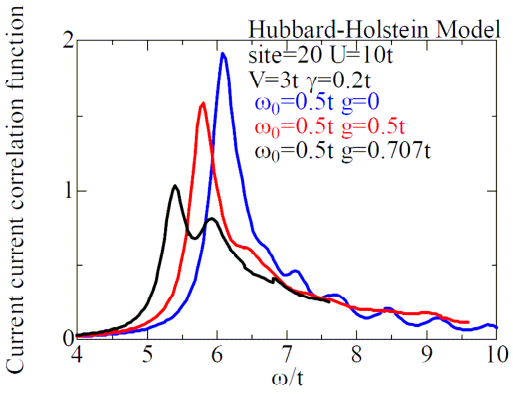
強相関電子系では、電子間に働く強いクーロン相互作用のため、半導体など一電子近似がよく成り立つ系に比べて、新規で興味深い物性が期待される。代表的な強相関電子系である銅酸化物絶縁体は典型的なモット絶縁体であり、その電荷ギャップは強い電子間クーロン相互作用により生じている。したがって、通常の半導体（バンド絶縁体）とは異なる光物性が期待される。実際、一次元銅酸化物絶縁体では、非線形光学応答が測定され、大きな三次の非線形分極率とともにピコ秒オーダーの速い緩和を示すことがわかっている。そのため、光スイッチなど光機能素子としての可能性を秘めた材料である。この大きな非線形分極率は、申請者らにより、一次元系に特有なスピンと電荷の自由度の分離を考慮することにより説明されている。一方、最近、一次元銅酸化物絶縁体の光吸収の温度依存性が詳細に測定され、電子・格子相互作用の光吸収への寄与も示唆されていろ。そこで本研究では一次元拡張ハバード模型に電子・格子相互作用を取り込んだ、一次元拡張ハバード・ホルシュタイン模型に対して動的に拡張された密度行列繰り込み群法を適用し、光学応答を調べることを目的とした。

2．　研究経過

一次元モット絶縁体の光学応答に対する電子・格子相互作用の効果を明らかにするため、モデルとして最近接サイト電子ホッピングとオンサイトクーロン相互作用とともに最近接格子間のクーロン相互作用を含んだ拡張ハバード模型に、ホルシュタイン型の電子・格子相互作用が加わった、一次元拡張ハバード・ホルシュタイン模型を採用した。光学応答としては、最も基本的な物理量である光吸収スペクトルを計算することとした。計算手法は、我々が開発してきた動的に拡張された密度行列繰り込み群法である。その計算には多くの計算機資源が必要であり、京都大学基礎物理学研究所に設置されたクラスター計算機や、金属材料研究所前川研究室所有のクラスター計算機を使用した。共同研究者の松枝宏明氏（仙台電波高専・助教）とともに、金属材料研究所において計算結果について議論を行った。

3．　研究成果

左図は光吸収スペクトルに比例する電流相関関数の電子・格子相互作用定数 g 依存性である。g の増加とともに、相関関数の立ち上がりが低エネルギー側にシフトする。これは、光励起により生成された電荷非占サイトと二重占有サイトにおいて電子・格子相互作用によりフォノンが生成されエネルギーを低下させるため、クーロン相互作用 U が有効的に小さくなるためである。g の増加とともに、V による励起子のピーク構造は分裂することが分かる。特に g=0．07 t のときピークがはっきりと分裂している。この分裂幅は、フォノン振動数 ω_0 で与えられる。さらに、詳細な計算解析からこのような電子・格子相互作用によるスペクトルの変形は、オンサイトクーロン相互作用が強いほど大きいことが分かった。これは、オンサイトクーロン相互作用が強いほど電子・格子相互作用の効果が弱くなる基底状態の特徴とは異なった振る舞いとなっている。



4．　ま と め

本研究では一次元拡張ハバード・ホルシュタイン模型に対して動的に拡張された密度行列繰り込み群法を適用し、光吸収スペクトルを調べた。得られた結果は、現実の系での電子・格子相互作用の役割を解明する手がかりとなるであろう。また、本研究により、電子・格子相互作用が存在している場合の非線形光学応答の計算のための基盤を構築することができたといえる。

5．　発表（投稿）論文

. “Enhancement of phonon effects in photoexcited states of one-dimensional Mott insulators”, H. Matsueda, A. Ando, T, Tohyama and S. Maekawa, Phys. Rev. B, in press.

B-C-N 系ナノ物質の原子配列と物性に関する研究

滋賀県立大・工　奥 健夫、阪大・産研　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

1985 年の C_{60} 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(E_g = 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。特に今年度は、計算による構造安定性の評価を行った。

２．研究経過及び研究成果

BN ナノ物質の合成として、Fe_4N、 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、HNO_3、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-Xα 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 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 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、カップの角度が約 20 度において安定な積層構造を形成することがわかった。

３．まとめ

このカップスタック型BNナノチューブの安定性と構造特異性を生かすことにより、ガス貯蔵などのさまざまな応用が考えられる。今後の発展がきたいされる。

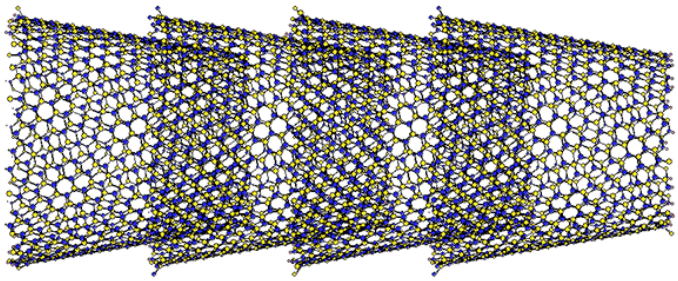


図１． カップスタック型BN ナノチューブの構造モデル

４．　発表論文

Formation and atomic structure of boron nitride nanotubes with a cup-stacked structure, T. Oku, N. Koi, K. Suganuma, R. V. Belosludov and Y. Kawazoe, Solid State Communications 143 (2007) 331-336.

第　３　部

研究部　若手萌芽研究

高延性・高強度を有する侵入型元素添加生体用コバルトクロムモリブデン合金の開発

東医歯大・生材研　野　村　直　之　　岩大・院　黒　須　信　吾,　佐　藤　嘉,　森　真　奈　美, 玉　山　友　紀　子
東北大・金研　千　葉　晶　彦

1．　はじめに

Co-Cr-Mo 合金は、耐食性、耐摩耗性、機械的特性に優れることから主に生体材料に使用される。Co-Cr-Mo 合金中の Cr および Mo は合金の耐食性を向上させることができるが、加工性に劣る hcp 構造を安定させる。そのため、本合金の加工性向上を目的として、Co-Cr-Mo 合金中に Ni を添加する手法がとられてきた。ところが体内での Ni イオンの溶出は発癌を誘発するものとして懸念される。そこで、Ni に変わる fcc 安定化元素として生体に毒性のない窒素に着目した。本研究では、窒素を添加した Co-29Cr-6Mo 合金の組織観察を行うことを目的とする。

2．　研究経過

2-1. 試料作製

各種金属原料および Cr_2N 粉末を公称組成が Co-29Cr-6Mo-xN(wt%) となるように秤量した。窒素添加量は Ar 雰囲気中では x=0-3.0、窒素雰囲気中では x=1.0 とした。これらの金属原料をアルミナ坩堝に充填後、高周波にて溶解し、水冷式銅製鋳型を用いて鋳造した。

2-2. 組織解析

作製した鋳造材を放電加工機にて切り出し、エメリー紙を用い 1000 番まで平行研磨した。その後、硫酸メタノール溶液を用いて電解研磨を施し、光学顕微鏡にて観察した。構成相の同定にはX線回折測定(XRD)を用いた。透過型電子顕微鏡(TEM)観察には、φ3 mm の薄片を厚さ 100 μm まで平行研磨し、硫酸メタノール溶液を用いてツインジェット研磨を行った試料を用いた。

3．　研究成果

3-1. 窒素添加量と窒素含有量の関係

作成した鋳造材の窒素量を分析した結果、窒素添加量と実際の窒素含有量は大きく異なる。また、Ar 雰囲気中より、窒素雰囲気中で作製することで、多くの窒素を含有させることが可能となった。

3-2. 組織観察

光学顕微鏡による組織観察の結果、窒素添加量にかかわらず、すべての鋳造材で粗大なデンドライト組織が観察される。

XRD により構成相の同定を行ったところ、無添加材ではほぼε相(hcp)を示すが、窒素添加量が増加するに従い、γ相(fcc)の割合が増加する。

また、極点図測定により鋳造材の配向を調査したところ、棒状試料の長手方向に対して (001)面が配向していることがわかる。他の鋳造材に対しても同様の傾向があった。

透過型電子顕微鏡観察の結果、窒素無添加材ではマルテンサイトや積層欠陥が観察された。一方、窒素を添加した 0.15N では、マルテンサイトは観察されない。積層欠陥は面積の狭いものが多いことから、窒素が積層欠陥エネルギーを上昇させていることが分かる(Fig. 3)

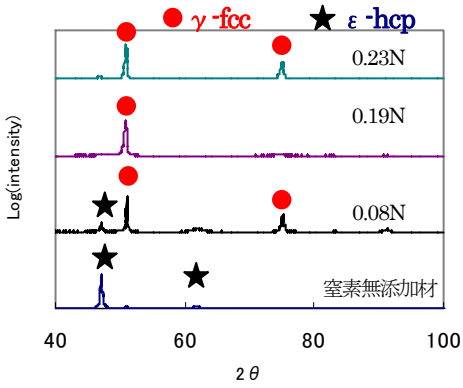


Fig. 1 窒素添加材の XRD プロファイル

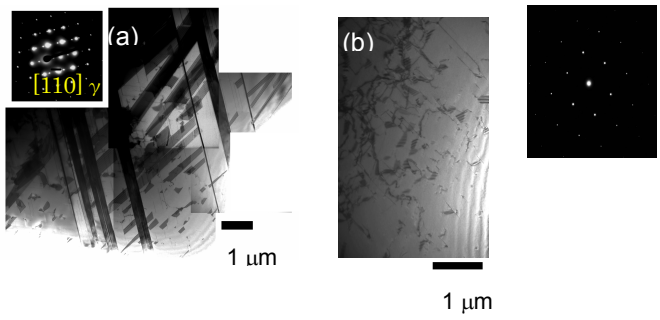


Fig. 2 TEM 像および電子線回折像
(a) 窒素無添加材, (b) 0.15N

4．　ま と め

Co-29Cr-6Mo 合金の組織に及ぼす窒素添加の影響について調査した結果、凝固組織の形態に大きな変化は無く、鋳造材の長手方向に対して (001) 面の配向がある。構成相に関しては、窒素量が増加するにつれて、γ相が安定化される。窒素量が増加するにつれて、ε マルテンサイトおよび積層欠陥の形成が抑制される傾向がある。

医療用ポリマーを充填した多孔質チタンの力学特性

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

１．　はじめに

整形外科領域では、生体用金属材料の進歩により骨折・骨再建等の手術後の早期離床あるいは早期社会復帰が可能になったとされているが、一方で、生体用金属材料の使用時には、骨に比べて高いヤング率に起因すると考えられる応力遮蔽による骨の脆弱化が深刻な問題となっている。

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。この強度低下を抑制するためには、多孔質体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機能性物質を用いれば、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、医療用ポリマーのひとつであるポリメタクリル酸メチル（PMMA）を多孔質純チタン（pTi）に充填することにより pTi/PMMA 複合体を作製し、その力学特性について調査・検討を行った。

２．　研究経過

ガスアトマイズ法により作製した真球状の純チタン粉末を種々の温度にて真空焼結し、気孔率が異なる 6 種類の pTi（pTi45-22、pTi45-35、pTi150-38、pTi150-45、pTi250-45 および pTi250-50）を作製した。これらの pTi の名称は純チタン粉末の最大粒直径および pTi の気孔率と対応しており、例えば、pTi45-22 は最大粒直径 45 μm の純チタン粉末を用いて作製した気孔率 22%の pTi を示している。pTi から、ウォータージェット加工により、平板引張試験片（pTi 引張試験片）を切り出した。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（MMA）溶液を試験管に注ぎ、そこに pTi 引張試験片を浸漬させた。真空デシケータ内で pTi 空隙部の気泡を取り除いた後、313 K の恒温槽中に試験管を設置し、MMA 溶液を重合させた。重合後、pTi 引張試験片を含む PMMA 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（pTi/PMMA 引張試験片）を作製した。pTi 引張試験片および pTi/PMMA 引張試験片について引張試験を行い、引張強さを求めた。

３．　研究成果

Fig. 1 に pTi 引張試験片および pTi/PMMA 引張試験片の引張強さと気孔率の関係を示す。参考として、図中に骨の引張強さ範囲（60−150 MPa）およびこれまでの研究で得られている PMMA の引張強さ（約 50 MPa）も併記してある。pTi 引張試験片および pTi/PMMA 引張試験片の引張強さは、気孔率の増大とともに低下している。骨の引張強さと比較すると、pTi 引張試験片の引張強さは、気孔率が約 30−40%のところで骨の引張強さと同程度になることがわかる。pTi 引張試験片の引張強さに及ぼす PMMA 充填の影響については、pTi150-45、pTi250-45 および pTi250-50 において顕著に認められ、PMMA 充填により引張強さが上昇している。このような PMMA 充填による pTi 引張試験片の引張強さの上昇は、PMMA の引張強さを基準として、pTi 引張試験片の引張強さが PMMA の引張強さよりも低い場合に顕著に認められる。

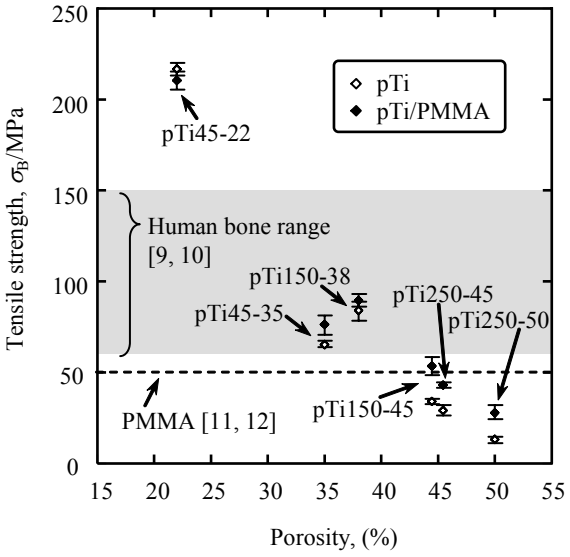


Fig. 1 Tensile strength of pTi and pTi/PMMA as a function of porosity.

４．　ま と め

真球状純チタン粉末を焼結した多孔質純チタン（pTi）の空隙部に医療用ポリマーのひとつであるポリメタクリル酸メチル（PMMA）を充填し、その引張強さに及ぼす影響を調査した。その結果、PMMA 充填による pTi の引張強さの上昇は、気孔率の増大とともに大きくなり、気孔率 40%以上で顕著に認められた。

５．　発表論文

“Development of Fabrication Process of Porous Titanium and Polymethylmethacrylate (PMMA) Composite Biomaterial ”, M. Nakai, M. Niinomi, T. Akahori, Y. Shinozaki, H. Toda, S. Itsuno, N. Haraguchi, Y. Itoh, T. Ogasawara and T. Onishi, Proc. the 11th World Conference on Titanium (Ti-2007), (2007) 1497−1500.

高生体融合性人工関節用Ｚｒ系合金基盤材料の創出

東北大・金研　赤堀俊和、新家光雄、仲井正昭、
愛知学院大・歯学部　福井壽男、名城大・理工学部　服部友一

１．　はじめに

現在、硬組織代替インプラントでは、鉄（Fe）、コバルト（Co）およびチタン（Ti）を主成分とする金属製バイオマテリアルの応用が主流となっている。また、現在使用されている金属製バイオマテリアルのほとんどが構造用として既に応用されている材料を生体用として転用したものである。近年、上記材料により構成される硬組織（骨）代替インプラントを体内に埋入した場合、繰り返し負荷等による破断および骨と金属製バイオマテリアルとの弾性率の相違による骨吸収あるいは骨の薄化などの不具合が報告されており、最悪の場合、再手術を余儀なくされる。したがって、金属製バイオマテリアルには高力学機能性および生体親和性が強く求められている。このような背景から、金属製バイオマテリアルの中でも Ti および Ti 合金が最も注目されているが、同材料であっても生体活性を示さないことが報告されている。そこで、本研究では、Ti より優れた生体親和性を示すと共に、弾性率が Ti より 15 GPa 程度低いジルコニウム（Zr）に着目し、力学的特性のバランスに優れ高生体親和性を有する新規なベースバイオマテリアル（基盤生体材料）の創出を目的とした。

２．　研究経過

硬組織代替器具（例えば人工股関節）には、高力学的特性および生体親和性が必要であることから、主構成元素に Ti よりも良好な生体親和性を示す Zr を選択し、図 1 に示すように d 電子合金設計法により添加元素量を種々調整し、相安定性を変化させた Zr-Nb 系および Zr-Nb-(Ta, Ti, Mo)系合金を非消耗式アーク炉にて作製した。本年度は、供試材として Zr-XNb 合金（X: 5 - 30mass%）のみを用いた。各 Zr-XNb 合金につき、1000 K で 24 h 保持後水冷の均質化処理を行った。ミクロ組織の評価には、走査型電子顕微鏡（SEM）および X 線回折（XRD）装置を用いた。引張試験は、容量 98 kN のインストロン型試験機により、クロスヘッド速度 8.33×10^{-6} m/s で、室温（295 K）の大気中にて行った。疲労試験は、容量 50 kN の電気油圧式疲労試験機により、周波数 10 Hz および応力比 0.1 で室温（295 K）の大気中にて行った。細胞毒性試験は，マウス結合組織由来の L929 細胞を用い、2 日および 4 日培養後における細胞生存率を MTT 法（吸光度を用い細胞数測定）によって評価した。

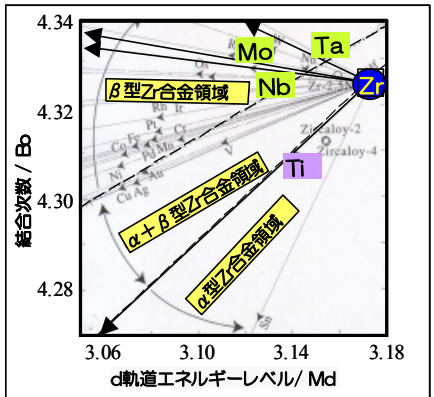


図１　α，α+β型，β型Zr合金領域マップ中のＺｒに対する元素ベクトルと相安定寄与度

３．　研究成果

Nb 含有量が最も低い Zr-5mass%Nb 合金では α＋β 相の混合組織を呈していたが、同含有量が 10 mass%以上の場合では β 単相組織を呈していた。Nb 含有量の増加に伴い、Zr-XNb 合金の引張強さは線形的に増加したが、伸びは逆に低下する傾向を示した。この中で、Zr-20mass%Nb 合金は、それぞれ約 480 MPa および約 16%の引張強さおよび伸びを示し、他の Zr-XNb 合金と比較して良好な強度・延性バランスを示していた。同合金のヤング率は、他の Zr-XNb 合金と比較して最も低い値（約 55 GPa）を示していた。また、その疲労限は、約 400 MPa であった。この場合、既存の生体用チタン合金の引張強さおよび疲労限と比較してやや低い値であったが、溶体化時効処理などの熱処理による析出強化や他の β 安定化元素の添加による固溶強化等により、強度を改善することが可能であると考えられる。細胞毒性に関しては、全ての Zr-XNb 合金において、4 日培養後の細胞数が 2 倍以上に増殖しており、Nb 含有量の変化に対する細胞毒性の有意な差は認められなかった。

４．　ま と め

Zr-XNb 合金において、Nb 含有量を変化させることにより、比較的良好な力学的特性および高生体親和性を有する合金設計が可能であり、また、その後の熱処理あるいは他の β 安定化元素の添加によるさらなる高力学特性化の可能性が見出された。

５．　発表（投稿）論文

近日中に投稿予定

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　吉村知紘　屋鋪英範

1.　はじめに

太陽電池はクリーンエネルギーの代表格である。現状の主流はバルク結晶 Si を用いた太陽電池であり、高効率と長期の安定性を併せ持っている。太陽電池の更なる普及には低コスト化が必須であり、新型の結晶 Si 太陽電池として、直径 1mm の球状 Si を太陽電池基板とした球状 Si 太陽電池が注目されている。

我々は多結晶体である球状 Si 結晶を用いた球状 Si 太陽電池の研究を行っている。多結晶 Si を用いた太陽電池では、その結晶粒界における光生成少数キャリアの再結合が短絡電流を低下させたり、注入多数キャリアが結晶粒界を介して再結合を起こすことによって暗電流が増加し、開放短電圧・曲線因子を低下させる、といった影響が考えられる。この影響の強さは、結晶粒界性格と密接に関係していると考えられる。今回は、多結晶 Si における結晶粒界性格と結晶粒界再結合の強さを解析した。

2.　研究経過

SEM-EBSP 法によって多結晶 Si における粒界性格を解析した。さらに、EBIC 装置によって粒界性格ごとの再結合強さを測定し、結晶粒界が多結晶 Si 太陽電池に及ぼす電気的影響を測定した。今回は Cast 法で作製された多結晶 Si 基板を用いて、主流である多結晶 Si 太陽電池における粒界の影響を明らかにし、球状 Si における挙動の理解へと繋げた。

3.　研究成果

EBSP 測定の結果、Cast 法で作製された多結晶 Si における粒界性格分布は、Σ3 粒界が約 50%、ランダム粒界が約 25%を占めていた。Σ3 粒界は隣り合う 2 つの結晶粒が特殊な方位関係でダングリングボンドが少ない粒界である。一方、ランダム粒界は 2 つの結晶粒の方位関係がバラバラでダングリングボンドが多い粒界である。また EBIC 測定の結果から、Σ3 粒界はほぼ電気的に不活性であり、太陽電池特性に影響を与えないことがわかった。一方、ランダム粒界は非常に電気的に活性であった。さらにΣ27 粒界などΣ値が大きい粒界は、Σ値が大きいほど電気的に活性となることがわかった。その結果、高Σ値粒界はランダム粒界と同等の活性度を示した。しかし、ランダム粒界でも比較的活性度が低いランダム粒界も存在した。粒界は鉄などの金属不純物を引き寄せ装飾された結果、強い再結合中心として働くとされている。よって、ランダム粒界などの整合性の低い粒界でも装飾されなければ影響が少ない。このことから、結晶粒界性格と金属不純物の存在は深く関わっていることがわかる。Σ3 粒界はほとんど不活性な欠陥として観測されていることから、Σ3 粒界が非常に金属不純物に装飾されにくいことを示している。よって、太陽電池に使用する基板は極力Σ3 粒界などで構成されることが望ましい。

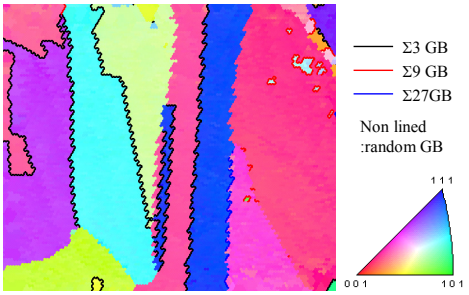
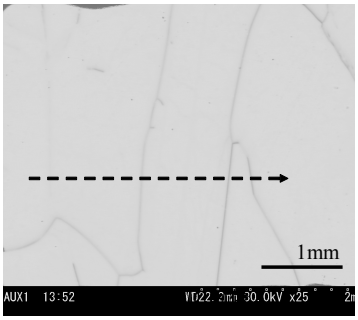


図1.　EBSP画像



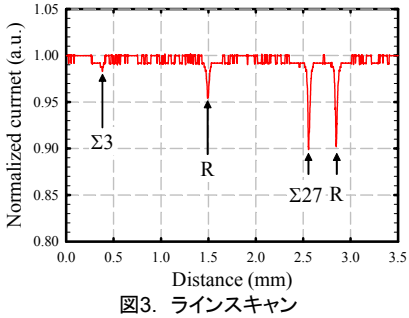


図3.　ラインスキャン

4.　まとめ

結晶粒界性格によって、再結合速度が大きく変わることがわかった。再結合速度を小さくするような、対応粒界（とくにΣ3）から構成されるような多結晶体を成長させるユニークな技術が、太陽電池の高効率化に重要であることがわかった。これには結晶核制御、過冷却度制御、成長温度最適化が重要であろう。

5.　発表（投稿）論文

準備中

電子スピン共鳴による I-III-VI_2族化合物半導体の欠陥構造の解明

都城高専　赤木洋二　宮崎大　吉野賢二　東北大・金研　大野裕、米永一郎

1．　はじめに

近年、太陽電池用材料として、薄膜系で世界最高の効率(19.5%)を誇る I-III-VI_2 族化合物半導体であるカルコパイライト型半導体が注目されている。しかしながら、太陽電池の変換効率に関しては、ここ数年、なかなか最高効率が更新されず、20%の壁を超えることができていない。その大きな理由の一つとして、吸収層に存在する欠陥種の同定や格子欠陥の構造が十分解明されていないことが考えられる。従って、それらの解明は、変換効率の向上に大きく貢献すると考える。

本研究では、カルコパイライト型化合物半導体の多結晶バルクおよび薄膜を用いて、電子スピン共鳴(ESR)により、格子欠陥の同定と構造を明らかにすることを目的とする。さらに、フォトルミネッセンス法やホール測定などの光学的、電気的特性のデータとも比較・対照し、欠陥種の同定を行う。また、太陽電池の作製も試み、格子欠陥と変換効率との関係についても調べる。

2．　研究経過

結晶はホットプレス法により育成した。これまでに I/III 比を可変した $CuInS_2$ バルク(5 種類)と $AgInS_2$ バルク(5 種類)、鉄族元素を添加した $CuInS_2$ バルク(6 種類)と $AgInS_2$ バルク(6 種類)、Mn 添加量を可変した $CuInS_2$ バルク(4 種類)と $AgInS_2$ バルク(4 種類)、さらに Mn 添加量を可変した $AgInSe_2$ バルク(3 種類)と $AgGaSe_2$ バルク(3 種類)、真空蒸着法により作製した $CuInS_2$ 薄膜(3 種類)の合計 39 種類のサンプルについて ESR 測定を行ってきた。

3．　研究成果

鉄族元素(Ni、Cr、Mn、Fe、Co、Ni)を添加した $AgInS_2$ バルクでは、そのほとんどのサンプルから ESR 信号が得られ、それより決定した g 値は 2.0 であった。特に、Mn を添加したサンプルからは、最も強い信号強度が得られた。さらに Mn を添加した $AgInS_2$ バルクでは、Mn イオンに起因したと考えられる ESR 信号が得られ、その信号強度は、Mn 添加濃度の増加とともに大きくなった(図 1)。また、Mn を添加した $AgInSe_2$ バルクや $AgGaSe_2$ バルクからも同様な Mn イオンに起因したと考えられる ESR 信号が得られた。$AgInS_2$ バルクの I/III 比をパラメータとして育成したサンプルから得られた ESR 信号からは、複数のピークが観測されている(図 2)が、その詳細については現在検討中である。

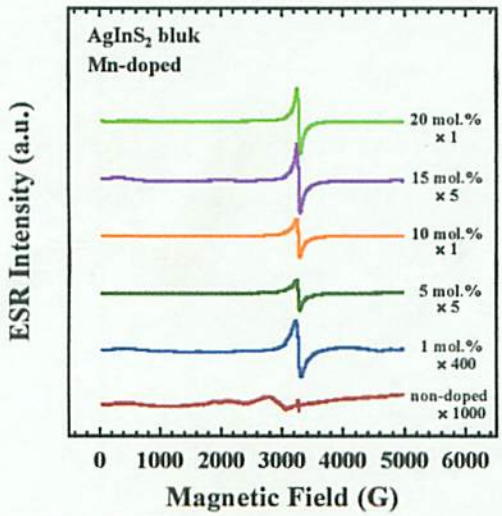


図 1. Mn 添加 $AgInS_2$ 結晶の ESR スペクトル

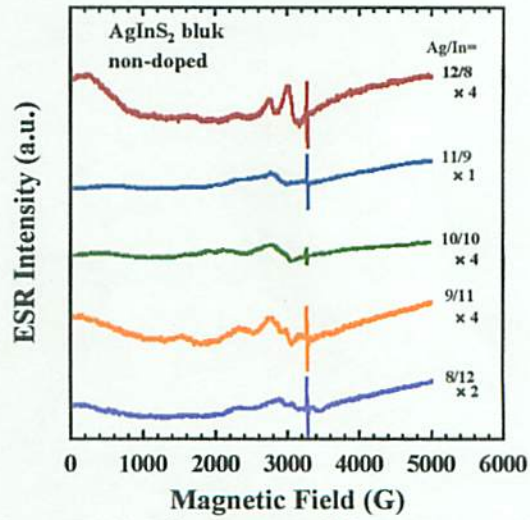


図 2. I/III 比を可変した $AgInS_2$ 結晶の ESR スペクトル

4．　発表（投稿）論文

9 月にドイツで開催される 16th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC16)において発表する予定である。

先端シリコン材料の構造解析と機能評価

物質・材料研究機構　深田直樹、関口隆史、陳　君、東北大・金研　伊藤　俊、芦野哲也、我妻和明

1．　はじめに

半導体産業を支える基盤材料であるシリコンは、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。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、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。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。そこで本研究では、多様なシリコン材料を的確に評価する技術を確立することを目的として、電子顕微鏡による構造解析と、電子線誘起電流による電気的機能評価を組み合わせて、現実の材料を評価する。さらに格子欠陥の発生や増殖を制御するための、材料開発の指針を得る。

2．　研究経過

今年度は、物材機構において、レーザーアブレージョン法を用いてSiナノワイヤを成長させた。Ni, Pを添加したSiターゲットを用いることで、Pドーピングを行った。さらに、物材機構では、電子スピン共鳴法を用いて、Siナノワイヤへのドーピング量を電気的に評価した。金研分析コアでは、透過電子顕微鏡を用いてナノワイヤの構造や格子欠陥の観察を行った。

3．　研究成果

図 1 にシリコンナノ細線の STEM および TEM 像を示す。シリコンナノ細線の表面は酸化膜で覆われており、Ni_2P 含有量が 0.5mol%の場合のシリコンナノ細線の全体径は約 30nm で結晶コアの径は約 8nm であることがわかった。

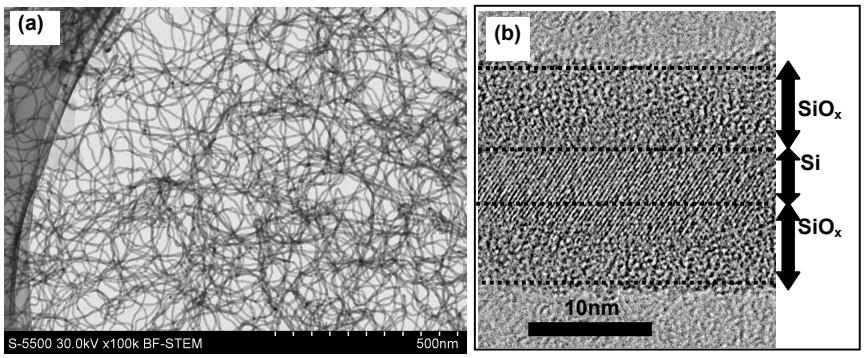


図 1. Representative（a）STEM and (b) TEM images of the SiNWs synthesized by using a $Si_{99.5}(Ni_2P)_{0.5}$ target.

P 原子が Si ナノ細線中の結晶コア内にドープされているかどうかについて調べるために ESR 測定を行った。図 2 に結果を示す。このときの ESR スペクトルは、少なくとも 3 種類のピークに分離することができる。分離されたピークの内、最も高磁場側に観測されているものの g 値は約 1.998 であり，バルク Si 結晶中の P の伝導電子による値と一致している。P を含まない 0 mol%の場合には、g 値 1.998 の位置にシグナルが無く、そのシグナルが P に関係することを示している。以上の結果は、g 値 1.998 に観測されたシグナルは P の伝導電子によるものであり、P 原子が Si ナノ細線中の結晶コア内の Si 置換位置に、電気的に活性な状態でドープされたことを示している。 一方、 図中の点線で表されたシグナルの g 値は 2.002～2.005 となっており、欠陥（表面酸化膜中および Si 結晶コアとの界面の欠陥）に起因したシグナルといえる。図 2(b)には、P の伝導電子による ESR シグナルの線幅とアブレーションターゲット中の P 組成との関係を示す。この ESR シグナル線幅の増大は、ドナー濃度増加による不純物散乱、伝導電子間の散乱の増大による緩和時間の減少に起因しており、ターゲット中の P 組成を制御することで、Si ナノワイヤ中にドープされる P 濃度を制御できることを表している。ここで、バルク Si で得られている ESR シグナル線幅の P 濃度依存性の結果を用いると、Si ナノ細線中にドープされた P 濃度は最大で $10^{19}cm^{-3}$ 台の濃度の高いところに達していると推測される。

図 2(c)に、水素パッシベーション効果を利用した活性な P 濃度制御について調べた結果を示す。一

般に、P をドープした Si 結晶中に H を導入すると、図 2(c)の挿入図に示すように、H は Si-P 結合の Si 側の反結合（AB:anti-bonding）位置を占有し、P をパッシベーションする。 図 2(c)に示すように、水素原子処理により伝導電子の ESR シグナル線幅は減少した。この線幅の減少は、水素パッシベーションによって、Si ナノワイヤ中の活性な P 濃度が減少したことを意味する。 ここで、バルク Si で得られている ESR シグナル線幅の P 濃度依存性の結果を用いると、120℃の水素原子処理により、約 30%の活性な P がパッシベーションされたと考えられる。

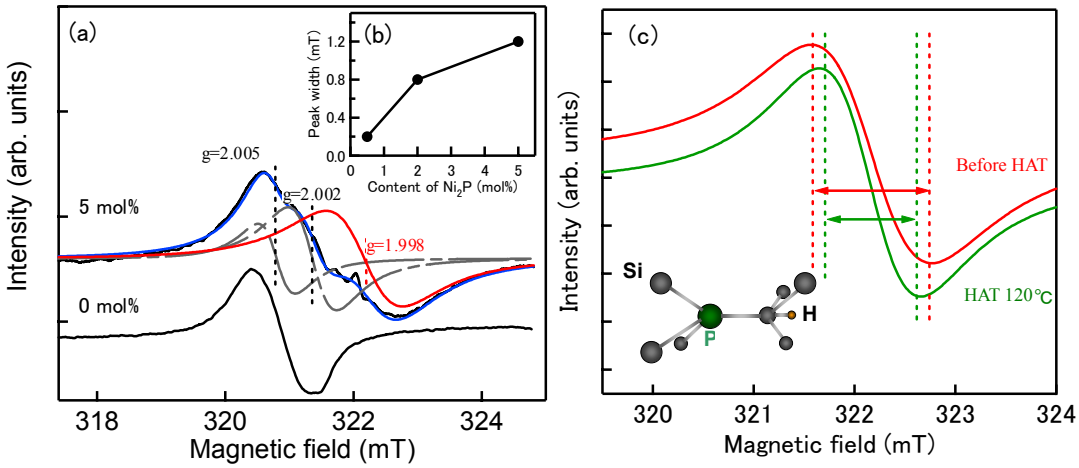


図 2. ESR spectra observed for undoped and P-doped SiNWs synthesized by using a $Si_{95}(Ni_2P)_5$ target.

4． ま と め

レーザーアブレーション法を用いて半導体一次元 Si ナノワイヤの生成および Si ナノワイヤへの不純物ドーピングに関する実験を行った。透過電子顕微鏡観察の結果、Si ナノワイヤの中心に明瞭な格子縞を観察することが出来た。また、Si 中でドナーとなる P をドープした Si ナノワイヤにおいては、電子スピン共鳴測定により P の伝導電子シグナルを検出できた。以上の結果は、ドーパントである P 原子が Si ナノワイヤ中の結晶コア内の Si 置換位置に、電気的に活性な状態でドープできたことを示している。さらに、Si ナノワイヤ中に水素を導入した結果では、バルクの場合と同様に、水素を用いて電気的に活性なキャリアの濃度を制御できることがわかった。

5． 発表（投稿）論文

1. “Phosphorus doping and hydrogen passivation of donors and defects in silicon nanowires synthesized by laser ablation”, N. Fukata, J. Chen, T. Sekiguchi, S. Matsushita, T. Oshima, N. Uchida, K. Murakami, T. Tsurui, S. Ito, Appl. Phys. Lett. **90**, 153117 (2007)

2. “Hydrogen passivation of P donors and defects in P-doped silicon nanowires synthesized by laser ablation”, N. Fukata, S. Matsushita, T. Tsurui, J. Chen, T. Sekiguchia, N. Uchida and K. Murakami, Physica B: Condensed Matter. **401-402**, 523-526 (2007).

高温超伝導溶融バルク体における量子化磁束系の相転移

岩手大・工　内藤智之、藤代博之
東北大・金研　西嵜照和、小林典男

1.　はじめに

Dy-Ba-Cu-O バルク体は、他の希土類元素(RE)を用いて作製された RE-Ba-Cu-O バルク体とは異なる熱輸送特性を示すことが知られている。最も大きな特徴は、超伝導転移温度(T_c)以下での熱伝導率の増大現象が強く抑制されていることである。さらに、熱伝導率の絶対値自体(T_c 近傍の値で比較)も小さい。これらの起源は今のところ明らかになっていないが、熱伝導率の抑制は熱担体の散乱中心が他の RE-Ba-Cu-O バルク体に比べて多いことを意味している。その散乱中心が磁束ピン止めに効果的であれば応用上有用である。そこで、本研究では、Dy-Ba-Cu-O バルク体の磁場中電気抵抗を測定し、磁束系の振る舞いから熱伝導率抑制の起源に対する知見を得ることを目的とする。なお、比較のために Y-Ba-Cu-O バルク体についても測定した。

2.　研究経過

バルク体は溶融法によって作製された。まず、$REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (RE123)と RE_2BaCuO_5 (RE211) 焼結体を固相反応で作製した。両者を 1:0.4 の比率でよく混合した後、一軸加圧下でペレット状に整形し前駆体とした。Nd123 単結晶を種結晶として前駆体上面に配置し、一旦半溶融状態にしてから包晶反応下で結晶成長を行った。成長した結晶を短冊状に切り出し、400℃、1 気圧の酸素気流中で 1 週間熱処理を行った。電気抵抗は直流 4 端子法で測定した。磁場は c 軸に平行に印加した。

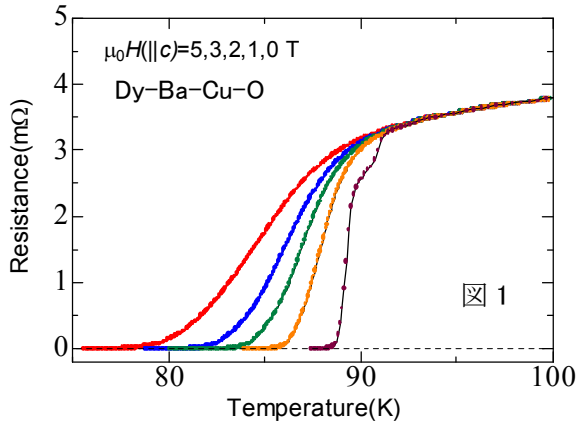


図 1

3.　研究成果

図 1 に Dy-Ba-Cu-O バルク体の電気抵抗の温度依存性を示す。電気抵抗は磁場の印加に伴ってブロードニングを示し、ゼロ抵抗への転移は連続的であった。図 2 に Y-Ba-Cu-O バルク体の電気抵抗の温度依存性を示す。ゼロ抵抗への転移が連続的なのは前者と同様であったが、抵抗曲線の曲率が前者とは異なり上凸であった。

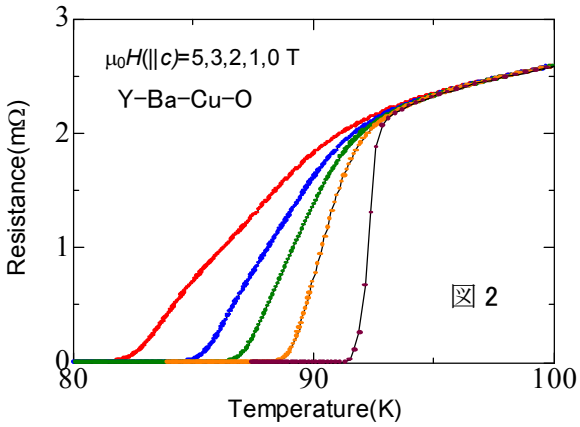


図 2

図 3 に Dy-Ba-Cu-O および Y-Ba-Cu-O バルク体の不可逆曲線を示す。挿入図は横軸を規格化温度 $t(=T/T_c)$ にしたものである。不可逆温度は電気抵抗がゼロになる温度で定義した。図から Dy-Ba-Cu-O バルク体の不可逆磁場が Y-Ba-Cu-O バルク体のそれに比べて低温・低磁場側に位置していることが分かる。電気抵抗の場合、不可逆曲線はグラス転移を反映するので、両者の位置関係は Dy-Ba-Cu-O バルク体の方が磁束の揺らぎを増大させる欠陥が多いことを示唆しており、熱伝導率の異常と矛盾しない結果である。

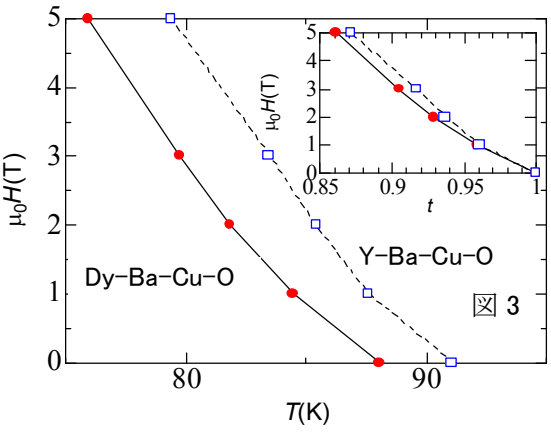


図 3

4.　まとめ

今回、Dy-Ba-Cu-O および Y-Ba-Cu-O バルク体の磁場中電気抵抗を測定し磁束相図を作成した。その結果、前者の不可逆曲線は、後者のそれより低温・低磁場側にあることが分かった。これは、Dy-Ba-Cu-O バルク体のピン止めが強いことを意味しており、熱伝導率の異常な振る舞いがなんらかの結晶欠陥によってもたらされていることを示唆している。

5.　発表(投稿)論文

なし

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

銅酸化物高温超伝導は、強相関効果に起因する反強磁性絶縁体にキャリアドープを施すことにより現れる。キャリア量の増加とともに、系の電子構造はフェルミ面をもつものへと変化するが、この機構の詳細は未だ不透明である。とくに低ドープ領域で系が示す擬ギャップ的な振舞いについては、超伝導との関係と共に、その起源に強い関心が持たれている。この擬ギャップ領域では、電荷やスピンの低エネルギー励起が抑制されるばかりではなく、何らかの秩序形成を反映したと思われる現象も報告されており、基底状態として“隠れた秩序”の存在の有無が議論されている。実際に、低ドープ領域の $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (Bi2212)における走査型トンネル顕微鏡/分光法(STM/STS)実験では 1 次元短距離的な電荷秩序が見出された*。我々はこの“隠れた秩序”の素性を解明すると同時に、強相関電子系における普遍性を明らかにすべく $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO)で STM/STS 研究を行っている。

* Kohsaka *et al.*, Science (2007).

２．　研究経過

YBCO では清浄測定表面を得るために試料を破断すると、BaO 面と CuO 鎖面の２つの原子面が終端となる。このうち BaO 面では、その直下に位置する CuO_2 面の情報を間接的に得ることができる。例えば CuO_2 面の Cu サイトの一部を Ni で置き換えると、BaO 面像に Ni 周りの局所的な電子状態変化を見ることができる。

BaO 面が終端となるとき、キャリア(ホール)供給源である CuO 鎖面の欠損により、直下の CuO_2 面はホールが不足した状態となる。我々はこの現象を利用して、低キャリア濃度の CuO_2 面の電子状態を調べた。

３．　研究成果

YBCO の破断面(BaO 面)の STM 像を右に示す。高バイアス印加時には比較的均一な原子像が見られる(a)が、バイアス電圧を下げると電荷密度分布に不均一性が現れる(b)ことがわかる。観測した電荷密度分布は長距離的な秩序を持たず、明確な１次元性を示す。この観測結果は Bi2212 で観測された局所状態密度分布と定性的に一致する。我々はこれを一種のグラス状態だと考えている。

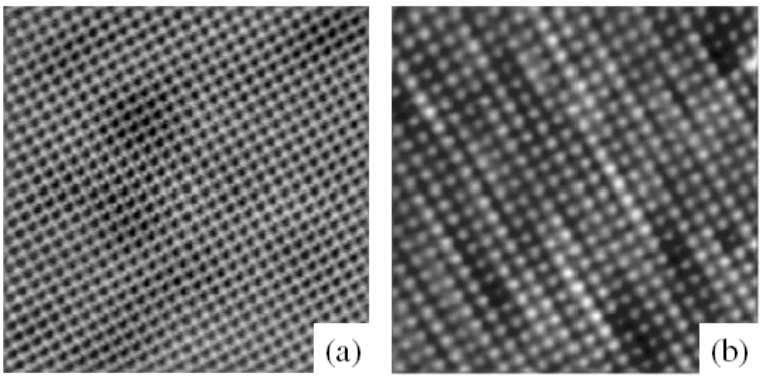


図　BaO 面のトポグラフ像 (a) 1V, 20pA (b) -6mV, 20pA

この特異な電子状態の特徴は以下の通りである。まず、フェルミエネルギー近傍に局在した状態であること。この状態の安定性は不純物の存在と相関があるように見えること。Zn 混入時はこれがエンハンスされる一方で、Ni は Zn ほど影響を与えないことから、局所磁性との関係も予想されること。印加磁場に対しては(これまでのところ)顕著な変化を示さないこと。今後、さらなる理解に向けて、STS スペクトル分布の測定などが望まれるが、破断面の安定性が乏しく信号も弱いことから、装置の測定精度と安定性とをより高める必要を感じている。

４．　ま と め

YBCO の STM/STS 実験を行い、低ホール濃度の CuO_2 面に１次元短距離的な電荷密度変調像を観測した。測定装置の改良と併せて、さらなる理解にむけた取組みを継続している。

５．　発表（投稿）論文

・“STM studies of electronic order in the underdoped surface of $YBa_2Cu_3O_y$“,
T. Nishizaki, N. Kobayashi and M. Maki, Int. J. of Modern Physics B21 (2007), 3199-3201.
・“One-dimensional electronic order in underdoped surface of $YBa_2Cu_3O_y$ studied by STM”,
T. Nishizaki, M. Maki and N. Kobayashi, The Journal of Physics and Chemistry of Solids, in press.

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、相関エネルギー$\Delta_\xi = 4J'S^2$に依存した Arrhenius 型の磁化緩和を示すことを予想した。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$[Mn^{III}_2(saltmen)_2Ni^{II}(pao)_2(py)_2](ClO_4)_2$を発表し「単一次元鎖磁石（Single-Chain Magnet）」と命名した。この化合物のように、有限な一軸異方性を持つ SCM では、$\Delta_{SCM1} = 8J'S^2+|D|S^2$ $(D > 4J'/3)$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）。ただし、この磁化緩和は、ただ一つの交換相互作用 J'で相関したレギュラーな一次元鎖であり、J'_1とJ'_2で形成される交互強磁性鎖は、単純なΔ_{SCM1}では記述できないと予想される。このような交互一次元鎖のスピン反転機構を、High-field and High-frequency ESR (HF-ESR)測定で励起スピン状態の挙動を検討することにより明らかにすることを本研究の目的とした。

2．　研究経過

強磁性的相互作用が二種類の場合、即ちJ_{F1}とJ_{F2}の交互鎖を形成している場合の磁化緩和エネルギー障壁はどのように考えることができるだろうか。以下に予想される磁化緩和機構とエネルギー障壁を示す。特筆すべき点は、Δ_{DSF1}及びΔ_{DSF2}、Δ_{CF}は、double-spin flip の機構を示すと予想される点である。これらの機構の解明は、未知である。

SCM with J'_1 and J'_2:
$$\Delta_{\tau 3} = 4(J'_1+J'_2)S^2 + \Delta_A \quad \text{for systems with } J'_1 \approx J'_2 \ (L > \xi)$$
$$\Delta_{\tau 4} = 2(J'_1+J'_2)S^2 + \Delta_A \quad (L \le \xi)$$

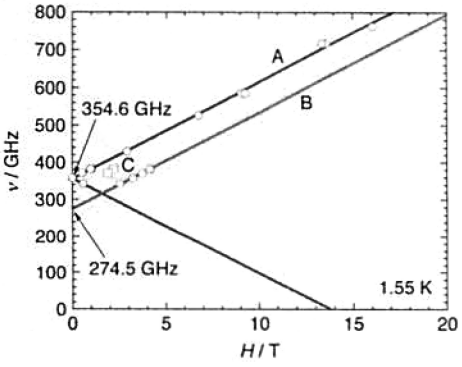
Double-spin flip
$$\Delta_{DSF1} = 8J'_2 S^2 + 2\Delta_A \quad \text{for systems with } J'_1 >> J'_2 \ (L > \xi)$$
$$\Delta_{DSF2} = 4J'_2 S^2 + 2\Delta_A \quad (L \le \xi)$$

Cluster flip
$$\Delta_{CF} = n|D|S^2$$

$[Mn^{III}\text{-}Ni^{II}\text{-}Mn^{III}]$ $S_T = 3$ SMM が J'_1と J'_2で連結した一次元鎖、$[Mn^{III}_2(5\text{-}MeOsaltmen)_2Ni^{II}(pao)_2(bpy)](PF_6)_2$ **(1)** が見出され、磁化測定により $J'_1 \approx +0.6$ K および $J'_2 \approx +0.01$ K が明らかとなった。極めて弱い J'_2が示すように、J'_1で強くカップリングした dimer としてみなすことができる。実際、相関長は $S_T = 3$ ユニットが２つ繋がったのみと解釈される。一方、$[Mn^{III}\text{-}Cu^{II}\text{-}Mn^{III}]$ $S_T = 7/2$ SMM が二種類の強磁性交換相互作用 J'_1と J'_2で連結した一次元鎖**(2)**は、相関長がユニット数にして $n \approx 150$ にも達する。$T_{c.o.} = 3.5$ K を境に磁化緩和の有限鎖長効果が現れた。これらの磁化緩和は double-spin flip 機構で解釈したほうがよさそうである。経過として、上記化合物の化合物**(1)**について、いくつかの単結晶を配列して HF-EPR 測定を行った。

3．　研究成果

HF-EPR 測定（東北大金研、野尻・大島）により得られた容易軸方向のスペクトルから見積もられたエネルギー準位図を示す。A 及び B のスピン準位のエネルギー差は、2D として解析される。ゼロ磁場での値から見積もられる有効スピン S_{eff} の値は、おおよそ $S_{eff} \approx 5$ のようになる。$S_T = 3$ ユニットを考えれば、このスピン励起は double-spin 励起であると思われ、磁化緩和でも double-spin flip 機構として考えるほうが有効である。



4．　ま と め

J'_1と J'_2で連結した交互強磁性単一次元鎖磁石を合成し、HF-EPR を測定した。さらなる検討が必要であるが、Glauber dynamics 磁化緩和における double-spin flip 機構の可能性が高いことを示した。

5．　発表（投稿）論文

1) H. Hiraga, H. Miyasaka, K. Nakata, T. Kajiwara, S. Takaishi, Y. Oshima, H. Nojiri, M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 9661-9671.

マルチフェロイック物質 $R\mathrm{Mn_2O_5}$ 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，
原子力機構　脇本秀一，加倉井和久，
東大・物性研　上床美也，阿曽尚文，
山口大　藤原哲也，
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 $\mathrm{RMnO_3}$ や $\mathrm{RMn_2O_5}$（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

前年度の研究で磁気伝搬ベクトルと誘電率・分極の同時測定を行った結果，微視的磁性と巨視的誘電性の対応関係の詳細を決定することができた．今年度は１．電場印加によって磁気構造を変えることができるかどうかの検証．２．圧力下中性子回折実験による微視的磁性の圧力効果．３．電場下偏極中性子回折実験によるスピンカイラリティと分極の関係．について研究を行った．

３．　研究成果とまとめ

$\mathrm{TmMn_2O_5}$ を用いて磁気伝播ベクトルの電場下での測定を行った．その結果 a 及び b 軸に最大 5kV/mm の電場をかけても変化が一切見られなかった．しかしながら，磁気相転移に伴って分極が b 軸から a 軸へと回転する現象を発見した．このような磁気転移に伴う分極の回転はこの系では初めて発見された現象である．$\mathrm{HoMn_2O_5}$ を用いて静水圧力下における磁気伝播ベクトルの測定を行った．この実験は金研所有の中性子散乱装置 AKANE を用いて行われた．その結果，圧力により，格子不整合磁気相―格子整合磁気相の相転移が誘起される事を見いだした．さらに得られた圧力―温度相図は，誘電性に関する圧力―温度相図と相境界が完全に一致する事や，以前に得られている磁場―温度相図に極めて類似している事も発見した．この結果は，この系の磁気基底状態の起源や，CME 効果の起源を解明する上で重要な情報である．$\mathrm{HoMn_2O_5}$ を用いて電場下での偏極中性子回折実験を行った．その結果，電気分極の方向とスピンカイラリティのカイラルベクトルの方向が比例関係にある事を発見した．これは，この系で誘起される分極にスピンカイラリティが本質的に重要な役割を果たしている事を示しており，この系の誘電性の微視的起源を解明する上で極めて重要な情報を得る事が出来たと考えている．

４．　発表（投稿）論文

１　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. **76**, (2007) 074710

２　Temperature Dependences of Electric Polarization and Magnetic Ordering of TmMn2O5
M. Fukunaga, H. Kimura, Y. Noda, and K. Kohn
J. Korean Phys. Soc. **51**, (2007) 768

3 Field-Induced Dielectric and Magnetic Phase Transitions in Multiferroic Compounds of *R*Mn2O5 (*R* =Er, Ho)
H. Kimura, Y. Kamada, Y. Noda, S.Wakimoto, K. Kaneko, N. Metoki, K. Kakurai, and K. Kohn
J. Korean Phys. Soc. **51**, (2007) 870

4 Magnetically Induced Ferroelectricity in Multiferroic Compounds of *R*Mn2O5
H. Kimura, S. Kobayashi, S. Wakimoto, Y. Noda, and K. Kohn
Ferroelectrics **354**, (2007) 77

5 Simultaneous Measurements of Magnetic Ordering andDielectric Properties of Multiferroic TmMn2O5
M. Fukunaga., K. Nishihata, H. Kimura, Y. Noda, and K. Kohn
Submitted

6 Electric Polarization Flop by 90° Coincident with a Magnetic Phase Transition of Multiferroic TmMn2O5
Mamoru Fukunaga., Keisuke Nishihata, Hiroyuki Kimura, Yukio Noda, and Kay Kohn1
Submitted

7 Pressure-induced commensurate spin state in multiferroic HoMn2O5
H. Kimura, K. Nishihata, Y. Noda, N. Aso, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, and T. Fujiwara
Submitted

研　究　課　題　名（TiO_2系希薄磁性酸化物に関する研究）

東北大・金研　川崎雅司　　東京大学　一杉太郎

１．　はじめに

酸化物透明強磁性体はスピントロニクス材料として大きく期待され、その応用および強磁性発現メカニズムに関する研究開発が活発化している。特に、Co を TiO_2 にドープした物質(Co:TiO_2)が強磁性であることが東北大学・金研 川崎雅司教授らのグループによって発見され、酸化物スピントロニクス分野で世界をリードし続けている。今後大きく広がっていく分野であるのは確実であり、強磁性発現メカニズムの解明と具体的なデバイス構造に向けた取り組みについて、今後一層の展開が期待される。

２．　研究経過

そこで本研究では、1) 強磁性発現メカニズムにおける、酸素欠損とキャリアの役割、２） 具体的なデバイス作製に向け、GaN 上への TiO_2 系透明強磁性体成長技術の確立、の 2 点に絞って研究を行った。1)では、薄膜作製時に様々な酸素分圧下において成膜を行い、強磁性発現前後での輸送特性(抵抗率、キャリア濃度、移動度)の変化を詳しく調べた。そして、2)では GaN 発光デバイスへのスピン注入を目指し、GaN 上への薄膜成長条件を検討し、その磁性の評価を行った。

３．　研究成果

1) パルスレーザーデポジション法を用いて成膜したときに、$1x10^{-6}$ Torr 付近に常磁性―強磁性境界があることがわかった。その境界前後でキャリア濃度は $3x10^{17}$ cm^{-3} から $1x10^{19}$ cm^{-3} と強磁性体では増大する。これを見る限り、強磁性発現においてキャリア濃度の重要性をうかがうことができるが、Nb をドープしてキャリア濃度を増した試料との対比の結果、キャリア電子に加え、酸素欠損が重要な役割を担っていることを明らかにした。

2) GaN 上に TiO_2 薄膜を作製し、強磁性を実現することに成功した。断面 TEM やカー効果測定から良質な強磁性薄膜が形成できることを示した。今後、GaN 系発光デバイスへのスピン注入が期待される。

４．　ま と め

TiO_2 系透明強磁性体の応用に向け、その強磁性発現メカニズム解明とデバイス作製への取り組みを行った。本研究は酸化物スピントロニクス分野の発展に寄与し、今後、より精緻なデバイス作製が期待される。

５．　発表（投稿）論文

“Heteroepitaxial growth of ferromagnetic rutile $Co_xTi_{1-x}O_{2-\delta}$ on GaN(0001)” Y. Hirose, T. Hitosugi, J. Kasai, Y. Furubayashi, K. Nakajima, T. Chikyow, S. Konuma, T. Shimada, and T. Hasegawa, Appl. Phys. Lett. 92,042503 (2008).

f電子系磁性材料の創成と圧力下における誘起物性

金沢大・工　大橋政司　　東北大・金研　佐藤伊佐努、山村朝雄、塩川佳伸

九大・院理　大村美央、　宮川英典、　巨海玄道

1.　はじめに

層状構造をもつ希土類化合物は電子スピンに起因する巨大磁気抵抗や巨大磁歪をもつことで知られ、その大きさは圧力で容易に制御できる。特に磁気転移温度が低い物質では RKKY 相互作用や近藤効果、および結晶電場効果等の競合がみられる。このような強相関電子系物質について、圧力を制御することによる新しい電子相や、圧力誘起量子相転移の探索が現在国内外で活発に行われている。我々はその中で 3 つの反強磁性体 $CeAl_2$ (T_N=3.8 K), $CeNiGe_2$ (T_N=3.8 K), $CeAu_2Si_2$ (T_N=10 K)にについて単結晶の育成をおこない、特に低温高圧下において新奇物性の探索に取り組んでいる。

2.　研究経過

単結晶育成は東北大学金属材料研究所α放射対実験室のテトラアーク炉を用いておこなった。化学量論的に秤量されたものをはじめアーク溶解した。その後チョクラルスキー法を用いて単結晶を育成した。引き上げ速度は約 0.2mm/min. であった。できあがった単結晶はサイズが約 3.5ー4.0mmφの円柱形をしていた。高圧物性測定は主に九州大学の巨海グループ所有の高圧発生装置を用い、電気抵抗、熱膨張、交流帯磁率といった基礎物性測定を行なった。

3.　研究成果

(1) $CeAl_2$: T_N は加圧とともに減少し、P_Cー3GPa で消失する傾向が見られる。P_C 近傍では 4.2K において磁気抵抗測定が負から正に変化しており、incoherent 状態から coherent 状態へのクロスオーバーを示唆している。また正の磁気抵抗は近藤温度 T_K の大きい近藤化合物に見られる事から、加圧にともない T_K は上昇している事が示唆される。低温では 100mK まで電気抵抗が T に依存する非フェルミ液体的な振る舞いが見られる事から、P_C 近傍に量子相転移が存在していると考えられる。

(2) $CeNiGe_2$: 低温高圧下で交流帯磁率測定をおこなった。T_N は加圧とともに減少し、3GPa で 1.6K となった。つぎに電気抵抗測定をおこなったところ、結晶場効果の強い高濃度近藤化合物特有の振る舞いが見られた。高圧下の実験結果から、結晶場分裂の大きさは圧力によってさほど変わらないが近藤温度 T_K は増加する傾向にあると示唆された。その圧力係数は程度である。一方低温での電気抵抗は、常圧から 3 GPa 付近までの広い圧力範囲において、$T^{2.5}$ に依存している。これは T^2 に依存するフェルミ液体状態と異なっており、反強磁性秩序が安定に存在する事が示唆される。このことから T_N が消失する圧力誘起量子臨界点 P_C はより高圧下に存在すると考えられる。

(3) $CeAu_2Si_2$: 本共同研究によってようやく純良な単結晶が得られ磁気抵抗の軸異方性等の測定を行った。圧力効果は多結晶によるこれまでの報告とは異なる結果が得られ、今後より詳細な検討が必要である。

4.　まとめと今後の展望

本年度は $CeAl_2$, $CeNiGe_2$ の 2 つの系について圧力誘起量子相転移の探索をおこなった。どちらも高圧下で電気抵抗や帯磁率が大きく変化する、圧力に敏感な系である。今後 P_C 近傍におけるより詳細な測定から、圧力誘起超伝導など新奇物性の探索を試みる。また $CeAu_2Si_2$ についても高圧下の詳細な測定を試みる。

5.　発表（投稿）論文

Magnetic susceptibility studies of single crystalline $CeNiGe_2$ under high pressure, Masashi Ohashi, Gendo Oomi, Isamu Satoh, *Journal of the physical society of Japan* **76** (2007) 114712 1-3.

$CeAl_2$ における圧力誘起量子相転移の探索, 宮川英典, 大橋政司, 巨海玄道, 佐藤伊佐努, 小松原武美, 九州大学極低温センターだより創刊号 (2007) 8-12.

高濃度近藤物質 $CeAu_2Si_2$ の電子物性と圧力の効果, 大村美央, 九州大学大学院理学府修士論文(指導教員: 巨海玄道)

極薄 SOI 上の GaN 膜の成長の研究

北陸先端大・マテリアルサイエンス研究科　高村（山田）　由起子

東北大・金　研　藤　川　安　仁、　櫻　井　利　夫

１．　はじめに

窒化ガリウム（GaN）及び GaN 系窒化物半導体は、近年、青色・紫外から白色にまで及ぶ広範囲の発光素子材料として実用化され脚光を浴びているだけではなく、高出力・高周波・耐環境デバイス材料としても大きな期待を集めている。GaN の大型結晶育成が困難であるため、GaN は、サファイアや窒化ケイ素といった比較的高価な単結晶基板上にヘテロエピタキシャル成長されている。これまでは、デバイス特性向上に直結する高品質結晶膜成長のための格子整合性に優れる基板合成の努力が積み重ねられてきたが、一方でより安価で特性の良い成長基板が求められている。その様な背景のもと、シリコン基板上への GaN 膜成長研究が進められているが、これらの研究に用いられているのはほとんどの場合 Si(111)ウェハーであり、実際の半導体デバイスに用いられている Si(001)ではない。Si(001)上への高品質 GaN 膜成長が可能になれば、安価で大面積というだけではなく、既存のシリコンデバイステクノロジーの適用、及び、GaN 素子のシリコンデバイスとのインテグレーションが可能となり、発展性が期待できる。

本研究では、Silicon-on-Insulator(SOI)作製に用いられる Si ウェハー貼り合わせ技術を用いて Si(001)をハンドリングウェハーとした SOI(111)方位変換 SOI を作製したものを利用し、SOI 層を介して Si(001)への GaN(0001)膜成長を試みる。ポイントとなるのは SOI(111)層の厚みである。SOI 層部分を薄くできれば、基板と膜とのミスマッチによる歪みを緩和する効果がより大きくなることが知られているため、SOI(111)層を可能な限り薄くすることが望ましい。しかしながら、シリコン表面を超高真空下で清浄化する際に通常利用する 1000℃を超える温度でのフラッシングは、薄い SOI 層の粒状化を引き起こすことが知られているため、化学的なエッチングや適度な加熱による表面清浄化を行う必要がある。また、GaN 成長時の基板温度と成長条件を適正に保ち、薄い SOI 層を破壊することなくエピタキシャル成長を可能にする必要がある。

２．　研究経過

本研究では、Si(111)層の厚みが 14nm、抵抗率が 13ー22Ωcm、ハンドリングウェハーが Si(001)の SOI(111)方位変換 SOI を使用した。GaN(0001)膜の成長、分析には量子表面界面科学研究部門の GaN 専用超高真空分子線エピタキシー-走査プローブ顕微鏡システムを用いた。GaN 膜を成長する前に、極薄 SOI 層表面の酸化膜を取り除く必要があるが、フラッシング法が使用できないため、最近 SOI(001)に関して報告のあった化学的エッチングと超高真空中での Si の堆積による表面清浄化法（P.P. Zhang *et al.*, Nature 439, 703 (2006)）を参考にした。80℃の塩酸と過酸化水素の混合液（HCl(35% aq.):H_2O_2(30% aq.):H_2O=4:5:5）中で 10 分間処理して形成された酸化膜を 5%フッ化水素酸で取り除き、再度同じ混合率の塩酸・過酸化水素混合液で処理して清浄な酸化膜を形成した。化学処理された SOI は直ちに超高真空装置に導入し、600℃で 12 時間加熱する。その後 750℃に保ったまま 3 分間 1ML/min のフラックスで Si を表面に供給し、表面酸化膜を気化して取り除いた。さらに Si(111)-(7x7)構造を安定化させるために 2 分間 800℃に加熱して、GaN 膜基板としての準備が整う。高周波窒素プラズマと Ga セルによる GaN 成長の条件は、我々の Si(111)上の単一極性 GaN 膜成長の経験を活かして条件を定めた（Z. T. Wang *et al.*, Appl. Phys. Lett. 87, 032110 (2005)）。(7x7)構造を示した SOI(111)はまず 700℃に保ったまま、チャンバー中窒素圧力 $2x10^{-3}$Pa、高周波出力 300W の条件で窒化する。その後 GaN 成長のために 750℃に昇温し、プラズマ源の条件を窒素圧力 $3x10^{-3}$Pa、出力 300W とする。単一極性の GaN を成長するために、核生成中の Ga セル温度は窒素リッチな成長条件を実現するために 980℃とする。極性判定には平坦な表面を必要とするため、核生成後の成長時の Ga セル温度は Ga リッチな条件となる 1050℃とする。

３．　研究成果

SOI(111)上の GaN の核生成・成長過程を高速電子線回折（RHEED）でその場観察した結果、Si(111)を基板とした場合と同じく、六方晶 GaN の核生成と成長が観察された。また成長後の GaN 膜に Ga を堆積して得られる再構成構造を RHEED で観察したところ、窒素極性に由来する構造を示した。Fig.1 に示すように、再構成構造は走査トンネル顕微鏡（STM）を用いても観察することが可能であったことから、SOI 層の破断

に由来する GaN 膜の不連続性などの問題はなく、極薄 SOI 層は本研究で用いた成長温度 750℃と窒素プラズマ条件に耐え得たものと考えられる。

なお興味深い結果として、SOI(111)層の清浄表面の STM 像を Fig.2 に示す。酸化膜に挟まれた 14nm 厚の SOI(111)層はキャリアが Si/SiO_2 界面にトラップされて絶縁性を示すが、超高真空下で酸化膜を取り除き Si(111)特有の(7x7)構造に再構成した SOI 表面は STM 観察に支障のない伝導性を示した。類似の現象については、極薄 SOI(001)-(1x2)表面に関する既報があり、(1x2)構造に起因する価電子帯近傍の表面準位への価電子帯からの電子励起により、バルク中のホール伝導が可能となるのではないかと言われている（P.P. Zhang *et al.*, Nature 439, 703 (2006)）。一方 Si(111)-(7x7)構造では、表面準位によりフェルミ準位がバンドギャップのほぼ真ん中にピン止めされることが知られているため、極薄 SOI(001)の伝導性を説明するモデルは適用できず、表面準位を介した全く異なった伝導機構を有するものと考えられる。

４．　ま と め

薬品処理による清浄酸化膜形成と超高真空下での加熱と Si 堆積を併用した比較的低温度の表面清浄化法を用いることで、Si(001)への極薄 SOI(111)を介した GaN 膜成長が可能となった。結晶性や発光特性、電子特性の評価が今後の課題である。また、本研究により極薄 SOI(111)-(7x7)の特異な伝導性が明らかとなった。伝導機構解明のために、より定量的な測定が待たれる。

５．　発表（投稿）論文

“Silicon on insulator for symmetry-converted growth”, Y. Fujikawa, Y. Yamada-Takamura, G. Yoshikawa, T. Ono, M. Esashi, P. P. Zhang, M. G. Lagally, and T. Sakurai, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 243107.

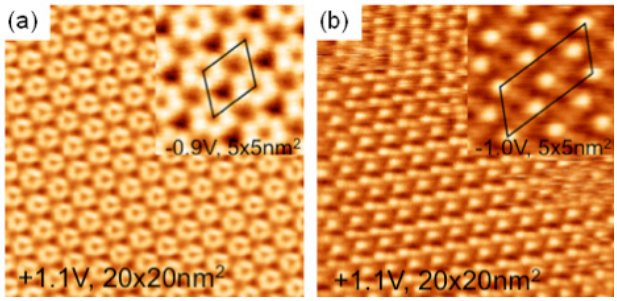


Fig. 1 STM images of GaN grown on ultra-thin symmetry-converted SOI(111) after depositiong Ga at room temperature. The observed (a)(6x6) and (b)c(6x12) are both GaN(000 $\bar{1}$)-related reconstructions.

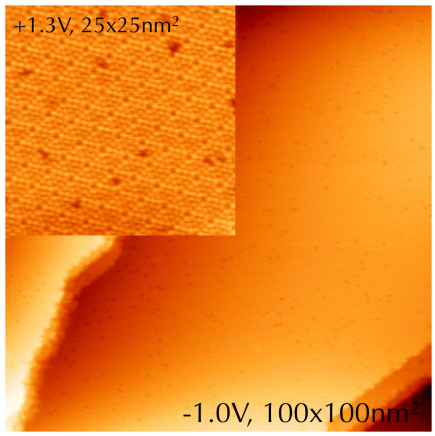


Fig. 2 STM images of Si(111)-(7x7) reconstructed SOI(111).

複合酸化物薄膜の組成変調と格子欠陥制御

東北大・金研　川崎　雅司、　　東大・物性研　大西　剛

１．　はじめに

近年、遷移金属酸化物をはじめ、様々な酸化物の薄膜において電界誘起の抵抗変化や絶縁材料間界面の金属化など興味深い機能が数多く見出され話題になっている。高融点である酸化物材料の薄膜化には紫外レーザー光を蒸発源に用いた PLD 法が用いられるが、装置の構造や操作が簡便なことも手伝って「酸化物薄膜作製には PLD 法」という認識が定着しつつある。しかしながらここには薄膜品質の再現性という大きな落とし穴があり、その原因究明は蔑ろにされてきた。我々は実験再現性を追求した PLD 装置を構築し、複酸化物におけるその原因が薄膜組成（カチオン比）のターゲット材料組成からの逸脱に起因し、逸脱の程度は原料ターゲット上で集光されたレーザーのエネルギー密度とスポット面積に支配されていることを突き止めた。逆に言えば、大抵の複酸化物材料は相平衡状態図では許されない組成逸脱が起きていても、パルス的な原料供給による高い過飽和度と基板からのエピタキシャルストレイン、そして融点に対して非常に低い成長温度という 3 つの非平衡性によって不意にエピタキシャル成長してしまっているといえる。

そこで本研究ではこの非平衡性を制御して「バルクと違って薄膜だからこんなもの」という定説を覆すような試料の作製に挑む。

２．　研究経過

真空プロセスで作製される複酸化物薄膜の不完全性として、カチオン比以外にもう一つ重要な酸素欠損（カチオン・アニオン比のずれ）という組成逸脱がある。本来酸化状態が安定である酸化物を真空高温下というむしろ強還元雰囲気で薄膜化すること自体に無理がある訳であるが、大抵の場合にはポストアニールによる酸化プロセスでこの問題はクリアされる。しかしながら、最近ポストアニール無しで作製された試料において興味深い磁気・輸送特性が見出されており、多くの著名な論文では酸素欠損以外の発現メカニズムで解釈されている。そこで現在、この酸素欠損を制御することで報告されている磁気・輸送特性を再現するだけでなくさらにエンハンスさせると共に、本当の発現メカニズムの究明を試みている。

これらの特性は $SrTiO_3$ 基板上のエピタキシャル $LaAlO_3$ 薄膜との界面で観測されているが、筆者は $LaAlO_3$ でも、またエピタキシャルでもある必要性はないと考え、非晶質の酸素欠損 Al_2O_3 を用いて研究を遂行している。また、この原因は $SrTiO_3$ 基板表面（Al_2O_3 との界面）から深さ方向に分布する酸素欠損のプロファイルに起因することも突き止めており、このモデルケースとして厚さの薄い高濃度ドナードープ $SrTiO_3$ 単結晶基板と厚い低濃度ドナードープ $SrTiO_3$ 単結晶基板を組み合わせた試料の輸送特性を考察している。

３．　研究成果

現行までに $Al_2O_3/SrTiO_3$ 界面において金属的導電性に加え 40,000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ を超える非常に高い移動度、そして強磁性的な輸送特性を再現できた。また、超低温における輸送特性評価において超伝導も再現できる指針が立っている。また、ドナーのドープ量と基板厚さの異なる $SrTiO_3$ 単結晶を組み合わせた試料の輸送特性ではドープ量と厚さの組合せによっては、低温領域における（キャリアのフリージングアウトのような）シートキャリア密度の減少と強磁性的なホール起電力の振る舞いが見事に再現できており、これは酸素欠損の深さ方向のプロファイルと関連づけることができる。

４．　ま と め

複酸化物薄膜の組成変調研究の一環として、酸素欠損した Al_2O_3 薄膜を $SrTiO_3$ 単結晶基板に堆積することで基板表面を局所還元して酸素欠損層を形成した。酸素欠損（電子キャリア）密度の深さ方向のプロファイルは Al_2O_3 薄膜堆積時の酸素分圧とアブレーション条件、そして基板温度で制御できた。これらの試料は現在エピタキシャル $LaAlO_3/SrTiO_3$ 界面で報告されているほとんどの物性を再現できた。

５．　発表（投稿）論文

“Pulsed Laser Deposition : $SrTiO_3$ 導電性の形成と評価”大西剛、花宮英美、道間健一、Mikk Lippmaa
“$SrTiO_3$ の発光”大西剛、望月圭介、山本博文、藤本英司、角谷正友、Mikk Lippmaa
両、2008 年春季 第 55 回応用物理学関係連合講演会

ヘテロ界面制御に向けた不均一核生成に関する実験的・理論的研究

徳島大・ソシオテクノサイエンス研究部　柳谷伸一郎
アンダルシア地球科学研究所　佐崎元、
東北大・金研　宇佐美徳隆、中嶋一雄

１．　はじめに

有機半導体デバイスの発展に伴って、有機半導体結晶性薄膜の育成がより重要となっている。有機半導体は、分子構造により性能のカスタマイズが可能であることや、製造コストが比較的安価に押さえられる利点があり、現在有機 EL、有機太陽電池、有機非線形光学材料などの研究が現在精力的に進められている。その反面、機械的な脆さのために、切断、加工等には向かず、デバイス作製のためにはヘテロエピタキシャル成長や基板上での結晶化を含めた自己組織化など、ボトムアップ型のデバイス作製技術が有力であり、その際に有機半導体/有機半導体、有機半導体/基板(電極、光学窓)等、ヘテロ界面の制御が非常に重要であると考える。本研究では、バルクヘテロ型有機太陽電池の応用を見据え、P3HT/PCBM 結晶膜が基板上に形成される様子のその場観察を行った。

２．　研究経過

バルクヘテロ型有機太陽電池は、p 型半導体である共役ポリマー（本研究では、poly(3-hexylthiophene)(P3HT)）と n 型のフラーレン誘導体(同、[6,6]-Phenyl C61-butyric acid methyl ester (PCBM))の溶液をスピンコート法などで成膜する方法である。これらの膜が、電極となる導電性ガラス基板上でどのような界面を形成するかは、その光電変換により生成した電子の流れに影響を与え、イコール効率に大きな影響を与える。本研究では光学顕微鏡を用い、P3HT/ PCBM 結晶膜が成長する様子のその場観察をおこなった。また、成膜時における成長駆動力の効果に関する竹内らの報告（第 68 回応用物理学会学術講演会 5p-ZS-11）に関連して、P3HT/PCBM 膜の成長に及ぼす基板温度の効果について研究を行った。

成膜は、P3HT：PCBM を 1:1 の割合でジクロロベンゼンに溶かし、ガラス上に滴下した。液が蒸発し、膜ができていく様子を光学顕微鏡(Olympus IX71＋共焦点ユニット FV300)を用いて観察した。また、基板温度は穴あきラバーヒーターを用いてコントロールし、室温～100±1℃の温度範囲で実験を行った。

３．　研究成果

図 1 にフィルターの有無による違いを示す。フィルターせずに基板上に滴下した場合であり、基板上に多くの結晶粒や溶け残りと思われるものが観察され、その上を液が乾燥していく様子が観察される。これに対して、フィルターした場合、ガラス上の粒はきれいになくなり、図 1 右でみられるように、膜(A)と溶液(C)の間に溶液中で核生成し、液の乾燥とともに直下に沈降する様子が観察された。一度フィルターをかけた溶液を室温で容器に 1 時間程度保管した後に滴下したところ粒が観察されたことと、X 線回折で粒がみられる膜全てで P3HT の回折ピークが観察されたことから、P3HT が溶液中で核生成したと考えられる。次に、ガラス基板の温度を変化させたときの膜成長に及ぼす効果を調べた。その結果を図 2 に示す。80℃では、図 1 における B 領域の境界が曖昧になり、100℃ではガラス直上で先に膜が成長していることが観察された。これは、膜の厚み方向の情報がわかる共焦点レーザー顕微鏡を使う利点の一つであると考える。

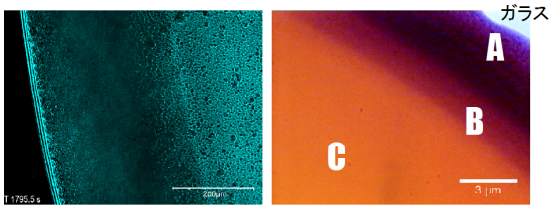


図 1　左:フィルターなし、共焦点レーザー顕微鏡像(反射、倒立、SLD 光源)、作製温度：室温
右:フィルターされた溶液（径：200μm)、実体顕微鏡像(透過、倒立、ハロゲンランプ)、作製温度：60℃

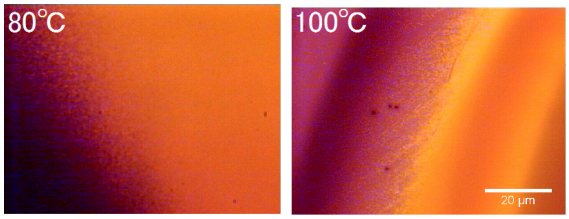


図 2　温度が異なるガラス上に成長する P3HT/PCBM 膜の様子。80℃では、図 1 における B 領域の境界が曖昧になり、100℃になると A-B 領域の境がなくなり、ガラス基板直上で優先的成長が起こる。

４．　ま と め

本研究では、P3HT/PCBM のバルクヘテロ型有機薄膜の結晶成長・ガラス基板上への自己組織化をヘテロ界面制御の観点から、その場観察を中心に研究を行った。

P3HT/PCBM では、主に結晶成長とその結晶粒による自己組織化をその場観察することと、基板の温度によって、膜が優先的に成長する場所が異なることを明らかにした。実際の成膜に使われるスピンコートでは、

液が非常に薄いことと、液が回転してないため実際に観察が困難であることを考えるとスピンコートによる研究を補完する結果が得られたと考える。

１．発表（投稿）論文
なし

V 溝基板上への歪み SiGe/Si ヘテロ構造の形成による電気伝導度の向上とそのメカニズムの解明

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

集積回路を構成するトランジスタの性能向上と低消費電力化は、素子サイズの微細化によってもたらされてきた。しかしながら、素子の微細化は短チャネル効果を抑制するための工夫を必要とし、一般的にはチャネルへの不純物ドーピングが行われる。チャネル中の不純物はキャリア移動度の低下を招くため、特性向上は頭打ちとなってしまう。以上の様な理由から、高移動度薄膜の開発という材料面からのアプローチを取らなければ、微細化というプロセス面の手法の限界を打ち破ることは出来ない。高移動度を得られる薄膜として、シリコン・ゲルマニウム（SiGe）薄膜が挙げられる。SiGe 中では正孔の有効質量が小さいため、特に p 型デバイスにおいて Si より高い性能を期待できる。しかしながら、Si 基板上に直接高 Ge 組成の膜を成長すると、図 1 のように、三次元成長しやすいことや転位・積層欠陥・双晶といった欠陥の導入が問題となる。これらは膜中の応力に端を発する現象であると考えられ、Ge 組成が高い場合には極薄膜においても高い結晶性を得ることが難しいことを示している。今回我々は、Si 基板を V 溝状に加工した基板上に SiGe を成膜し、結晶性と電気伝導特性を調べた。V 溝基板上への成長では、応力に関する境界条件が平面基板上に成膜した場合とは異なる。高温で成長すれば SiGe 薄膜は表面拡散によって弾性エネルギーを最小化する形態に成長すると考えられ、欠陥密度の低い薄膜の形成が期待できる。

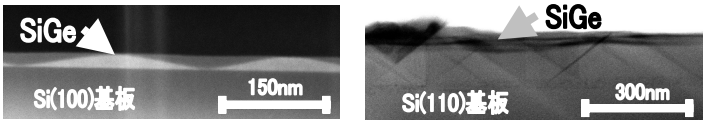


図 1　平面基板に成長した SiGe

2．　研究経過

Si(110)基板を V 溝状に加工し、その上にガスソース分子線エピタキシー（GSMBE）法によって SiGe の成長を行った。走査透過型電子顕微鏡によって成膜の状況と結晶性を、X 線回折測定によって組成と歪み率の測定を行った。また、p 型 MOSFET を作製し、電気伝導特性の評価を行った。

3．　研究成果

図 2 に試料の断面 STEM-HAADF 像を示す。結晶成長時の基板温度は 640℃であった。基板表面は(110)面で、図は[$\bar{1}$10]方向から観察したものである。V 溝の底部と上部の肩の部分に厚めに成長しており、その他の箇所では全体的に非常に薄い膜が成長している。図 1(右)の試料とほぼ同等の条件で（図 1(右)の試料は基板温度=650℃という条件で成膜された）5 倍の時間をかけて成長したにもかかわらず、顕著な結晶欠陥は見られない。

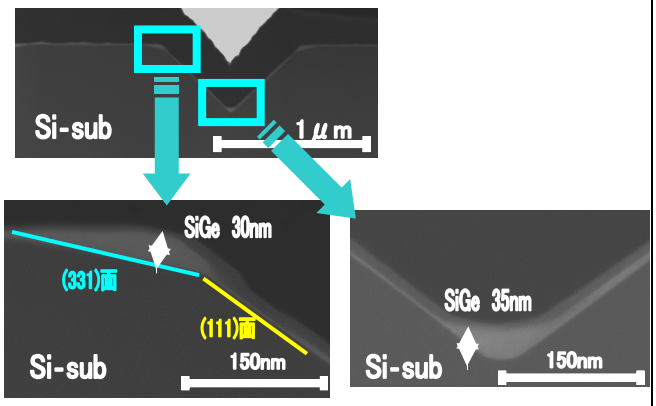


図 2　V 溝基板上に成長した SiGe

図 3 に X 線回折測定の結果を示す。散乱面は($\bar{1}$10)面で、図 2 の実空間の左右方向と図 3 の逆空間の左右方向が対応している。試料の膜厚分布から、この実験で観測されているのは主に V 溝の底部に成長した SiGe からの回折 X 線であると考えられる。SiGe からの回折 X 線は Si 基板の回折ピークの真下に分布しており、[001]方向の格子定数が Si 基板と整合していることが分かった。同様に直交する散乱面を用いた測定も行ったが、やはり面内の格子定数が Si 基板と整合しており、マクロな歪み緩和は起こっていないことが分かった。このことは図 2 の STEM 像で結晶欠陥が観察されなかったことと一致する。見積もられた Ge 組成は 30%であった。試料の膜厚は歪みエネルギーが蓄積して図 1 に見られるような塑性変形が起こり得る値に達しているため、以上のことは V 溝基板を用いた場合に膜内応力が弾性的に開放されているためと考えられる。X 線では観測されていない小さな変形で

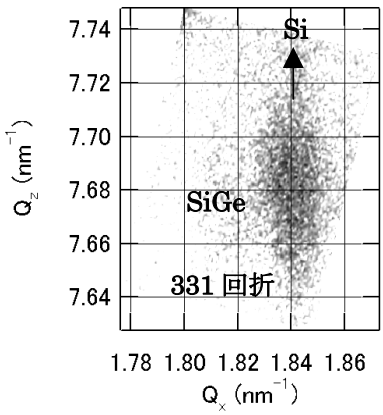


図 3　X 線回折逆格子マップ

応力が低減されていると考えられるが、詳細は検討中である。

図 4 に、V 溝基板上に成膜した SiGe と通常の n 型 Si 基板を用いて作製した MOSFET の電流・電圧特性を示す（以下、それぞれを SiGe-VMOSFET・Si-MOSFET と略す）。成膜時の条件は、成膜時間が 1/5 である他は図 2・3 の試料と同一である。縦軸のドレイン電流は素子の形状とサイズを考慮して規格化してある。ゲート電圧は、Si-MOSFET の場合 0～-20V、SiGe-VMOSFET の場合 0～-14V とした。これ以上の電圧を印加するとゲート酸化膜の電流リークにより半導体表面における縦電界が低下し、ドレイン電流が減少する傾向が見られた。2 つの試料の酸化膜は同条件で堆積した TEOS 酸化膜で、膜厚・誘電率はほぼ同等であると考えている。SiGe-VMOSFET のドレイン電流は Si-MOSFET のそれを大きく上回っている。線形領域のドレイン・コンダクタンスを比較すると、Si-MOSFET の約 2 倍の値が得られた（図 5）。MOSFET の特性向上に関して、電流と直行する方向の歪みを緩和して格子歪みを非対称にすることによる特性向上が報告されているが、今回作製した試料では歪みの非対称性を示す積極的なデータは得られていない。有効質量が小さい歪み SiGe の薄膜を、欠陥を殆んど導入することなく形成できたことがコンダクタンスの向上に結びついたと考えられる。

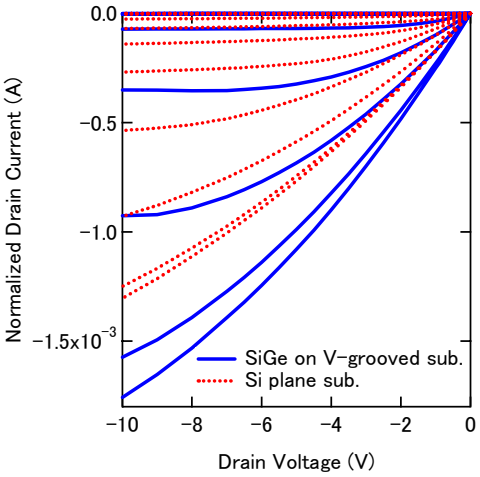


図 4　MOSFET の IV 特性

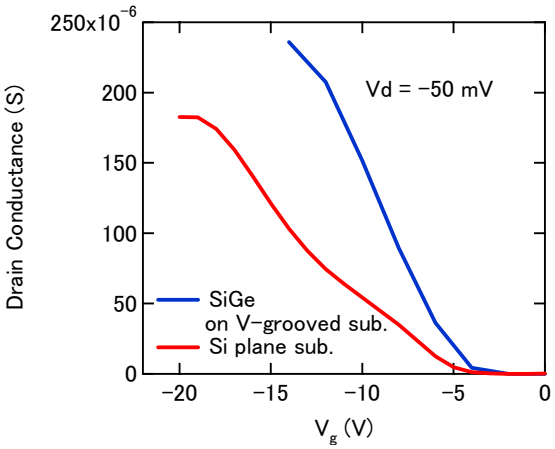


図 5　ドレイン・コンダクタンス

4．　ま と め

V 溝状に加工された Si(110)基板上に成膜した SiGe 薄膜は、平坦基板上に成長した場合と比較して欠陥の導入が起こりにくくなり、膜厚を増しても良好な結晶が得られることが分かった。両者の違いは、膜内応力分布の違いに起因している。また、得られた薄膜を用いて p 型 MOSFET を作製し、平坦な Si 基板を用いた場合と比較して約 2 倍のドレイン・コンダクタンスを得ることができた。有効質量が小さいという SiGe の利点を生かすためには欠陥の導入を排除することが必要であり、V 溝基板を用いる方法は有望である。

5．　発表（投稿）論文

“Structural and transport properties of strained Ge and SiGe grown on patterned substrates”
G. Kawaguchi, K. Shimizu, K. Arimoto, M. Watanabe, K. Nakagawa, J. Yamanaka, N. Usami, K. Nakajima, K. Sawano and Y. Shiraki
J. Cryst. Growth (Proceedings of The 4-th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology), to be submitted.

酸化亜鉛変調ドープ超格子構造における荷電励起子の分光研究

兵庫県立大・物質理（現・東北大 WPI 材料機構）牧野　哲征、　東北大・金　研　塚崎　敦、
東北大・金　研　大友　明、　東北大・金　研（現・東北大 WPI 材料機構）川崎　雅司

1．　はじめに

最近の半導体作製技術の発展は、電荷不整合絶縁体ヘテロ構造や酸化物変調ドープ超格子といった興味深い界面を実現しつつある。本研究においては、酸化亜鉛系変調ドープ超格子を対象とした光学特性の解明をその目的とする。障壁層内に存在するドナー電子と光生成された励起子が相互作用の結果として形成される荷電励起子の観測が本研究の目標である。ZnO 変調ドープ量子井戸における荷電励起子が安定に存在するにはどのような試料の意匠を有させれば良いかに就いて、その知見を得るべく分光評価を通じて研究を進めた。当該量子構造の成長、および光学評価はこれまで実施例がないためである。

2．　研究経過

本研究で対象とした ZnO 系量子構造試料は、高真空環境下でのレーザーアブレーション法により作製された。本試料の構成としては、井戸層と障壁層からなる量子井戸を基本とし、ドナー電子の影響を検討するため、障壁層にドナーを不純物添加した。荷電励起子の存在の証拠を得るべく、低温環境下に試料を保持した上でその発光スペクトルを測定し、発光特性（光学応答）の井戸幅やスペーサー厚に対する依存性を実験的に求めた。スペーサー厚を量子層からドナードープ層までの距離として定義すれば、その厚みを変えることで井戸層内の励起子が感じる電子濃度を調節することが可能である。荷電励起子が安定に存在する井戸幅の特性を掴み、またスペーサー厚との関連性を導き、荷電励起子の存在を決定付ける。

3．　研究成果

上述した経過により、井戸 1～10nm、スペーサー厚 5～15nm をもつ変調ドープ量子構造における発光特性を系統的に調査した結果、次のような知見を得た。井戸幅 5nm 程度、スペーサー厚 7nm 程度に設定すると、偶然にも ZnO バルク試料に於ける束？励起子発光に近いエネルギー位置に発光帯が出現する。荷電励起子準位の磁気光学特性においては、ホールのそれを色濃く反映するため、当該量子構造における磁気光学特性を評価した。東京大学物性研究所（ISSP）において 250 テスラまでの強磁場を試料に印加し、発光の偏光特性を吟味したところ、顕著な磁気？て色性を呈した。上記条件での実験により、荷電励起子存在の証拠を得ることができた。

4．　ま と め

ZnO 系量子井戸に対し障壁層にドナー不純物を添加した構造を作成し、光学特性の井戸幅やスペーサー厚に対する依存性を系統的に求めた結果、適当な試料成長条件において荷電励起子が起源であるような発光帯を検出した。その更なる証拠付けのため、磁気光学特性についても ISSP にて評価した。現在、本研究プロジェクト共同研究員および ISSP スタッフと議論を重ねており、その結果を踏まえて学術論文の投稿を予定している。

5．　発表（投稿）論文

T. Makino, K. Saito, M. Kawasaki
”Exciton transfer between localized states in ZnO quantum well structures ” Superlattices Microstruct, **42(1)** (2007) p. 206-211

陽極酸化処理により合成した TiO_2 の光触媒効果と構造評価

千星 聡[1]、正橋 直哉[2]、大津 直史[2]、水越 克彰[2]
1. 大阪府立大学・工学研究科、2. 東北大学・金属材料研究所

１． 緒言

Ti合金の表面にアナターゼ構造を有する酸化チタン（TiO_2）を皮膜させた部材は基板Ti合金の諸特性をそのまま維持すると同時に、その表面皮膜層TiO_2の光触媒効果に起因する有害化学物質の分解、抗菌性、超親水性などの特性を付与することができる．このような部材は環境浄化材料や生体用材料などとして広く応用が期待される．これまで、TiO_2皮膜のTi基板上への固定化法はゾル・ゲル法が中心であるが、種々の用途での利用を考慮した際、複雑形状の部材に対してはスラリーの塗布ムラに起因して、均質なTiO_2皮膜を作製することが困難とされる．このような背景から、我々はTi合金製品上への陽極酸化法によりTiO_2の皮膜を合成する手法を提案してきた．本手法は電気化学的に金属材料表面に酸化皮膜を形成することが可能であり、いかなる形状の部材においても均質に所望の膜厚の酸化皮膜を容易に形成させることができる．最近の研究では、陽極酸化処理における化成電圧を制御することにより、基板Ti表面に形成される皮膜TiO_2層の構造をアモルファス、アナターゼ型、ルチル型の結晶形態に選択できることも確認した．今後は、Ti合金の適切な陽極酸化条件の探索、および、その化成TiO_2皮膜の光触媒特性評価と構造評価を体系化することにより、卓越した光触媒機能をもつ多機能Ti合金部材の実現が可能と考える．よって、本研究では、種々の条件下で陽極酸化処理を施したTiO_2皮膜について、その光触媒効果と構造の評価を行うことを目的とした．

２． 研究経過

純 Ti 圧延板（純度 99.99%）から約 20 x 10 x 1 mm^3 の試料を切り出し、表面の自然酸化層を除去するため試料表面を鏡面仕上げした．試料を 0.1 mass.%硫酸水溶液中にて化成電圧を 80～220 V と変化させ、処理時間を 2 h とした陽極酸化処理に供した．さらに、陽極酸化した試料の一部を大気雰囲気中にて 450 ℃、5 h の熱処理に供した．以上の手順により、陽極酸化処理した試料（以下 as-anodized 材）と陽極酸化後に熱処理した試料（以下、annealed 材）の 2 種類を準備した．試料表面の陽極酸化皮膜の構造は薄膜 X 線回折と透過型電子顕微鏡（TEM）により調べた．また、成膜条件による超親水特性の評価ために、紫外線（UV）照射下において蒸留水を滴下し、その接触角を測定した。

３． 研究成果

Fig. 1(a) に化成電圧 80～200 V で処理した as-anodized 材の薄膜 X 線回折プロファイルを示す．すべての試料において、基板 Ti からの回折ピークに加えて、アナターゼ型 TiO_2 に対応するピークが認められた．化成電圧 200 V で処理した試料ではルチル型 TiO_2 に対応するピークも検出された．アナターゼ型 TiO_2 からのピーク比強度は化成電圧が高くなるとともに増加し、半値幅は減少した．以上は、陽極酸化処理により、酸化皮膜中にはアナターゼ型 TiO_2 が存在し、その結晶性は化成電圧とともに増加することを示している．Fig. 1(b) に化成電圧 80～200 V で処理した annealed 材の薄膜 X 線回折プロファイルを示す．as-anodized 材と同様に、化成電圧に依存してアナターゼ型 TiO_2 のピーク比強度が増加した．また、as-anodized 材と比較して、annealed 材でのアナターゼ型 TiO_2 のピーク強度は高い．これは、450 ℃の熱処理によりアナターゼ型 TiO_2 の結晶性が向上することを示している．

Fig. 2 に化成電圧 220 V で処理した as-anodized 材(a) と annealed 材(b) の TEM による断面写真を示す．Fig. 2(a) は電子回折図形（図中左上）の矢印で示した Debye ring からの回折で撮影した暗視野像であり、Fig. 2(b) は明視野像と円形破線領域から撮影された制限視野回折図形である．陽極酸化皮膜の厚さは as-anodized 材で 280～300 nm、annealed 材で 300～330 nm であった．Fig. 2(a) の電子回折図形でみられる Debye ring はアナターゼ型 TiO_2 に対応しており、暗視野像では皮膜中にアナターゼ型 TiO_2 の微結晶（10 nm 以下）が分布していた．Fig. 2(b) の明視野像では基板側の皮膜中に微結晶粒、表面側の皮膜中に粗大結晶（100 nm 程度）の形成が認められた．それぞれの領域（円形破線領域 A, B）で制限視野電子回折図形を撮影したところ、両者ともアナターゼ型 TiO_2

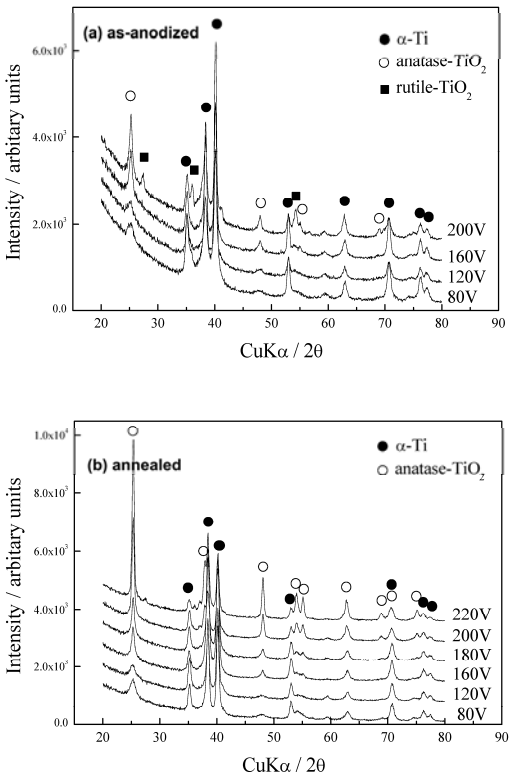


Fig. 1: X-ray diffraction profiles of (a) the as-anodized oxides prepared at 80–200V and (b) the annealed anodic oxides prepared at 80–220V.

に対応した回折が検出された．以上は、熱処理により酸化皮膜中のアナターゼ型 TiO_2 が粗大化することを示している．

Fig. 3 に化成電圧に対する as-anodized 材 (a) と annealed 材 (b) の接触角を示す．as-anodized 材の場合、化成電圧 220 V 以下の試料ではＵＶ照射に関わらず接触角は比較的大きいが、化成電圧が 220 V の試料ではUV照射時間にともなって接触角は低減された．一方、annealed 材の場合、as-anodized 材と比較してどの化成電圧で作製した試料でも接触角は著しく低下し、ＵＶ照射により接触角は 10° 以下となった．これらは、化成電圧の増加あるいは化成処理後の熱処理により、陽極酸化皮膜の超親水性が向上することを示すものである．

以上の結果は、酸化皮膜においてアナターゼ型TiO_2の結晶性が超親水性と相関があることを明示している．現在、アナターゼ型TiO_2の構造が超親水性に及ぼす効果は明確に解明されていないが、Sakaiらはゾル・ゲル法で作製したアナターゼ型TiO_2では、光照射により表面に正孔が形成されるため、水の吸着が促進されて、親水性が発現すると報告している[1]．また、Wang らはXPS解析によりアナターゼ型とルチル型TiO_2の表面分析を行った結果、UV照射により、Ti 2pの低エネルギー側とO 1sの高エネルギー側に水吸着に起因するスペクトル変化が起こることを示している[2]．我々はXPS分析による本試料の表面分析を進めており、化成電圧220 Vで陽極酸化後に熱処理した試料で、以上の報告と矛盾のない結果も得ている．

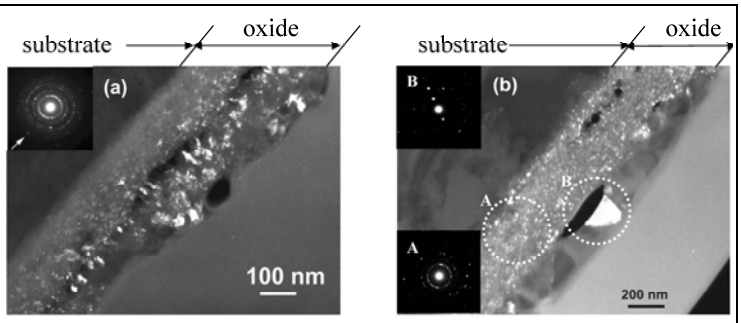


Fig. 2: Cross-sectional TEM micrographs of the as-anodized (a) and annealed (b) anodic oxides prepared at 220 V. The micrograph of (a) is a dark-field image obtained using the diffraction spot that is indicated by an arrow in the top-left diffraction pattern of the anatase form. The inserted bottom-left and top-left diffraction patterns in (b) are obtained from the areas indicated by circles (A) and (B), respectively.

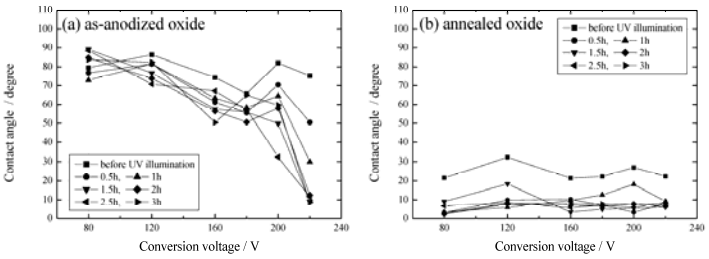


Fig. 3: Plots of the contact angle against the conversion voltage for the as-anodized (a) and annealed (b) oxides before and after UV illumination for 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 and 3 h.

４． ま と め

本研究では、純 Ti の表面に形成される陽極酸化皮膜の組織・構造と超親水性について調べた．陽極酸化処理により形成される酸化皮膜は、主にアナターゼ型 TiO_2 から構成されており、その結晶性は化成電圧とともに増加する．陽極酸化処理後に 450 ℃の熱処理を施すと、アナターゼ型 TiO_2 の形成と結晶化が促進される．また、超親水性は、UV 照射時間に加えて、陽極酸化皮膜の化成電圧、熱処理の実施により改善される．これは、陽極酸化処理により形成されるアナターゼ型 TiO_2 が超親水性を有し、酸化皮膜の組織・構造を制御することにより超親水性が向上することを実証している．

参考文献

[1] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto: J. Phys. Chem. B 105 (2001) 3023.
[2] R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto: J. Phys. Chem. B 103 (1999) 2188.

５． 学会発表

(1) 正橋直哉, 水越克彰, 大津直史, 千星聡; 陽極酸化により作製した二酸化チタンの光触媒特性, 日本金属学会, 武蔵工業大学, 2008 / 3/ 26-28.
(2) 大津直史, 水越克彰, 千星聡, 正橋直哉, 我妻和明; 陽極酸化 TiO_2 表面および UV 照射反応の XPS 分析, 日本金属学会, 武蔵工業大学, 2008 / 3/ 26-28.

硬 X 線光電子分光法を用いた機能性酸化物素子の電子状態解析

東北大・金研　川崎雅司教授、東大大学院・工学系研究科　組頭広志、堀場弘司

１．　はじめに

近年、機能性酸化物が引き起こす興味深い物性を利用した「酸化物エレクトロニクス」が半導体デバイスに替わる次世代の基幹エレクトロニクスとして注目を集めている。特に、金属/酸化物薄膜のショットキー接合界面において、パルス電圧の極性により低抵抗-高抵抗状態のスイッチングが起こる現象が発見され、新しい不揮発性メモリー素子（抵抗変化型メモリー:ReRAM）への応用の期待が高まっている。この現象には、界面における酸化物電子状態が密接に関わっているという可能性が指摘されている。このような、デバイス特性に直結するヘテロ界面における特異的な電子状態を明らかにすることは、これら酸化物ヘテロ構造を用いた新たなデバイス設計への指針を与える上で非常に重要である。光電子分光法は電子状態を直接観測する非常に強力なツールであるが、検出深さが短いという弱点がある。そのため、これまで試料の深い部分に存在する「埋もれた界面」の電子状態を調べることは非常に困難であった。最近、SPring-8 の超高輝度 X 線を利用することにより、従来の光電子分光法(ー1nm)より飛躍的に検出深さが大きい硬 X 線励起の光電子分光（10nm@8keV）を高分解能・高スループットで行うことが可能になってきた。

２．　研究経過

本研究では、この検出深さが大きい硬 X 線光電子分光（HXPES）を酸化物素子の深く埋もれた界面に適用する。具体的には、抵抗変化現象が発現する金属/酸化物界面における特異的な電子状態を、硬 X 線光電子分光法によって直接観察し、系統的・定量的に解析する。これと素子構造との相関関係を明らかにすることで、ヘテロ界面に生じる特異な物性の起源を解明していくことが本研究の目的である。対象とする物質は、基板応力で物性を制御したペロブスカイト Mn 酸化物、および近年注目を浴びている ReRAM の酸化物/酸化物界面にターゲットを絞って研究を行った。

３．　研究成果

$La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$（LSMO）と $SrTiO_3$(STO)との界面電子状態を調べるために、界面構造を原子レベルで制御した STO(3ML)/LSMO(nML)/STOsub について HXPES を行い、界面領域（膜厚が薄い領域）では Mn3d 状態が局在化することによってバンドギャップが開いている様子を明らかにした。一方、ReRAM 特性を示す伝導性酸化物($SrRuO_3$/STO)界面においては、界面領域でも金属相が保たれることを明らかにした。

４．　ま と め

「検出長が大きい」という特徴をもつ硬 X 線光電子分光を酸化物界面の研究に適応し、その有意性を明らかにした。今後は、実際のデバイスにおける界面電子状態の測定など、これまで観測することが難しかった「埋もれた界面」の計測手法としての発展が期待できる。

５．　発表（投稿）論文

***In-situ* Photoemission Study of $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ Epitaxial Thin Films with Suppressed Charge Fluctuations;**
H. Wadati,　A. Maniwa, A. Chikamatsu, I. Ohkubo, H. Kumigashira, M. Oshima, A. Fujimori, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma
Phys. Rev. Lett., **100**, 026402 [1-4] (2008).

Interfacial electronic structure of $SrTiO_3/SrRuO_3$ heterojuctions studied by *in situ* photoemission spectroscopy;
H. Kumigashira, M. Minohara, M. Takizawa, A. Fujimori, D. Toyota, I. Ohkubo, M. Oshima, M. Lippmaa, and M. Kawasaki
Appl. Phys. Lett. **92**, 122105[1-3] (2008).

レーザー誘起プラズマ分光によるダスト中重金属分析

東北大・金　研　　我妻和明　　名古屋大　義家　亮

1．　はじめに

環境への拡散が懸念される有害重金属の中でも水銀は最も揮発性が高い。よって，蛍光灯や液晶バックライトの廃棄処分等の例に見られるように，室温・大気の条件下であっても気相に存在する水銀の管理制御技術が必要とされている。このような技術の中でガス中気相水銀濃度のモニタリングは不可欠である。しかし，既存の手法は，ガス中水銀を捕集瓶にて回収・水溶液化し，原子吸光分光分析法を用いて測定するもので，サンプリングから分析に多くの手間と時間を要する。一方，発光分光分析の原理にもとづく直接元素分析法の一種として知られている LIBS（Laser Induced Breakdown Spectroscopy）は，サンプル前処理を一切必要としないことを特徴とし，簡便かつ短時間の分析が可能であり，連続分析への拡張も容易である。よって，本研究ではガス中気相水銀の直接分析に LIBS を適用することを目指し，LIBS による水銀蒸気の検出条件の最適化と検出限界の評価を目的とした実験を行った。また，任意の濃度にて気相水銀を含む一定流量のガスを利用するため，還元気化原理に基づく水銀蒸気発生装置を新たに製作した。

2．　研究経過

2．1　実験装置

水銀蒸気発生装置では，水銀標準溶液（ナカライテスク，Hg 標準液，1000 ppm）を超純水により適宜稀釈して得られる試料溶液と空気を一定流量で塩化第一スズ溶液に送ることで，任意の濃度の気相水銀を発生する。還元気化原理の化学反応式を以下に示す。

$$HgCl_2 + SnCl_2 \rightarrow Hg\uparrow + SnCl_4$$

本研究では，0.01～100 ppm の水銀溶液を 1 mL / min，空気を 1 L / min を送ることで，0.01～100 mg / m^3 の水銀含有ガスを発生させた。この水銀蒸気発生の精度を確認するため，15 min 毎に 4 回，合計 60 min の間，捕集瓶にて水銀を回収し，マーキュリー/RA-3000（日本インスツルメンツ株式会社）で分析を行った。また，水銀蒸気に対して LIBS を用いた発光分光分析を行った。Fig. 1 に水銀還元気化装置を含んだ LIBS 測定系の概要を，Table 1 に LIBS の分光検出条件を示す。

新たに製作した水銀蒸気発生装置については，分光分析実験の前に予めガス中水銀濃度の較正を行った。水銀蒸気発生に使用する水銀溶液濃度 0.0200，0.0961，0.863，9.55 ppm で流した。横軸に水銀溶液濃度を，縦軸に水銀蒸気を捕集した捕集液の濃度から水銀蒸気濃度へ換算しプロットしたものを Fig. 2 に示す。水銀溶液濃度と水銀蒸気濃度は比例関係にあり，両者の線形性が確認された。また，水銀回収率も十分であった。よって，この水銀蒸気発生装置は，直接分析のための較正用標準水銀蒸気発生装置として十分な性能を持つ。

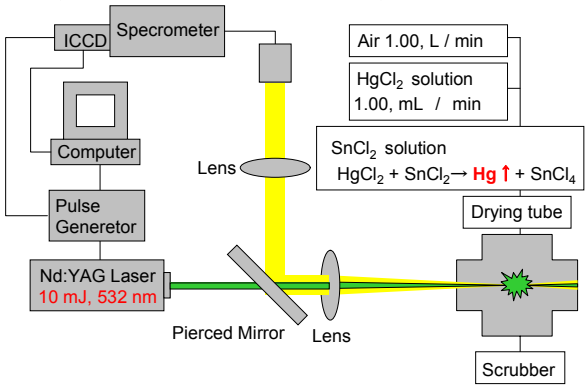


Fig. 1 Schematic diagram of LIBS setup

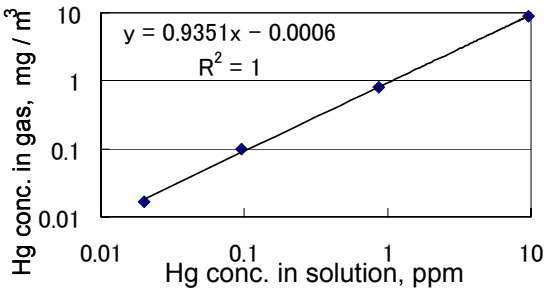


Fig. 2 Hg conc. in solution vs. Hg conc. in gas

Table 1 Experimental condition

Experimental condition	
Laser energy	70 mJ
Repetition rate	10 Hz
The number of uptake data	300
The time of uptake data	30 sec
Gate delay	0.2～30 μsec
Gate width	10 μsec
Gas	Air
Pressure	Atmospheric pressure

2．2　評価項目

LIBS による水銀蒸気検出条件の最適化のために次の評価項目を設定した。

1）水銀線スペクトル波長

水銀線スペクトルを検出するための波長を NIST データベース 1)から Hg（Ⅰ）253.7，365.0，404.7，435.8，546.1 nm，Hg（Ⅱ）398.4，567.7 nm の 7 点をリストアップした。これらの波長にて最も水銀線スペクトル検出に適している波長を実際の実験条件の中で探索する。

2）Gate delay

Gate delay とは，ICCD により水銀線スペクトルを検出する際，Background 光の影響を抑えるために，Breakdown plasma 発生から遅延時間を設けて ICCD のゲートを開くことである。この Gate delay を 0.2～30 msec にて変更した際の Signal，Background，SBR（Signal to background ratio）を評価する。

3）Gate width

Gate width とは，ICCD のデータ取り込み時間である。Gate width を 5～30 msec にて変更した際の水銀線スペクトルへの影響を評価する。

4）検出限界の評価

複数の水銀濃度のガスを用いて検量線を作成し，検出限界の評価を行った。

3．　研究成果

水銀蒸気濃度を 100 mg / m^3 として線スペクトル検出に適した水銀線の探索を行った結果，Hg（Ⅰ）365.0，404.7，435.8，546.1 nm，Hg（Ⅱ）567.7 nm は，いずれも発光強度が不十分であり，線スペクトルを確認できなかった。また，Hg（Ⅱ）398.4 nm は，空気中に含まれる窒素線スペクトルの干渉により，水銀線スペクトルは確認できなかった。一方，Hg（Ⅰ）253.7 nm は，空気のバックグラウンドの影響も少なく，水銀線スペクトルを確認することができた。よって，Hg（Ⅰ）253.7 nm が LIBS による水銀線スペクトル検出に最も適していると判断した。

この波長を用いて Gate delay に対する Signal，Background，SBR の影響を調べた結果を Fig. 3 に示す。Signal と比べて Background の緩和時間が短いことにより，SBR が 0.5 ms で極大値を持つことがわかる。すなわち，本実験条件では Gate delay 0.5 ms が最適である。Gate width については，あまり変化が見られなかったが 10 ms が最も SBR が大きくなったので 10 ms が最も適していると判断した。

最後に検出限界の評価を行った。検量線を引く際，波長 253.7 nm，Gate delay 0.5 ms，Gate width 10 μs とした。また，水銀蒸気濃度を 10，20，50 mg / m^3 で，水銀線スペクトルを捕集し，検量線を作成した結果を Fig.4 に示す。検量線は直線性を示し，3 σ /n で定義される検出限界は 5.58 mg / m^3 となった。

本研究では ICCD の検討を行ったが，LIBS の Laser パワーの検討をすることで感度向上が実現できる可能性があると考えている。

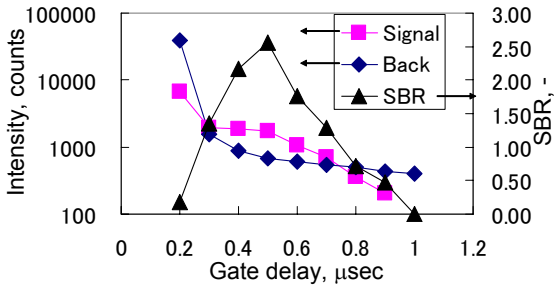


Fig. 3 Effect of Hg signal, Background and SBR on change of Gate delay

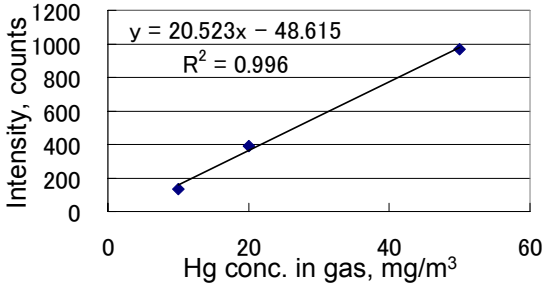


Fig. 4 Calibration line of gas phase Hg signal

5．　発表（投稿）論文

「LIBS を用いたガス中気相水銀のオンライン分析」
○蛸島義瑛、義家 亮、上宮成之
第 52 回日本エネルギー学会関西支部発表会　平成 19 年 12 月

グロー放電プラズマを利用した高速三次元元素マッピング装置の開発

名大・エコトピア　児玉憲治　東北大・金研　我妻和明　名大・エコトピア　北川邦行

１．　はじめに

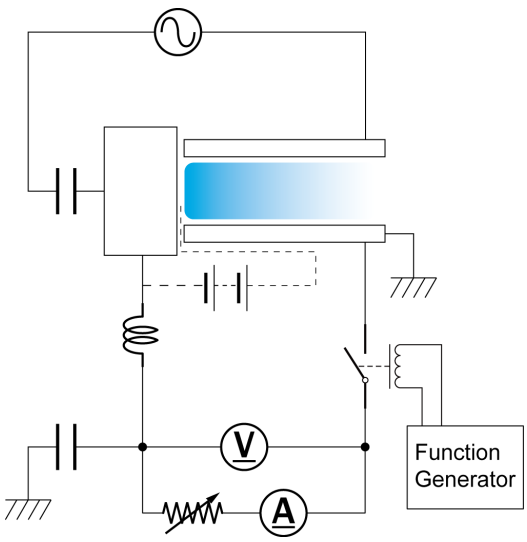
高周波グロー放電発光分光分析法（radio frequency Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: r.f.GD-OES）は固体試料の直接分析が可能な迅速分析法として、表面分析やバルク組成分析に用いられる分析手法である。GD-OESではグロー放電プラズマによる試料のスパッタリング現象を用いて分析を行っており、プラズマ内に導入される試料原子は試料表面から内部のものへと変化していく。このため、時間経過とともに発光信号を観測することで、試料の深さ方向の分析が可能である。また、グロー放電プラズマは元々高い安定性と高い信号／バックグラウンド比を持つため、本質的に微量分析に適した励起源として知られているが、さらなる発光励起源の高感度化の手法としてバイアス電流導入法が我妻らにより提案されている。

本研究では深さ方向の分析可能なr.f.GD-OESの微量元素分析への応用を目的に、変調法を用いたバイアス電流導入法の検討を行った。

２．　研究経過

バイアス電流導入法とは、高周波グロープラズマ内に存在する自己バイアス電圧を、LC 回路を用いて外部へと取り出し、外部負荷回路を接続することでバイアス電圧に起因する電流を新たにグロープラズマ内に導入する手法である。これにより、試料からの発光信号が数倍～数十倍程度増大することが確認されている。

バイアス電流導入法はバイアス電流の増減により発光信号の増大が起こることが知られており、このバイアス電流値を一定周期で変化させることにより、発光強度の変調が起こるものと期待される。変調された発光信号を、その変調周波数に同期して取り出すことで、信号に含まれるノイズ成分を落とし、信号／ノイズ比を向上させる手法は発光分析において広範に使用されており、変調法の適用により r.f.GD-OES のさらなる分析感度の向上が見込まれる。また、バイアス電流導入はグロープラズマを支えているバイアス電圧を低下させており、過大なバイアス電流の導入はプラズマの安定性を乱し、逆に発光強度の減少を引き起こす。しかしながら、変調法を用いてごく短時間のみバイス電流を導入することで、プラズマの安定性を乱すことなく、さらなる発光強度の増大をもたらすことが期待される。



本年度は図 1 に示すように継電器を介して外部負荷回路の接続し、バイアス電流の制御を行った。継電器にはファンクションジェネレータを用いて任意の周波数・デューティー比の参照信号を入力し、この参照信号によってバイアス電流の制御を行っている。実験に用いたグロー放電管は我妻研究室にて試作したものを用い、検出器には日立製作所製 P-5200 を用いた。

３．　研究成果

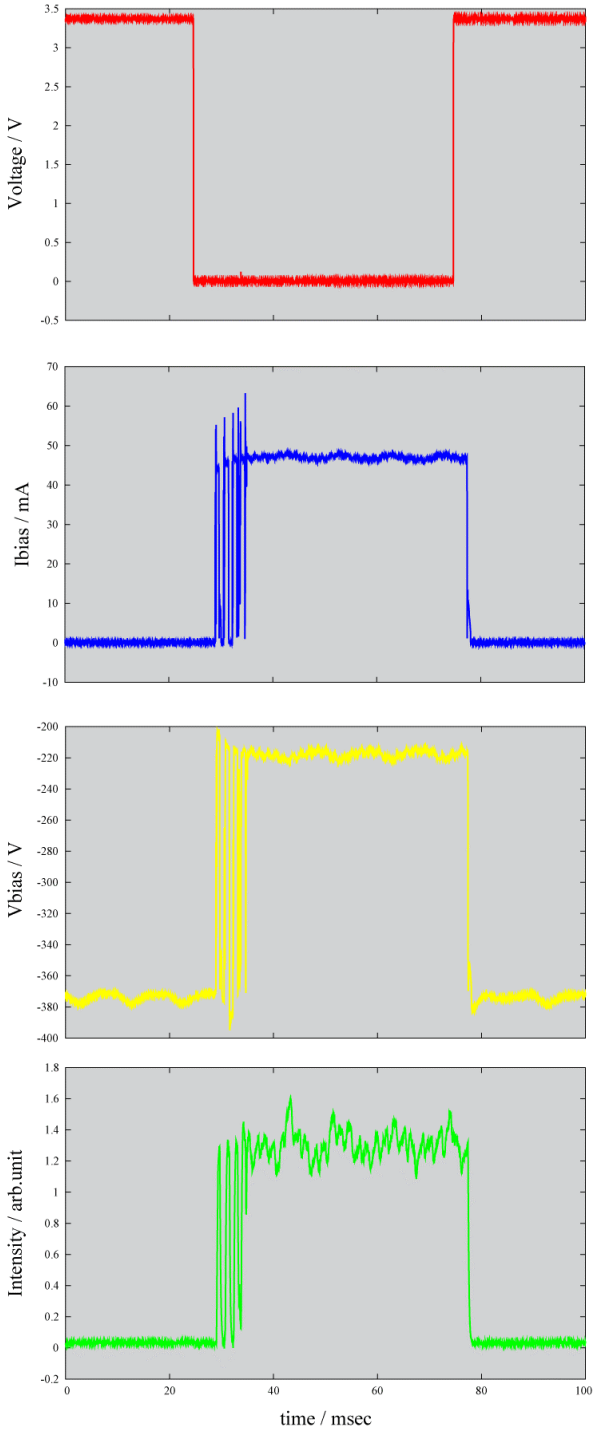
図 2 に参照信号の周波数を 10 Hz、デューティー比を 50 %とした際の、(a)参照信号、(b)バイアス電流、(c)バイアス電圧および(d)Fe I 371.994 nm の発光信号の変化を示す。参照信号の変化に対してその他の信号の変化に 3～4 ミリ秒程度の遅れが見受けられるが、これは回路の切り替えに機械的に作動する継電器を用いているため起こっていると考えられる。また継電器が ON となった直後、バイアス電流、バイアス電圧、発光信号のいずれにもノイズが現れているが、これはチャタリングという機械式継電器に見受けられる現象に起因するものである。上記の二点を除けば、それぞれの信号の間に非常によい追随性が現れている。

前述のチャタリング部分ではバイアス電流・電圧の変化に対して発光信号の変化が完全に追随している。このことから、バイアス電流導入法において、発光信号は数百 Hz 以上の非常に早い変調周波数に対して遅れることなく変調されるものと考えられる。

４．　ま と め

本研究では rf.GD-OES への変調型バイアス電流導入法の効果の検討を行った。変調を行う参照信号とその際のバイアス電流、バイアス電圧、発光信号の比較を行うことで、バイアス電流・電圧の変化に対して発光信号の変化がほぼ同時に起きていることが確認できた。

今回、継電器を用いて変調法の適用を試みたが、機械式の継電器では切り替え時の遅れやチャタリングのために高速の変調に追いつくことができないという欠点が確認された。そこで機械式の継電器を半導体素子などの高速動作に対応した継電器・回路に切り替えることが今後必要である。その上で変調周波数・デューティー比の最適化を行い、極微量分析に対応した分析手法を開発する必要があると考えられる。



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　池内和彦　J. Ignace　水木純一郎　筒井健二、
東北大金研　平賀晴弘、山田和芳、前川禎通、　京大基研　遠山貴己、
台湾放射光　石井啓文　蔡永強、　国際高等研　遠藤康夫

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。この実験手法の特徴として、硬X線領域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こと、入射するX線のエネルギーを変えることで共鳴励起する元素（吸収端）を選べるので元素選択した励起が観測できることなど、が挙げられる。電子の持つ電荷自由度のダイナミクスを観測するには電荷と直接結合する光が重要な観測プローブと期待できるが、我々はこれらの特徴を活かして銅酸化物やマンガン酸化物など強相関電子系物質の電子励起状態についての研究を行ってきた。

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、辺共有一次元鎖を持つ $Ca_{2+x}Y_{2-x}Cu_5O_{10}$、及び、銅酸化物超伝導体の母物質 La_2CuO_4 の Cu を Ni で置換した $La_2Cu_{1-y}Ni_yO_4$ についての研究を行った。前者では電荷秩序の起源となる長距離クーロン反発エネルギーを越えるものと考えられる励起が観測された。本報告書は、後者の結果について述べる。

銅酸化物高温超伝導体は、Cu サイトをスピンの大きさの異なる Ni や Zn で置換すると急速に超伝導が失われることが知られている。BCS 超伝導体における同位体効果と同様、置換効果の理解は重要である。これまでの Ni 置換効果の研究の多くは Cu^{2+} (S= 1/2)を Ni^{2+} (S= 1)に置換したと考え、Ni を磁性不純物として着目したものであったが、Ni 置換は電子状態にも何らかの影響があると予想される。今回、RIXS の元素選択性を利用することにより Ni 周りの電子状態を抽出することを目的として研究を行った。

３．　研究成果

本研究では $La_2Cu_{1-y}Ni_yO_4$ の y = 0.05 と 0.95 の測定を行い、すでに報告されている y = 0 と 1 のスペクトル(Y. J. Kim *et al.*, Phys. Rev. Lett. 89, 177003 (2002)、及び、 E. Collart *et al.*, Phys. Rev. Lett. 96, 157004 (2006))と比較したものが図 1 である。運動量は $Cu(Ni)O_2$ 面でのΓ点に対応している。K 吸収端の RIXS では、Cu または Ni の 1s-4p 遷移に対応するエネルギーのX線を利用することで、電荷移動ギャップを越える励起が観測できる。例えば、Cu の K 吸収端で La_2CuO_4 (y = 0)の測定を行うと、中間状態で生成された Cu の 1s 正孔を遮蔽するために周りの酸素 2p 軌道から Cu の 3d 軌道（上部ハバードバンド）へ電子が遷移する。その結果、CuO_2 面の電荷移動ギャップを越える励起を観測することになる。同様に、Cu の K 吸収端で $La_2Cu_{0.05}Ni_{0.95}O_4$ (y = 0.95)の測定を行うと、Cu の 1s 正孔を遮蔽するために周りの酸素 2p 軌道からの電荷移動が生じ、CuO_2 面の電荷移動ギャップを越える励起に対応したものが観測される。一方、Ni の K 吸収端で測定した La_2NiO_4 (y = 1)と $La_2Cu_{0.95}Ni_{0.05}O_4$ (y = 0.05)では、酸素 2p 軌道から Ni の 3d 軌道の電荷移動が生じ、NiO_2 面の電荷移動ギャップを越える励起が観測される。図 1 では、NiO_2 の方が CuO_2 よりも電荷移動ギャップが大きいことを反映して、y = 0、0.95 に比べて y = 0.05、1 のピークの重心が高エネルギー側にあることがわかる。さらに、ピークの幅、特にピークの低エネルギー側の裾の引き方は、励起の際に生じた電子とホールの動きやすさ（バンド幅）を反映しており、ここでは CuO_2 面に酸素 2p ホール(Zhang-Rice singlet)ができる y = 0 と 0.05 の幅が広い結果となっている。

３つの金属サイトを持つ $Cu(Ni)_3O_{10}$ クラスターに対して ２つの e_g 軌道と酸素 $2p_x$、$2p_y$ 軌道を考慮して、数値厳密対角化により計算されたスペクトルを図２に示す。2-4 eV あたりに現れている励起が図１のピークに対応しており、定性的にではあるが、「y = 0.05、1 のピークの重心が高エネルギー側にあること」、「y = 0 と 0.05 の幅が広いこと」という特徴が再現できていることがわかる。

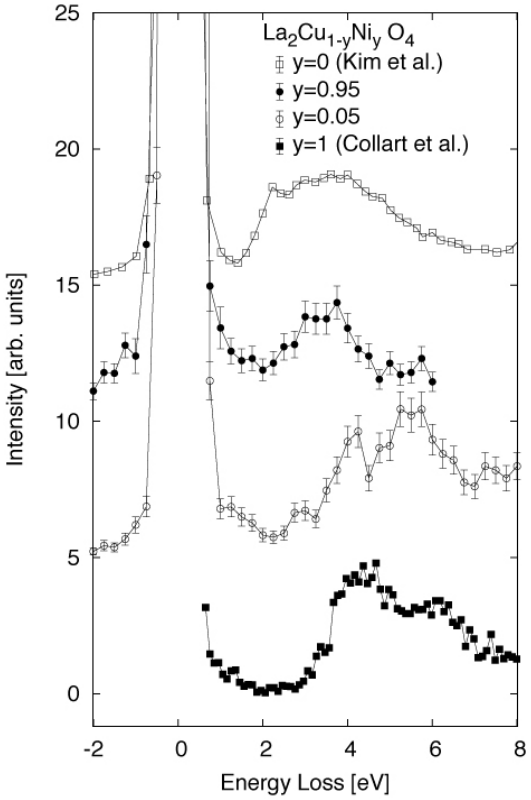
４．　ま と め

今回の $La_2Cu_{1-y}Ni_yO_4$ の測定では、少ないほうの元素、つまり、$La_2Cu_{0.05}Ni_{0.95}O_4$ では Cu の吸収端、$La_2Cu_{0.95}Ni_{0.05}O_4$ では Ni の吸収端で測定を行っている。一般に RIXS の散乱強度は非常に弱いものではあるが、この結果はたった 5%の置換元素であってもその元素の関わる選択的に励起を観測し、その周りの電子状態について議論が可能であることを示したものである。今後、より詳細な実験を行うことで、置換を行ったときに置換サイトと元のサイトのどちらにキャリアが入りやすいかといった議論が可能になるであろう。さらに、高温超伝導体にとどまらず、例えば希薄磁性半導体における磁性サイト周りの電子状態などの研究においても、

RIXS のもつ元素選択性の利点は有効に利用できると考えられる。

５．　発表（投稿）論文

投稿準備中。



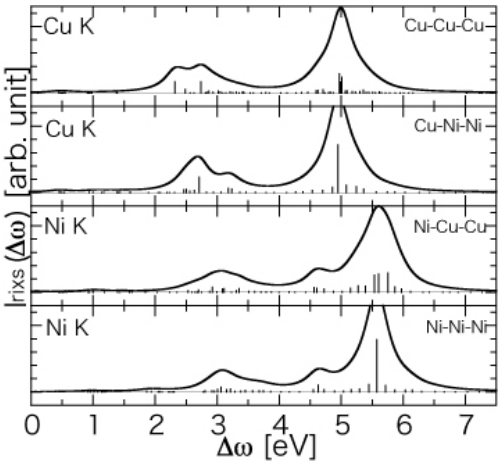


図１（左）：$La_2Cu_{1-y}Ni_yO_4$ の共鳴非弾性Ｘ線散乱スペクトル。上２つ(y = 1, 0.95)のスペクトルは Cu の K 吸収端、下２つ(y = 0.05, 1)のスペクトルは Ni の K 吸収端で測定したものである。

図２(上)：理論計算によって得られた $La_2Cu_{1-y}Ni_yO_4$ のスペクトル。図１と同じ順番で上から y = 0, 0.95, 0.05, 1 に対応する。

かご状物質のフォノンダイナミックス

産総研　李哲虎、木方邦宏、　東北大・金研　平賀晴弘、山田和芳

1．　はじめに

近年、大きなかご状格子の中に充填された原子の振動（ラットリング）が様々な異常物性を引き起こすのではと考えられ注目を集めている。これまで多くの研究がなされて来たが、このラットリングの性質については分からない事が多く、統一された物理的描像は未だに無い。そこで、本研究では中性子散乱実験を行い、ラットリングとはどういう振動モードなのかを明らかにすることを目的とする。

2．　研究経過

本研究ではかご状物質である type-I クラスレート A8Ga16Ge30 (A=Ba,Sr)のフォノンを中性子非弾性散乱によって調べた。それらのフォノン分散を明らかにし、ボルンフォンカルマン法に基づく解析から、原子間結合力を見積った。また、フォノンスペクトラムの温度変化を調べ、ゲストモードの非調和性を調べた。

3．　研究成果

Ba8Ga16Ge30 及び Sr8Ga16Ge30 においてそれぞれ 4.5meV 及び 4.0meV にてほぼ平らな分散をもつゲストモードを観測した。これはかごに充填された Ba 及び Sr 原子が大きく振動するモードに対応する。ボルンフォンカルマン法による解析からゲスト原子とかご間の原子間力は極めて弱く 0.01mdyn/Å 程度であることが明らかとなった。Ba8Ga16Ge30 のゲストモードは音響フォノンと明瞭に anti-crossing を示し、ゲストモードが音響フォノンと強くカップルする。一方 Sr8Ga16Ge30 では Ba8Ga16Ge30 に比べて anti-crossing は明確ではなく、crossing として解析することも可能である。このことから、かご及びゲスト原子間の隙間が大きくなるほど、ゲスト原子の振動はよりアインシュタイン的になることが明らかとなった。

Sr8Ga16Ge30 のゲストモードの温度変化を調べたところ、温度が下がるにつれてフォノンエネルギーが低下する事が明らかとなった。このようなソフトニングはゲストモードが非調和的であることを示唆している。

4．　ま と め

以上のように、中性子散乱によりゲストモードのゲスト原子依存性を明らかにした。その結果、隙間が大きくなるほどアインシュタイン的な振動モードとなることが明らかとなった。また、ゲストモードが非調和的な振動であることも明らかとなった。

5．　発表（投稿）論文

“Neutron scattering study of phonon dynamics on type-I Clathrate Ba8Ga16Ge30”, C. H. Lee, H. Yoshizawa, M. A. Avila, I. Hase, K. Kihou and T. Takabatake□,□J. Phys.: Conf. Ser. 92, 12169 (2007).

“Phonon Dynamics of Type-I Clathrate Sr8Ga16Ge30 Studied by Inelastic Neutron Scattering□”, C. H. Lee, H. Yoshizawa, M. A. Avila, I. Hase, K. Kihou and T. Takabatake, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 260 (2008) Suppl. A.

第　４　部

研究発表リスト

平成19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		
							重点研究		一般研究		若手萌芽研究				
	重点研究	一般研究	若手萌芽研究	重点研究	一般研究	若手萌芽研究	国内	国際	国内	国際	国内	国際	重点研究	一般研究	若手萌芽研究
1. 金属・合金	1	2	3	0	3	2	0	0	2	1	10	1	0	0	0
2. 半導体	3	9	3	6	25	2	6	5	9	3	0	0	0	0	0
3. セラミックス	1	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4. 超伝導体	2	4	2	14	6	2	0	0	4	1	0	0	0	0	0
5. 磁性、磁性材料	1	7	4	2	12	9	3	3	9	0	7	1	0	0	0
6. 複合材料	0	2	0	0	1	0	0	0	1	2	0	0	0	0	0
7. 非結晶、準結晶、液体状態	0	2	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8. 薄膜、超微粒子	0	6	2	0	11	1	0	0	16	7	3	0	0	0	0
9. 熱力学的性質、相図	1	1	0	7	1	0	5	1	1	0	0	0	0	0	0
10. 結晶成長、欠陥	1	4	2	0	5	2	0	0	3	3	2	0	0	0	0
11. 溶解、凝固、接合	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
12. 超高温、プラズマ	0	2	0	0	2	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
13. 照射、原子力関連(ｱｸﾁﾉｲﾄﾞ等)	0	2	0	0	3	0	0	0	6	1	0	0	0	0	0
14. 結晶構造(回折)	0	2	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
15. 電気的、光学的性質	0	1	1	0	12	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0
16. NMR, メスバウアー	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17. 表面、界面、トンネル現象、触媒	0	1	1	2	10	0	0	0	0	1	0	2	0	0	0
18. 極低温	0	1	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0
19. 電気化学的性質、腐食	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20. 機械的性質	0	2	0	1	1	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0
21. 分光、分析	1	1	3	3	1	5	0	1	2	0	2	0	0	0	0
22. 電子、光学顕微鏡	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
23. 中性子、電子、イオン、X線散乱	2	2	2	3	2	4	1	1	0	0	5	2	1	0	0
24. 高純度物質、精製	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
25. 強磁場、高圧	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
26. 計算機	1	3	0	4	5	0	0	0	4	1	0	0	0	0	0
小　計	14	56	23	47	103	28	19	11	63	20	29	6	1	0	0
合　計	93			178			30		83		35		1		
							148								

発　表　論　文

金属・合金

1．"Effects of microwave irradiation on metal hydrides and complex hydrides", Y.Nakamori, M .Matsuo, K .Yamada, T.Tsutaoka, S.Orimo, J.Alloys Comp., 446-447(2007)698.

2．"High pressure synthesis and magnetic properties of Dy7Rh3 and Tb7Rh3 hydrides", R.Sato ,T.Tsutaoka, S.M., Filipek, J.Alloys Comp, 446-447(2007)610

3．"Effects of aging in hydrogen atmosphere on electrical conductivity of Cu-3at.%Ti alloy",S.Semboshi, T.J Konno, Journal of Materials Research, 23, 2008, 473-477

4．"Significant Improvement in Mechanical Properties of Biomedical Co-Cr-Mo Alloys with Combination of N addition and Cr-enrichment",Sang-Hak Lee, Naoyuki Nomura and Akihiko Chiba, Materials Transactions, 49, 2008, 260-264

5．"生体用多孔質純チタンの引張特性に及ぼす医療用高分子充填の影響 ", 仲井正昭, 新家光雄, 赤堀俊和, 山野井秀明, 伊津野真一, 原口直樹, 伊藤芳典, 小笠原忠司, 大西隆,粉体および粉末冶金 ， 55 巻 5 号, 2008, 印刷中

半導体

1．"Silicon-based light emitters fabricated by embedding Ge quantum dots in Si microdisks"J. S. Xia, K, Nemoto, Y. Ikegami, N. Usami, and Y. Shiraki,Applied Physics Letters,91,2007,11104

2．"On Influences of Gate Bias on Hole Effective Mass and Mobility in Strained-Ge Channel Structures"Kentarou Sawano, Yugo Kunishi, Yuu Satoh, Kiyohiko Toyama, Keisuke Arimoto, Toru Okamoto, Noritaka Usami, Kiyokazu Nakagawa, and Yasuhiro Shiraki,Applied Physics Express,1,2008,11401

3．"Hole density and strain dependencies of hole effective mass in compressively strained Ge channel structures",K. Sawano, Y. Kunishi, K. Toyama, T. Okamoto N. Usami, K. Nakagawa, Y. Shiraki,Physica,to be published,2008

4．"Direct correlation between the internal quantum efficiency and photoluminescence lifetime in undoped ZnO epilayers grown on Zn-polar ZnO substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy", D. Takamizu, Y. Nishimoto, S. Akasaka, H. Yuji, K. Tamura, K. Nakahara, T. Onuma, T. Tanabe, H. Takasu, M. Kawasaki, and S. F. Chichibu,Journal of Applied Physics, 103, 2008, 063502 4 頁

5．"Effects of the high-temperature-annealed self-buffer layer on the improved properties of ZnO epilayers grown by helicon-wave-excited-plasma sputtering epitaxy on a-plane sapphire substrates",T. Koyama, A. N. Fouda, N. Shibata, and S. F. Chichibu, Journal of Applied Physics, 102, 2007, 073505 4 頁

6．"Recombination dynamics of excitons in Mg0.11Zn0.89O 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, 141903 3 頁

7．"Structural study of single-walled carbon nanotube films doped by a solution method" T. Takenobu, T. Takahashi, N. Akima, M. Shiraishi, H. Kataura and Y. Iwasa,J. Nanosci. Nanotech. ,7,2007,3533

8．"インクジェット法を用いた単層カーボンナノチューブ薄膜トランジスタ"竹延大志,浅野武志,白石誠司,シーエムシー出版「インクジェットプリンターの応用と材料 II」,第 18 章,2007

9．"A nuclear magnetic resonance study on rubrene-cobalt nano-composites" M. Shiraishi, H. Kusai, R. Nouchi, T. Nozaki, T. Shinjo, Y. Suzuki, M. Yoshida and M. Takigawa, Appl. Phys. Lett. ,in submission

10．"Logic Circuits Using Solution-Processed Single-Walled Carbon Nanotube Transistors"R. Nouchi, H. Tomita, A. Ogura, M. Shiraishi and H. Kataura, Appl. Phys. Lett., in submission.

11．"Suppression of current hysteresis in carbon nanotube thin film transistors "K.Tsukagoshi, M. Sekiguchi, Y. Aoyagi, T. Kanbara, T. Takenobu, Y. Iwasa, Japanese Journal of Applied Physics, 46・23,2007,L571-L573

12. "Charge injection process in organic field-effect transistors"T. Minari, T. Miyadera, K. Tsukagoshi, and Y.Aoyagi, Applied Physics Letters ,91・5,2007,053508/1-3

13. " Control of contact doping profile in a submicron channel pentacene field-effect transistor"F.Fujimori, K.Shigeto, T.Hamano, T.Minari, T.Miyadera, K.Tukagoshi, and Y.Aoyagi,Applied Physics Letters ,90・19,2007,193507/1-3

14. "Molecular-packing-enhanced charge transport in organic field-effect transistors based on semiconducting porphyrin crystals"T.Minari, M.Seto , T.Nemoto , S.Isoda , K.Tsukagoshi , and Y.Aoyagi,Applied Physics Letters ,91・12,2007,123501/1-3

15. "Suppression of short channel effect in organic thin film transistors"T.Minari, M.Seto , T.Nemoto , S.Isoda , K.Tsukagoshi , and Y.Aoyagi,Applied Physics Letters, 91・10,2007,113508/1-3

16. "FET 材料の電荷キャリア解明の現状と今後の展望"丸本一弘、黒田新一,MATERIAL STAGE,第 7 巻第 2 号,2007,83-88

17. "有機 FET 界面における伝導機構と磁性"丸本一弘、黒田新一,日本物理学会誌,第 62 巻第 11 号,2007,851-855

18. "Electron spin resonance observation of gate-induced charge carriers in organic field-effect devices fabricated on silicon substrates"S. Watanabe, K. Ito, H. Tanaka, H. Ito, K. Marumoto and S. Kuroda, Japanese Journal of Applied Physics, 46(33), 2007, L792-L795

19. "Electron Spin Resonance Observation of Gate-Induced Ambipolar Charge Carriers in Organic Devices"K. Marumoto, T. Sakamoto, S. Watanabe, H. Ito, and S. Kuroda,Japanese Journal of Applied Physics,46(48),2007,46(48)
20. "電子スピン共鳴を用いた有機デバイスのミクロ特性評価法の開発"丸本一弘,電子スピンサイエンス,第 6 巻春号,2008,24-32
21. "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., 90, 2007, 131913
22. "Investigation of oxygen distribution in electromagnetic CZ-Si melts with a transverse magnetic field using 3D global modeling", Lijun Liu, Satoshi Nakano, Koichi Kakimoto,Journal of Crystal Growth, Vol. 299, 2007, 48-58
23. "Party three-dimensional calculation of silicon Czochralski growth with a transverse magnetic field",Koichi Kakimoto, Lijun Liu, Journal of Crystal Growth, Vol.303, 2007, 135-140
24. "Three-dimensional global modeling of a unidirectional solidification furnace with square crucibles", Lijun Liu, Satoshi Nakano, Koichi Kakimoto,Journal of Crystal Growth, Vol.303, 2007, 165-169
25. "Numerical Analyses of Czochralski Furnace for Single Crystal Growth", Koichi KAKIMOTO, Takao TSUKADA, Nobuyuki IMAISHI, Journal of the Heat Society of Japan, Vol.46, No.196, 2007, 49-57
26. "Numerical investigation of induction heating and heat transfer in a SiC growth system", X. J. Chen, L.J. Liu, H Tezuka, Y. Usuki, and Kakimoto,Cryst. Res. Technol, Vol.42, No. 10, 2007, 971-975
27. "Numerical investigation of crystal growth process of bulk Si and nitrides-a review", K. Kakimoto, L. Liu, H. Miyazawa, S. Nakano, D. Kashiwagi, X. J. Chen, and Y. Kangawa,Cryst. Res. Technol, 42, No. 12, 2007, 1185-1189
28. "Modeling of Segregation of Impurities in Directional Solidification Process for Multi-Crystalline Silicon", L.J.Liu, S. Nakano and K. Kakimoto,2nd International Workshop on Science and Technology of Crystalline Si Solar Cells (CSSC), 2008, 52-59
29. "Effects of Crystal Rotation Rate on the Melt-Crystal Interface of a CZ-Si Crystal Growth in a Transverse Magnetic Field",
Lijun Liu and K. Kakimoto, Journal of Crystal Growth, Vol.310, 2008, 306-312
30. "Numerical analysis of the influence of tilt of crucibles on interface shape and fields of temperature and velocity in the unidirectional solidification process", Hiroaki Miyazawa, Lijun Liu, Sho Hisamatsu and Koichi Kakimoto,Journal of Crystal Growth, Vol.310, 2008, 1034-1039

31．"Numerical analysis of influence of crucible shape on interface shape in a unidirectional solidification process", Hiroaki Miyazawa, Lijun Liu and Koichi Kakimoto,Journal of Crystal Growth, Vol.310, 2008,　1142-1147

32．"Phosphorus doping and hydrogen passivation of donors and defects in silicon nanowires synthesized by laser ablation", N. Fukata, J. Chen, T. Sekiguchi, S. Matsushita, T. Oshima, N. Uchida, K. Murakami, T. Tsurui, S. Ito,Appl. Phys. Lett., 90, 2007, 153117

33．"Hydrogen passivation of P donors and defects in P-doped silicon nanowires synthesized by laser ablation", N. Fukata, S. Matsushita, T. Tsurui, J. Chen, T. Sekiguchia, N. Uchida and K. Murakami,Physica B: Condensed Matter., 401-402, 2007, 523

セラミックス

1．"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)S160-S166.

2．"In Vitro Evaluation of RF Magnetron-sputtered Calcium Phosphate Films on Titanium",K.Ueda, T.Narushima, T.Katsube, H.Kawamura and T.Goto , Key Engineering Materials, 352(2007), 305-309.

3．"In vivo and in vitro Evaluations of Calcium Phosphate Films Coated on Titanium by RF Magnetron Sputtering",K.Ueda, T.Narushima, T.Goto, H.Nakagawa, H.Kawamura and T.Katsube,Ti-2007, Science and Technology, Proc.the 11th World Conference on Titanium(JlMIC-5), (2007), 1477-1480

4．"ブラスト処理を施した Ti-6Al-4V 合金基板へのリン酸カルシウムコーティングと生体内外評価,, :
粉体および粉末冶金",　成島尚之, 上田恭介, 後藤孝 ,勝部朝之, 川村仁, 中川浩伸, 平雅之,印刷中

超伝導体

1．"Superconducting symmetries of nano-structured anisotropic superconductors",M. Kato, T. Koyama, M. Machida, T. Ishida,Physica C,2007,460-462, 1436-1437

2．"Quantum dynamics of the phase difference in an assembly of closed 0-π Josephson junctions made by d- and s-wave superconductors,"T. Koyama, M. Machida, M. Kato, T. Ishida,Physica C, 2007, 460-462, 1305-1306

3．"Effects of weak impurity potential on the quasi-particle states in high-Tc superconductors"M. Kato, K. Maki,Physica C,2007, 460-462, 1031-1032

4．"Artifcial Spin System Using Composite Structures of d- and s-wave Superconductors"

M.Kato, M. Hirayama, S. Nakajima, T.Koyama, M. Machida, T. Ishida, J. Magn. Magn. Mater., 310, 2007,495-497

5. "Votex Doping into Finite-Sized Superconducting Networks"T. Ishida, Y. Matsushita, M Shimizu, M.Kato, M.Hayashi, H.Ebisawa, K.Satoh, T.Yotsuya, O.Sato, International Journal of Modern Physics B, 21, 2007, 3177-3179
6. "Macroscopic quantum effect in intrinsic Josephson junctions containing magnetic flux"T. Koyama, M. Machida, M. Kato, T. Ishida,Physica C,2007, 463-465, 985-988
7. "Numerical simulation for thermal relaxation of hot spot in MgB2 neutron detector" M.Nishikawa, M. Kato, T. Ishida,Physica C,2007463-465, 1115-1118
8. "Quasi-particle spectrum of giant vortex states in a square nanoscopic superconducting plate "H. Suematsu, M. Kato, T. Koyama,M. Machida, T. Ishida, Physica C, 2007, 463-465, 262-265
9. "Penetrations And Dynamics of Vortices in Mesoscopic Superconducting Plates"O. Sato, M. Kato,Physica C, 2007,463-465, 258-261
10. "Anisotropic superconductors in nano-structures"M. Kato, T. Koyama, M. Machida, T. Ishida,Physica C, 2007,463-465, 254-257
11. "A study of superconducting transition of network models of multiply connected superconductors"O. sato and M. Kato,Physica C, in press
12. "Phase Transition and Magnetization of Superconducting networks in a Magnetic Field"O. Sato and M. Kato,Physica C, in press
13. "Simulation of logic gate using d-dot's"S. Nakajima, M. Kato, T. Koyama, M. Machida, T. Ishida and F. Nori,Physica C, in press
14. "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 Trans. Appl. Supercond., 17, 2007, 2676-2679
15. "Conductance Spectroscopy of Spin-triplet Supercouductivity"Y. Asano, Y. Tanaka, A.A.Golubov, S. Kashiwaya,Physical Review Letters, 99, 2007, 67005
16. "Odd-frequency Pairs and Josephson Current through a Strong Ferromagnet"Y. Asano, Y. Tanaka, A.A.Golubov,Physical Revire B, 76, 2007, 224525
17. "Josephson π-state due to Spin-active Junction Interfaces"Y. Asano, et. al., International Journal of Modern Physics B, 21, 2007, 3395-3397
18. "Josephson Current through a Half Metal"Y. Asano, et. al.,Physica C, 463-465, 2007,1327-1328
19. "Anomalous Josephson Current by Odd Frequency Cooper Pairs"Y. Asano. et. al.,Physica C,460-462,2007,1327-1328
20. "Ferromagnetic quantum critical fluctuations and anomalous coexistence of ferromagnetism and superconductivity in UCoGe revealed by Co-NMR and NQR

studies'', T.Ohta, Y.Nakai, Y.Ihara, K.Ishida, K.Deguchi, N.K.Sato, I.Satoh, Ｊ.Phys.Soc.Jpn. 7 7 (2008)023707-1-5.

21. "STM studies of electronic order in the underdoped surface of YBa2Cu3Oy"T. Nishizaki, N. Kobayashi and M. Maki,Int. J. of Modern Physics B,21,2007,3199-3201
22. "One-dimensional electronic order in underdoped surface of YBa2Cu3Oy studied by STM"T. Nishizaki, M. Maki and N. Kobayashi,The Journal of Physics and Chemistry of Solids (in press)

磁性、磁性材料

1. "Manganese(III,IV) and Manganese(III) Oxide Clusters Trapped by Copper(II) Complexes"S. Yamashita, T. Shiga, M. Kurashina, M. Nihei, H. Nojiri, H. Sawa, T. Kakiuchi, and H. Oshio,Inorg. Chem.,46,2007,3810-3812
2. "A Wheel-Shaped Single-Molecule Magnet of [MnII3MnIII4]: Quantum Tunneling of Magnetization under Static and Pulse Magnetic Fields"S. Koizumi, M. Nihei, T. Shiga, M. Nakano, H. Nojiri, R. Bircher, O. Waldmann, S. T. Ochsenbein, H. U. Gudel, F. F. Alonso, and H. Oshio,Chem. Eur. J. ,13,2007,8445-8453
3. "Thermodynamic properties and Elementary Excitations in Quantum Sine-Gordon Spin System KCuGaF6",R.Morisaki,T.Ono,H.Tanaka, and H.Nojiri, J.Phys.Soc.Jpn., 76,2007,063706(1-4)
4. "Quantum Phase Transition of a Triangular Lattice Spin Tube and Edge Spin Effects"K.Okunishi,S.Yoshikawa,T.Sakai and S.Miyashita
5. "Exchange Coupling and Energy-Level Crossing in a Magnetic Chain [Dy2Cu2]n Evaluated by High-Frequency Electron Paramagnetic Resonance"A. Okazawa, T. Ishida, T. Nogami, and H. Nojiri,Chemistry of Materials,20,2008,in press
6. "Quantum Tunneling of Magnetization via Well-Defined Dy-Cu Exchange Coupling in a Ferrimagnetic High-Spin [Dy4Cu] Single-Molecule Magnet"S. Ueki, T. Ishida, T. Nogami, K.-Y. Choi, and H. Nojiri,Chemical Physics Letters,440,2007,263-267
7. "Tetranuclear Heterometallic Cycle Dy2Cu2 and the Corresponding Polymer Showing Slow Relaxation of Magnetization Reorientation"S. Ueki, A. Okazawa, T. Ishida, T. Nogami, and H. Nojiri,Polyhedron,26,2007,1970-1976
8. 根津　将"オキシマート架橋を有する 4f-3d 多核錯体の合成とその磁気的性質"修士論文,2008
9. "Ac Susceptibility Studies of Spin Freezing Behavior in U2CuSi3",D. X. Li, S. Nimori, T. Yamamura , Y. Shiokawa, J. Appl. Phys., 103, 2008, 07B715 1-3
10. "Re-entrant Spin-glass Behavior in CeAu2Si2",D. X. Li, T. Yamamura, S. Nimori, Y. Shiokawa,　J. Alloys and Compounds, 451, 2008, 461-463
11. "Magnetic Ordering in (ThxUx)Co2X2(X=Ge, Si) Solid Solutions"T. Yamamura, D. X. Li, M. Kuznietz, Y. Shiokawa,　J. Appl. Phys. , 103, 2008, 07A916 1-3

12. "Magnetization Study in Er3Co2Ge4", S. Nimori, D. X. Li , J. Magn. Magn. Mater., 310, 2007, e572-e574
13. "NMR Studies of the Partial Disordered State in a Triangular Antiferromagnet UNi4B", A. Oyamada, M. Kondo, K. Fukuoka, T. Itou, S. Maegawa, D. X. Li, Y. Haga,J. Phys.: Condens. Matter, 19, 2007, 145246 1-6
14. "Effect of High Pressure on the Magnetocaloric Properties of LaFe11.5Si1.5", L. Jia, J. R. Sun, B. G. Shen, D. X. Li, S. Nimori, J. Appl. Phys, 101, 2007, 106108 1-3
15. "Hybrid molecular material exhibiting single-molecule magnet behavior and molecular conductivity"H.Hiraga,H.Miyasaka,K.Nakata,T.Kajiwara,lnorg.Chem.,46,4007,9661-9671
16. "Magnetically Induced Ferroelectricity in Multiferroic Compounds of RMn2O5"H. Kimura, S. Kobayashi, S. Wakimoto, Y. Noda, and K. Kohn, Ferroelectrics, 354,2007,77
17. "Field-Induced Dielectric and Magnetic Phase Transitions in Multiferroic Compounds of RMn2O5 (R =Er, Ho)"H. Kimura, Y. Kamada, Y. Noda, S.Wakimoto, K. Kaneko, N. Metoki, K. Kakurai, and K. Kohn,J. Korean Phys. Soc.,51,2007,870
18. "Temperature Dependences of Electric Polarization and Magnetic Ordering of TmMn2O5"M. Fukunaga, H. Kimura, Y. Noda, and K. Kohn,J. Korean Phys. Soc.,51,2007,768
19. "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.,76,2007,74710
20. “Heteroepitaxial growth of ferromagnetic rutile CoxTi1−xO2−d on GaN(0001)” ,Y. Hirose, T. Hitosugi, J. Kasai, Y. Furubayashi, K. Nakajima, T. Chikyow, S. Konuma, T. Shimada, and T. Hasegawa, Appl. Phys. Lett., 92, 2008, 42503
21. "Magnetic susceptibility studies of single crystalline CeNiGe2 under high pressure", Masashi Ohashi, Gendo Oomi, Isamu Satoh, Journal of the physical society of Japan, 76, 2007, 114712
22. "CeAl2 における圧力誘起量子相転移の探索", 宮川英典, 大橋政司, 巨海玄道, 佐藤伊佐努, 小松原武美, 九州大学極低温センターだより, 創刊号, 2007, 8
23. "高濃度近藤物質 CeAu2Si2 の電子物性と圧力の効果",木村美央, 修士論文（九州大学大学院理学府）, 修士, 2007

複合材料

1. "Crystal Structural Properties of Beta-Form Dicalcium Silicates based on Ab-initio Calculations"Ryoji Sakurada,Abhishek Kumar Singh,Masami Uzawa,Yoshiyuki Kawazoe,2007,Oral-7

非結晶、準結晶、液体状態

1．"構造不規則型 Ce 合金の強相関電子物性", 雨海有佑, 室蘭工業大学博士学位論文, 博士, 2008

2．"Does supercooled liquid Si have a density maximum?", M. Watanabe, M. Adachi, T. Morishita, K. Higuchi, H. Kobatake and H. Fukuyama,Faraday Discussions, 136, 2007, 279-286

薄膜、超微粒子

1．"Electron transport in thin graphite films: Influence of microfabrication processes"Takuya Moriki, Akinobu Kanda, 他,Physica E,40,2007,241-244

2．"Gate-controlled superconducting proximity effect in ultrathin graphite films"T. Sato, T. Moriki, 他 Physica E,40,2008,1495-1497

3．"グラファイト超薄膜における超伝導近接効果"佐藤崇,修士論文

4．"Inter-layer Screening Length to Electric Field in Thin Graphite Film"Hisao Miyazaki, Shunsuke Odaka 他 Applied Physics Express,1,2008,034007-1-4

5．"Coulomb Blockade Oscillations in Narrow Corrugated Graphite Ribbons"Hisao Miyazaki, Shunsuke Odaka 他,Applied Physics Express,1,2008,024001-1-4

6．"Coulomb Blockade Oscillations in Patterned Untrathin Graphite Films"Shunsuke Odaka, Hisao Miyazaki 他,Jpn J. Appl. Phys.,47・1,2008,697-699

7．"Low-temperature Formation of Nitrous Oxide, Mediated by Supported Tungsten Nanoclusters "村上 純一、山口 渡,Journal of the American Chemical Society,129-19,2007,6102-6103

8．"Photodissociation Spectroscopy of the Chromium Trimer Ion"間嶋、登野、寺嵜、川添、近藤,The European Physical Journal D,43,2007,23-26

9．"Detection of OH Stretching Mode of CH3OH Chemisorbed on Ni3+ and Ni4+ by Infrared Photodissociation Spectroscopy"平林、大川、市橋、近藤、川添 The Journal of Physical Chemistry A,111,2007,7664-7669

10．"Preparation of TiO2 coating on dental metal materials by plasma CVD", R.Marumori,T.Kimura,N.Hayashi,M.Yoda et al, Interface Oral Health Science 2007, 2nd, 2007, 349-350

11．"プラズマ CVD 法による歯科金属材料への TiO2 コーティング",丸森亮太朗,木村禎一, 後藤孝, 依田正信, 木村幸平, 粉体および粉末冶金, 博士, ５５巻５号, 2008

12．"Silicon on insulator for symmetry-converted growth"Y. Fujikawa, Y. Yamada-Takamura, G. Yoshikawa, T. Ono, M. Esashi, P. P. Zhang, M. G. Lagally, and T. Sakurai,Appl. Phys. Lett.,90,2007,243107

熱力学的性質、相図

1．"Synthesis of $Ca(AlH_4)_2$ and its dehydrogenation reactions", N. Morisaku, I. Nakaya,

H. Sawai, H. Hirate, Y.Z. Li, Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, S. Orimo, K. Ikeda, J. Alloys Compd., 印刷中

2．"Synthesis and Decomposition of Pure Ca(AlH4)2", N. Morisaku, K. Komiya, Y.Z. Li, H. Yukawa, M. Morinaga, K. Ikeda, S. Orimo,Advanced Materials Research, 26-28, 2007, 869-872

3．"Synthesis and Dehydrogenation of M(AlH4)2 (M=Mg, Ca)", K. Komiya, N. Morisaku, Y. Shinzato, K. Ikeda, S. Orimo, Y. Ohki, K. Tatsumi, H. Yukawa, M. Morinaga, J. Alloys Compd., 446-447, 2007, 237-241

4．"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, S. Orimo, J. Alloys Compd., 446-447, 2007, 162-165

5．"Formation region and hydrogen storage abilities of perovskite-type hydrides", K. Ikeda, Y. Kogure, Y. Nakamori, S. Orimo, Prog. Solid State Chem., 35, 2007, 329-337

6．"Raman scattering and lattice stability of NaAlH4 and Na3AlH6", H. Yukawa, N. Morisaku, Y. Li, K. Komiya, R. Rong, Y. Shinzato, R. Sekine, M. Morinaga,J. Alloys Compd, 446-447, 2007, 242-247

7．"Perovskite-type hydrides – syntheses, structures and properties", K. Ikeda, T. Sato, S. Orimo, Int. J. Mater. Res., 99, 印刷中, 5-9

8．"Cu7 核錯体化合物の極低温スピン物性"所のぞみ、山下智史、中澤康浩,阪大化学熱学レポート,2007,48-49

結晶成長、欠陥

1．" Influence of seed/crystal interface shape on dislocation generation in Czochralski Si crystal growth" , T. Taishi, Y. Ohno, I. Yonenaga, K. Hoshikawa, Physica B , 401-402, 2007, 560-563

2．"Segregation and precipitation of Ga and As during the Czochralski (CZ) growth in Ge",T. Taishi, Y. Murao, Y. Ohno, I. Yonenaga, Journal of Cryst Growth, 投稿準備中

3．"Formation of multiple nanoscale twin boundaries that emit intense monochromatic light in indirect-gap AlGaAs epilayers", Y. Ohno, K. Shoda, T. Taishi, I. Yonenaga, and S. Takeda,Appl. Surf. Sci., in press, 2008

4．" Electronic properties of nanoscale multiple twin boundaries in AlGaAs", Y. Ohno, N. Yamamoto, T. Taishi, I. Yonenaga, and S. Takeda,Physica B , 401-402, 2007, 270-274

5．"Intense monochromatic light emission from multiple nanoscale twin boundaries in indirect-gap AlGaAs epilayers", Y. Ohno, N. Yamamoto, K. Shoda, and S. Takeda, Jpn. J. Appl. Phys. Part2. Express Letter, 46, 2007, 434-439

6．"立体構造を有する Si 基板上への４族半導体ヘテロ構造の形成と電気伝導特性に関する研究"川口元気,修士論文,2008

7．"Structural and transport properties of strained Ge and SiGe grown on patterned substrate",G. Kawaguchi, K. Shimizu, K. Arimoto, M. Watanabe, K. Nakagawa, J. Yamanaka, N. Usami, K. Nakajima, K. Sawano and Y. Shiraki,J. Cryst. Growth (投稿予定)

超高温、プラズマ

1．"Hydrogen retention properties of co-deposition under high-density plasmas in TRIAM-1M", Tokitani M, Miyamoto M, Tokunaga K, Fujiwara T , Yoshida N, Sakamoto M, Zushi H, Hanada K, Nagata S, Tsuchiya B, JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS, 367, 2007, 1487-1491

2．"Retention properties of plasma particles in tungsten exposed to LHD divertor plasmas", Tokitani M, Miyamoto M, Tokunaga K, Fujiwara T, Yoshida N, Masuzaki S, Ashikawa N, Morisaki T, Shoji M, Komori A, Nagata SS, Tsuchiya B, JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS, 363, 2007, 443-447

照射、原子力関連（アクチノイド等）

1．"Improvement in Crystal Quality of Epitaxial Ag and Cu Films Induced by Self-Ion Irradiation",K.Takahiro,K.Kawatsura,S.Nagata,B.Tsuchiya,S.Yamamoto,H.Naramoto, Surf.Coat.Technol.,201,2007,8273-8277

2．"Tensile property of low activation vanadium alloy after liquid lithium exposure", Nagasaka, T., Muroga, T., Li, M., Hoelzer, D.T., Zinkle, S.J., Grossbeck, M.L., and Matsui, H , Fusion Engineering and Design, 81, 2006, 307-313

3．"Biaxial thermal creep of two heats of V4Cr4Ti at 700 and 800 °C in a liquid lithium environment ", Meimei Li, T. Nagasaka, D.T. Hoelzer, M.L. Grossbeck, S.J. Zinkle, T. Muroga, K. Fukumoto, H. Matsui and M. Narui ,Journal of Nuclear Materials, 367-370, 2007, 788-793

電気的、光学的性質

1．"Hall effect in CoO2 layers with a hexagonal structure "W.Koshibae,A.Oguri and S.Maekawa,Phys.Rev.B ,75,2007,205115

2．"Magnetic correlations of the Hubbard model on frustrated lattices"N.Bulut, W. Koshibae and S.Maekawa, J.Mag.Mag.Mat., 310, 2007, 511-513

3．"Theoretical study of the electronic structure in ß-pyrochlore oxides" W.Koshobae, H.Murata and S.Maekawa,J.Mag.Mag.Mat.,310,2007,1005-1007

4．"In-crystal and surface charge transport of electric-field induced carriers in organic single-crystal semiconductors"J. Takeya, J. Kato, K. Hara, M. Yamagishi, R. Hirahara, K. Yamada, Y. Nakazawa, S. Ikehata, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, T. Takenobu, and Y. Iwasa,Phys. Rev. Lett.,98,2007,196804

5．"Very high mobility organic single crystal transistors with in-crystal conduction channels"J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, and S. Ogawa,Appl. Phys. Lett.,90,2007,102120
6．"Single-crystal field-effect transistors of benzoannulated fused oligothiophenes and oligoselenophenes"K. Yamada, T. Okamoto, K. Kudoh, S. Yamaguchi, and J. Takeya,Appl. Phys. Lett.,90,2007,72102
7．"Effect of metal electrodes on rubrene single-crystal transistors"T. Takenobu, T. Takahashi, J. Takeya, and Y Iwasa,Appl. Phys. Lett.,90,2007,13507
8．"High-mobility double-gate organic single-crystal transistors with organic crystal gate insulators"M. Yamagishi, J. Takeya, Y. Tominari, Y. Nakazawa, T. Kuroda, S. Ikehata, M. Uno, T. Nishikawa, and T. Kawase,Appl. Phys. Lett.,90,2007,182117
9．"Orientation control of pentacene molecules and transport anisotropy of the thin film transistors by photo-aligned polyimide film"Dong Guo, K. Sakamoto, K. Miki, S. Ikeda and K. Saiki, Applied Physics Letters,90,2007,102117
10. "Light exposure dependence of molecular orientation of glassy polyfluorene layers formed on photo-aligned polyimide films"K.Sakamoto, K..Usami, and K. Miki.,Colloides and Surfaces B-Biointerfaces,56,2007,260
11．"Electronic and transport properties of bismuth nanolines for applications in molecular electronics"R.V. Belosludov, A.A. Farajian, H. Mizuseki, K. Miki and Y. Kawazoe,Physical Review B,75,2007,113411
12．"Very thin photoalignment films for liquid crystalline conjugated polymers: Application to polarized light-emitting diodes"K. Sakamoto, K. Miki, M. Misaki, K. Sakaguchi, M. Chikamatsu, and R. AzumiApplied Physics Letters,91,2007,183509
13. "Exciton transfer between localized states in ZnO quantum well structures", T. Makino, K. Saito, M. Kawasaki, Superlattices Microstruct, 42(1), 2007, 206-211

ＮＭＲ、メスバウアー

1．"NMR studies of ^{55}Mn in amorphous Cex Mn100-x alloys",H.Niki, K.Okamura, M.Yogi, Y.Amakai, H.Takano, S.Murayama and Y.Obi, physica B：Condensed Matter, 403, 2008, 930

表面、界面、トンネル現象、触媒

1．"X-ray photoelectron spectroscopic studies on phase identification and quantification of nickel aluminides" N. Ohtsu, M. Oku, T. Shishido, K. Wagatsuma, Applied Surface Science, 253, 2007, 8712-8717
2．"Oxidation behavior of NiAl alloy at low temperatures" N. Ohtsu, M. Oku, K. Obara, S. Ito, T. Shishido, K. Wagatsuma, Surface Interface Analysis, 39, 2007, 528-532
3．"Output properties of C60 field-effect transistors with Au electrodes modified by

1-alkanethiols"T.Nagano,M.Tsutsui,R.Nouchi,N.Kawasaki,Y.Ohta,Y.Kubozono,N.Takahashi andA.Fujiwara,J.phys.Chem.C111,2007,7211-7217
4．"Hole-injection barrier in pentacene field-effect transistor with Au electrodes modified by C16H33SH"NaokoKawasaki,Yohei Ohta,Yoshihiro Kubozono,and Akihiko Fujiwara,Appl.Phys.Lett.91,2007,123518-1,123518-3
5．"Transport properties of field-effect transistors with thin films of C76 and its electronic structure"Hiroyuki Sugiyama,Takayuki Nagano,Ryo Nouchi,Naoko Kawasaki,Yohei,Ohta,Kumiko Imai,Michiko Tsutsui,Yoshihiro Kubozono,and Akihiko Fujiwara,449,2007,160-164
6．"Transport properties of field-effect transistor with Langmuir-Blodgett films of C60 dendrimer and estimation of impurity levels" N.Kawasaki, T.Nagano, Y.Kubozono, S.Sako, Y.Morimoto, Y.Takaguchi, A.Fujiwara, C.-C.Chu, T.Imae, Appl.Phys.Lett., 91,2007,243515-1-243515-3
7．"STM 探針からのキャリア注入による C60 のポリマー/モノマー化に関する研究"久保園芳博,表面科学,28,2007,659-664
8．"走査トンネル顕微鏡のよるフラーレンのナノまにぴゅレーション"久保園芳博,固体物理,43,2008,9-20
9．"An investigation of correlation between transport characteristics and trap states in n-channel organic field-effect transistors"Naoko Kawasaki,Yohei Ohta,Yoshihiro Kubozono,Atsushi Konishi,Akihiko Fujiwara,Appl.Phys.Lett.,2008,in press
10. "Etching-Enhanced Surface Stress Relaxation during Initial Ozone Oxidation"T. Narushima, M. Kitajima, A. Nakamura, A. Kurokawa, S. Ichimura and K. Miki,Surf. Sci.,601,2007,1384-1388
11. "Al nanoclusterarrays on Si(111)-7x7 surfaces: Formation process and interactions among clusters"Run-Wei Li, Hongjun Liu, J.H.G. Owen, Y. Wakayama, K. Miki and H.W. Yoem,Physical Review B,76,2007,75418
12. "A scanning tunnelling microscopy investigation into the initial stages of copper phthalocyanine growth on passivated silicon surfaces"J. Gardener, J.H.G. Owen, K. Miki and S. Heutz,Surf. Sci.,602,2008,843-851

電気化学的性質、腐食

1．"Nb2O5 Depositon on Aluminium from NbCl5-used Soland Anodiznig of Nb2O5-coated Al", S. Koyama, T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi and S. Nagata, Electrochemistry, 修士, 75, 2007, 573

機械的性質

1．"In Situ X-Ray Analysis of Mechanism of Nonlinear Super Elastic Behavior of Ti-Nb-Ta-Zr System Beta-Type Titanium Alloy for Biomedical Applications", M.

Niinomi, T. Akahori and M. Nakai, Materials Science & Engineering C, C28, 2008, 406-413
2．“Mechanical Properties of Ti-Cr System Alloys Prepared by Powder Metallurgy", Y.Murayama, A.Okubo and H.Kimura, Ti-2007 Science and Technology ,edited by M.Niinomi, S.Akiyama, M.Ikeda, M.Hagiwara,K.Maruyama, The Japan Institute of Metals(2007), pp.1489-1492

分光、分析

1．"Two-dimensional observation of emission spectra excited from laser induced plasmas and the application to emission spectrometric analysis"C. Kitaoka, K. Wagatsuma, Analytical Sciences, 修士, 23, 2007, 1261-1265
2．"Emission characteristics of nickel ionic lines excited by reduced-pressure laser-induced plasmas using argon, krypton, nitrogen, and air as the plasma gas", S. Nakamura, K. Wagatsuma, Spectrochimca Acta Part B, 修士, 62, 2007, 1303-1310
3．"Emission and sputtering characteristics of Ne-Ar mixed gas glow discharge plasmas",H. Park, M. Tsukiji, K. Wagatsuma, S.C. Lee,Analytical Sciences, 23, 2007, 1133-1136
4．"Ultrafast dynamics of high-density carriers in ZnO nano-multipods studied by femtosecond optical Kerr gate spectroscopy", Shingo Mitsubori, Sang Hyun Lee, Takafumi Yao , Ikufumi Katayama and Jun Takeda, 投稿準備中、phys. stat. solid. C
5．"Photoemission study of TiO2/VO2 interfaces" ,K. Maekawa, M. Takizawa, H. Wadati, T. Yoshida, A. Fujimori, H. Kumigashira, M. Oshima, Y. Muraoka, Y. Nagao, and Z. Hiroi, Phys. Rev. B, 76, 2007, 115121
6．"High–throughput characterization of metal electrode performance for electric–field–induced resistance switching in metal–Pr0.7Ca0.3MnO3–metal structures", K. Tsubouchi, I. Ohkubo, H. Kumigashira, M. Oshima, Y. Matsumoto, K. Itaka, and H. Koinuma,Adv. Matter., 19, 2007, 1711-1713
7．"Magnetic domain structure of technically patterned ferromagnet La1-xSrxMnO3 thin film",M. Kubota, T. Taniuchi, K. Yasuhara, H. Kumigashira, K. Ono, M. Oshima, H. Okazaki, T. Wakita, N. Yokoya, H. Akinaga, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma,Appl. Phys. Lett., 91, 2007, 182503
8．"In-situ Photoemission Study of Pr1-xCaxMnO3 Epitaxial Thin Films with Suppressed Charge Fluctuations", H. Wadati, A. Maniwa, A. Chikamatsu, I. Ohkubo, H. Kumigashira, M. Oshima, A. Fujimori, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma, Phys. Rev. Lett., 100, 2008, 26402
9．"Interfacial electronic structure of SrTiO3/SrRuO3 heterojuctions studied by in situ photoemission spectroscopy",H. Kumigashira, M. Minohara, M. Takizawa, A. Fujimori, D. Toyota, I. Ohkubo, M. Oshima, M. Lippmaa, and M. Kawasaki, Appl.

Phys. Lett., 92, 2008, 122105

中性子、電子、イオン、X線散乱

1．"Experimental and computational studies on solvent-free rare-earth metal borohydrides R(BH4)3 (R=Y,Dy,and Gd)",T. Sato, K. Miwa, Y. Nakamori, K. Ohoyama, H.W. Li, T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, S. Orimo,Phys. Rev. B,77, 2008, 104114(1)-104114(8)

2．"Defect structure of Ta- and Al- doped Zn2TiO4 showing oxide ion conduction via cation vacancy", S. Takai, H. Okada, K. Ohoyama, T. Esaka ,J. Ceramic Society of Japan , 116, 2008, 525-529.

3．" Scanning Wide-Angle Neutron Diffraction and its Application to Local Structures Investigations in Stainless Steel", Kenji Ohoyama, Kazuyuki Isawa,Kazuyoshi Yamada,Jpn.J. Appl. Phys.,46, 2007, 7925-7931.

4．"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

5．"Neutron Holography Measurement Using Multi Array Detector"Kouichi Hayashi, Kenji Ohoyama, Shinichi Orimo, Yuko Nakamori, Hideyuki Takahashi1 and Kaoru Shibata, Japanese Journal of Applied Physics, 47,4, 2007, 印刷中

6．"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, Physical Review B, 76・4,2007,045124

7．"Momentum-resolved charge excitations in high-Tc cuprates studied by resonant inelastic x-ray scattering" K.Ishii, M.Hoesch, T.Inami, K.Kuzushita, K.Ohwada, M.Tsubota, Y.Murakami, J.Mizuki, Y.Endoh, K.,Journal of Physics and Chemistry of Solids,2008,accepted

8．"Neutron scattering study of phonon dynamics on type-I Clathrate Ba8Ga16Ge30"C. H. Lee, H. Yoshizawa, M. A. Avila, I. Hase, K. Kihou and T. Takabatake,J. Phys.: Conf. Ser.,92,2007,12169

9．"Phonon Dynamics of Type-I Clathrate Sr8Ga16Ge30 Studied by Inelastic Neutron Scattering"C. H. Lee, H. Yoshizawa, M. A. Avila, I. Hase, K. Kihou and T. Takabatake, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 260 (2008) Suppl. A,77,2008,260

計算機

1．"Monte Carlo calculation of second and third virial coefficients of small-scale comb nolymers on lattice"K.Shida,A.Kasuya,K.Ohno,Y.Kawazoe,and Y.Nakamura,Journal of Chemical Physics,126・15,2007,15490;1-7

2．"Nano-and Micromaterials"K.Ohno,M.Tanaka,J.Takeda,and Y.Nakamura,Springer Series on Advances in Materials Research,9,2008,1-337
3．"Ab-initio GW calculations using an all-electron approach"S.Ishii,K.Ohno,and Y.Kawazoe,Springer Series on Advances in Materials Research, 9,2008, 171-188 Chapter6
4．"Thermodynamic Properties of Materials Using Lattice -Gas Models with Renormalized Potentials"R.Sahara,H.Mizuseki,K.Ohno,and Y.Kawazoe,Springer Series on Advances in Materials Research,9,2008,275-290Chapter11
5．"Electronic states and metal-insulator transition in the triangular lattice d-p model for layered cobaltates "Yoshiaki Ōno,Physica C,2007,460-462,1047-1048
6．"Effect of ferromagnetic spin fluctuations on the electronic states in NaxCoO2 based on two-dimensional triangular lattice 11-band d-p model"Yuki Yanagi and Yoshiaki Ōno,J. of Phys.Chem.Sol.in press
7．"Antiferromagnetic,Charge and Orbital Ordered States of Na0.5CoO2 Based on Two-Dimensional Triangular Lattice d-p Model"Youichi Yamakawa and Yoshiaki Ōno,J. Phys.Chem.Sol.in press
8．"Enhancement of phonon effects in photoexcited states of one-dimensional Mott insulators"H. Matsueda, A. Ando, T. Tohyama, S. Maekawa, Physical Review B, 2008, 印刷中
9．"Formation and atomic structure of boron nitride nanotubes with a cup-stacked structure"T. Oku, N. Koi, K. Suganuma, R. V. Belosludov and Y. Kawazoe,Solid State Communications,143,2007,331-336

国際会議・国内会議・シンポジウム等における発表

金属、合金

１．"ラーベス相 $HoMn_2$ 水素化物の脱水素化に伴う結晶構造変化",牧原義一，中森裕子，折茂慎一,日本金属学会,岐阜大学,2007・9

２．"水素雰囲気中での時効処理が及ぼす Cu-Ti 合金の機械的・電気的特性への影響",西田智哉，沼倉宏，千星聡,銅及び銅合金技術研究会,日本伸銅協会,関西大学,2007/11

３．"Microstructure and electrical conductivity of Cu-Ti alloys aged in hydrogen atmosphere",S. Semboshi, R. Gemma, T. Al-Kassab, A. Pundt, R. Kirchheim, Deutsche Physilalische Gesellschaft,Berlin,2008/2

４．"窒素添加した Ni フリー生体用 Co-29Cr-6Mo 合金の冷間圧延",森真奈美，黒須信吾，野村直之，千葉晶彦,日本金属学会秋季講演大会（２００７）,岐阜大学,2007/9/21

５．"窒素添加した Ni フリー生体用 Co-29Cr-6Mo 加工材に及ぼす時効熱処理の影響",森真奈美，黒須信吾，野村直之，松本洋明，千葉晶彦,日本金属学会春季講演大会（２００８），武蔵工業大学,2008/3/28

６．"Development of Fabrication Process of Porous Titanium and Polymethylmethacrylate (PMMA) Composite Biomaterial",M. Nakai, M. Niinomi, T. Akahori, Y. Shinozaki, H. Toda, S. Itsuno, N. Haraguchi, Y. Itoh, T. Ogasawara and T. Onishi,11th World Conference on Titanium (Ti-2007),Kyoto,2007/6

７．"Mechanical Properties of Porous Titanium Filled with Polymethylmethacrylate for Biomedical Applications",M. Nakai, M. Niinomi, T. Akahori, Y. Shinozaki, H. Toda, S. Itsuno, N. Haraguchi, Y. Itoh, T. Ogasawara and T. Onishi,International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2007 (ATEM'07), Fukuoka,2007/9

８．"Improvement in Mechanical Properties of Porous Titanium by Biomedical Polymer Filling",M. Nakai, M. Niinomi, T. Akahori, Y. Shinozaki, S. Itsuno, N. Haraguchi, Y. Itoh, T. Ogasawara and T. Onishi,5th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam2007),Montreal,2007/9

９．"多孔質純チタンの力学的性質に及ぼす医療用高分子充填の影響",仲井正昭，新家光雄，赤堀俊和，山野井秀明，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,軽金属学会第 112 回春期大会,富山国際会議場,2007/5

10．"医療用高分子を充填した生体用多孔質純チタンの力学的特性",山野井秀明，新家光雄，赤堀俊和，仲井正昭，伊津野真一，原口直樹，伊藤芳典，小笠原忠司，大西隆,日本金属学会 2007 年秋期（第 141 回）大会,岐阜大学,2007/9

11．"モノマー含浸・重合による多孔質純チタン/ポリメタクリル酸メチル複合体の作製と力学的特性評価",仲井正昭，新家光雄，赤堀俊和，山野井秀明，伊津野真一，原口直樹，伊藤芳典，小笠原忠司，大西隆,第 29 回日本バイオマテリアル学会大会,千里ライフサイエ

ンスセンター,2007/11

12. "生体用多孔質純チタン/医療用高分子複合体の諸特性",山野井秀明, 新家光雄, 赤堀俊和, 仲井正昭, 伊津野真一, 原口直樹, 伊藤芳典, 小笠原忠司, 大西隆,軽金属学会第 113 回秋期大会,千葉大学,2007/11
13. "生体用多孔質純チタンの引張特性に及ぼす医療用高分子充填の影響",仲井正昭, 新家光雄, 赤堀俊和, 山野井秀明, 伊津野真一, 原口直樹, 伊藤芳典, 小笠原忠司, 大西隆,粉体粉末冶金協会平成 19 年度秋季大会,京都工芸繊維大学,2007/11
14. "医療用高分子を充填した生体用多孔質純チタンの引張および圧縮特性",仲井正昭, 新家光雄, 赤堀俊和, 山野井秀明, 伊津野真一, 原口直樹, 伊藤芳典, 小笠原忠司, 大西隆, 進藤拓,日本金属学会 2008 年春期（第 142 回）大会,武蔵工業大学,2008/3

半導体

1．"Hole density and strain dependencies of hole effective mass in compressively strained Ge channel structures",K. Sawano, Y. Kunishi, K. Toyama, T. Okamoto N. Usami, K. Nakagawa, Y. Shiraki,13th International Conference on Modulated Semiconductor Structures (MSS13),MO-PM65,Genova, Italy,2007/7
2．"Enhanced light emission from Ge quantum dots in microdisks",J. S. Xia, Koudai Nemoto, Yuta Ikegami, Noritaka Usami, and Yasuhiro Shiraki,The 20th IEEE/LEOS Annual Meeting (LEOS'07),WDD3,Florida, USA,2007/11
3．"Enhanced light-emission from crystalline silicon in microdisk resonators",Jinsong Xia, Koudai Nemoto, Yuta Ikegami, Yasushi Nakata, Yasuhiro Shiraki,the 4th IEEE/LEOS Group Four Photonics Conference (GFP'07),WP10,tokyo, Japan,2007/9
4．"Room-temperature resonant light-emission from Ge self-assembled dots in silicon microring resonators",夏金松，岩本敏，宇佐美徳隆，富永隆一郎，荒川泰彦，白木靖寛,2008 年春季第 55 回応用物理学会, 28a-ZX-10,千葉、日本,2008/3
5．"イオン注入法による高 Ge 組成薄膜緩和 SiGe 層の開発", 星裕介，澤野憲太郎，平岡良康，宇佐美徳隆，中川清和，白木靖寛, 2008 年春季第 55 回応用物理学会, 27p-F-2, 千葉、日本, 2008/3
6．"Direct correlation between the internal quantum efficiency and photoluminescence lifetime in undoped ZnO epilayers grown on Zn-polar ZnO substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy",D. Takamizu, Y. Nishimoto, S. Akasaka, H. Yuji, K. Tamura, K. Nakahara, T. Tanabe, H. Takasu, M. Kawasaki, T. Onuma and S. F. Chichibu,International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices,M1,Phoenix, AZ USA,April 27-May 2, 2008
7．"MgxZn1-xO epitaxial films grown on ZnO substrates by molecular beam epitaxy",H.Yuji, K.Nakahara, K.Tamura, S.Akasaka, A.Sasaki, T.Tanabe, H.Takasu, T.Onuma, S.F.Chichibu, A.Tsukazaki, A.Ohtomo, and M.Kawasaki,The Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Photonics West

2008,No.6895-10,San Jose,CA USA,Jan.20-23 (2008)

８．"Homoepitaxial MgZnO grown by molecular beam epitaxy toward ultraviolet light-emitting diodes",K.Nakahara, H.Yuji, K.Tamura, S.Akasaka, A.Sasaki, Y.Nishimoto, D.Takamizu, T.Fujii, T.Tanabe, H.Takasu, T.Onuma, S.F.Chichibu, A.Tsukazaki, A.Ohtomo, and M.Kawasaki,The Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Photonics West 2008,No.6895-17,San Jose,CA USA,Jan.20-23 (2008)

９．"分子線エピタキシー法で成長した Zn 極性 ZnO 基板上 ZnO 膜の時間分解フォトルミネッセンス",高水大樹，田村謙太郎，西本宜央，佐々木　敦，赤坂俊輔，湯地洋行，中原健，尾沼猛儀，川崎雅司，秩父重英,2008 年春季応用物理学会シンポジウム,27a-ZJ-3,日本大学理工学部,3 月 27 日（2007 年）

10．"分子線エピタキシー法(MBE)による Zn 極性面 ZnO 基板上 MgZnO/ZnO ヘテロ構造",中原　健，湯地洋行，赤坂俊輔，田村謙太郎，西本宜央，高水大樹，佐々木　敦，藤井哲雄，田辺哲弘，高須秀視，塚崎　敦，大友　明，天池弘明，尾沼猛儀，秩父重英，川崎雅司,2008 年春季応用物理学会シンポジウム,28a-ZJ-8,日本大学理工学部,3 月 28 日（2007 年）

11．"有機トランジスタの学理と応用",岩佐 義宏他,東北大学金属材料研究所研究会（共催：科研費特定領域研究「新しい環境下における分子性導体の特異な機能の探索」）,東北大学金属材料研究所／秋保温泉,2007 年 6 月 28 日(木)～30 日(土)

12．"Suppression of short-channel effect in top-contact pentacene thin film transistor",KazuhitoTsukagoshi, Fumihiro Fujimori, Takeo Minari, Tetsuhiko Miyadera, Tetze Hamano, and Yoshinobu Aoyagi, 49th Electronic Materials Conference (EMC 2007),Indiana, USA,2007/6

13．"Development of A New Method for StudyingMicroscopic Properties of Organic Devices by ElectronSpin Resonance",K. Marumoto,A Joint Conference of the International Symposium onElectron Spin Science and the 46th Annual Meeting of theSociety of Electron Spin Science and Technology (ISESS-SEST2007),Shizuoka,Japan,2007・11

14．"有機電界効果デバイスの ESR による評価",丸本一弘,秋季 第 68 回応用物理学会学術講演会、シンポジウム「有機デバイスの物性評価と有機 FET の新展開（基礎編）」,6p-D-8,北海道工業大学,2007 年 9 月丸本一弘、坂本知隆、伊東裕、黒田新一

15．"両極性有機電界効果デバイスの電子スピン共鳴",丸本一弘、坂本知隆、伊東裕、黒田新一,2007 年秋季 第 68 回応用物理学会学術講演会,7a-D-1,北海道工業大学、札幌,2007・9

16．"有機デバイスにおける電界注入スピンの ESR 観測",丸本一弘,日本磁気学会第 18 回「スピンエレクトロニクス専門研究会」,中央大学、東京,2007・12

17．"分子性デバイスにおける両極性電界注入キャリアの ESR 研究",丸本一弘、新井徳道、後藤博正、坂本知隆、渡辺峻一郎、伊東裕、黒田新一、竹延大志、岩佐義宏,分子研研究

会「先端的 ESR 手法による分子性物質の新機能性探索」,岡崎コンファレンスセンター、岡崎,2007・12

18. "ルブレン単結晶トランジスタの電子スピン共鳴",丸本一弘、新井徳道、後藤博正、富成征弘、竹谷純一、田中久暁、黒田新一、竹延大志、岩佐義宏,日本物理学会第 63 回年次大会,25pTG-7,近畿大学、東大阪,2008・3
19. "ルブレン単結晶 FET の ESR による評価",丸本一弘、新井徳道、後藤博正、富成征弘、竹谷純一、田中久暁、黒田新一、竹延大志、岩佐義宏,2008 年春季 第 55 回応用物理学関係連合講演会,28a-ZE-6,日本大学、船橋,2008・3
20. "Development of thermoelectric material Ba8AlxGayGe30",T.Uemura, K. Akai, K. Kishimoto, K. Koga, H. Takagi, T. Ko,ACCMS-4,Korea,2007. 9
21. "First-principles electronic structure study on nano-cage",K. Akai, K. Kishimoto, K. Koga, H. Takagi, T. Koyanagi, M.,Korea,ACCMS-42007. 9
22. "Transport properties of semiconducting group-IV based",T. Eto, T. Uemura, T. Kishimoto, K. Koga, K. Akai, H. Taka,ACCMS-VO,Sendai,2008, 1 月
23. "希薄磁性半導体 Cd0.6Mn0.4Te の Mn-K 蛍光X線ホログラフィー",八方直久、中村邦彦、林好一、細川伸也,応用物理学会・2007 年春季(第 55 回)学術講演会,千葉・船橋,2008・3

超伝導体

1．"マイスナー効果に及ぼす超伝導体形状の影響",加藤龍蔵,日本物理学会,24aＰＳ－１１７,近畿大学,2008 年 3 月
2．"Conductance Spectroscopy of Spin-triplet Superconductors", Y. Asano, MTI International Argonne Fall Workshop on Nanophysics VII, Sinchu, 2007/12
3．"UCoGe における強磁性と超伝導の共存・競合",坂聖光、出口和彦、佐藤憲昭、佐藤伊佐務,日本物理学会,近畿大学,2008 年 3 日
4．"遮歴強磁性体 UCoGe における Co-NMR/NQR(□)",大田哲也、石田憲二、中井祐介、井原慶彦、出口和彦、佐藤憲昭、佐藤伊佐務,日本物理学会,近畿大学,2008 年 3 月
5．"遍歴強磁性体 UCoGo における Co-NMR/NQR(II)",大田哲也、石田憲二、中井祐介、井原慶彦、出口和彦、佐藤憲昭、佐藤伊佐務,日本物理学会、近畿大学、2008 年 3 月

磁性、磁性材料

1．"Quantum Tunneling Dynamics of Spin Reorientation inSingle Molecule Magnet",H. Oshio,4th FIMS Symposium,Tsukuba,Japan,May, 2007
2．"Quantum Tunneling Dynamics of Spin Reorientation inSingle Molecule Magnet",H. Oshio,Japan-USA Joint Symposium on Chemistry of CoordinationSpace, Chicago, USA, Jun, 2007
3．"Towards Novel Spin Tubes and Related Compounds",H. Oshio,Workshop on quantum spin tube-recent progress and futureprospects, IFACM,Sendai, Japan,July,

2007

4．"Quantum Tunneling Dynamics of Spin Reorientation ina Wheel Single Molecule Magnet",H. Oshio,10th Eurasia Conference on Chemical Sciences, Manila, Philippin, Jan., 2008

5．"Single Molecule Magnets and their Quantum TnnelingDynamics of Spin Riorientation",H. Oshio,India-Japan Joint Cooperative Science, Recent Trends inMolecular Material Research,Kovalam,India,Jan., 2008

6．"Manganese-Terbium Single-Molecule Magnets",T. Shiga, H. Nojiri, H. Oshio, ISIMS-2008, P-37,Tsukuba,Japan,May, 2008

7．"3 本鎖スピンチューブの磁化過程",坂井徹,大塚雄一,佐藤正寛,奥西巧一,岡本満美,日本物理学会秋季大会,北海道大学,２００７． ９

8．"High-Field EPR Study on a 4f-3d Single-ChainMagnet [Dy2Cu2]n",A. Okazawa, T. Ishida, T. Nogami, and H. Nojiri,Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC 2007),Okazaki,29 July - 2Aug.,

9．"グリオキシム架橋した[Dy2Cu2]型単鎖磁石の高磁場 ESR の研究",岡澤　厚、石田尚行、野上　隆、野尻浩之,第一回分子科学討論会,仙台,９月 27-30 日

10．"Exchange Coupling and Energy-Level Structure of 4f-3d Heterometallic Single-Molecule Magnets by High-Frequency EPR",A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, and T. Ishida,A Joint Conference of the International Symposium onElectron Spin Science and the 46th Annual Meeting of theSociety of Electron Spin Science and Technology (ISESS-SEST2007),Shizuoka,6 - 9 Nov.,

11. "直線三核型 4f-3d ヘテロ金属錯体単分子磁石における交換相互作用の決定",石田尚行、岡澤　厚、渡邊　亮、野上　隆、野尻浩之,日本化学会第８８春季年会,東京,3 月 26-30 日

12. "オキシマート架橋を用いた 4f-3d 錯体の磁性と新規単分子磁石の構築",根津　将、石田尚行、野上　隆、野尻浩之,日本化学会第８８春季年会,東京,3 月 26-30 日

13. "二次元混合スピン系 BIPNNBNO の ESR",神澤恒毅, 細越裕子, 西原禎文, 野尻浩之, 分子研研究会－先端的 ESR 手法による分子性物質の新機能性探索－,分子科学研究所,2007.12.

14. "RE-ENTRANT SPIN-GLASS BEHAVIOUR IN CeAu2Si2",李徳新、二森茂樹、塩川佳伸,日本物理学会第 2007 年春季大会,鹿児島大学,2007/3

15. "Ac susceptibility studies of the spin freezing behavior in U2CuSi3",李徳新、二森茂樹、塩川佳伸,日本物理学会第 62 回年次大会,北海道大学,2007/9

16. "Ｍｎ(Ⅲ)-Ni(Ⅱ)フェリ磁性単一次元鎖磁石の磁気挙動",宮坂等,日本物理学会秋季大会,北海道大学,２００７． ９

17. "マルチフェロイック RMn2O5 の格子不整合磁気秩序相における磁気構造と誘電性",木村宏之, 西畑敬介, 福永守, 野田幸男, 近圭一郎,日本物理学会,北海道大学,2007.9

18. "Magnetic-order-induced ferroelectricity in multiferroic",木村宏之,東工業大学国際シ

ンポジウム,東京工業大,2008.1

19. "マルチフェロイック物質 HoMn2O5 の強誘電性と磁気秩序の中性子による研究",木村宏之,日本物理学会,近畿大学,2008.3
20. "Ferromagnetic Rutile CoxTi1-xO2 Heteroepitaxy onWurtzite GaN and ZnO",Y, Hirose, T. Hitosugi, J. Kasai, Y. Furubayashi, K.Nakajima, T.,The 34th International Symposium on Compound Semiconduct,MoC P39,Kyoto,2007, Oct.
21. "Insulator - ferromagnetic metal transition in anataseFe:TiO2",Enju Sakai, Yasushi Hirose, Taro Hitosugi, Toshihiro Shimada,
American Physical Society March meeting 2007,
Y33.00002,New Orleans,2008, March
22. "Fe:TiO2 の酸素欠損誘起強磁性",坂井延寿，一杉太郎，島田敏宏，広瀬　靖，長谷川哲也,第 55 回応用物理学会,29p-L-6,
日本大学船橋,2008, March
23. "強磁性 ErAl2 における Ce 置換効果Ⅱ",宮川英典,大橋政司，巨海玄道,佐藤佐務,小松原武美,日本物理学会第６２回年次大会,22pPSB-62,北海道大学, 2007.9

複合材料

１．"Crystal Structure Analysis of Dicalcium Silicates by Ab-initio Calculation,３２nd Confbrence onOur World",Ryoji Sakurada, Abhishek Kumar Singh,Tina MarieBriere,Masami Uzawa ,and Yoshiyuki Kawazoe
in Concrete and Structures,Singapore,Ⅴol.26,ｐｐ407-412,2007.
２．"Flexural Performance of RC Beams Reinforced with Braided Organic FRP Bars",Ryoji Sakurada,Takumi Shimomura，Kyu-ichi Maruyama，and Sumiyuki Matsubara,３２nd Conference on Our World in
Concrete and Structures,Singapore,VbL26,ｐｐ、413-418,2007.
３．"Crystal Structure Properties of Beta-Form Dicalcium Silicates based on Ab-initio Calculations",Ryoji Sakurada, Abhishek Kumar Singh,Masami Uzawa ,and Yoshiyuki Kawazoe，Asian Consortium on Computational Materials Science-Virtual Organization,Sendai,Oral-73,2008.

薄膜、超微粒子

１．"グラファイト超薄膜における超伝導近接効果 II",神田晶申, 佐藤崇, 田中翔, 後藤秀徳, 大塚洋一，宮崎久生，小高隼介，塚越一仁，青柳克信,日本物理学会第６３回年次大会,24aWB-2,近畿大学,2008 年 3 月
２．"グラファイト超薄膜－強磁性体接合の電気伝導特性 II",後藤秀徳，田中翔，佐藤崇，神田晶申，大塚洋一，宮崎久生，小高隼介，塚越一仁，青柳克信,日本物理学会第６３回年次大会,24aWB-９,近畿大学,2008 年 3 月
３．"Superconducting proximity effect in thin graphite films",A. Kanda, T. Sato, S.

Tanaka, H. Goto, Y. Ootuka, K.Tsukagoshi, H. Miyazaki, S. Odaka, Y. Aoyagi,2008 APS March Meeting,Q29.00009,New Orleans(USA),2008 年 3 月

４．"グラフェンおよびグラファイト超薄膜の電気伝導",神田晶申,仙台プラズマフォーラム,東北大学,2008 年 2 月

５．"グラフェンおよびグラファイト超薄膜の電気伝導：実験的見地から",神田晶申,日本学術振興会未踏・ナノデバイステクノロジー第 151 委員会第 83 回研究会,逗子,2008 年 2 月

６．"Gate-controlled superconducting proximity effect inthin graphite films",Ａ．　Ｋａｎｄａ,Miniworkshop on Mesoscopic Physics 2008,Hsinchu,Taiwan,2008 年 1 月

７．"Gate-controlled superconducting proximity effect inthin graphite films",A. Kanda, T. Sato, S. Tanaka, H. Goto, Y. Ootuka, K.Tsukagoshi, H. Miyazaki, S. Odaka, Y. Aoyagi,Frontiers in Nanoscience and Nanotechnology Workshop, asel, witzerland, 008 年 1 月

８．"グラファイト超薄膜のスピン伝導のゲート制御",後藤秀徳, 佐藤崇, 田中翔, 神田晶申, 大塚洋一，宮崎久生，小高隼介，塚越一仁，青柳克信,「量子ナノ物理学」第３回公開シンポジウム,T-P03,東京,2007 年 12 月

９．"Superconducting proximity effect in ultrathin graphitefilms",T. Sato, S. Tanaka, H. Goto, A. Kanda, Y. Ootuka, H.Miyazaki, S. Odaka, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, nternational Symposium on Advanced Nanodevices andNanotechnology (ISANN2007), 2-3
,Hawaii,　USA,2007 年 12 月

10．"Mesoscopic superconductivity",A. Kanda,2nd International Autumn Seminar on Nanoscience andEngineering in Superconductivity for Young Scientists,那須,2007 年 11 月

11．"超薄膜グラファイトの伝導とゲート電圧効果",神田晶申,日本物理学会第 62 回年次大会シンポジウム「グラファイトからグラフェンへ」,２３ｐＲＡ－７,北海道,2007 年 9 月

12．"グラファイト超薄膜－強磁性体接合の電気伝導特性",後藤秀徳，田中翔，佐藤崇，神田晶申，大塚洋一，宮崎久生，小高隼介，塚越一仁，青柳克信,日本物理学会第 62 回年次大会,24aRA-7,北海道,2007 年 9 月

13．"グラファイト超薄膜における超伝導近接効果",佐藤崇，田中翔，後藤秀徳，神田晶申，大塚洋一，宮崎久生，小高隼介，塚越一仁，青柳克信,日本物理学会第 62 回年次大会,24aRA-８,北海道,2007 年 9 月

14．"Superconducting Proximity Effect in Thin GraphiteFilms",A. Kanda, T. Sato, S. Tanaka,Y. Ootuka, H. Miyazaki, S.Odaka, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi,Fifth International Conference on Votex Matter inNanostructured Superconductors (VORTEX V)
PII-09,Rhodes,Greece,2007 年 9 月

15．"Gate modulation of superconducting proximity effect inultrathin graphite films",A.Kanda, T.Moriki, T.Sato, Y.Ootuka, H.Miyazaki, S.Odaka,K.Tsukagoshi,

and Y.Aoyagi,The 17th International Conference on Electronic Propertiesof Two-Dimensional Systems (EP2DS17),ＰＥ１２５,Genova, Italy,2007 年 7 月

16. "Superconducting proximity effect in thin graphite films",A.Kanda, T.Moriki, T.Sato, Y.Ootuka, H.Miyazaki, S.Odaka,K. Tsukagoshi, and Y.Aoyagi,6th International Conference on Low Dimensional Structuresand Devices (LDSD2007),Ｔｕ－Ｐ２８,San Andres,Colombia,2007 年 4 月
17. "Room temperature reduction of dinitrogen mediated by supported tungsten nanoclusters"村上 純一、山口 渡,ACCMS-VO 2nd general meeting,Sendai, Japan 2008 年 1 月 8 日
18. "担持タングステンナノクラスターによる窒素分子の水素化",村上 純一、山口 渡,ナノ学会第五回大会,つくば,2007 年 5 月 8 日
19. "担持タングステンナノクラスターによる分子状窒素の活性化と還元",村上 純一、山口 渡,分子科学討論会,仙台 2007 年 9 月 8 日
20. "孤立したタングステンナノクラスター上での窒素の分子",山口 渡、 村上 純一,ナノ学会第 5 回大会,つくば,2007 年 5 月 8 日
21. "シリコン表面に担持された単原子層白金クラスターの幾何構造と電子構造に関する第一原理計算ならびに STM",Murugan、安松、早川、近藤、川添,日本化学会第 88 春季年会,4D2-05,東京,2008 年 3 月
22. “Infrared Photodissociation of Molecule-Adsorbed Cobalt Clusters —Vibrational and Electronic Transitions”, M. Ichihashi, S. Hirabayashi, and T. Kondow, The Second General Meeting of ACCMS-VO, Sendai, Japan, January 2008.
23. "Preparation of TiO2 coating on metal substrates by plasma enhanced CVD", R.Marumori, T.Kimura, N.Hayashi, M.Yoda, K.Kimura, T.Goto, The 6th International Symposium on Titanium in Dentistry, Kyoto,June 5~6 2007
24. "MBE-SPM Study of GaN Growth on Silicon", Yukiko Yamada-Takamura, IFCAM-WPI Workshop “Frontier in Materials Science”, Sendai, 2007.9
25. ” Pulsed Laser Deposition：SrTiO3 導電性の形成と評価”,大西剛、花宮英美、道間健一、Mikk Lippmaa,2008 年春季 第 55 回応用物理学関係連合講演会,日本大学船橋キャンパス、2008/3
26. “SrTiO3 の発光”,大西剛、望月圭介、山本博文、藤本英司、角谷正友、Mikk Lippmaa,2008 年春季 第 55 回応用物理学関係連合講演会,日本大学船橋キャンパス、2008/3

熱力学的性質、相図

1. "Synthesis and Decomposition of Pure Ca(AlH4)2",N. Morisaku, K. Komiya, Y.Z. Li, H. Yukawa, M. Morinaga,K. Ikeda, S. Orimo,6th Pacific Rim International Conference on AdvancedMaterials and Processing (PRICM-6),Jeju Island,Korea,平成 19 年 11 月,
2. "In-situ Raman Spectra during the Decomposition ofMAlH4 (M＝Li, Na, K)",Y.Z. Li, N. Morisaku, H. Hirate, I. Nakaya, H. Sawai, H.Yakawa, M.Morinaga,日本金属学会

2007 年秋期大会,岐阜大学,平成 19 年 9 月

3．"カルシウムアラネート Ca(AlH4)2 の脱水素化反応と TiCl3 添加の効果",守作直人，李宇展，平手博，中矢一平，澤井寛，池田一貴，折茂慎一，湯川宏，森永正彦,日本金属学会 2007 年秋期大会,岐阜大学,平成 19 年 9 月

4．"カルシウムアラネートの脱水素化反応におけるメカニカルミリングおよび NaCl の影響",中矢一平，澤井寛，守作直人，平手博，李宇展，湯川宏，森永正彦,日本金属学会 2007 年秋期大会,武蔵工大,平成 20 年 3 月

5．"NaAlH4 と KAlH4 の混合による融点と水素放出温度への影響",澤井寛，中矢一平，守作直人，平手博，李宇展，湯川宏，森永正彦,日本金属学会 2007 年秋期大会,武蔵工大,平成 20 年 3 月

6．"CaPd 水素化物の構造変化と水素化特性",池田一貴，渡辺直希，奥田法樹，大山研司，中森裕子，折茂慎一，竹下博之，
日本金属学会 2007 年秋期大会,武蔵工大,平成 20 年 3 月

7．"Mn-Ni 系単一次元鎖磁石の磁場下熱容量",山下智史、中澤康浩、宮坂等、山下正廣,第 43 回熱測定討論会,札幌市,2007・1

結晶成長、欠陥

1．"Influence of seed/crystal interface shape on dislocation generation due to thermal shock in Czochralski Si crystal growth" ,T. Taishi, Y. Ohno, I. Yonenaga, K. Hoshikawa, 4th International Conference on Defects in Semiconductors, Po-42, lbuquerque (USA),2007/7

2．"CZ-Si 結晶成長における種子づけ界面形状と転位発生挙動",太子敏則，小泉晴比古，大野　裕，米永一郎，干川圭吾,応用物理学会 2007 年度秋季大会,札幌,2007/9

3．"高濃度 Ga および As 添加 CZ-Ge 結晶成長における偏析挙動",太子敏則、村尾優、大野裕、米永一郎,第 56 回応用物理学関係連合講演会,28p-ZV-8,船橋,2008/3

4．"Formation of multiple nanoscale twin boundaries acting as twinning superlattice in AlGaAs epilayers",Y. Ohno, T. Taishi, I. Yonenaga, K. Shoda, and S. Takeda,The 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures,Tokyo,2007.11

5．"Multiple twin boundaries acting as superlattice in AlGaAs epilayers",Y. Ohno, N. Yamamoto, T. Taishi, I. Yonenaga, K. Shoda and S. Takeda,The 15th International Conference on Crystal Growth,Salt Lake City, USA,2007.8

6．"Electronic properties of twin boundaries in AlGaAs",Y. Ohno, N. Yamamoto, T. Taishi, I. Yonenaga, K. Shoda and S. Takeda,24th International Conference on Defects in Semiconductors,Albuquerque, USA,2007.7

7．"P3HT/PCBM 膜における結晶化・凝集化過程のその場観察",栁谷伸一郎、佐崎元、宇佐美徳隆、中嶋一雄、後藤信夫,第 55 回応用物理学関係連合講演会,千葉・日大舟橋キャンパス,2008.03

８．"Structural and transport properties of strained Ge and SiGe grown on patterned substrate",G. Kawaguchi, K. Shimizu, K. Arimoto, M. Watanabe, K. Nakagawa, J. Yamanaka, N. Usami, K. Nakajima, K. Sawano and Y. Shiraki,The 4-th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology,仙台,2008/5

溶解、凝固、接合

１．"ガスジェット浮遊法と高エネルギーX 線回折法による酸化物結晶成長のその場観察",小山千尋，水野章敏，渡邉匡人，小原真司,2008 年春季 第 55 回応用物理学関係連合講演会,28a-ZV-3,日本大学,2008/3

超高温、プラズマ

１."LHD プラズマ計測用レトロミラーの不純物堆積による光反射率低下現象",大多和義久、藤原正、徳永和俊、ほか,日本原子力学会,博多,2007・9

照射、原子力関連（アクチノイド等）

１．"Application of X-ray Photoelectron Spectroscopy to Characterization of Au Nanoparticles Formed by Ion Implantation into Al_2O_3 and SiO_2",.Oizumi,. awatsura,.Issiki, K.Nishio, S.Nagata, S.Yamamoto, K.Narumi, H.Naramoto, 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, PS3-73, 東京, 2007/11

２．"Ion-induced Self-organized Ripple Parterns on Graphite and Diamond Surface", K.Takahiro,S.Oizumi,K.Kawatsura,S.Nagata,S.Yamamoto,K.Narumi,H.Naramoto,9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures,PS3-23,東京,2007/11

３．"Ripple Formation on Graphite and Diamond Surfaces by Ion Irradiation", K.Takahiro, K.Ozaki, K.Kawatsura, S.Nagata, S.Yamamoto, K.Narumi, H.Naramoto, The 18th Symposium of The Materials Research Society of Japan,K-P12, 東京,2007/12

４．"炭素材料表面への斜入射イオン照射によるリップル形成",K.Takahiro,.Ozaki, K.Kawatsura, S.Nagata, S.Yamamoto, K.Narumi, H.Naramoto, 第55回応用物理学関係連合講演会, 30p-ZL-3, 東京, 2008/3

５."低放射化バナジウム合金の液体 リチウム浸漬による機械的特性変化",長坂琢也，室賀健夫，Meimei Li, David T. Hoelzer, Steven J.,原子力学会 2005 年秋の大会,八戸工業大,9/13-15/2005

６．"Tensile Property of Low Activation Vanadium Alloy after",T. Nagasaka, T. Muroga, M. M. Li, D. T. Hoelzer, S. J. Zinkle,7th International Symposium on Fusion Nuclear technology,東京,May, 2005

７."Thermal Creep of Two Heats of V-4Cr-4Ti in a Liquid L",M. M. Li, T. Nagasaka, D. T.

Hoelzer, M. L.. Grossbeck, S. J,12th International Conference on Fusion Reactor Materials,Santa Barbar,Dec, 2005

結晶構造（回析）

1．"Improvement of wettability between pentacene molecules and Au electrodes by thiol-SAM treatment",Y. Tsuruma, S. Ikeda, K. Saiki, A. Al-Mahboob, G. Yoshikawa, J. T. Sadowski, Y. Fujikawa and T. Sakurai,WPI & IFCAM Joint Workshop “Challenge of Interdisciplinary Materials Science to Technological Innovation of the 21st Century”,P-34,Sendai,2008・2

電気的、光学的性質

1．"Electronic and optical properties of In- and Al-doped G",H. Takagi, K. Koga, K. Akai, M. Matsuura,ACCMS-VO,Sendai,2008,1 月

表面、界面、トンネル現象、触媒

1．"New delta co-doping technology with use of the
atomic line on silicon",K. Miki,St. Christoph,Symposium on Surface Science 3S*08,Austria, 2008 年 3 月 17 日

2．"陽極酸化により作製した二酸化チタンの光触媒特性",正橋直哉，水越克彰，大津直史，千星聡,日本金属学会,武蔵野工大,2008/2/28

3．"陽極酸化 TiO2 表面および UV 照射反応の XPS 分析"，大津直史，水越克彰，千星聡，正橋直哉，我妻和明,日本金属学会,武蔵野工大,2008/2/28

極低温

1．"熱処理したハステロイ圧延薄板のビッカース硬さと電気抵抗率",千葉 孝，石川 弘孝，亀卦川 尚子（一関高専）；村上 義弘（東北大）；塩原 融（SRL）,2007 年度春季低温工学・超電導学会,3D-a08,千葉,2007 年 5 月

2．"圧延ハステロイ基板の電熱特性に対する熱処理の効果",加藤 卓弥，阿部 雄樹，亀卦川 尚子（一関高専）；村上 義弘，小林 典男（東北大）；塩原 融（SRL）,2007 年度秋季低温工学・超電導学会,2A-a06,仙台,2007 年 11 月

3．"配向 Ni-W 合金基板の熱伝導度",阿部 雄樹，加藤 卓弥，亀卦川 尚子（一関高専）；青木 裕治，高橋 保夫（昭和電線）；塩原 融（SRL）,2007 年度秋季低温工学・超電導学会,2P-p10,仙台,2007 年 11 月

機械的性質

1．“Crystal Growth and Plastic Deformation Behavior of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Bcc-based Single Crystal”, T. Nakano, K. Hagihara, H. Maki, Y. Umakoshi and M. Niinomi, Proc. the 11th World Conf. on Titanium (Ti-2007), Jun. 3－7, 2007, Kyoto, Japan

２．“Effect of Bcc-phase Stability on Cyclic Deformation Behavior in Beta-type Ti-Nb-Ta-Zr Alloys Single Crystals with Different Nb Content”, K. Hagihara, T. Nakano, A. Sonoura, K. Watanabe, Y. Umokoshi and M. Niinomi, Proc. the 11th World Conf. on Titanium (Ti-2007), Jun. 3－7, 2007, Kyoto, Japan

３．"変形モードに依存した生体用β型 Ti-Nb-Ta-Zr 単結晶の疲労変形挙動", 園浦章弘, 中野貴由, 萩原幸司, 馬越佑吉, 新家光雄,日本金属学会 2007 年秋季(第 141 回)大会日本金属学会,岐阜大学,2007/9

分光、分析

１．"Observation of two-dimensional image of emission spectra from low-pressure laser-induced plasmas (keynote, invited lecture)",C. Kitaoka and K. Wagatsuma,The 9th Asian Conference on Analytical Science, J eju Island, Korea,Nov. 4-8, 2007

２．"ZnO ナノ構造体の高密度励起子による誘導放出発光",三堀　真吾、李　常賢、八百　隆文、武田　淳,日本物理学会第 62 回年次大会,23pPSB-14,北海道大学,2007.9.

３．"ZnO ナノ構造体の高密度励起子発光のダイナミクス",三堀真吾、李　常賢、八百隆文、片山郁文、武田淳,日本物理学会第 63 回年次大会,26aPS-47,近畿大学,2008.3

４．"In-situ photoemission studies on oxide heterostructures",組頭広志,日本物理学会,近畿大学,2008/3

５．"LIBS を用いたガス中気相水銀のオンライン分析",蛸島義瑛、義家 亮、上宮成之,第 52 回日本エネルギー学会関西支部発表会,関西大学,平成 19 年 12 月

中性子、電子、イオン、X 線散乱

１．"埋もれた界面の反応について",桜井健司,埋もれた界面のＸ線・中性子解析に関するワークショップ 2007,仙台,2006/7/22～2006/7/26

２．"The Current Status and Activity of Neutron Powder Diffractometers in Japan",Kenji Ohoyama, Hiroshi Fukazawa, Takashi Kamiyama,Workshop on Powder Diffraction with 2-Dimensional Detectors (PD2DD),フランス　ILL,2008 年 2 月

３．"Charge excitations in high-Tc cuprates studied by resonant inelastic x-ray scattering",Kenji Ishii,6th International Conference on Inelastic X-ray Scattering (IXS2007)
Session 5, 1st,淡路島,2007 年 5 月,

４．"Momentum dependent charge excitations in cuprates studied byresonant inelastic x-ray scattering",K. Ishii,Spectroscopes in Novel Superconductors (SNS2007)Thu-11, 仙台,2007 年 8 月,

５．"辺共有一次元鎖 Ca2+xY2-xCu5O10 の共鳴非弾性Ｘ線散乱",石井賢司, 池内和彦, 稲見俊哉, 水木純一郎, 筒井健二, 遠山貴己, 前川禎通, 工藤一貴, 小池洋二, 村上洋一, 遠藤康夫,日本物理学会第 62 回年次大会,22pWG-7,札幌,2007 年 9 月

６．"Momentum Dependent Charge Excitations in Correlated ElectronSystems Studied

by Resonant Inelastic X-ray Scatterin",K. Ishii,
8th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA '07)
O3B06-M1,Taipei,2007 年 11 月

7．"共鳴非弾性Ｘ線散乱による Ca2+xY2-xCu5O10 の電荷励起",石井賢司, 池内和彦, 稲見俊哉, 水木純一郎, 筒井健二, 遠山貴己, 前川禎通, 工藤一貴, 小池洋二, 村上洋一, 遠藤康夫,第 21 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム,滋賀,2008 年 1 月

8．"Ni 置換 La2CuO4 の共鳴非弾性Ｘ線散乱",石井賢司, 池内和彦, ジャリッジイニヤス, 水木純一郎, 平賀晴弘, 山田和芳,筒井健二, 遠山貴己, 前川禎通, 石井啓文, 蔡永強, 遠藤康夫,日本物理学会第 63 回年次大会,24pWQ-2,大阪,2008 年 3 月

9．"Neutron scattering study of phonon dynamics on cage compounds",C. H. Lee, H. Yoshizawa, I. Hase, K. Kihou, H. Sugawara, M. A. Avila, T. Watanabe, Y. Nemoto, T. Takabatake, H. Sato and T. Goto,12th International Conference on Phonon Scattering in Condensed Matter,Paris, France,2007.7

計算機

1．"一次元モット絶縁体の光学応答に対するパイエルス型電子格子相互作用の効果",千船外史、松枝宏明、遠山貴己前川禎通,日本物理学会,23aYH-7,近畿大学,2008.3

2．"一次元モット絶縁体の光吸収に対する電子・格子相互作用の効果Ⅱ",松枝宏明、安藤彰祐、遠山貴己、前川禎通,日本物理学会,26aPS-67,近畿大学,2008.3

3．"Atomic structures and properties of boron nitride nanotubes",T. Oku, N. Koi, K. Suganuma, R. V. Belosludov, Y. Kawazoe and M. Nishijim,The Second General Meeting of ACCMS-VO,PS-8,仙台、2008/1

4．"Atomic structures and properties of boron nitride nanohorn-tubes",14th International Symposium on Intercalation Compounds,P8TU-18,Seoul, Korea, 2007/6

5．"A new molecular-dynamics/continuum hybrid method",Y. Senda and G. Kim, ACCMS-VO, Sendai,2008,1 月

発　行　日　　2008 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