





2009.6

Si nanochains

Hideo Kohno, Takafumi Nogami and Seiji Takeda, Graduate School of Science, Osaka University

Yutaka Ohno and Ichiro Yonenaga, IMR, Tohoku University

Quantum-confined nanostructures leads to their drastic changes in the optical and electrical properties for various new materials. Transport property of a single Si nanochain, in which Si nanoparticles are covered with and connected by oxide forming a periodic one-dimensional structure of semiconductor and insulator, has been investigated by using a micro-manipulator system in a TEM in-situ. TEM images of a Si nanochain located between Au and W probes were recorded (a) before and (b) after a breakdown. Current increased non-linearly, and an electrical breakdown occurred. It has been revealed that a single Si nanochain can endure a current as large as tens of nano-amperes.



はじめに

研究部共同利用委員会 委員長 米 永 一 郎

平成20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 化に続き、現在全国的な共同研究体制の整備が着手されました。その中で本所 の材料科学の研究拠点として全国共同利用研究を推進する使命はますます重要 になっています。今後とも皆様のご支援をお願い致します。

平成 20 年度の研究部の共同研究では、国立大学法人 68 件(31 大学)、公立 大学 7 件(3 大学)、私立大学 12 件(11 大学)、国立共同利用機関 1 件、独立行 政法人 10 件(3 機関)、高等専門学校 5 件(5 高専)、合計で 103 件が採択・実 施されました。

本報告は平成20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・ワークショップ開催報告、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(62件)、金属ガラス総合研究センター(98件)および強磁場 超伝導材料研究センター(78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21年 6月

平成20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	滋賀県立大学	1	
室蘭工業大学	1	大阪府立大学	4	
北見工業大学	1	兵庫県立大学	2	
岩手大学	1	小計	7 件	
東北大学	10	私立大学		
筑波大学	3	東北学院大学	1	
東京大学	5	学習院大学	1	
東京工業大学	4	武蔵工業大学	2	
東京医科歯科大学	2	青山学院大学	1	
電気通信大学	1	東洋大学	1	
福井大学	1	新潟工科大学	1	
金沢大学	2	愛知学院大学	1	
信州大学	1	豊田工業大学	1	
北陸先端科学技術大学院大学	1	名城大学	1	
山梨大学	1	近畿大学	1	
岐阜大学	1	広島工業大学	1	
名古屋大学	4	小計	12 件	
名古屋工業大学	1	国立共同利用機関		
三重大学	1	核融合科学研究所	1	
京都大学	5	小青	1件	
京都工芸繊維大学	2	独立行政法人	·	
大阪大学	5	物質・材料研究機構	2	
大阪教育大学	1	産業技術総合研究所	4	
岡山大学	2	日本原子力研究開発機構	4	
島根大学	1	小計	10 件	
山口大学	1	高等専門学校		
九州大学	4	秋田工業高等専門学校	1	
長崎大学	1	ーノ関工業高等専門学校	1	
佐賀大学	1	仙台電波工業高等専門学校	1	
熊本大学	1	宇部工業高等専門学校	1	
鹿児島大学	1	都城工業高等専門学校	1	
小計	68 件	小計	5 件	
			103 件	

研究部共同研究等件数調

・平成16年度~20年度

\square	共同	研究	研究会		ワークショップ		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16年度	116	116	3	3	8	4	127	123

	基盤研究		萌芽	研究	計		
	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数	
平成17年度	(9)	(6)	(12)	(0)	(21)	(6)	
	24	16	85	77	109	93	
平成18年度	(7)	(7)	(0)	(0)	(7)	(7)	
	21	18	81	74	102	92	

	重点研究		一般研究		若手萌芽研究			
	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
平成20年度	(8) 12	(8) 12	77	75	16	16	(8) 105	(8) 103

* ()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.	*Zr 基合金による金属系	系バイオマテリアルの新規な展開	
	新家	光雄	1

半導体

超伝導体

- 関する研究

磁性、磁性材料

非晶質、準結晶、液体状態

薄膜、超微粒子

結晶成長、欠陥

8.	*太陽電池用材料の高品質化に向けた結晶成長学的アプローチ
	中嶋 一雄
9.	*格子欠陥研究の現状と今後の在り方
	米永 一郎40

超高温、プラズマ

10. 多孔質チタンのプラズマ低温酸化による生体-力学協調型インプラン ト材料の作製

分光、分析

計算機

第2部 研究部一般研究

金属、合金

1.	YBCO系超電導線材用 Ni-W 配向基板の熱処理による組織変化と電熱
!	特性
	亀 卦川 尚子
2.	鉄中の炭素・窒素と置換型溶質原子の相互作用エネルギーの系統的評価
	沼倉 宏
3.	骨のリモデリングに及ぼすインプラントデバイスの弾性率の影響
	服部 友一
4.	巨大ひずみ加工による水素貯蔵材料の創製
	堀田 善治
5.	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 義一60
6.	Zr 基金属ガラスの結晶化及び緩和過程における自由体積の挙動の陽電子
ì	消滅法による評価
	堀 史説61
7.	水素雰囲気中で時効処理した導電性 Cu-Ti 合金の微細組織観察
	千星 聪62
8.	ラスマルテンサイト組織形成におよぼすオーステナイト粒界の影響の
1	解明
	森戸 茂一64

半導体

9.	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65	5

超伝導体

11. 銅酸化物高温超伝導体のX線散乱による集団励起の理論

筒井 健二………68

12. 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…………69

13.	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
14.	高温超伝導バルク体の磁場捕捉特性に対する希土類元素置換効果の検討
	藤代 博之
15.	123型高温超伝導体の結晶育成と過剰ドープ領域の磁性研究
	脇本 秀一
16.	ウラン系磁性超伝導体における磁性と超伝導の相関の研究
	佐藤 憲昭

磁性、磁性材料

17.	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
18.	幾何学的フラストレート有機ポリラジカルの磁気相互作用の解明
	細越 裕子
19.	特異な幾何構造をもつ量子スピンクラスターの磁気構造の研究
	大塩 寛紀
20.	スピンナノチューブの量子相転移に関する研究
	坂井
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
22.	磁性金属ナノ構造におけるスピン依存伝導の研究
	今村 裕志
23.	メスバウアー分光による新規高磁気異方性材料の局所磁気構造の解析
	壬生 攻
24.	π 電子系分子を用いた電子素子・スピン素子の創成と高機能化
	白石 誠司84
25.	メタ磁性型機能性化合物の回転電極法による球状化と組織制御
	藤田 麻哉85

複合材料

26.	第一原理分子動力学法によるビーライト(C ₂ S)の結晶構造解析
	桜田 良治87
27.	モリブデンシリサイド基超高温耐熱複合材料の開発
	吉見 享祐89

非晶質、準結晶、液体状態

28.	非ブロッホ系希土類合金における重い電子と超伝導に関する研究
	村山 茂幸
29.	高強度 Ni-W ナノ結晶電析合金の塑性変形挙動
	山崎
30.	Zr 基金属ガラス合金の機械的特性と過冷却液体粘度の合金組成依存性
	山崎

薄膜、超微粒子

31.	グラファイト超薄膜の伝導機構の解明と制御
	神田 晶 申
32.	全電子混合基底法第一原理計算による基板上のナノ物質構造の研究
	村上 純一
33.	ナノケージ物質の構造と物性に関する研究
	奥 健夫
34.	新規ナノ物質開発の基盤としての金属クラスターの物性・反応性解明
	近藤 保
35.	有機金属化学堆積法による酸化亜鉛薄膜成長および発光デバイスの開発
	角谷 正友
36.	歪み誘起による新規強誘電性材料の開発とその発現機構の解明
	山田 智明

熱力学的性質、相図

37. 錯体系およびペロブスカイト系水素化物の化学結合と水素貯蔵機能の統 一的理解

結晶成長、欠陥

38.	半導体中転位の光学的	・電気的性質
	枝川	圭一
20	垂直ブリッジャン注け	トル武長した機能供職化物単は目のは目を吸むト

39. 垂直ブリッジマン法により成長した機能性酸化物単結晶の結晶欠陥および機械的強度評価

40. 高エネルギーX線回折法その場計測による酸化物結晶成長のための精密状態図作成に関する研究

41. 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		. 1	1
----	----	--	-----	---

- 43. ホウ酸系非線形光学結晶の育成溶液組成の検討と化学量論比欠陥に関す る研究

超高温、プラズマ

44. LHDダイバータタイル上に形成された再堆積層中の水素同位体の定量 評価

 45. 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

 118

照射、原子力関連(アクチノイド等)

46.	イオンビームによるナノサイズ固体表面修飾
	高廣 克己
47.	放射性有機ヨウ素廃棄物を分解するための二酸化ルテニウム触媒超臨界
水	法の開発
	杉山 亘
48.	照射誘起構造変化の先端的電子顕微鏡技術による解析
	石丸 学

結晶構造(回折)

49.	B-A1-Mg 系酸化物高圧高温新構造とホウ素の席選択性・ランダム構造
	吉朝 朗
50.	熱電材料物質 TlInSe ₂ の 3 次元原子イメージ
	細川 伸也

電気的、光学的性質

52.	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
53.	モット絶縁体における光学応答の理論的研究
	遠山 貴巳
54.	ビスマス系コバルト酸化物の電気伝導性発現の過程にみる強相関効果と
刮	れの影響
	真木 一
55.	高配向有機半導体結晶を用いた電流注入レーザーデバイスの開発
	堀田 収
56.	有機電界効果トランジスタの動作原理に対する界面物理からの理論的・実
験	的アプローチ
	久保園 芳博
57.	半導体欠陥・ナノ構造体の電気的・光学的特性その場評価
	竹田 精治
58.	低環境負荷型酸化物固体電界質材料の創製
	篠崎 和夫
59.	化学結合性制御に基づいた非晶質酸化物相安定性向上による High-k ゲー
F	絶縁膜新材料の創出
	櫻井 修
60.	新規有機トランジスタ材料ピセンの結晶成長と基礎物性評価
	藤原 明比古
61.	分子 TMTSF を含む有機半導体を用いたトランジスタ作製
	小林 夏野

表面、界面、トンネル現象、触媒

62. Co₂MnSi ハーフメタル電極と MgO 障壁層を用いた強磁性トンネル接合の作 製と評価

 63. X線光電子分光法による光触媒 TiO2の UV 照射反応の解析

 大津
 直史

 141

電気化学的性質、腐食

機械的性質

65.	歯科用低カラット貴金属	合金の特異強化メカニズム	
	福井	壽男	$\cdots 143$
66.	生体用チタン合金の開発		
	村山	洋之介	·····144

分光、分析

67. 第一原理計算によるTHzパラメトリック増幅用BBO結晶のフォノン 解析

猿倉 信彦 …………145

68.	熱水環境模擬条件下での	固一液	友反応におけ	る同位体効果	果に関する	研究
	藤井	俊行				$\dots 146$

電子、光学顕微鏡

 70. 低速電子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 ······148

中性子、電子、イオン、X線散乱

71.	ラットリング振動における電子一格子相互作用
	李 哲虎
72.	中性子散乱用Cuモノクロメーターの開発
	松浦 直人

計算機

73.	ナ	ノ構造変化	∠ • í	制御によ	り	もた	Ġ	される	5物性0)理論	解析	2-	予測			
				赤井)	七治	•••	••••••			••••	••••	•••••	••••	•••••	151

第3部 研究部若手萌芽研究

金属、合金

1. 金属ガラスにおける構造不均質性とガラス転移機構との相関解明

2. 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

半導体

3.	ガスソースMBEによる高歪みGeチャネル高速デバイス開発
	澤野 憲太郎
4.	非晶質基板上への多結晶 S i の形成における核形成制御
	有元 圭介
5.	電子スピン共鳴による I-III-VI₂族化合物半導体の欠陥構造の解明
	赤木 洋二
6.	先端シリコン材料の構造解析と機能評価
	深田 直樹

磁性、磁性材料

7.	マルチフェロイック物質 RMn ₂ 05における圧力誘起磁気秩序と誘電性
	木村 宏之
8.	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

結晶構造(回折)

9.	新規機能性金属ホウ化	物の	探索及びその構造と物性	
	荻野	拓		52

電気的、光学的性質

10. Ge 量子ドットと微小共振器を融合した発光デバイスの開発

電気化学的性質、腐食

12.	アルミニウム合金上に形成される酸化皮膜の構造解析と形成機構
	山内 啓

機械的性質

13. モノマー含浸・重合により医療用ポリマーを充填した多孔質チタン材料の 開発

	堤 祐介
14.	生体用βチタン合金の疑似体液中での摩擦摩耗挙動
	三浦 永理

分光、分析

15.	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	

中性子、電子、イオン、X線散乱

第4部 研究発表リスト

1.	平成20年度研究部共同研究	分野別研究発表一覧175
2.	発表論文	

3. 国際会議・国内学会・シンポジウム等における発表………………193

第 1 部

研究部 重点研究 (ワークショップ開催)

Z r 基合金による金属系バイオマテリアルの新規な展開

研究代表者名 東北大学·金属材料研究所·新 家 光 雄

研究分担者名

東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・塙 隆 夫、野 村 直 之

関西大学・化学生命工学部・池 田 勝 彦、上 田 正 人

大阪大学・工学部・中 野 貴 由

名古屋工業大学・工学部・春 日 敏 宏、小 幡 亜 希 子

名城大学・理工学部・服 部 友 一

愛知学院大学・歯学部・福 井 壽 男

物質材料研究所・構造的機能研究グループ・土 谷 浩 一

東北大学・金属材料研究所・赤 堀 俊 和、仲 井 正 昭、堤 晴 美

1. はじめに

鉄(Fe)、コバルト(Co)およびチタン(Ti)を主成分と する金属系バイオマテリアルの応用が主流となっているが、 その歴史は100年未満と浅い。また、実用されている金属系 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場合が多い。近年、上記 材料を硬組織(骨)代替材料として体内に埋入した患者にお いて、繰り返し負荷等による破断および骨とバイオマテリア ルとのヤング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、最悪の場合では、再手術を余儀なくさ れる。図1 に人工股関節および体内埋入後に発生した不具合 の模式図を示す。このように、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要求される。そこで、Ti およ び Ti 合金に注目が集まったが、同材料においても生体内に おいては生体活性を示さないことが本申請者らにおいて既 に報告されている。さらに、国内外において、金属系バイオ マテリアルの研究・開発は、ほぼ Ti 合金に限られると言っ ても過言ではなく、他の金属を主眼に置いたバイオマテリア ルの研究・開発はほとんど行われていないのが現状と言え る。そこで、本研究では、図2に示すように Ti と同等の生 体親和性を示すと共に、ヤング率が Ti よりさらに数 GPa 程 度低いジルコニウム (Zr) に着目し、電子理論合金設計法に よる合金設計を施すことで、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金属系ベースバイオマテリア ル(基盤生体材料)の創出を目的としている。

2. 研究経過

本研究では、Zr 系合金の良好な力学的特性と生体親和性の

バランスを有する新規な Zr ベースマバイオマテリアルの創出を試みている。Zr 合金にβ安定化元素 (Nb, Ta) あるいは中間元素である Ti を比較的多量かつ系統的に添加し、その諸特性の変化と加工熱処理による同特性



向上に関する研究は少なく、学術的にも興味深い分野と言える。本研究の結果次第では、高力学的特性の付与 のみならず、Ti合金と同様に形状記憶あるいは超弾性特性等の機能性を付与できる可能性も示唆されている。 そのためには、他機関との連携により、系統的、かつ詳細なミクロ組織と力学的特性との関係の調査・検討が 必要である。また、本研究成果によっては、Zr合金表面に表面改質処理を施すことにより、チタニア(TiO₂) より硬質で安定なジルコニア(ZrO₂)等を生成させ、骨頭で必要とされる耐摩耗性およびジルコニアおよび添 加元素の酸化物の体積率を変化させることにより骨融合性を制御可能な生体活性表面処理プロセスの提案が 可能と考えられる。そのため、本研究計画を以下に示すフェーズ1および2に分類し、本研究を系統的に遂行 することとした。

「Zr-(Nb, Ta, Ti)系合金の力学的特性を最適化するフェーズ1」 種々の合金添加含有量を有する Zr-(Nb, Ta, Ti)系合金冷間 圧延材を作製し、β相の安定度に対するミクロ組織と力学的 特性の変化ならびに細胞毒性について系統的に調査・検討を 行うことを目的とした。研究目的で説明したように硬組織代 替器具(例えば人工股関節)には、高力学的特性と生体親和 性が必要であることから、主な構成元素として Ti とほぼ同等 な生体親和性を示し、ヤング率が数 GPa 低い Zr を選択し、 図3にて既に示したようにd電子理論設計法により添加元素 を種々調整した Zr-(Nb, Ta, Ti)系合金を非消耗式アーク炉に て作製した。この場合、同図から Bo 値の変化と比較して Md 値の変化が大きいため主に Md を制御パラメータとして用 い、 $\alpha + \beta$ 型および β 型 Zr 合金領域境界付近に位置するよ うに合金設計を行い、種々の Bo および Md 値を有する準安 定なβ型Zr系合金の設計を行った。各設計合金につき、1273 K で 24h 保持後水冷の均質化処理を行った。示差熱分析測定 を基に、各設計合金の β トランザス(変態点)を決定し、各

変態点より 50 K 高い温度にて溶体化処理(1 h 保持後水冷)を施した 試料を用意し、各種電子顕微鏡によりミクロ組織評価および自由共 振法およびナノインデンテーションによりヤング率の調査を行っ た。力学的特性評価として、種々の設計合金の引張特性および疲労 特性を行った。基本的な生体親和性の評価として、培養液中に浸し た各設計合金表面に繊維芽細胞由来のL929 細胞を播種し、その増殖 率を測定した。

「Zr-(Nb, Ta, Ti)系合金の骨融合性の制御およびそのメカニズムを解 明するフェーズ2」

日本白色家兎を用いた各設計合金および骨融合性に関する動物実 験について系統的に調査・検討を行い、骨組織と各設計合金表面と の接合状態さらには化学結合状態を明らかにすることを目的とし た。日本白色家兎の大腿骨部に円柱状に加工した各設計合金を図4 に示すように埋め込み、術後24および48週後における骨と設計合 金との界面近傍における骨融合性の評価を行った。骨融合性を明ら かにするため、顕微X線画像装置およびX線光電子分光装置を用い、





骨と各設計合金表面との接着状況および各設計合金表面の酸化物層の定量分析を行った。

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 20mass%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 系合金の引張強さは線形的に増加したが、伸びは逆の傾向を示した。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 系合金と比較してやや良好な強度・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 系合金と比較して最も低い値(約 58 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系合金において、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。日本白色家兎の大腿骨にZr-XNb系合 金を埋め込んだ場合(例えば図5)、Nb含有量の増加に伴い、 骨融合性(異種材料と骨組織との化学的結合:オステオイン テグレーション)が向上する。この場合、5から10mass%Nb の含有量を境に骨融合性が著しく変化していた。この結果よ り、合金化によって骨融合性を制御できる可能性が示唆され た。



図5 Zr-20mass% Nb合金試料を各期間埋 め込み後、撮影された日本白色家兎の大 腿骨部断面のX線写真

4. まとめ

以上の研究成果に示したように、基礎的な Zr 系二元系合金において、β相の安定性を変化させることによ り、ヤング率を Zr のそれと比較して半分程度まで低下させることができること判明し、さらに Ta および Ti を用いた多元系の Zr 系合金を設計することにより、高力学特性化も達成できる可能性が示唆された。また、 細胞毒性に関しては、合金元素量の変化による悪化などは認められず、全ての Zr 系二元系合金に関して高生 体親和性を示していたのに対して、日本白色家兎の大腿骨部への移植実験による骨融合性試験では、合金元素 量の変化に対してその融合性に著しい変化が現れた。そのため、細胞毒性試験のみでは、骨融合性を判断する ことは困難であり、オステオインテグレーションは細胞の増殖性のメカニズムと異なることが予想される。そ のため、オステオインテグレーションのメカニズムを解明することは、今後の金属系バイオマテリアルの研 究・開発にとって重要であることが強く示唆された。

4. ワークショップ開催

2008年9月5日(金)の終日、東北大学金属材料研究所講堂にて、次に示す東北大学金属材料研究所ワークショップを日本バイオマテリアル学会東北地域講演会と同日開催した。

東北大学金属材料研究所共同研究ワークショップ 日本バイオマテリアル学会東北地域講演会

「若手バイオマテリアル研究者の研究・開発動向」

共催:日本学術振興会第176委員会

その場合、東北大学金属材料研究所共 同研究ワークショップを日本バイオマテ リアル学会および日本学術振興会第 176 委員会の共催にて午前に、日本バイマテ リアル学会東北地域講演会を東北大学金 属材料研究所共同研究ワークショップ および日本学術振興会第176委員会の 共催にて午後に開催した。同ワークショ ップにおいて、図6に示す概要集が配布 された。

参加者数は、東北大学(教員):26名、 同大学(学生):13名、他大学(教員): 13名、他大学(学生):5名、独立行政法 人:1名、特殊時法人:1名および民間: 1名の計60名であった。

ワークショップのプログラムを以下に 示す。



[午前の部]

東北大学金属材料研究所共同研究ワークショップ 主催:東北大学金属材料研究所共同研究ワークショップ 共催:日本バイオマテリアル学会 日本学術振興会第176委員会 1. 生体用 Ti 系および Zr 系合金の高力学機能化

赤堀俊和,新家光雄,仲井正昭,堤 晴美 東北大学金属材料研究所

2. 生体用金属材料の耐食性評価法

堤 祐介¹, 高野陽如², 土居 壽¹, 野田和彦², 野村直之¹, 塙 隆夫¹ 1 東京医科歯科大学生体材料工学研究所,2 芝浦工業大学大学院工学研究科

3. 生体用多孔質金属の作製とその複合化

野村直之 東京医科歯科大学生体材料工学研究所

4. 動物実験による TNTZ 低剛性チタン合金の生体親和性に関する研究 一緬羊人工骨頭置換術における組織観察と金属元素分析-

> 服部友-名城大学理工学部材料機能工学科

5. 化学・水熱複合処理による Ti および Ti 合金の表面修飾とその生体活性

上田正人,池田勝彦 関西大学化学生命工学部





図7 東北大学金属材料研究所ワークショップの講演風景および集合写真

[午後の部]

日本バイオマテリアル学会東北地域講演会 主催:日本バイオマテリアル学会 共催:東北大学金属材料研究所共同研究ワークショップ 日本学術振興会第176委員会

1. 基調講演 歯科用修復金属材料の変遷

福井壽男 愛知学院大学歯学部

2. チタン上に作製したリン酸カルシウムコーティング膜の生体内外評価 上田恭介¹, 成島尚之¹, 後藤 孝², 栗原 淳³, 中川浩伸³, 川村 仁³ ¹東北大学大学院工学研究科, ²東北大学金属材料研究所, ³東北大学大学院歯学研究科

小林郁夫 兵庫県立大学大学院工学研究科

4. 医療用チタン合金スクリューの疲労特性と寿命予測手法の提案

生体用β型合金の合金設計と弾性定数の精密測定

久森紀之

上智大学理工学部機能創造理工学科

5. 生体用 Co-Cr-Mo 合金の相変態制御・微細組織制御による高機能化

松本洋明, 黒須信吾, 森 真奈美, 山中謙太, 千葉晶彦 東北大学金属材料研究所

6. 細胞を活性化させるシリコン徐放型複合体材料の開発

小幡亜希子,春日敏宏 名古屋工業大学大学院工学研究科

7. 歯科用快削チタン合金の開発

菊地聖史

東北大学大学院歯学研究科

8. 深部がん局所治療用セラミック微粒子の作製

川下将一,季 志霞 東北大学特定領域研究推進支援センター

6. 発表論文

技術論文

- [1] 歯科用低貴金属合金のフレッテイング疲労特性と破壊メカニズム,赤堀俊和,新家光雄,仲井正昭, 川岸 航,福井壽男,日本金属学会誌,72,(2008), pp. 63-71.
- [2] Characteristics of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Alloy Surface Using XPS and AES, Y. Tanaka, M. Nakai, T. Akahori, M. Niinomi, Y. Tsutsumi, H. Doi and T. Hanawa, Corrosion Science, 50(2008), pp. 2111-2116.
- [3] 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 Materialia, 49(2008), pp.365-371.
- [4] Experiment Study on Fracture Fixation with Low Rigidity Titanium Alloy-Plate Fixation of Tibia Fracture Model in Rabbit, N. Sumitomo, K. Noritake, T. Hattori, K. Morikawa, S. Niwa, K. Sato and M. Niinomi, J. Mater. Sci. Materi. Med., 19(2008), pp. 1581-1586.
- [5] 低弾性率型多機能性生体用チタン合金,新家光雄,赤堀俊和,仲井正昭,服部友一,春日敏宏,金属,77(2007), pp. 128-134.

口頭発表

- [1] "Mechanical Biocompatibility of Low-Modulus Beta type Titanium Alloy in Biomedical Applications ", M. Niinomi, T. Akahori, M. Nakai, H. Tsutsumi, T. Hattori, K. Morikawa and H. Hashimoto, 17th International Conference on Processing and Fabrication of Advance Materials (PFAM XVII), India Habitat Centre, New Delhi, India, 2008. 12.15-17.
- [2] "Thermomechanical Treatments for Creating Superelastic Functionality in Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr for Biomedical Applications", M. Niinomi, T. Akahori, H. Otomo, M. Nakai, H. Tsutsumi, 4th International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials (ISAEM-2008), Noyori Conference Hall, Nagoya University, Japan, 2008. 11. 18-21.
- [3] "Relationship between Mechanical Properties and Microstructure of Dental Ag-20Pd-14.5Cu-12Au Alloy ", T. Kanno, M. Niinomi, T. Akahori, M. Nakai, H. Tsutsumi, H. Fukui, 4th International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials (ISAEM-2008), Noyori Conference Hall, Nagoya University, Japan, 2008. 11. 18-21.
- [4] "The Mechanical Behavior and Biocompatibility of Vanadium-Free Titanium-Aluminum-Niobium Alloy", C. J. Boehlert, T. Akahori, M. Niinomi, 4th International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials (ISAEM-2008), Noyori Conference Hall, Nagoya University, Japan, 2008. 11. 18-21.
- [5] "Improvement in Mechanical Functionality of Porous Titanium by Biopolymer Filling", M. Niinomi, M. Nakai, T. Akahori, H. Yamanoi, S. Itsuno, N. Haraguchi, Y. Itoh, T. Ogasawara, T. Onishi and T. Shindoho, Materials Science & Technology 2008 (MS&T2008, David L. Lawrence Convention Center Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 2008. 10. 5-9.
- [6] "Improvenent of Mechanical Biofunctionality of Porous Titanium by Filling Medical Polymer ", M. Niinomi, M. Nakai, T. Akahori, H. Yamanoi, S. Itsuno, N. Haraguchi, Y. Itoh, T. Ogasawara, T. Onishi and T. Shindouh, 2nd PNU-IMR Joint Workshop on Advanced and Bio Materials, Haeunde Grand Hotel, Busan Korea, 2008. 6.7-8.
- [7] "生体用ジルコニウム・ニオブ系合金の力学的生体親和性",赤堀俊和,新家光雄,仲井正昭,堤 晴美,日本金属学会 2008 年秋季大会,熊本大学黒髪キャンパス, 2008. 9. 23-25.

有機単結晶材料を用いた有機半導体レーザーの実現と作動機構の解明

研究代表者名 九州大学・未来化学創造センター・安達 千波矢

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・岩佐 義宏、 九州大学・未来化学創造センター・八尋 正幸、 東北大学・金属材料研究所・竹延 大志

1. はじめに

有機ELに続く次世代有機半導体デバイスとして有機半導体レーザーの実現が期待されている。有機半導体レーザー実現のためには、低閾値材料の開発が第一に必要であるが、我々は、ビススチリルベンゼン誘導体

(BSB-Cz) をレーザー活性層に用いた有機薄膜において、ASE (Amplified Spontaneous emission) $閾値が <math>E_{th}=0.1 \cdot J/cm^2$ の極めて低い値をこれま でに実現した。BSB 系材料は、ドープ薄膜にお いては、ほぼ 100%の蛍光量子収率を示すこと、 放射速度定数が K=10⁹ と極めて高い値を有する ことから優れたレーザー材料であることを明ら かにした。これらの特性は、これまで報告され ている有機レーザー材料の中で最も優れた値で ある。



しかしながら、高性能なレーザー材料の開発には成功したものの、これらの材料を活性層に用いた積層薄膜 デバイスにおいては、高電流密度下において励起子間相互作用(exciton-exciton, exciton-polaron 相互作用) による励起子失活やポーラロン・励起子・電極等の光吸収による光伝播損失のため、電流励起における利得閾値 は光励起に比べ大きく、その低減に向けた根本的な対策が必要とされている。これらの問題点を解決するため には、有機薄膜中におけるキャリヤ移動度の向上や励起子拡散長の向上が必要であり、このために、従来のア モルファス凝集状態を用いた薄膜素子から、より分子配向性に富む単結晶デバイスへの展開が必至である。

そこで、本研究では、これまで開発してきた BSB 系レーザー材料の単結晶を作製し、単結晶 上への FET 構造を形成し、電流励起レーザーの 実現を目指す。BSB 系材料は、固体薄膜中にお いても 50%以上の蛍光量子収率を有し、レーザ 一活性を示す。さらに、アモルファス薄膜にお いても FET 活性を示すことを確認している。

FET デバイスとしては、板状の結晶形態が必要であり、岩佐研の保有するオリジナル技術であるガスフロー昇華法および薄層溶液からの結晶成長を試みる。BSB 誘導体としては、これまで50種類の誘導体を保有しており、置換基の制御によって、薄膜板状単結晶の成長を実現する。九大安達研の材料技術と東北大岩佐研の結晶成長技術およびFET 作製技術を融合して、世界発の有機半導体レーザー実現を目指す。



図2:FET型有機半導体レーザー

上述した様に、有機材料を用いたレーザーは、溶液系の色素レーザーがすでに数十年前から実用化されているとともに、有機半導体固体を用いた光励起レーザー発振も約10年前に実現されているが、波及効果の大きい電流注入による有機半導体レーザーは長年の努力にもかかわらず実現に到っていない。一方で有機トランジスタの基礎研究が急激に進んだため、有機半導体中の電子輸送に関して比較的弱い指導原理で進められてきた 有機半導体レーザー研究に、新たな基盤ができる情勢になった。そのため、我々は、今こそ、電子・光物性の 融合としての有機半導体レーザー実現の条件が整ったと考えている。そこで、ICC-IMR との共催により国際 ワークショップの開催も大きな目的とした。本ワークショップの目的は、有機 EL、有機トランジスタ、光デ バイスの専門家の意見交換を行うとともに、各分野で蓄積されてきた知見を統合して、近い将来、有機半導体 レーザーを実現するための戦略を練ることである。上述したように、有機レーザー実現に向けての基礎的知見 を集積することが期待されるとともに、このワークショップで形成されるコミュニティーの中からその目的を 実現するチームを出すことが期待される。特に、アジア地域から研究者を集め、アジアにおける研究者コミュ ニティー形成の機会にすることも期待される。

2. 研究経過

本研究を進めるにあたり、二段階での研究展開を行った。まず、前半は有機デバイス作製を得意とする金研・ 岩佐グループの光特性測定を九州大・安達グループがサポートする事によって、テトラセンおよびルブレンを 用いた両極性発光トランジスタにおける発光効率の電流密度依存性を明らかにした。これにより、安達グルー プが持つ測定手法を、岩佐グループに導入する事を目指した。一方、後半においては、岩佐グループが安達グ ループの両極性単結晶デバイス作製をサポートし、お互いに特異な分野で技術交流を行った。研究成果につい ては、以下において詳しく報告する。また、1月23・24日の日程で ICC-IMR との共催により国際ワーク ショップの開催も行った。

3. 研究成果

上述したように、まずはテトラセンおよびルブレンを用いた両極性発光トランジスタにおける発光効率の 電流密度依存性を明らかにした。より具体的には、岩佐グループが両極性トランジスタを作製し、安達グルー プと共同で外部量子効率の測定を行った。実際に作製した両極性トランジスタの伝達特性を図3に示した。特 徴的なV字を示しており、右上がりの曲線は電子電流の増幅を示しており、左上がりの電流は正孔電流の増幅 を示している。このように作製した両極性トランジスタは、電子と正孔の再結合によって発光する事も確認し ている。その上で、電流電圧特性と発光強度を同時に観測し、本デバイスの外部量子効率の電流依存性を求め た。図4に最終的に得られた結果を示す



テトラセンおよびルブレン共に、特徴的な外部量子効率の電流依存性が得られた。まず、各ゲート電圧において電流量が少ない領域では一定の電流量を保ちながら効率が一桁以上上昇している。この領域は単極性トランジスタの飽和領域であり、活性層はホールによって占められている。そのため、電子は電極近傍でのみ存在し、その注入効率は印加電圧に比例して上昇する。この注入効率の変化を受けて、外部量子効率も上昇している。しかしながら、充分なドレイン電圧を印加するとトランジスタは両極性化し、活性層に擬似的な PN 接合が形成される。この時、両方のキャリアは共に高効率で注入され、ドレイン電圧を増加させると高い外部量子効率を維持しながら電流量(つまりは輝度)が増加する。一般的に、有機ELダイオードの場合、外部量子効率の電流依存性は、約 1A/cm を境に激減する事が知られている。この現象の理解は業界において様々な議論が行われており完全な理解には至っていないが、将来的なレーザー発振実現には必ず解決する必要がある。極めて重要な事に、今回両極性トランジスタにおいては数百 A/cm においても外部量子効率の変化が観測されなかった。この理由としては、トランジスタにおいては蓄積電荷による低抵抗化によるジュール熱の影響改善、デバイス構造に由来する電極による励起子消滅の軽減、擬似的な PN 構造による優れたキャリアバランス等が

あげられる。最終的な結論にはより詳細な研究が不可欠であるが、両極性トランジスタを用いた電流励起レ-ザー素子実現を期待させる重要な結果である。本成果は、Physical Review Letter 誌に掲載された("High Current Density in Light-Emitting Transistors of Organic Single Crystals", T. Takenobu, S. Z. Bisri, T. Takahashi, M. Yahiro, C. Adachi and Y. Iwasa, PHYSICAL REVIEW LETTERS 100, (6), 066601 (2008)).

次に、当初の目的の一つであった、BSB 系材料を用いた両極性単結晶トランジスタの作製および発光の観 察を行った。 具体的には、1,4-Bis(4-methylstyryl)benzene (BSB-Me、図 5a 挿入図)を用いた。 図 5a に示すように、 本材料は青色発光材料であり、テトラセン(緑)やルブレン(赤)と比べて発光効率が高いだけでなく、将来 の発光素子応用を考える上では極めて重要な材料といえる。作製したデバイスの模式図および顕微鏡写真を図 5b に示す。上述したテトラセンやルブレン同様、市販の SiO2/Si 基板上に PMMA 薄膜をスピンコート法で製 膜し、SiO2 表面上の電子トラップの影響を軽減させた。この上に、薄片状の BSB-Me 単結晶を貼り付け、さ らに結晶上に電極金属を蒸着しデバイスを完成させた。デバイス作製および測定は、全て嫌気下で行っている

(a)

Drain



実際に、様々な電極に対して得られた伝達特性を 図6に示す。図3と非常に類似しており、特徴的 な両極性伝導が確認された。様々な電極金属を試 みた結果、キャリア注入障壁は基本的に電極の仕 事関数と強い相関があり、有機単結晶・電極界面 でのフェルミレベルのピン止め効果が比較的弱い 事を示唆している。その一方で、電極の種類に関 わらず両極性キャリア注入が観測されており非常 に興味深い。このように両極性伝導が観測された 為、発光の観測を行った。図7に伝達特性と発光 特性を示した。まず、明確な青色発光が観測され ている(挿入図)。さらに、両極性領域において高 効率の発光が実現している事もわかる。以上のよ うに、本研究課題の大きな目標であった BSB 系レー ザー材料の単結晶を作製し、単結晶上への FET 構造の 形成に成功した。更に、明確な発光の確認にも成功し た。本成果は、Applied Physics Express 誌に掲載さ れた ("High Current Density in Light-Emitting Transistors



伝達特性および発光特性 図 7

of Organic Single Crystals", T. Takenobu, S. Z. Bisri, T. Takahashi, M. Yahiro, C. Adachi and Y. Iwasa, PHYSICAL REVIEW LETTERS 100, (6), 066601 (2008)).

最後に、1月23・24日の日程で ICC-IMR との共催により国際ワークショップの成果について報告する。 近年、有機電界発光(有機 EL)を用いた携帯電話の販売台数が爆発的に増えている。加えて、携帯電話だけ でなく有機 EL パネルを用いたテレビも発売されており、有機 EL という言葉が一般市民に浸透するとともに、 有機エレクトロニクスの実力や有用性が認知され始めている。その追い風を受けて、有機エレクトロニクスの 基礎的材料研究にも光が当たり、有機トランジスタや有機太陽電池などの研究が盛んになりつつある。このよ うな研究の奔流のなかで、本研究会においては1日目に有機ELに残された研究課題(寿命と輝度の両立等) をはじめ、有機ELの照明応用の可能性と現状、さらには2日目に有機半導体に求められる次世代の機能とし て注目される電流注入による有機半導体レーザーの実現可能性等が世界的に最先端の研究者達によって議論 された。

まず、有機ELに残された問題の一つである寿命と輝度の両立は、特に寿命の向上には有機・無機お よび有機・有機界面が極めて重要であるとの共通見解が得られた。このような問題を解決する為の具体的な研 究結果も多数報告され、活発な議論が行われた。現状では、これらの知見はかなり進展しており、照明応用に 十分な基準まで寿命と輝度の両立が実現しつつある。特に、山形大の城戸教授より最新の照明応用が紹介され、

トヨタ・レクサスの新モデルにおいて車内等の一部に白色有機ELが採用されるなど、着実に応用化が進んでいる事が報告された。



図8 城戸先生の講演

有機ELの究極の進化形とも言える有機材料を用いたレーザーは、溶液系の色素レーザーがすでに数十年前 から実用化されているとともに、有機半導体固体を用いた光励起レーザー発信も約10年前に実現されている が、波及効果の大きい電流注入による有機半導体レーザーは長年の努力にもかかわらず実現に到っていない。 一方で有機トランジスタの基礎研究が急激に進んだため、有機半導体中の電子輸送に関して比較的弱い指導原 理で進められてきた有機半導体レーザー研究に、新たな基盤ができる情勢になった。そのため、我々は、今こ そ、電子・光物性の融合としての有機半導体レーザー実現の条件が整ったと考えている。本ワークショップン 目的は、有機 EL、有機トランジスタ、光デバイスの専門家の意見交換を行うとともに、各分野で蓄積されて きた知見を統合して、近い将来、有機半導体レーザーを実現するための戦略を練ることであり、2日目は有機 レーザーの可能性に関して活発な議論が行われ、実現の可能性を示唆する興味深い報告や議論が多数行われ た。





図9 集合写真とポスター発表

また本研究会は、有機レーザー実現に向けての基礎的知見を集積することが期待されるとともに、このワークショップで形成されるコミュニティーの中からその目的を実現するチームを出すことが大きな目的であった。特に、研究部共同利用・重点研究と ICC が共催で国際ワークショップを開催することによって国内外、特にアジア各国の著名な研究者が一堂に会する機会を実現できた。強調すべき成果として、今回のワークショップ中に第1回 Asian Conference on Organic Electronics (9月、福岡開催予定)開催が決定され、我々自身の研究の加速のためにも、国外・国内コミュニティーにおける国際的ヴィジビリティーの強化のためにも、極めて有効であったといえる。



図10 外国人招待講演者

4. まとめ

以上のように、本研究においては、これまで開発してきた BSB 系レーザー材料の単結晶を作製し、単結晶上への FET 構造を形成し、電流励起レーザーの実現を目指した。より具体的には、本研究を進めるにあたり、二段 階での研究展開を行った。まず、前半は有機デバイス作製を得意とする金研・岩佐グループの光特性測定を九 州大・安達グループがサポートする事によって、テトラセンおよびルブレンを用いた両極性発光トランジスタ における発光効率の電流密度依存性を明らかにした。これにより、安達グループが持つ測定手法を、岩佐グル ープに導入する事を目指した。一方、後半においては、岩佐グループが安達グループの両極性単結晶デバイス 作製をサポートし、お互いに特異な分野で技術交流を行った。技術交流は極めて成功に終わり、今後の電流励 起レーザー実現の為の基盤が確立されたといえる。また、1月23・24日の日程で ICC-IMR との共催によ り国際ワークショップの開催も行った。

非弾性X線散乱による強相関電子系の物性研究

研究代表者名

京都大学・基礎物理学研究所・遠 山 貴 巳

研究分担者名 東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・山 田 和 芳

1. はじめに

銅酸化物高温超伝導体に代表される強相関電子系では、スピンの自由度が重要な役割を果たしており、 実際、スピンダイナミクスの研究が実験・理論の両面から精力的に展開されている。一方、電子のもう 一つの自由度である電荷に関してはそのダイナミクスの研究があまり進んでいない。これは、実験的に はスピンダイナミクスにおける非弾性中性子散乱のような運動量-エネルギー空間での実験手法が確立 していないこと、理論的には電荷自由度の取り扱いが難しいことに起因している。この電荷ダイナミク スは酸化物強相関電子系で観測されている電荷ストライプなどの電荷不均一性の問題や、特定の格子振 動の特異なソフトニングなど、未解決の問題と密接に関わっており、その解明が重要課題となっている。 ごく最近、電荷ダイナミクスを記述する二体相関関数を高分解能で観測しようという動きが、放射光 技術の発展に伴って活発になっている。実際、SPring-8を用いた非共鳴型非弾性X線散乱では10meV以下 の分解能が得られるようになってきた。共鳴型非弾性X線散乱においても、100meV以下の分解能を達成 し、電荷ダイナミクスの低エネルギー励起を観測しようという試みがなされている。また、格子振動や 磁気ダイナミクスを観測する非弾性中性子散乱や一体の電子励起を観測する角度分解光電子分光におい ても高い統計精度や高分解能が得られるようになってきている。このことは、運動量・エネルギー分解

可能な各種分光法の精度・分解能がほぼ同程度となってきたことを意味しており、異なる分光法のデー タを定量的に比較し、その相補性を利用した低エネルギーダイナミクスの総合的研究が可能となりつつ あることを示している。

このような最近の各種分光法の発展を基盤として、本重点研究では、非弾性X線散乱を中心に据えつ つ、非弾性中性子散乱や角度分解光電子分光、さらには光吸収・ラマン散乱といった分光法の相補性を 利用して、強相関電子系の物性とりわけ電荷ダイナミクスの解明を目標とした。そのために、上記分光 法の専門家およびそれに関わる理論研究者を交えたワークショップを開催したので報告する。

2. 研究経過

この分野の研究は世界各国の研究者との協力や競争によって急激に進展している。また、2008年2月に発 見が報告され、世界的なブームとなっている鉄オキシニクタイド高温超伝導体の研究も、この分野の研究者の ほぼ全てが参加している。そのような事情のもと、今年発足した金属材料研究所 ICC (International Collaboration Center)からの財政的支援を得て共同開催 (ICC 側主催者:金属材料研究所・前川禎通)とし て、海外からの講演者を3名招待することとした。また、研究の内容で緊密な関係を持っている科学研究費 特別推進研究「4次元空間中性子探査装置の開発と酸化物高温超伝導体の研究」(代表者:原子力研究機構・ 新井正敏)と共催し、海外講演者1名の財政的支援を受けた。さらに、Spring-8利用者懇談会の「凝集体の 非弾性散乱」研究会(代表者:東北大WPI・山田和芳)との連携と、韓国からの招待講演者・参加者に関して は、日韓二国間共同研究プロジェクト(代表者:産総研・永崎洋)からの支援を得た。

講演者の選定に当たっては、研究の最前線に立つ若手、中堅からの発表を中心とし、議論の時間を長く取る よう配慮した。

3. 研究成果	果
---------	---

ワークショップは2008年10月1日(水)-3日(金)に金属材料研究所講堂で開催した。参加者は学 生を含めて69名、うち10名は海外からの参加者であった。以下に、プログラムを掲載する。
October 1 (Wed.)
10:30-10:40 Greetings
"Phonon"
Chair: Junichiro MIZUKI (JAEA) 10:40-11:10 Anomalous Nature of Electron-Phonon Coupling in Cuprate Superconductors
Dmitry REZNIK (Karlsruhe) 11:10-11:40 Excitations in Correlated Materials via High-Resolution Inelastic X-Ray Scattering: This Generation and the Next
11:40-12:10 Magnetic and Lattice Excitations in CoO, the Simplest Strongly Correlated Electron System with an Orbital Angular Momentum Keisuke TOMIYASU (Tohoku Univ.)
Lunch
"ARPES"
Chair: Takami TOHYAMA (Kyoto Univ.) 14:00-14:30 Fermi Arc and Pseudogap of La _{2-x} Sr _x CuO ₄ Observed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy Termesi VOSUUDA (Univ. of Terme)
14:30-15:00 Pseudo-Gap in Electron Doped Cuprates: Spin Fluctuation Origin and Close Relation with Superconducting Gap Seung Byong PARK (Yonsei Univ.)
15:00-15:30 ARPES Study of Single-Layer and Bilayer Cuprates Using Low-Energy Synchrotron Radiation Akihiro INO (Hiroshima Univ.)
Coffee Break
"Single-layer" Chair: Stephen M. HAYDEN (Univ. of Bristol) 16:00-16:30 Recent Neutron Scattering Results for the High-Temperature Superconductors HgBa ₂ CuO _{4+δ} and Nd _{2-x} Ce _x CuO _{4+δ} Martin GREVEN (Stanford Univ.)
16:30-17:00 Neutron-Scattering Study on Stability of Spin and Charge Orders in La-214
Masaki FUJITA (Tohoku Univ.) 17:00-17:30 Compton Scattering as a Probe of Fermiology and its Applications to Ruthenates, Cobaltates and Cuprates Yoshiharu SAKURAI (Spring-8)
18:00-20:00 Banquet
October 2 (Thurs.)
"STM/STS" Chair: Hiroashi EISAKI (AIST) 9:00-9:30 Coherence-Incoherence Crossover in the Cuprates Shinichi UCHIDA (Univ. of Tokyo) 9:30-10:00 Spectroscopic-Imaging STM Studies of Cuprates under High Magnetic Fields - Vortex Checkerboard Revisited - Tetsuro HANAGURI (RIKEN)

10:00-10:30 STM/STS Study on Spatially Non-Uniform Pseudogap Structure of High T_c Superconductors Naoki MOMONO (Muroran Inst. of Tech.)
Coffee Break
"Pseudo-gap" Chair: Sadamichi MAEKAWA (Tohoku Univ.) 11:00-11:30 New Structures in the Spin Excitations of La _{2-x} Sr _x CuO ₄ and Their Evolution with Doping and Temperature Stephen M. HAYDEN (Univ. of Bristol)
11:30-12:00 Cu-Spin Dynamics in the Normal State of High- T_c Cuprates Probed by Muon Spin Relaxation
12:00-12:30 Quantum Oscillations and Fermi Surface Topology in Underdoped High Temperature Superconductors Takao MORINARI (Kyoto Univ.)
Lunch
 "RIXS" Chair: Martin GREVEN (Stanford Univ.) 14:00-14:30 Multi-Orbital Cluster Calculations for K-Edge RIXS Thomas P. DEVEREAUX (Stanford Univ.) 14:30-15:00 New Development in Resonant Inelastic X-Ray Scattering Kenji ISHII (JAEA) 15:00-15:30 Strong Correlation Effects in Cuprates as Evidenced from Single-Particle and Charge Excitations Takami TOHYAMA (Kyoto Univ.)
Coffee Break
"Fe super" Chair: Shinichi SHAMOTO (JAEA) 16:00-16:30 Synthesis and Physical Properties of LnFeAsO _{1-y} Hiroshi EISAKI (AIST) 16:30-17:00 Mechanism of Unconventional Pairing in the Iron-Based Superconductor Hideo AOKI (Univ. of Tokyo)
Coffee Break
"Fe short talk" Chair: Shinichi SHAMOTO (JAEA) 17:15-17:30 Evidence of Spin Density Wave in LaFeAsO, the Parent Material of the New Fe-Based Oxypnictide Superconductors Masatoshi ARAI (JAEA)
17:30-17:45 Magnetism, Superconductivity, and Pairing Symmetry in Fe-Based Super- conductors Ilya EREMIN (MPI-Dresden)
17:45-18:00 ⁷⁵ As NQR Studies on LaFeAsO _{1-y} and NdFeAsO _{0.6} Hidekazu MUKUDA (Osaka Univ.)
18:00-18:15 Resonant Photoemission Study of LaFeAsO _{1-x} F _x and LaFePO _{1-x} F _x Teppei YOSHIDA (Univ. of Tokyo)
18:15-18:30 C-Axis Phonons in Fe-As Based Superconductors Dmitry REZNIK (Karlsruhe)
October 3 (Fri.)
"Spin & Charge" Chair: Masatoshi ARAI (JAEA)

9:00-9:30 Magnetic and Charge Excitations in the Superconducting Electron-Doped Cuprates Ilya EREMIN (MPI-Dresden)

9:30-10:00 Electronic State in the Overdoped Region Where the Pseudogap Disappears Setsuko TAJIMA (Osaka Univ.)

10:00-10:30 The Interplay of Magnetic Correlations and Electron-Phonon Coupling in the Underdoped Phase of Cuprates: Diagrammatic Monte Carlo Study Andrey MISHCHENKO (RIKEN)

Coffee Break

"Multi-layer"

Chair: Thomas DEVEREAUX (Stanford Univ.)

11:00-11:30 Genuine Phase Diagram of high-Tc superconductors: Cu-NMR Studies on Five-layered Cuprates

Hidekazu MUKUDA (Osaka Univ.)

11:30-12:00 Apical Oxygen and Paring gap in Cuprates Michiyasu MORI (Tohoku Univ.)

Lunch

"New Direction"

Chair: Kazuyoshi YAMADA (Tohoku Univ.)

14:00-14:30 Octahedral Rotation and Spin-Orbit Coupling Effects on the Electronic Structures of 4d and 5d Transition Metal Oxides

Changyoung KIM (Yonsei Univ.)

14:30-15:00 Magnetic X-Ray Scattering of Spin-Orbital Strongly Coupled Antiferromagnet, $\rm Sr_2IrO_4$

Shigeki FUJIYAMA (RIKEN)

15:00-15:30 Role of Time-Reversal Symmetry in Superconductors Naoto NAGAOSA (Univ. of Tokyo)

15:30-15:40 Closing

初日は、まず電荷励起と密接に関連しているフォノンの構造について、非弾性X線散乱や非弾性中性 子散乱による最新のデータについて議論した。次いで、角度分解光電子分光からみたホール型高温超伝 導体の擬ギャップと超伝導ギャップの関係、電子型高温超伝導体で見られる擬ギャップ、さらに分散関 係に見られるキンク構造など最新の実験結果に基づく講演があり、熱心な討論が行われた。

第二日目は、超伝導ギャップと擬ギャップの関連についてのトンネルスペクト分光からの報告があり、 さらに、非弾性中性子散乱やミューオンスピン共鳴からみた擬ギャップ状態の最新の成果が示された。 これらの成果は、擬ギャップ状態がスピンと電荷の自由度が密接に関係した特異な状態となっているこ とを示している。最近急速に発展している共鳴非弾性X線散乱についての討論も行われ、電荷ダイナミ クスに関する新たな知見とともに、この手法の発展方向についても議論された。

第三日目は、高温超伝導体における電荷励起とスピン励起の関係、電荷励起と電子格子相互作用の関係について、光学スペクトルの実験データや理論計算の報告が行われた。また、多層系高温超伝導体の 超伝導秩序とスピン秩序の共存についての核磁気共鳴の最新のデータも紹介された。さらに、強相関電 子系の物性の新しい方向性としてスピン軌道相互作用が強いイリジウム酸化物などに対するX線散乱実 験や角度分解光電子分光実験、さらに超伝導に対する時間反転対称性の役割などが議論された。

今回のワークショップ参加者の多くは、最近発見された鉄オキシニクタイド高温超伝導体の研究も行っている。そこで、第二日目に特別セッションを設け、二件の実験・理論の講演とともに数件のショートトークを行った。最新のデータの報告とともに、活発な討論が行われた。今後、銅酸化物高温超伝導研究で得られた成果を取り入れながら、この新しい高温超伝導体の研究は大きく発展していくと期待される。

4. まとめ

これまでの研究ではそれぞれの分光法で個々に研究が進められてきており、異なるデータ間の整合性を議論 した例は少ない。このワークショップを通じて、強相関電子系の各種分光法の専門家がお互いのデータの整合 性を議論し、未解決となっている電荷ダイナミクスの研究に対する方向性を明らかにすることができた。この ような試みは、申請者の知る限り国外を含めて初めてであり、今後の強相関電子系の研究に影響を及ぼすもの と期待される。金属材料研究所は、強相関電子系のスペクトロスコピーの研究、特に高温超伝導体の非弾性中 性子散乱や非弾性共鳴X線散乱の研究で世界をリードしている。新しい方向性を金研から発信していくこと は、放射光技術の発達に伴い今後発展が期待される非弾性X線散乱実験やその理論研究を世界的にリードして いくためにも重要であると考える。

なお、講演者の発表内容をまとめた報告集(英語)を共同利用研究の予算で作成し、参加者および 海外を含む関係各所に配布した。若干、残部があるので希望される場合は、金属材料研究所・量子 ビーム金属物理学研究部門に問い合わせいただきたい。

事前曲げ歪効果の Nb₃Sn, MgB₂および Y 系複合超伝導線への 適用性に関する研究

研究代表者名 岡山大学・自然科学研究科 村瀬 暁,

研究分担者名

岡山大学・自然科学研究科 延原 正彦 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

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. Nb₃Sn などの高磁界用超伝導体は、一般に約1,000 K の高温で生成 し、使用される 4.2 K の極低温まで冷却されるので、約1,000 K の温度差を経験する。超伝導線を構成する各 部材は、ヤング率、降伏応力、線熱膨張率など機械的性質が異なるため、冷却時に残留歪が生じ、Nb₃Sn は、 圧縮歪を受ける。また、Nb₃Sn は、応力・歪に対して敏感で、残留歪の増減に対して臨界電流などの超伝導特 性が変化する[1]。そのため様々な高強度 Nb₃Sn 線が開発され[2-4]、最近 Cu-Nb で補強した Nb₃Sn 線において、 室温で繰返しの曲げ歪を加えると臨界電流密度(*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,Nb₃Sn 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。Nb₃Sn 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/Nb₃Sn とCu/Nb₃Sn のJ_c特性の実験結果に影響を及ぼすことがわ かった。また、実験では長手方向歪と横方向歪がわからないため,径方向と周方向の歪挙動が把握できる3次 元解析の重要性がますます高まってきた[8,9].

今年度は,主に外部補強(CuNb) Nb₃Sn 線と銅安定化 Nb₃Sn 線について,今まで不明であった 1) 3 次元歪の 印加歪依存性に及ぼす事前曲げ回数の影響,2) 3 次元歪を最も支配しているのは,r(径), $\theta(周), z$ (長手)方向のど の方向の歪か,3)超電導線内部における各 Nb₃Sn フィラメントに印加する 3 次元歪分布,4)静水圧歪と印加歪 との関係などについて報告する.

また,この事前曲げ歪効果の適用性を高温超電導体であるY系テープについて検討した.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有限要素法ソフト ANSYS-Multiphysics version を用いた。

2. 研究経過

解析の対象は、いずれも線径 1 mm で、CuNb 補強材が外部に配置された外部補強 Nb₃Sn 線、内部に補強材 が配置された内部補強 Nb₃Sn 線、外部に銅安定化材が配置され補強材のない銅安定化 Nb₃Sn 線の 3 種類で、 その構成材の体積比を Table 1 に、FEM で用いた解析モデルを Fig. 1 に示す。また、Y 系超電導テープの解析 モデルを Fig. 2 に示す、Y 系テープは金属基板の Ni, Hastelloy, 中間層 Y₂O₃, YSZ, CeO₂, 超電導層 YBa₂Cu₃O_x (YBCO)、安定化層 Ag、Cu から構成される. モデル 2 と 4 が実際に使われており、モデル 1, 3, 5 は 1 モ デル 2, 4 の金属基板の一部または全部を、Nb₃Sn 線の事前曲げ効果で実績のあった Cu-Nb 補強材に置き換 えたモデルである.

Nb₃Sn では、Nb₃Sn の生成から室温での事前曲げ、極低温での冷却を模擬して、次の段階ごとに解析を行った。まず、650 ℃の Nb₃Sn 生成熱処理温度ですべての歪をゼロとし、室温(300 K)まで冷却し、事前曲げ歪(0.8%) ゼロの場合、2回、5回と繰り返して印加した場合を模擬した。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 Nb₃Sn は弾性体と設定した.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 性値は文献[8,9,10]に示す。

Y系テープでも同様の手法をとったが、冷却温度は使用温度の77Kとした.

9.2





14.4

Fig. 2 解析に用いた 5 種類の Y 系テープモデル

3. 研究成果

3.1 Nb₃Sn線の曲げ歪回数の3次元歪に及ぼす影響

Nb3Sn (%)

Fig. 3 に事前曲げ回数を変化させた場合の,外部補強線の 3 次元歪の印加歪依存性を示す.曲げなしの場合の 3 次元歪の印加歪に対する最小値が 0.45%に対し,曲げ回数が 2 回の場合 0.27%, 5 回では 0.2%と減少した.これらの値は,実験における J_{cm}の歪値と一致した.銅安定化線について同様の結果を Fig. 4 に示す.曲げ回数による 3 次元歪の印加歪に対する最小値の変化幅は外部補強線に比べて小さいが,曲げ回数が増えると減少した.

3.2 Nb₃Sn 線 の 3 次元歪を最も支配する 3 方向の歪

Fig. 5 に外部補強線の 5 回曲げ時の 3 方向の歪と印加歪の関係を示す. 径方向と周方向の歪はほぼ同じ挙動を示し,印加歪の増加とともに減少する.一方,長手方向の歪は印加歪の増加とともに増加する. 3 次元歪の計算は直交座標(x, y, z)による von Misesの式に則るため,3 次元歪の最小値は径・周方向歪と長手方向歪の交点よりやや+側にずれる. その最小値では径・周方向歪ともにゼロに近いため,径・周方向歪が支配的と考えられる.

3.3 Nb₃Sn 超電導線内部における歪の分布

Fig. 6 に外部補強線の 4.2 K 冷却時の超電導線内部における歪の分布を示す.また、カラー分布ではわかり にくいので、外層、中間層、中心にある各 Nb₃Sn フィラメントの歪の平均値を Table 2 に示す.長手方向の歪 分布は、解析の設定では均一なのでその通りの結果が得られている.また、3 次元歪の分布も同様にほとんど 均一であるが、わずかに外から中心に向けてひずみが減っている.径方向および周方向の歪は分布が生じ、径 方向では中間層の歪が最も大きく、周方向では外層が最も歪が大きく、中間層および中心では緩和されている. これらの傾向から、周方向歪が 3 次元歪に最も寄与していると考えられる.



-18-

ここで, ε は歪を, x, y, z はそれぞれの方向, γ はせん断歪, ν'は有効ポアソン比(塑性域では 0.5)を表す. せん断歪の寄与分(外部補強線, 0.8%曲げ歪の 5 回曲げ)は 3.7 x 10⁻⁸と非常に小さく無視できる. 歪の絶対値はともかく(1)式は偏差歪と等価である.

そこで、3 次元歪を静水圧歪= $(\epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z)/3$ とした簡単な式で表し、印加歪との関係を、外部補強線について Fig. 7、銅安定化線について Fig. 8 に表す. どちらも事前曲げなしと 5 回曲げの結果であるが、Figs. 3 & 4 で示した 3 次元歪の最小値とこの静水圧歪のゼロとなる印加歪値を比較すると、絶対値は異なるが傾向は似ていることがわかる.3 次元歪に代わって静水圧歪による検討は来年度に向けて続ける.



Fig. 7 事前曲げの有無による静水圧歪の 印加歪依存性(外部補強線)



Fig. 8 事前曲げの有無による静水圧歪の 印加歪依存性(銅安定化線)

3.5 Y系テープの事前曲げ効果

熱処理温度 973 K から室温 300 K まで冷却し, 0.1%から 0.4%まで曲げ歪を線材の上面と下面に各 1 回加 え,線材の z 方向に 20 MPa の引っ張りを加えた.これを線材の使用温度 77 K まで冷却し,長手方向に引張応 力を 0 から 100 MPa まで加えた時の曲げ歪に対する超電導層の 3 次元歪特性をモデル 1-5 について Fig. 9 に示 す.これらの結果から,モデル 1 は引張応力 0~100 MPa の範囲では,約 0.1%の曲げ歪で 3 次元歪は最小値に なり,約 0.2%以上の曲げ歪では,3 次元歪は曲げ歪なしの場合と比べて大きくなる.モデル 2 も同様に約 0.1% の曲げ歪で 3 次元歪は最小値になり,約 0.2%以上の曲げ歪では,3 次元歪は曲げ歪なしの場合と比べて大きく なってしまう.モデル 3 の場合は曲げ歪および引張歪による 3 次元歪の影響はほとんど見られなかった.また 曲げ歪の影響が最も大きいのはモデル 4 であり,0.1%曲げ歪で最も残留歪の緩和がみられた.しかし,モデル 4 の場合も約 0.2%以上の曲げ歪を加えると,3 次元歪は曲げ歪なしの場合と比べて大きくなる.モデル 5 はモ デル 4 と同様の傾向を示したが,0.1%曲げ歪における 3 次元歪の緩和はモデル 4 に比べると小さかった. 今回解析したモデルの中では,モデル 4 が 0.1%以下の曲げ歪では最も 3 次元歪が小さくなった.この原因は, Hastelloy が関係していると思われるが,詳細は今後検討していく.いずれにしても,Y 系テープでは,0.1% を超える曲げ歪を印加すると 3 次元歪が増加し,超電導特性の低下が懸念される.

4. まとめ

主に外部補強(CuNb) Nb₃Sn 線と銅安定化 Nb₃Sn 線について,今まで不明であった 1) 3 次元歪の印加歪依存 性に及ぼす事前曲げ回数の影響, 2) 3 次元歪を最も支配しているのは, r(径), $\theta(周), z$ (長手)方向のどの方向の歪 か, 3)超電導線内部における各 Nb₃Sn フィラメントに印加する 3 次元歪分布, 4)静水圧歪と印加歪との関係, 5) Y 系テープへの事前曲げ効果の適用などについて FEM 解析した.

その結果次のことがわかった.

1. 曲げ歪の回数の増加とともに3次元歪の最小値が低印加歪側にシフトし、銅安定化線に比べて外部補強線の方が減少幅がおおきかった.これらの値は、実験における*J*cmの歪値と一致した.

2. 3次元歪の印加歪依存性において,径方向と周方向の歪はほぼ同じ挙動を示し,印加歪の増加とともに減少し,径・周方向歪が3次元歪を支配すると考えられる.

3. 3 次元歪の超電導線内での分布は、わずかに外から中心に向けてひずみが減った. 径方向および周方向の 歪は大きい分布が生じ、径方向では中間層の歪が最も大きく、周方向では外層が最も歪が大きく、中間層およ び中心では緩和されている. これらの傾向から、周方向歪が 3 次元歪に最も寄与していると考えられる.

4. 新たに静水圧歪を検討した. 従来の von Mises の3次元歪の最小値とこの静水圧歪のゼロとなる印加歪値を 比較すると,曲げ回数による減少傾向は同じであった.

5. Y系テープの場合,Nb₃Sn線ほど顕著な事前曲げ効果はなく,0.1%曲げ歪を超えると超電導特性の低下かが示唆された.



Fig. 9 モデル 1-5 の 3 次元歪の曲げ歪依存性 (a)引張歪ゼロ, (b)引張歪 20 MPa, (c) 引張歪 40 MPa, (d) 引張歪 100 MPa

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 SR11000 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

- 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 Superconductors", IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 13, pp. 3386-3389, 2003.
- [9] S. Murase and H. Okamoto, "FEM Analysis of Three Directional Strain States Under Applied Tensile Stress for Various Composite Superconductors", IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 14, pp. 1130-1132, 2004.

[10] 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.
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

研究代表者名 電通大・量子物質・石田尚行

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・野尻浩之、電通大・量子物質・岡澤 厚、渡邉 亮

1. はじめに

情報記録材料のダウンサイジングに向けて単分子磁石の開発が注目を集めている。この材料は、大きな磁気モーメントと異方性を持つことが必要条件である。我々はこれまでに希土類(特に重希土類) Ln(4f) イオンと 3d イオンを含む物質を合成し、その交換相互作用とエネルギー準位を高周波 EPR と磁 化過程により評価してきた。高周波 EPR は、本来の高分解能に加えて周波数可変の実験も行えるために、 エネルギー構造を精密に決定できる。単分子磁石の異方性を決定付けるゼロ磁場分裂の実測について、高周 波 EPR はこれまでにも広く利用されてきた。一方、単分子磁石に内在するイオン間の交換相互作用の決定にも 高周波 EPR が有効であることを示してきたことは、我々の独創的な点である。

これまでの成果をまとめると以下の通りである¹⁻⁴⁾。(1)単分子磁石特有の磁化の量子トンネルを伴ったヒステリシスを示す。(2) 4f 金属と Cu の間には反強磁性的相互作用が働く。(3) そのカップリング定数を磁化過程測 定により定めて Zeeman ダイヤグラムを描くことにより、磁化の量子トンネルを説明できる。(4) 高周波 EPR によりエネルギー準位を、より直接的にかつ精密に決定できる。

今回の試料は 3d-4f のカップルした独特な電子構造を有する磁性体群である。希土類の交換相互作用の大きさを決めること自体、これまで類例の少ない研究と位置づけられる。これまで主として行ってきた Cu イオンを基調にして様々な希土類イオンとの間の交換相互作用を研究することは、系統性の点から有益である。そして、前述の我々の研究手法の妥当性や応用発展性を検証できる。単分子磁石の合成開発において分子設計指針を得ることができる。

2. 研究経過 5,6)

試料は、一次元配列した菱形四核構造の $[Ln^{III}_2Cu^{II}_2]_n$ のさまざまな重希土類置換したアナログ (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er) である。これら物質群は我々のオリジナルであって、種々の分析化学、分光学的手法を用いて同定を済ませてある。単結晶を用いた X 線結晶構造解析により、構造は全て同形であることを確認した。図1に一例として $[Tb_2Cu_2]_n$ の結晶構造図とその構造式を示す。菱形四核の中央に対称心があり、結晶学的に独立な Ln と Cu はそれぞれ1種だが、Cu-N-O-Ln を通した超交換相互作用は2種存在する。Ln の配位構造は、8つの酸素原子からなる捻れ四角柱型である。Cu は5配位ピラミッド型である。



Figure 1. Crystal structure of $[Tb_2Cu_2]_n$ with the thermal ellipsoids at the 50% probability level. Two repeating units are shown. Hydrogen atoms are omitted for clarity. (b) Structural formula of $[Tb_2Cu_2]_n$.

これらの磁化測定を行うと磁化のステップが観測された。図2に例として [Tb₂Cu₂]nと [Tb₂Cu₂]nの測 定結果を示す。ステップの段差が 4 µB に相当することから、これを Cu スピンの反転に帰属することが でき、ゼロ磁場では基底フェリ状態であることがわかる。フェリ状態からフェロ状態へのエネルギー準 位交差の磁場はこのステップの場所を読めばよいが、高周波 EPR の読み取りの方が高精度であること は、序に述べた通りである。



Figure 2. Magnetization curves for $[Ln_2Cu_2]_n$ measured at 0.5 K, where Ln = (a) Tb and (b) Dy. Derivative curves are also shown in the bottom figures. The arrows indicate the positions of the magnetization jumps.

図3に $[Tb_2Cu_2]_n$ 錯体の高周波 EPR スペクトルを一例として示す。g=2 に近いものは Cu^{2+} 由来の EPR 吸収である。磁場軸に正の切片(5.80(8) T; 図3bのε)が得られた。この値は図2aの交差磁場と 一致する。交差磁場が正の値を持つことは、Cuイオンに Tb から負の分子場が加わっており、外部場を 増加するとその分子場が打ち消されて、共鳴磁場が下がるものと説明される。さらに、この系では g=9 ~ 12 や $g = 13 \sim 16$ 程度の Tb 由来の吸収も観測された (図 3 b の $\alpha \geq \beta$)。

この分子場の大きさから交換相互作用を算出できる。図3cの番号付けに基づいて次のハミルトニア ンを用いた。Ln のスピンは Ising 型に取り扱った。

$$\hat{H} = -J_{\rm A}(\hat{J}_2^z \bullet \hat{S}_1 + \hat{J}_4^z \bullet \hat{S}_3) - J_{\rm B}(\hat{J}_4^z \bullet \hat{S}_1 + \hat{J}_2^z \bullet \hat{S}_3) + \mu_{\rm B}H^z(g_1S_1 + g_2J_2^z + g_3S_3 + g_4J_4^z)$$
(Eq. 1)

ただし、今回の $[Tb_2Cu_2]_n$ のデータからでは、 J_A と J_B の分離は難しく、ここでは両者の平均値として、 J/k_B =- 0.77(2) K と求められた。



Figure 3. (a) Selected HF-EPR spectra of $[Tb_2Cu_2]_n$ measured at 4.2 K as a function of frequency. The spectra are offset in a linear scale of the frequency. (b) Frequency-field diagram for [Tb₂Cu₂]_n. Solid lines represent the best linear fittings. Dotted lines are shown for a guide to the eye. (c) Exchange coupling scheme for [Ln₂Cu₂]. The ground ferrimagnetic spin structure is drawn with arrows.

[Dy₂Cu₂] の EPR 測定結果を図4に示す。この測定では、Dy 由来のシグナルが現れないなどの好条 件に恵まれて、分解能が大変に良い。図4bの赤矢印で示した吸収は青矢印で示したものに比べて大変 弱い。強い吸収は基底状態からの遷移で、弱い吸収は励起状態からのものである。具体的には、青矢印 の遷移は、[Cu(↓)Dy(↑)Dy(↑)Cu(↓)]から [Cu(↑)Dy(↑)Cu(↓)] への吸収であって、ゼロ磁場にお ける分裂幅が -2(JA + JB) J-S で表される。赤矢印の遷移は、エネルギー準位で上に位置する $[Cu(\uparrow)Dy(\uparrow)Dy(\downarrow)Cu(\uparrow)]$ の関係する遷移であり、ゼロ磁場における分裂幅が $-2(J_A - J_B)$ チ・S で表され る。図4cに示されるように、両者の交差磁場がそれぞれ、5.56(3)Tと4.50(6)Tであることから、JAと J_Bをそれぞれ、-0.895(8)Kと-0.061(8)Kと決定することができた。



Figure 4. (a) Selected HF-EPR spectra of $[Dy_2Cu_2]_n$ measured at 4.2 K as a function of frequency. The spectra are offset in a linear scale of the frequency. (b) Expanded HF-EPR spectra at 4.2 K showing a minor absorption band (denoted with red up arrows) together with a major one (blue down arrows). (c) Frequency-field diagram of two EPR absorption bands (major: blue filled square, minor: red filled triangle) observed at 4.2 K for $[Dy_2Cu_2]_n$. Solid lines represent the best linear fittings.

以上、 J_A と J_B とが分離できる場合とできない場合の2例の結果を示した。他の重希土類置換化合物 Ln = Ho と Er についても対応する測定を行った。式1に従って、それぞれの交換相互作用定数の値を 見積り、この場合には J_A と J_B の平均値だけを求めることができた。これまでに得られた [Ln₂Cu₂]_n 錯 体 (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er) における平均値 J について Ln イオン依存性をまとめたものが図5 である。 この図中の Gd-Cu のデータは、かつて SQUID による磁化率から Heisenberg スピンのモデルを用いて 求めたものである。それを含めて、Ln = Gd~Er において良い相関が得られた。



Figure 5. Plot of the 4f–3d exchange parameters in $[Ln_2Cu_2]_n$ as a function of the atomic number of the Ln ions. Solid line is shown for a guide to the eye.

この依存性の説明であるが、重希土類では全角運動量は軌道角運動量とスピン角運動量の和となるこ とと 4f 軌道にある不対電子数が関わっていると考えられる。すなわち、4f の磁性軌道と Cu イオンの 磁性軌道に重なりがあれば両者は反強磁性的にカップルする。4f スピンの角運動量の方向は全角運動量 の方向とも一致するので、4f-Cu 間の交換相互作用は反強磁性的となる。4f 軌道における不対電子数は、 Gd³⁺ が半充填の7個であり、それ以降は、順に一つずつ減ずる。磁性軌道の種類と数が減れば、 4f(Ln)-3d(Cu) 軌道間の重なりも減り、反強磁性的カップリングは小さくなる。

3. 研究成果

希土類イオンの置換に関して、本研究のような明瞭な相関を示した研究は前例がない。今回の結果は、 4f イオンと 3d イオン間の相互作用の大きさに関して定量的な評価を与えるものとして、磁気材料科学的に重要である。

ー連の研究を通じて、我々の研究手法の妥当性や応用発展性を検証した。すなわち、このような 3d-4f 系化 合物に対する、Ising スピンとしての取り扱いと交換相互作用のモデルは、これまでに我々が開発してきた、 $[Ln_2Cu_2]^{1}$ 、 $[Ln_4Cu_2]^{2}$ 、 $[Ln_2Cu_2]^{3}$ 、 $[Ln_2Ni]^{4}$ 、および、今回の $[Ln_2Cu_2]_n^{5,0}$ の全てに対して広く一般的に適用す ることができた。磁化測定では主として基底スピン状態を反映したデータが得られるのに対して、EPR 手 法は励起状態のエネルギー準位に関する知見も得られる。これは磁化測定と EPR 測定を相補的に用い ることが、この種の研究に有効であることを物語っている。

4. まとめ

単分子磁石の特徴である磁化の量子トンネルは、エネルギー準位の交差磁場の場所で起こる。本稿では省いたが、ここで検討されたいずれの構造の分子も Ln = Tb と Dy の場合に単分子磁石挙動を示した。その量子トンネルを示す磁場については、Cu スピンの反転は図2に描かれている通りであるが、それに加えて、弱磁場の領域にヒステリシスを伴って Ln スピンの反転に帰属される磁化のジャンプが見いだされた。この磁場についても、本研究により提案された交換モデルは実験値をよく再現する。本モデルに従えば、反強磁性カップルを有する系では交差磁場が正であるが、逆に強磁性カップルを有する系であれば、交差磁場は負となる。この場合には量子トンネル効果による磁化を損失する経路を失うので、磁性材料として保磁力の強い単分子磁石が開発できる可能性がある。このように材料開発の場における設計指針を得ることができた。

合金を基調とした永久磁石には軽希土類イオンである Nd³⁺ や Sm³⁺ を含むものがある。本系を軽希 土類誘導体へ研究を展開することは興味深い。予備的な実験によれば、[Ln₂Cu₂]_n(Ln = Nd と Sm)に 強磁性的カップリングが観測されている。ヘテロ金属錯体の交換相互作用の微視的理解が進めば、単分 子磁石を目指した錯体の開発のみならず広く希土類磁性材料開発の指針が得られる。今回の結果はその 端緒を開くものとして意義深い。

参考文献

- "Oximate-Bridged Trinuclear Dy-Cu-Dy Complex Behaving as a Single-Molecule Magnet and Its Mechanistic Investigation," F. Mori, T. Nyui, T. Ishida, T. Nogami, K.-Y. Choi, and H. Nojiri, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1440-1441 (2006).
- "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, *Chem. Phys. Lett.*, 440, 263-267 (2007).
- "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, 1970-1976 (2007).
- 4) "Ferromagnetic Dy-Ni and Antiferromagnetic Dy-Cu Couplings in Single-Molecule Magnets [Dy₂Ni] and [Dy₂Cu]," A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, and T. Ishida, *Inorg. Chem.*, 47, 9763-9765 (2008); Correction: *Inorg. Chem.*, 48, 3292 (2009).
- "Exchange Coupling and Energy-Level Crossing in a Magnetic Chain [Dy₂Cu₂]_n Evaluated by High-Frequency Electron Paramagnetic Resonance," A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, and T. Ishida, *Chem. Mater.*, 20, 3110-3119 (2008).
- "Magnetic Properties and Exchange Couplings of One-Dimensionally Arrayed 4f-3d Heterometallic [Ln₂Cu₂]_n Compounds," A. Okazawa, R. Watanabe, H. Nojiri, T. Nogami, and T. Ishida, *Polyhedron*, in press (doi:10.1016/j.poly.2008.12.035).

引張塑性変形を生ずるバルク金属ガラスの開発とそのメカニズムの検討

研究代表者名

宇部工業高等専門学校・機械工学科・藤 田 和 孝

研究分担者名

兵庫県立大学・大学院工学研究科・山 崎 徹、東北大学・金属材料研究所・横 山 嘉 彦、 東北大学・金属材料研究所・加 藤 秀 実、宇部工業高等専門学校・機械工学科・徳 永 仁 夫、 兵庫県立大学・物質工学系・園 部 昌 子、兵庫県立大学・大学院工学研究科院生・谷本 陽佑、 兵庫県立大学・大学院工学研究科院生・治井 拓弥

1. はじめに

バルク金属ガラス(BMG)は、高強度結晶合金を遥かに上回る引張強度¹⁾と疲労限度を有し^{2,3}、破壊靭性も 大きく^{4,5)}、耐食性も SUS304 ステンレス鋼を遥かに上回る⁶⁾など、機械構造部材として極めて優れた能力を有 する新材料である.しかし、それにも拘わらず、機械構造部材としての応用例は未だ多いとは言えない.この 最大の原因は、BMG は SiO₂などの酸化物ガラスと同様、平滑材の引張試験において塑性変形をほとんど示さず 脆性的に破断するので⁷⁾、破壊時の吸収エネルギーが少なく機械構造部材として使うには信頼感に欠けると見 られているためである.したがって、BMG を機械構造部材として使用するためには、引張りの塑性変形と加工 硬化を生じることが重要となる.

2. 研究経過

この問題について、FanらはZr基BMGにTaの結晶が析出した複合材で0.3%程度の塑性変形がでること⁸を、またSergueevaらはZrの商用単相BMGであるVitreloy1においてひずみ速度が速い場合にやはり3%程度の塑性変形が生じることを報告している⁹. さらに、最近JohsonらはBCCデンドライト結晶が析出したZr基BMGにおいて約12%の大きな塑性変形が生じることを見出している¹⁰. しかし、いずれの報告においても、加工硬化は未だ生じていない.

申請者らもこの問題を解決するべく,数年来,BMGにおいて引張塑性変形を出すための種々の研究を行い, また大きな破壊靱性を生じる組成を調べてきている.その結果,極最近,研究分担者の横山准教授と山崎教 授によって組成を共晶から亜共晶側に僅かに振ったBMGが開発され,これは破壊靱性が極めて大きくなること を見出した¹¹⁾.この場合の試験片表面における疲労き裂先端に形成されたせん断帯の長さは共晶組成の場合 と比べて桁違いに大きくなり,破面様相も共晶組成の場合とは大きく異なり,あたかも延性の大きな軟鋼の 引張破面を思わせるような滑らかさと柔らかさを感じさせ,疲労き裂先端ではネッキングが見られ,さらに 板厚中央部には大きなディンプルも形成されていた.そこで,本研究では,亜共晶組成の単相BMGを作製し, 引張塑性変形が生じないかどうか検討する.

また、ショットピーニングを行いせん断帯が形成され易い試験片を用いて、引張試験を行い、せん断帯の 発生・成長が真に引張塑性変形と関係するか検討する.さらに低温下で引張試験を行い、せん断帯中の過冷 却液体の粘度が塑性変形と関係するか検討する.これらの検討は、引張応力下において単相 BMG により大き な塑性変形と、加工硬化を誘起させる方法を探ろうとするものである.

さらに、申請者の一人である山崎教授らが開発したナノ結晶電析合金は引張強さが約2 GPa と高強度で、 180°完全密着曲げが可能な靱性を有している.同合金はナノ結晶分散 BMG においてナノ結晶の体積率を極限 まで高めた材料と見なすことができ、BMG と通じるところがある.本研究では同合金の未だ知られていない破 壊挙動を明らかにし、塑性変形の可能性について検討する.

3. 研究成果

3-1. 単相亜共晶バルク金属ガラス組成の探索とその引張試験

研究経過で述べたとおり、破壊靭性試験において、あたかも軟鋼のような大きな粘りを示した Zr₆₀Cu₃₀Al₁₀ を用いてまず引張試験を実施した.しかし、塑性変形は生じなかった.そこで次に研究分担者の横山准教授により、延性に対する寄与が大きいと見られているポアソン比とヤング率について、ポアソン比が大きく、ヤン グ率は小さくなる組成の探査が Zr-Cu-Al-Ni 系 BMG で行われた. Al を 10 at%とした場合の他の 3 元組成と ポアソン比およびヤング率の関係を Fig.1 に示す.この結果から、組成を若干補正することにより、ポアソン 比が 0.39 と最も大きく、またヤング率が 73 GPa と最も小さい Zr₇₀Ni₁₆Cu₆Al₈ が見いだされ、以下この組成の



金属ガラスを対象とし た.素材はアーク溶解傾 角鋳造法により直径 8mm の丸棒を作製し、これを Fig.2 に示す試験片形状 に旋削加工した.加工 後,研磨紙により#2000 まで軸方向に研磨仕上 げを行い, せん断帯の観 察を容易にして試験に 供した.引張試験は電気 油圧サーボ式試験機に より,変位制御により実 施した. ひずみ速度は約 1×10⁻⁴, 10⁻²および 10⁻¹ となる様に試験機の変 位速度を変えて実施し た. ひずみの測定は, **Fig.3** に示すように試験 片の平行部に自作のク リップゲージを取付け て行った.

引張試験から得た公 称応力-公称ひずみ線 図の代表例をFig.4に示 す. 図から明らかなよう に,約1.7%の引張塑性 変形が生じている. 図中 の破線は破断後の破面 写真上でベイン模様が 見られる領域が最終分 離破断面であると仮定 して求めた破壊時の真 応力と,公称応力-公称 ひずみ線図が直線関係 を示した最高点とを結 んだもので,真応力-公 称ひずみ線図に近い関 係を表していると考え られる.実線の公称応力 - 公称ひずみ線図では 明らかに加工軟化して いるが, 真応力ではほぼ 軟化も硬化もしない弾



Fig.3 View of clip gage attaching to specimen.

(以下,主せん断帯という)ができ, これがほぼ一定速度で剛体的にずれ,

塑性変形の大半を生じていることが明らかと なった (Fig. 7). これらのことより, ひずみ速 度が速い場合には、速いひずみ速度を吸収する ために、すべり易い箇所で複数のせん断帯が同 時に発生する必要があり、これにより単一のせ ん断帯ですべる場合に比べると,緩やかに主せ ん断帯に移行することになり、その結果、せん 断帯内部の温度上昇に伴う過冷却液体の粘度 低下が抑えられ、分離するまでに長くすべり比 較的大きな塑性変形が生じたと考えられる. 一 方,ひずみ速度が遅い場合には,主に最も弱い 一つの箇所でせん断帯が発生・成長すればよ く、この場合はすべりが集中するので発熱も大 きくせん断帯内部の粘度も小さくなって,一挙 にすべり切り, 塑性変形を生じなかったことが 考えられる.

高速度ビデオカメラの画像を解析すること により,せん断帯のせん断速度を求め,せん断 帯の厚さを15nm¹²⁾と仮定し,せん断帯内部の液 体の粘度を推定した.その結果,粘度は約3.4 ×10³ Pa・sec となり,これは研究分担者の 山崎教授により圧子貫入法で測定された同組 成の過冷却液体の粘度の最低値約10⁵ Pa・sec より小さい(Fig.8)が,液体の粘度である10⁻² Pa・sec よりは大幅に大きく,現在のところ過 冷却液体を介して滑っていると考えている.こ の場合,試験温度を約40℃下げれば粘度が1 桁高まることになり,せん断抵抗が高まって, 別のせん断帯も駆動し,より大きな塑性変形が 生じることも考えれられる.



Fig.4 Tensile nominal stress-strain curve in hypoeutectic Zr70Ni16Cu6Al8 BMG.



Fig.5 Tensile strain rate dependence of Young's modulus, nominal elastic strain and plastic strain.

3-2. 低温度の影響

そこで液体窒素を用いた大気低温槽を作製し、低温中での引張試験を実施した.低温槽内の試験片の温度は -150℃であった.試験方法は、試験温度以外は3-1と同様であり、ひずみ速度が最も速い条件下でのみ実 施した.引張試験から得た応力-ひずみ線図の代表例をFig.9に示す.引張強さは常温中に比べて僅かに上昇 したが、塑性変形量は少なくなっている.しかし、常温中と異なり、最大荷重点付近の応力--ひずみ線図は緩 やかな凸になっており、徐々に応力低下を生じており、常温中の比較的鋭角な荷重低下とは異なっている. Fig.10 に破面写真例を示す.破面上には明らかに他の主せん断帯が交わった痕跡があり、現在まで見られ てきている単-のせん断破断面ではない.これは、低温下で粘度が高まり、別の主せん断帯も滑らざるを得な くなり、その結果、せん断すべり抵抗が増えて、応力--ひずみ線図で見られた最大荷重点付近の緩やかな凸形



Fig.6 SEN images of fracture and specimen surface morphologies. (a) over-all tensile fracture surface, (b) centre region of tensile fracture surface, (c) behind the tensile fracture surface, and (d) magnified image of (c). Arrow marks point to surface steps created by shear bands near the tensile fracture surface



状が形成されたものと見られる.これは, 主せん断帯同士を交差させれば,加工硬化 も生じえることを示唆する結果であると考 えている.

3-3. ショットピーニング加工の影響

Fig. 11 にショットピーニング加工を施し たあと,引張試験を実施して得た応力-ひず み線図を示す.顕著な塑性変形の増加は見 られず,また加工硬化も生じなかった. Johnson らの複合材料では、極めて多くのせ ん断帯が生じ, 交差しており, 明瞭なネッ キングも生じ大きな塑性変形が生じている が,加工硬化は生じていない¹⁰⁾.このこと と今回のショットピーニングを施した引張 試験結果および3-2の低温下の試験結果 を考慮すると、加工硬化に表面の短く、お そらくは浅いであろうせん断帯を多数交差 させても加工硬化は生じず、過冷却液体を 介したより長い主せん断帯のすべり抵抗が 大きくなることが重要であると考えられ る.







Fig.9 Tensile nominal stress-strain curve at 123K.

フォトリソグラフィ法と電解析出法を併用して研究分担者の山崎教授らにより開発された Ni-16.9at^W 薄膜の引張試験を行った. TEM 観察を行ったところナノ結晶粒径は約 6nm であった. 試験片の膜厚と幅はそれそれ約 20 µm と 50 µm である. 引張試験は 10N の電磁力式マイクロサーボ試験機で行った. ヤング率は, 平行部の伸びを透過型寸法測定機を用いて非接触で測定し, これに基づき算出した. 引張試験は試験片幅広部をチャックし行った.



Fig.10 Tensile fracture surface morphology at 123K.

Fig.12 Stress-strain diagram in thin nanocrystalline material.





応力—ひずみ線図を Fig. 12 に,破面写真例を Fig. 13 に示 す.ヤング率は約 120GPa,引張強さは約 2GPa,破面上には伸 長型のディンプルが見られ,せん断破壊を示した.デインプ ル底には結晶合金のような核となる物質は見られず,形成機 構は結晶合金と異なり,粒界のすべりにより生じたものと考 えられる.この粒界すべりにより,僅かに絞れも生じ,塑性 変形が生じている.この機構をナノ結晶分散 BMG に応用する ことができれば,高強度高靭性が達成できるものと考えられ, 今後の課題である.

4. まとめ

(1). ヤング率は小さく,ポアソン比は大きい単相亜共晶 Zr 基バルク金属ガラスの組成を見出し,この金属ガラスにおい て約2%の引張塑性変形を出すことに成功した.

(2). この塑性変形は、主に貫通した一つのせん断帯のせん 断すべりにより生じていることを明らかにした.

(3).同金属ガラスについて、-150℃下で引張試験を実施したところ、弾性変形後緩やかな応力上昇を伴いながら僅かに生じる塑性変形を観察した.

morphology. 生じる

(4). この破壊は、貫通した長いせん断帯が互いに交切していた.

(5). ショットピーニングを施した試験片においても加工硬化は生じなかった.

(6). ナノ結晶電析合金は引張強度が約 2GPa と高強度であるが,伸長型のディンプルが見られる延性破壊を示した.

参考文献

1) Function & Materials 22(2002).

Fig.13 Matching fracture surface

2)藤田和孝,橋本哲郎,張 偉, 西山信行,馬 朝利,木村久道,井上明久:日本金属学会誌,**70** (2006)816 -823

3) K. Fujita, T. Hashimoto, W. Zhang, N. Nishiyama, C. Ma, H. Kimura and A. Inoue: Reviews on Advanced Materials Science **18**(2008) 137-139.

4) K. Fujita, A. Okamoto, N. Nishiyama, Y. Yokoyama, H. Kimura, A. Inoue: J. Alloys and Compounds **434–435** (2007) 22–27.

5) Y. Sakamoto, H. Tokunaga, K. Fujita, W. Zhang, H. Kimura and A. Inoue: J. Japan Inst. Metals, **72** (2008) 644-647.

6) S. J. Pang, T. Zhang, H. Kimura, K. Asami and A. Inoue: Mater. Trans., **41**(2000)1490-.

7) Z.F. Zhang, J. Eckert and L. Schultz: Acta Materialia, **51** (2003) 1167–1179.

8) C. Fan, R. T. Ott, and T. C. Hufnagel : APPLIED PHYSICS LETT, 81(2002)1020-1022.

9) A. V. Sergueeva, N. A. Mara, J. D. Kuntz, E. J. Lavernia and A. K. Mukherjee: Phil Mag, **85**(2005) 2671–2687.

10) D. C. Hofmann, J. Suh, A. Wiest, G. Duan, M. Lind, M. D. Demetriou & W. L. Johnson : Nature, **451** (2008) 1085-1089.

11) 吉田展之,藤田和孝,横山嘉彦,木村久道,井上明久:日本金属学会誌, 71(2007)730-735.

12) J. J. Lewandowski and A. L.Gleer: Nature Materials, 5 (2006)15-18.

酸化物ナノ構造の固体化学・物理のフロンティアと応用

東北大学・金属材料研究所・大友 明

名古屋大学大学院・工学研究科・太田裕道、物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研 究拠点・大西 剛、東京工業大学・応用セラミックス研究所・神谷利夫、東京大学大学院・工学研究科・ 組頭広志、東京工業大学・応用セラミックス研究所・須崎友文、大阪大学・産業科学研究所・田中秀和、 東京工業大学・応用セラミックス研究所・松本祐司

1. はじめに

金属酸化物は、強結合性に由来する多様な物性(たとえば高温超伝導、強磁性、強誘電性など)を有し、次 世代エレクトロニクスを支える新材料として期待されている.一方、人工的に作製された低次元構造の電気伝 導や光学特性は、バルク固体のそれとは著しく異なり、半導体工学においては、古くから様々なデバイス機能 として利用されてきた.金属酸化物でも、最近ナノ構造(量子井戸、ヘテロ界面、細線構造など)の物性・機 能性が注目されつつある.本共同研究は、ワークショップ開催を通じて、酸化物ナノ構造の物性解明と応用展 開のトレンドを形成する議論を行うことを目的とした.

本共同研究のメンバーは、酸化物エレクトロニクス分野の若手研究者、言わばポスト高温超伝導世代を中心 とする研究者で構成された.各研究者は、金属酸化物ナノ構造を研究対象として、化学・物理・材料科学など 幅広い観点から研究を行っている.本共同研究では、ワークショップ開催を通じて大学間の壁を越え、物理と 化学の分野横断的な結合を通じて知見や技術の共有を図ることにより、これまでにない新しい金属酸化物の物 性発現探索、革新的デバイス機能の創成につなげることを目指した(図1).なお、各研究者が専門とする分 野のキーワードについては以下の通りである.界面物性、デバイス応用(大友)、超格子成長、熱電物性(太 田)、薄膜成長、固体化学・構造評価(大西)、非晶質半導体電子物性・バンド計算(神谷)、光電子分光法、 界面電子構造(組頭)、強相関界面構築、電気特性(領崎)、ナノ構造構築、磁性デバイス(田中)、一括合成・ 評価、表面化学(松本).ワークショップでは、これらに加えて本所から酸化物エレクトロニクス全般(川崎)、 有機エレクトロニクス全般(岩佐)、希薄磁性半導体(福村)、二次元電子ガス、量子ホール物理(塚崎)、電 界効果、超伝導(上野)など、幅広い分野をカバーする研究者が参加した。

2. 研究経過

酸化物エレクトロニクスは, 鯉沼教授・川副教授(東工大)らが 1994 年に発足した国際会議, Workshop on Oxide Electronics (WOE) に端を発しており, いわば我が国が主導してきた研究分野である[1]. 今年で第 16 回を迎え (2009 年 10 月にスペインで開催予定), 今や国際的に大きく発展した分野でもあり, その目指す方



向性も多岐にわたっている. WOE 発足当時は、高温超伝導酸化物薄膜[2]やp型透明酸化物半導体薄膜の合成 やバルク物性が中心トピックスとされたが,最近では強相関酸化物や透明酸化物半導体のデバイス応用という 観点で、強相関界面に特異的な物性や透明酸化物半導体界面における二次元電子ガスのふるまいなど[3]、バ ルクとは大きく異なる界面物性に焦点がシフトしている(図 2). 電子・軌道・スピンの自由度が複雑な要素 で変調を受ける界面に対して、その物性を正確に予測することは現状では不可能であり、まず得られた実験事 実の理解とそこからデバイス機能性に効果的につなげる指針とアイデアの起草が重要となる.これを行う場と して、本共同研究が企画された.特にものづくりを支える化学とものわかりを進める物理分野の研究者が一致 団結して、この分野にあたらしい風を吹き込むために、敢えて若手メンバー主体のワークショップを行った. 本共同研究の申請グループは、国内の若手研究リーダーであり、その多くは国際的に高い評価を得ている研 究グループに所属している.たとえば、東北大のグループはヘテロ界面の分極不連続を制御パラメーターとし て2次元電子面を形成し,量子伝導の観測から界面電子状態の解明を進めている.名大のグループは,Ti酸化 物の界面で非常に大きな熱電効果を見出しており,熱電発電応用の観点からも注目されている.東工大のグル ープは、アモルファス酸化物をチャネルとする透明トランジスタを開発し、基礎と応用の両面で世界をリード している. 阪大のグループは、酸化物ナノ構造の構築と機能発現という独創的な研究を展開している. 東大の グループは、優れた計測技術を有しており、上記の研究にも関連した薄膜結晶の構造および電子状態評価の基 盤を確立している.全体としてみれば,非常に幅広いバックグランドの研究組織であるが,これまでは,各研 究者が交流する機会は学会などに限られ、十分な情報交換がなされているとは言い難い.本共同研究で、大学 間の壁を越え、物理と化学の分野横断的な結合を通じて各研究者の知見や技術の強い交流を図ることにより、 これまで新しい金属酸化物の物性発現探索、革新的デバイス機能の創成につなげることは、大きな意義をもつ と考えられる.

東北大では単結晶エピタキシャル成長技術やデバイス開発において先進的な成果を持つ研究者が多く,材料 研究の COE として優れた制度と設備が備えられている.また,ここ数年に限ってみても酸化物エレクトロニ クス分野の研究者が続々と集結しており,すでに世界に先駆けた先駆的研究発信や新領域形成といった取り組 みを行う準備が整っている.

3. 研究成果

各研究者が最新の研究成果を持ち寄り、「酸化物ナノ構造の成長」、「SrTiO₃界面の輸送特性」、「酸化物ナノ 構造の新機能」、「酸化物半導体デバイス」、「ヘテロ界面の電子状態・物性」の4つのセッションに分かれて発 表・議論を行った.各講演の前半はイントロを含めず実験・結果・議論のみの発表とし、後半はフリーディス カッションの形式で進めた.この形式は、聴衆者全員がある程度各々の研究内容に通じているという前提があ る今回のようなケースにおいて、十分な議論が行えるという点で非常に効果的であった.

以下に金研ワークショップのプログラムを示す.

平成 20 年度 東北大学金属材料研究所ワークショップ

「酸化物ナノ構造の基礎と応用-化学と物理の融合」

日時:2008年11月17日(月)13:00~18:35-11月18日(火)9:00~12:35 場所:東北大学金属材料研究所2号館1階講堂 ※各講演の前半はイントロを含めず実験・結果・議論のみの発表とし、後半はフリーディスカッションの

*谷磚便の削手はイントロを含めり美験・結果・議論のみの発表とし、後手はノリーケイスカッションの 形式で進めた.

11月17日(月)

13:00-13:20 大友 明(東北大) はじめに

酸化物ナノ構造の成長

13:20-14:05 大西 剛(物・材料機構) Pulsed Laser Deposition:薄膜組成と界面特性
14:05-14:20 奥出 正樹(東北大) Laドープ Ruddlesden-Popper 相薄膜の合成と電気特性
14:20-14:35 杉浦 健二(名大) 層状コバルト酸化物エピタキシャル薄膜のイオン交換と電気伝導性
14:35-14:50 田中 亮平(東工大) クラスレート型銀酸化物(Ag₆O₈AgNO₃)の光触媒合成
14:50-15:05 休 憩

<u>SrTiO3界面の輸送特性</u>

 15:05-15:50
 太田 裕道(名大) 酸化物ナノ構造と熱電現象-SrTiO₃を中心に

 15:50-16:05
 吉川 陽(名大) SrTiO₃トランジスタに形成されるゲート電界誘起二次元チャネルの熱起電

 力測定

 16:05-16:50
 上野 和紀(東北大) SrTiO₃の電界効果超伝導

 16:50-17:05
 休 憩

酸化物ナノ構造の新機能

17:05-17:50 田中 秀和(阪大) 遷移金属酸化物3次元ナノ超構造の作製・物性・デバイス応用 17:50-18:35 松本 祐司(東工大) 酸化物ヘテロナノ構造の光電気化学

11月18日 (火)

<u>酸化物半導体デバイス</u>

9:00- 9:45	神谷	利夫	(東工大)
9:45-10:00	中野	匡規	(東北大)
10:00-10:45	塚崎	敦	(東北大)
10.45-11.00	休	頢	

酸化物半導体のバンドラインナップとデバイス応用 導電性高分子/酸化亜鉛ショットキー接合のバンドアライメント MgZnO/ZnO 界面における2次元電子ガスの制御と応用

<u>ヘテロ界面の電子状態・物性</u>

11:00-11:45	須崎 友文(東工大)	MgO(111) 薄膜の作製と評価
11:45-12:00	簑原 誠人(東大)	放射光光電子分光によるペロブスカイト酸化物ヘテロ界面のバンドダイ
	-	アグラム
12:00-12:15	安原 隆太郎(東大)	抵抗変化現象を示す金属/酸化物界面の in-situ 光電子分光
12:15-12:35	川崎 雅司(東北大)	おわりに
	終了	

両日通じて,ワークショップ参加者数は,旅費を支給した11名を含む50名であった.

「酸化物ナノ構造の成長」では,主にパルスレーザ堆積 法(PLD)を用いた酸化物ヘテロ構造の作製について議論 された. PLD 法は、高密度固体ターゲットが用意できれば その薄膜化が容易に行えることから様々な材料系の薄膜形 成に多用されているが、レーザ光のエネルギー密度やスポ ットサイズに依存して薄膜の組成がターゲットの組成から ずれる問題はあまり意識されてこなかった。物材機構の SrTiO, 薄膜ホモエピタキシーに関する実験例から、薄膜及 びターゲット表面のカチオン比の逸脱挙動が明らかにな り、ここで得られた知見をもとに後日東北大のグループが 超格子成長条件を最適化すると、見事に設計通りの構造が 得られた(図3). これは本ワークショップの議論から生ま れた成果であり、今後論文発表を行う予定である.また、 層状酸化物の固相イオン交換による新しい材料合成法(名 大)や光触媒反応を用いた液相合成法(東工大)が提案さ れ、これを適用した材料・物性探索が議論された.

SrTiO₃は、古くから研究されてきた代表的な酸化物材料 のひとつであるが、現在その表面や異種酸化物との界面に おける特異な二次元伝導特性に注目が集まっている. 「SrTiO₃界面の輸送特性」では、国際的にもホットなこの 研究トピックスに関して、巨大熱電物性(名大)と超伝導 の電界効果制御(東北大)について、最新の実験結果が報 告された.熱のこもった発表と議論から、本トピックスに おけるオールジャパンの実力の高さが伺えた.材料合成の 工夫だけではなかなか突破口を見出せない感のある熱電 材料及び超伝導物質ではあるが、電界効果という新たな手 法が加わったことにより、今後酸化物に限らず、世界的な 研究ブームの到来が予感される.超伝導が発現するような 高密度のキャリアドーピングが電界効果で可能になった のは、本所岩佐グループが開発した電気二重層トランジス タによるものである.

「酸化物ナノ構造の新機能」では、原子間力顕微鏡を用 いたナノスケールリソグラフィ手法で形成した遷移金属 酸化物三次元ナノ構造の磁気特性に関する発表があった (阪大).本手法は、図4に示すような細線構造を形成す ることが可能であり、様々な酸化物ナノ構造構築に適用可 能である.このようなメゾスコピックスケールの細線構造 では、バルクに拡がった電子状態とも界面に局在した電子 状態とも異なった電子状態が期待される.したがって、新 奇な物性発現の可能性が高まるとともに、将来、酸化物を 用いたナノエレクトロニクスを発展させる上で重要な研



図 3. 本共同研究成果の一例. ワークショッ プで出されたアイデアにより結晶性の向上 が実現, 高い熱電特性が期待される (SrO)/(SrTiO₃)₅超格子薄膜のX線回折パター ン.



図 4. AFM 9 2 9 2 7 7 1 CTF 裂 C / (Fe,Mn)₃O₄ ナノ細線構造の磁気力顕微鏡像.

究として位置づけられるものである.一方で表面における電子構造の再構成に起因した様々な効果を正しく理 解する必要があり、今後の本共同研究のような集中的な取り組みも必要になろう.東工大のグループが発表し た酸化物ヘテロナノ構造の光電気化学では、まさに酸化物表面の特異性に迫るものであった.同グループは、 酸化物薄膜中の内部電界に注目し、固体電子物性と電気化学反応とが融合した新しい現象・機能探索に取り組 んでいる.一例として、内部高電界による極薄の強誘電体の分極ドメイン制御に関する興味深い現象が報告さ れた.他の例として、内部高電界で誘起される表面電荷と光触媒反応の選択性との関係についても興味深い結 果が示された。いずれもナノレベルで表面・界面が制御された酸化物ヘテロ構造が電気化学的な特異環境のも とで発現した新しい現象といえ、今後前述のような取り組みが必要と思われる.

「酸化物半導体デバイス」では、2004年に報告され瞬く間に実用を目指した研究が展開されるに至ったア モルファス酸化物トランジスタの現状が示された(東工大).ガラス基板上に大面積の素子構造が形成できる ため、アクティブな機能を有する酸化物デバイスとして実用に最も近い.すでに国内外の各社がフラットパネ ルディスプレィの駆動回路形成で凌ぎを削っている状況にある.このようなデバイス応用とともに酸化物半導 体のバンドラインナップに関する総合的な見方について活発な議論が行われた.東北大のグループから酸化物 と有機分子を組み合わせた新しいデバイスにおける界面分極の効果や高品質 ZnO ヘテロ接合の二次元電子ガ スの発表があった.後者の発表では、Si MOSFET に迫るデバイスが酸化物でも可能になりつつあることが示 され、本セッションを通じて酸化物エレクトロニクスを実現するための産業界へのアプローチの方向性が得ら れたと考えている.

「ヘテロ界面の電子状態・物性」では、放射光光電子分光法を用いて強相関酸化物界面の電子構造を次々に 明らかにしている東大のグループから具体的な例が2件報告された. 同グループはPLD 法で形成したヘテロ 構造対してバンド曲がりやフェルミ準位を *in-situ* でハイスループットに評価する強力な界面評価手法を確立 しており、今後も様々な系でその威力を発揮するものと期待される.また、東工大のグループは、バルク状態 では完全な絶縁体の酸化物で、界面の内部電界を利用することによって金属伝導を実現する究極の材料開発に 関する発表があり、今後の発展が期待された.本セッションを通じて、的確な評価方法と組み合わせたマテリ アルデザインの重要性が改めて認識された.

ワークショップの一日目のプログラムが終了した後に行われた懇親会では,限られた発表時間では議論でき なかった本質的な問題が討論された.

4. まとめ

以上に報告するように若手主体のワークショップ開催は, 議論の機会を拡大し新しいアイデアを想起する上 で大いに意義があった. 各若手リーダーが知恵を絞って特色を出した発表を行った結果といえるが, 限られた 共同研究期間であったため論文発表につながる成果が得られなかったことは残念である. しかし, 活発な議論 により深まった研究者間, 大学間のつながりは, 将来, 酸化物エレクトロニクス分野における強力な連携に発 展するものと期待される.

現在,本共同研究がテーマとした酸化物エレクトロニクス分野は,応用物理学会を中心に組織だった運営が 始まっている.新領域グループ「機能性酸化物研究グループ」や合同セッション「ワイドギャップ酸化物半導 体材料・デバイス」の運営はその例である.今後このような場も活用して,さらに大きな学術領域に発展する ことが望まれる.

(参考文献)

[1] 鯉沼秀臣編:酸化物エレクトロニクス(培風館, 2001).

[2] "Crystal engineering of high-Tc-related oxide films," MRS Bull. 19(9) (1994).

[3] "Whither oxide electronics?," MRS Bull. 33(11) (2008).

太陽電池用材料の高品質化に向けた結晶成長学的アプローチ

研究代表者名

東北大学・金属材料研究所・中嶋 一雄

研究分担者名

京都大学・エネルギー理工学研究所 吉川 暹、東北大学・電気通信研究所・庭野 道夫 豊田工業大学・大下 祥雄、東京工業大学・量子ナノエレクトロニクス研究センター・山田 明 東京大学・先端科学技術研究センター・岡田 至崇、東北大学・金属材料研究所・宇佐美 徳隆 北陸先端科学技術大学院大学・大平 圭介

1. はじめに

太陽電池産業は、地球規模で深刻な問題となっているエネルギー・環境問題を背景に、結晶シリコン太 陽電池を中心として急速に成長しているが、再生可能な代替エネルギー源としての地位確立にあたっては、 現状の発電コストを半減することにより、一般社会に広く普及させなくてはならない。そのためには、多 様な材料で研究開発が行われている太陽電池のエネルギー変換効率向上の実現が不可欠である。

太陽電池の変換効率改善にあたっては、光の有効利用や、キャリア再結合抑制のためのパッシベーション技術などデバイスの観点からの研究は、数多くなされているが、本質的な解決策は、太陽電池用材料の高品質化であり、結晶成長学的なアプローチが必要である。例えば、太陽電池の主要材料であるシリコンバルク多結晶の高品質化にあたっては、結晶成長の動的過程の下でバルク多結晶の結晶組織や欠陥がどのように形成され、どのようにすれば制御できるか、といった学術的な研究課題の解決が必要である。このような背景のもと、本所では、平成16-17年度の二度にわたり、「結晶シリコン太陽電池の高効率化における材料学的アプローチ」を開催し、材料科学の観点から高効率化への課題を議論した。この試みは、多くの太陽電池の会議がテクノロジーに偏りがちな中で、材料科学に特化したユニークな切り口の会議として国際ワークショップへと発展している。

今回のワークショップは、このコンセプトを多様な太陽電池用材料に対して拡張し、結晶成長を中心と する材料科学の観点から、材料の高品質化を目指すという共通認識のもとで、話題を提供しあい、現状の 課題を抽出するとともに、その解決策を討議することとした。

この討議により、太陽電池用材料の結晶成長技術の向上のほか、実用化に要請される材料特性や、将来 の研究開発の指針に関する情報や知識を得ることが出来る。特に、太陽電池に特化して研究を行っている 研究者と、結晶成長の基礎研究に従事する研究者が、相互に話題を提供し討議することにより、新たな研 究分野の発現や、太陽電池・結晶成長分野の発展が期待できる。このことは、社会の持続的発展の礎とな るものである。

2. 研究経過

ワークショップは、5月22日-24日の3日間にわたり、東北大学金属材料研究所2号館講堂・会議室に おいて開催した。プログラムの中でロ頭講演の内容を下記に示す。ロ頭講演に加えて、若手研究者を中心 とした21件のポスター講演も開催した。プログラムは、結晶シリコンだけでなく、薄膜シリコン、カルコ パイライト化合物、シリサイド、有機材料など、多様な材料系にわたる。また、共通基盤技術としての評 価技術についても議論した。

結晶シリコン

「高品質シリコンバルク多結晶の成長とデンドライト結晶の成長メカニズム」中嶋 一雄(東北大学) 「Q-Cells の研究開発ロードマップ」Michael Bauer (Q-Cells) 「低コスト太陽電池用原料の冶金学的製法」Cao Chen (Xiamen University) 「多結晶シリコン中の亜粒界の総合的研究」沓掛 健太朗(東北大学) 「Si-Al 溶液からの一方向成長を利用したシリコンの精製」吉川 健(大阪大学) 「金属シリコンの電気化学的精製」Geir Martin Haarberg(SINTEF) 「多結晶シリコンの成長における坩堝品質の影響」Lars Arnberg (NTNU) 「多結晶シリコンの成長における酸素混入の熱力学的解析」松尾 整(九州大学) 「カーフロスからのシリコンのリサイクル」C.W. Lan(台湾大学)

<u>薄膜シリコン</u>

「微結晶シリコンの相転移における成長メカニズム」Ruud Schropp(Utrecht Univ) 「ハイブリッド薄膜シリコン太陽電池の性能改善」中島 明彦(カネカ) 「フラッシュランプ加熱による微結晶シリコン成長のメカニズム」大平 圭介(JAIST) 「アモルファスシリコンの微結晶化プロセス」T. H. Lee 「融液からのシリコン薄膜のエピタキシャル成長」王 増梅(大阪大学)

化合物半導体

「CIGS 太陽電池における共蒸着プロセス」仁木 栄 (産総研) 「CIGS 太陽電池における熱処理の影響」峯元 高志 (立命館大学) 「新規三元カルコパイライト」Tomm Yvonne 「バリウムシリサイドのエピタキシャル成長」末益 崇 (筑波大学)

<u>有機材料</u>

「色素増感太陽電池の成長プロセス」早瀬 修二(九州工業大) 「色素増感太陽電池用酸化チタンナノロッドの簡便な作製手法」C. Patcharee(京都大学) 「チタンの陽極酸化によるナノチューブ形成」木村 康男(東北大学)

結晶評価技術

「ケルビンフォース顕微鏡による拡散長とライフタイムの評価」瀧原 雅樹(東京大学) 「ELイメージングによるシャント抵抗の評価」宇佐美 徳隆(東北大学) 「結晶シリコン中遷移金属不純物の不均一分布」新船 幸二(兵庫県立大学) 「光弾性効果を利用した結晶中の歪みの評価」深沢 雅之(京都工芸繊維大学) 「結晶成長における不純物の補償効果」ダムリンマルワン(東京農工大学) 「EBIC による粒界面の電気特性評価」Bin Chen (NIMS)



図1 ワークショップの様子

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

参加者内訳	人数
国立大学法人	68 名
公立大学	1名
私立大学	6名
独立行政法人	4 名
特殊法人 (NEDO)	4 名
民間企業	24 名
合計	107 名

表1 参加者の内訳

3. 研究成果

5月22日-24日の3日間にわたり、太陽電池の高効率化に向けた太陽電池材料の高品質化に関するワークショップを行い、各種太陽電池材料の最新トピックを提供し合うことで、現状の課題を共有し、さらにその解決策を討議した。特に、結晶成長や結晶評価、太陽電池デバイスなど異なる専門分野からの国内外の研究者が議論を交わすことで、多角的な検討を行うことができた。以下に、当日発表のあったトピック中心に研究成果を抜粋して示す。

東北大学の中嶋からは、基調講演として、「高品質シリコンバルク多結晶の成長とデンドライト結晶の成長 メカニズム」と題して、多結晶シリコン太陽電池の結晶学的な課題と東北大学が進めているデンドライト結晶 を利用した高品質シリコンバルク多結晶の成長に関する講演があった。デンドライト結晶とは、一般には樹枝 状結晶のことであるが、シリコン中のデンドライト結晶は、2本の双晶を中央に含み、特定の方位に急速に成 長することを特徴としている。講演では、その場観察装置を用いてデンドライト結晶が成長する様子をクリア に観察した結果が紹介され、さらに結晶成長の学術的な観点からミクロなスケールでのデンドライト結晶の成 長メカニズムが解説された。



図2 デンドライトの成長メカニズム

次に、このデンドライト結晶を太陽電池用のシリコンバルク多結晶インゴットの成長に応用したものとし て、デンドライト利用キャスト成長法が紹介された。この方法は、デンドライト結晶が急速にかつ特定の方位 に成長することを利用し、坩堝底面に形成したデンドライト結晶をテンプレートとして、インゴット全体に粗 大かつ方位の揃った結晶粒組織を得ることを特徴としている。このデンドライト結晶を利用したシリコンバル ク多結晶において、高い太陽電池変換効率(10cm 角)を記録したことが示された。また、インゴットの上部や 下部での効率低下が見られず、高均質な結晶であることも強調された。さらに、デンドライト結晶を利用した シリコンバルク多結晶が高品質になる理由が、結晶組織の解析と欠陥評価を元に、亜粒界とその発生源となる ランダム粒界に着目して議論された。



Photoluminescence (PL) images





東北大学の沓掛からは、「多結晶シリコン中の亜粒界の総合的研究」と題し、シリコンバルク多結晶中の亜 粒界に関する、解析手法、分布、電気的特性、発生メカニズムの総合研究が報告された。転位や転位が集合し た欠陥である亜粒界は、太陽電池特性に重大な影響を与える欠陥として問題視されている。本研究ではまず、 亜粒界を結晶学的に検出する方法としてX線回折法を用いることを提案した。従来から用いられているSEM -EBSP法では、結晶方位解析の角度分解能が約1°であるため、分解能以下の亜粒界は検出することがで きなかった。そこで、角度分解能の高いX線回折法を用い、さらにデンドライト利用キャスト成長法による結 晶方位の揃ったシリコンバルク多結晶インゴットを用いることで、結晶全体において微少なずれ角を有する亜 粒界も検出することを可能とした。次に亜粒界分布を特定した部分において、エレクトロルミネッセンス(E L)法を用いて、亜粒界の電気的な特性評価を行った。その結果、亜粒界は太陽電池特性に対してキャリアの 再結合サイトとして働くのみならず、シャント欠陥としても重大な影響を与えることがわかった。亜粒界の発 生メカニズムを明らかにするため、結晶方位の制御された複合種結晶を用いて、人工的に多結晶組織を制御し たモデル結晶を成長させ、結晶成長過程における欠陥(転位・亜粒界)の発生を解析した。その結果、亜粒界 は結晶成長の過程で、歪みを駆動力としてランダム粒界から発生することが示された。これらの結果は、シリ コンバルク多結晶を高品質化する上で重要な指針となる。



北陸先端大学院大学の大平からは、「フラッシュランプ加熱による微結晶シリコン成長のメカニズム」と題 し、一部が本所との共同研究で行われた、フラッシュランプ加熱によるガラス基板上アモルファスシリコンか らの微結晶シリコンの成長についての講演がなされた。薄膜シリコン太陽電池では、ガラス基板などの低コス ト基板上に、高品質な微結晶シリコン薄膜を低温プロセスで形成することが課題の一つとなっている。大平ら は、フラッシュランプによる短時間加熱によって、ガラス基板を損傷させることなく、アモルファスシリコン を微結晶シリコンに結晶化させる方法を提案している。発表では、この方法のコンセプトとともに、アモルフ ァスシリコンの結晶化過程がフラッシュランプ加熱の熱伝導および結晶化エネルギーの観点から議論された。 結晶化は試料のエッジから開始し、試料中央に向かって進展することが観察されたが、エッジからの熱の流入 だけではすべての結晶化過程を説明できないことが示された。さらに、表面凹凸が結晶品質(少数キャリアラ イフタイム)に与える影響が検討され、フラットなものほど良好な結晶品質が得られることが示された。



図6 フラッシュランプ加熱前後の試料表面写真

大阪大学の王からは、「融液からのシリコン薄膜のエピタキシャル成長」と題し、シリコン融液から高品質 なシリコン結晶薄膜をシリコン基板上にエピタキシャル成長する方法が紹介された。高純度なシリコン原料の 使用量の削減および高品質なエピタキシャル薄膜の形成を目指し、新たな成長法としてシリコン融液の滴下に よるシリコン結晶のエピタキシャル成長が提案された。この方法は、従来の溶液を用いた LPE 成長に比較し て、溶媒からの不純物の混入の問題がなく、また速い成長速度が得られるなどの特徴を持つ。発表では、この 成長法に関する基礎的な検討結果が報告された。まず、エピタキシャル成長する基板の温度範囲が報告され、 広い基板温度範囲(シリコン融点〜シリコン融点・200℃)でエピタキシャル成長が観察されたことが示された。 次に基板温度が結晶品質に与える影響が報告され、基板温度がシリコンの融点に近いほど、転位密度が低くキ ャリア拡散長が高いことが報告された。



図7 シリコン融液の滴下によるシリコン結晶の成長においてエピタキシャル成長する基板温度範囲

上記の他にも、化合物半導体薄膜や有機材料について、結晶成長を中心とした最新の研究成果が報告された。 CIGS などのカルコパライト系の材料では、高品質な結晶を目指した、共蒸着プロセスや熱処理プロセスの導入が検討された。また、新しい薄膜太陽電池の材料として BaSrSi2 が提案され、シリコン基板上のエピタキシャル成長における組成制御やドーピング技術についての検討が行われた。

また結晶評価技術に関しては、KFM による多角的な結晶評価や赤外線を利用した歪み評価など新たな結晶 評価手法が発表された。

また、シリコン結晶中の不純物に関して、金属不純物に関しては放射光を利用した不純物分布の解析結果が 紹介され、ドーパント不純物に関しては、複数のドーパントによる抵抗率の補償効果が検討された。

このように、ワークショップ開催を中心に据えた本共同研究によって、太陽電池の高効率化に向けた材料の 結晶学的な課題が明らかとなり、また、課題解決に向けた指針を得ることができた。

特に、バルク結晶シリコンと薄膜結晶シリコンの内容については、成果を取りまとめた本の出版を企画し、 平成 21 年 8 月頃をめどに Springer 社より出版される予定である。以下は、そのコンテンツである。

"Crystal Growth of Silicon for Solar Cells" Springer

Part I Feedstock

1 Feedstock

Eivind J. Øvrelid, Kai Tang, Thorvald Engh, Merete Tangstad

Part II Single Crystal

- 2 Czochralski Si Crystal Growth for Photovoltaic Applications C.W. Lan, C.K. Hsieh, W.C. Hsu
- 3 Float zone growth

H. Riemann, A.Luedge

Part III Multicrystals

- 4 Crystallization of Silicon by a Directional Solidification Method Koichi Kakimoto
- 5 Mechanism of Dendrite Crystal Growth Kozo Fujiwara, and Kazuo Nakajima
- 6 Generation Mechanism of Sub-grain Boundaries
- Kentaro Kutsukake, Noritaka Usami, Kazuo Nakajima
- 7 New Crystalline Si Ribbon Materials for Photovoltaics Giso Hahn, Axel Schönecker, Astrid Gutjahr
- 8 Crystal Growth of Spherical Silicon Kosuke Nagashio, Kazuhiko Kuribayashi

Part IV Thin Films

- 9 Liquid Phase Epitaxy Alain Fave
- 10 Vapor Phase Epitaxy Mustapha Lemiti
- 11 Flash Ramp Annealing
- Keisuke Ohdaira
- 12 Aluminum induced crystallization Stephan Gall

Part V Database

13Thermochemical and Kinetic Databases for the Solar Cell Silicon Materials Kai Tang, Eivind J. Øvrelid, Gabriella Tranell, Merete Tangstad

4. まとめ

「太陽電池用材料の高品質化に向けた結晶成長学的アプローチ」と題するワークショップを開催し、多様 な太陽電池用材料を対象として、結晶成長を中心とする材料科学の観点から、材料の高品質化による太陽 電池の高効率化を中心として議論を行った。107名の参加者を集め、ワークショップ開催を中心に据えた 本共同研究によって、多様な材料をベースとする太陽電池の高効率化に向け、結晶学的な課題が明らかと なり、また、課題解決に向けた指針を得ることができた。特に、バルク結晶シリコンと薄膜結晶シリコン の内容については、成果を取りまとめた本の出版を企画し、Springer 社より出版を行う。 格子欠陥研究の現状と今後の在り方

東北大学・金属材料研究所 米永 一郎、岩佐 義宏、千葉 晶彦、永井 康介、宇佐美 徳隆、大野 裕

1. はじめに

近年物質材料中の格子欠陥を制御し、さらに積極的に利用する観点での欠陥工学 Defect Engineering が 注目されてきている。それはナノテクノロジーの要請の元で、2001 年のイギリスの Homewood らによる転 位工学 Dislocation Engineering、日本金属学会においても、「格子欠陥制御工学」、「機能元素のナノ材料科 学」、「巨大ひずみ加工材料の特性と格子欠陥の役割」などのシンポジウムの提案にも見ることができる。格 子欠陥は物質における規則的な原子配列の特異点として、物資の各種機能を左右する。そのため、それらの 各種物性やその発現機構・機能を理解する{欠陥効果}の解明とその欠陥の排除を旨とする「欠陥抑制」研 究が従来の主流であった。上述のような現在注目されてきている研究動向は、無欠陥材料をひたすら希求する のではなく、欠陥の特異点を制御し利用する観点で注目されるであろう。ただ、そのような格子欠陥研究の現状を見 るとき、果たしてその能力と責務を十分に発揮しているといえるか?先述のように格子欠陥に関する研究は、 材料の機能性とその向上に関わるため、その目的実現のために不可欠な基盤知識としてほぼすべての材料において 展開されている。そして、国内、国外で各レベルでの学会、研究会、シンポジウム等が開催され、議論が進められる。 ただ、それが逆に個別の材料での知識の展開と深化にとどまり、材料に依拠しない基盤知識としての格子欠陥研究の 拡大になっているかを考えるとき、残念ながらそうとは言い難い。その原因としてはいくつか考えられる。まず、対象とな る物質・材料の領域が金属、半導体、酸化物、金属ガラス、炭素ナノチューブ・フラーレン、タンパク質、有機材料等、 多岐にわたって拡大していること、さらに、各分野での主たる興味がそれぞれ機械的特性制御、電子光学特性などの 機能性の制御、構造欠陥の発生ないし発達の抑制など様々な物性評価・制御技術の開発など、その目的を異にする ことなどである。このような状況で、格子欠陥に関する研究はその研究領域ないし学会の分散化が加速されていると認 識せざるを得ない。

本共同研究は、いわゆる物質・材料の区分を超え、さらに基礎と実用の分野、理論と実験を問わず、材料 における欠陥研究の現状を総括するワークショップを開催し、その共通となる基盤知識を確立し、今後のあ るべき研究の方向性を忌憚なく議論することを目的とした。特に、従来タイプの研究会のように、特定の物 質材料、新物質材料の開発や特異な現象の説明そのものではなく、金属、半導体、有機材料等、多岐にわた る物質材料で格子欠陥研究の現状をそれぞれの立場で議論し、今後の物質材料の開発のために有用な格子欠 陥に共通する基盤的知識の確立とその裾野の拡大を目指した。

2. 研究経過

下記、2回のワークショップを開催した。以下に各ワークショップのプログラムを記す。

東北大学金属材料研究所ワークショップ

「格子欠陥研究の現状と今後の在り方」(第1回)

平成 20 年 9 月 24 日(水) 午前9時~午後4時30分 金属材料研究所 2 号館講堂

1-1. 開会挨拶 座長:斎藤峰雄(金沢大) 1-2. 「21 世紀の格子欠陥研究に残された課題」の出版にあたって(2002 年の宿題) 西谷滋人(関西学院大) 1-3. タンパク質結晶の格子欠陥研究の現状 橘 勝 (橫浜市大)、小島謙一 (橫浜創英短大) 1-4. カーボンナノチューブの欠陥-現状と課題 目良 裕、前田康二(東大) 座長: 大野裕 (東北大) 1-5. 半導体ナノ結晶成長と欠陥、ゆらぎ 河野日出夫 (阪大) 1-6. 先端シリコン物性開発 Impurity doping and defects in silicon nanowires 深田直樹 (NIMS) 1-7. ナノ金属・合金の水素吸蔵特性 山内美穂(北大, JST-PRESTO),北川 宏(九大, JST-CRESTO) 1-8. 液体金属脆性研究の現状 小泉大一 (明大) 座長: 西谷滋人 (関西学院大) 1-9. ボロン、ダイヤモンド結晶における高濃度ドープによる超伝導実現:一高圧による実現ー 白井光雲、出倉春彦 (阪大) 1-10. 半導体中の点欠陥の第一原理計算 西松 毅(東北大) 1-11. 陽電子消滅法による半導体中の空孔型欠陥研究の現状と今後 #上耕治、長谷川雅幸(東北大) 1-12. GaN 中転位の走査拡がり抵抗顕微鏡観察 上村祥史、枝川圭一(東大) 座長:前田康二 (東大) 1-13. 太陽電池の高効率化に向けた Si バルク多結晶の組織・欠陥制御 宇佐美徳隆、沓掛健太朗、藤原航海三、中嶋一雄(東北大) 大野 裕 (東北大) 1-14. 顕微鏡法を用いたナノ電子物性評価の現状と今後 1-15. 電子線ホログラフィーによる電磁場解析 進藤大輔 (東北大) 1-16. 閉会挨拶 東北大学金属材料研究所ワークショップ 「格子欠陥研究の現状と今後の在り方」(第2回) 平成 21 年 1 月 19 日(月)~20 日(火) 金属材料研究所 COE棟 セミナー室1 2-1. 開会挨拶 座長: 大野裕 (東北大) 2-2. ナノ粒子の構造物性 保田英洋 (神戸大工) 2-3. フラーレンを使ったプラズマ溶射による炭素膜合成と炭素構造変化 吉見享祐 (東北大環境) 座長: 谷本久典 (筑波大数理物質) 庭瀬敬右 (兵庫教育大) 2-4. 極限環境下での物質ナノ構造の破壊と創製 2-5. カーボンナノチューブの融解および格子欠陥周辺の構造緩和 星野公三 (広島大総合) 2-6. Defects and Electronic Properties in IVth-group Nano Materials K. Tanigaki, J. Tang, J. Ju and Z. Li (東北大 WPI、理) 2-7. クラスレート化合物の構造と物性 田中克志、金正煥、岡本範彦、乾晴行 (京大工) 座長: 庭瀬敬右 (兵庫教育大) 2–8. Direct Observation of Atomic Defects in Carbon Nanotubes 末永和知 (産総研) 2-9. 高延性バルク金属ガラスの開発 横山嘉彦、A. R. Yavari^{*}、井上明久^{*}、 山崎徹*、P. K. Liaw**、藤田和孝**(東北大金研、東北大 WPf、兵庫県立大+、テネシー大**、宇部高専**) 2-10. 準結晶の転位と変形 枝川圭一 (東大生産研) 2-11. 金属ナノ結晶材の特異物性と粒界相転移 谷本久典、水林博(筑波大数理物質) 2-12. 巨大ひずみ加工と格子欠陥 堀田善治 (九大工) 座長: 吉見享祐 (東北大環境) 2-13. Incipient plasticity of nanoindentation 渋谷陽二 (阪大工)

2-14.	超高速変形における点欠陥生成	佐藤裕樹(東北大金研)
2-15.	イオン照射による酸化物の欠陥生成機構	安田和弘(九大工)
2-16.	イオン照射によるナノ構造表面形成	新田紀子、
	長谷川季也、保田英洋、林禎彦、義家敏正*、谷脇雅文	(神戸大工、京大原子炉、高知工科大)
		座長:保田英洋(神戸大工)
2-17.	クラック先端からの転位発生の3次元トモグラフィによる解析	東田賢二、田中将巳(九大工)
2-18.	微小格子欠陥のダイナミクスの TEM その場観察	荒河一渡(阪大超高圧電顕)
2-19.	転位の可逆運動を利用した Fe ₃ Al 合金の巨大擬弾性	安田弘行(阪大工)
2-20.	Co-Cr-Mo 系合金の動的・静的再結晶挙動と転位構造の関係	
	山中謙太、森真奈美、黒須	<i>信吾、松本洋明、千葉晶彦(東北大金研)</i>

座長: *東田賢二(九大工) 木村好里(東工大総合理工)*

2-21. E21型金属間化合物の構造空孔と機械的性質

2-22. II-VI 半導体人工格子における格子欠陥解析

岡本範彦^{、, 現}、Lianfeng Fu^{}、N. D. Browning^{*、**}(UC Davis^{*}、^現京大工、Lawrence Livermore Nat. Lab. **)* 2-23. 引き上げ法シリコンの種子-結晶界面におけるミスフィット転位発生現象

太子敏則、大野裕、米永一郎(東北大金研)

2-24. 閉会挨拶

3. 研究成果

ワークショップ「格子欠陥研究の現状と今後の在り方」は第1回を平成20年9月24日(水)に、第2回を平成21 年1月19日(月)と20日(火)の両日に開催し、物理学会格子欠陥分科、応用物理学会・結晶工学、金属学会、機械 学会、化学会などの分野からの参加があり、その参加者数は、各回それぞれ50名であった。

それらのワークショップでは、その目的に沿い、いろいろな物質・材料の格子欠陥、特に点欠陥と転位に関する特性 評価と制御に関し、第一線にある研究者が講演を行った。また、最近の格子欠陥研究の特徴として、材料・物質のナノ 構造化による利用の進展につれ、新たな物性の顕在化ないし発現が報告されつつあること、またそのための新しい観 察法及び微細領域の精密評価法の発達があり、それらの成果も講演に含まれた。尚、各講演者にはさらに各分野で の現状認識とその展望、問題点に関するコメントを求めた。

第一回ワークショップでは、1・2)格子欠陥研究における継続的懸案事項の紹介、1・3)巨大分子構造の生体材料の弾性特性研究の在り方、1・4)極微細構造デバイス性能に格子欠陥が直結するカーボンナノチューブ研究の現状、1・5)SiC、Siナノワイヤー・ナノ粒子での原子配列のゆらぎ、確率的欠陥発生の理解に向けた課題、1・6)Siナノワイヤデバイス実現のための不純物制御の最先端研究の現状、1・7)金属・合金における水素吸蔵特性のナノサイズ化による新現象の発現、1・8)長い歴史はあるが、液体金属による破壊強度・延性の低下に関する研究が進展しない状況、1・9)超伝導実現が期待されるボロン添加ダイヤモンドでの機構と半導体への展開、1・10)点欠陥研究への第一原理計算適用の可能性、1・11)半導体中の単原子空孔検出法として陽電子消滅法の展開の可能性、1・12)転位の一次元バンドによる細線の実現に向けた研究と新手法の確立、1・13)結晶粒界を利用した低コスト・高効率太陽電池のための基礎研究の現状、1・14)近接場電子顕微鏡法によるナノ領域での個別分光物性評価の実現に向けた課題、1・15)ホログラフィーを利用した電場と磁場の可視化の欠陥研究への展開について、報告され、討論が行われた。

第二回ワークショップでは、2・2)電子励起による GaSb ポーラス半導体の形成へ寄与する欠陥特性の 解明の現状、2・3)プラズマを用いた炭素膜合成における構造相変態の機構、2・4)物質の破壊による再創製 に向けた課題、2・5)カーボンナノチューブの諸機能について格子欠陥の構造緩和に及ぼす影響の解明、 2・6)IV 族ナノ構造体の新物性応用研究の最先端、2・7)クラスレートの構造欠陥が核となる熱電物性の探 索、2・8)カーボンナノチューブの点欠陥の直接観察、2・9)金属ガラスの延性に係る研究の現状と課題、 2・10)回転対称性と準周期制を特徴とする準結晶の転位と機械的特性の研究の展望、2・11)金属ナノ粒子界 面で発現する相転移と物性に関する熱力学的考察の現状、2・12)大量の格子欠陥が導入される状況下での み見出される新現象とその応用への展開、2・13)現在主要な機械的特性解明の手段となりつつあるナノイ ンデンテーションでの局所塑性変形の現状、2・14)大量の原子空孔が形成される、転位運動を介しない超 高速変形の可能性、2・15)照射によるイオントラック構造、選択的イオンはじき出し現象など酸化物セ ラミックスでの格子欠陥研究、2-16)イオン照射を利用した半導体表面構造の創製、2-17)クラック先端での転位発生の3次元観察法の確立と応用、2-18)個々の転位と不純物との相互作用の直接観察、2-19)転位 運動を利用した弾性制御、2-20)再結晶を支配する転位機構の解明と生体機能材料への応用、2-21)規則構 造化合物の原子空孔を利用した耐熱合金の開発への課題、2-22)II-VI 族半導体人工格子で発見された新 しい格子欠陥の解明、2-23)結晶成長における界面でのミスフィット転位の発生機構の解明と結晶性制御 への応用について報告され、討論が行われた。なお、両回のワークショップではその趣旨に添い、全て ロ頭講演として、一講演に対して、様々な視点・側面からの質問や集中的な討論ができるように企図し た。

各講演の詳細については、アブストラクト集、東北大学金属材料研究所ワークショップ「格子欠陥研究の現状と 今後の在り方」と「格子欠陥研究の現状と今後の在り方」(第2回)を参照されたい。(結晶欠陥物性学部門ホームペー ジへ掲載)

4. まとめ

本ワークショップは物質・材料によらず、物性の基盤知識としての格子欠陥研究の裾野の拡大を企図して、 多様な分野での最先端研究の現状を相互に紹介し、直裁に議論することを行った。そのために、ワークショッ プでは有機・生体材料から半導体、金属、金属ガラスまでの広範な材料分野で第一線の若手研究者の方々によ り、それぞれの最新の欠陥研究で見出された現象や新しい評価法について、講演がなされた。特に、強調すべ きことは、講演者・参加者が物理学会、金属学会のみならず、応用物理学会、さらに機械系や化学系学会等で 活動中であり、異なる学会ゆえに、日常的には接点が非常に少なく、そのような皆様に、ある意味強制的に他 分野での成果やトピックスに接してもらう機会となった。ただ、参加者より、普段聞けない、非常に新鮮な内 容であったと指摘された。この観点で、研究の多様性と、その領域を越えた融合研究の必要性を認識する機会 となったと考える。また、このような研究会の継続が合意された。



ワークショップ「格子欠陥研究の現状と今後の在り方」の概念図

多孔質チタンのプラズマ低温酸化による生体ー力学協調型インプラント材料の作製

研究代表者名 東北大学・学際科学国際高等研究センター・増本 博

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・後藤 孝、東北大学・金属材料研究所・千葉 晶彦、 東北大学・大学院歯学研究科・佐々木 啓一、東北大学・大学院歯学研究科・鈴木 治、 兵庫県立大学・大学院工学研究科・小舟 正文、東京医科歯科大学生体材料工学研究所・野村 直之、 東北大学・金属材料研究所・松本 洋明、東北大学・大学院歯学研究科・鈴木 祐子、 東北大学・大学院歯学研究科・穴田 貴久、東北大学・大学院歯学研究科・折居 雄介、 東北大学・大学院歯学研究科・藤川 亮、兵庫県立大学・大学院工学研究科・多田 英人、 東京医科歯科大学大学院医歯薬総合研究科・田中裕生子、 東京医科歯科大学大学院医歯薬総合研究科・蘇亜粒図

1. はじめに

インプラント治療の成否には、既存骨を破壊しないことやインプラント体周囲の速やかな骨再生が求められる。しかし、現在使用されている金属チタンインプラントは、その弾性率が高いため、既存骨を破壊してしまう可能性がある。本研究における研究分担者らは、チタンインプラントの弾性率(110 GPa)を既存骨の弾性率(30 GPa)とほぼ同等にする多孔質チタンを粒子焼結法により作製し、細胞が粒子間の細孔に進入し架橋するといった細胞親和性に優れていることを明らかにした(金研、東京医科歯科大)。

一方、チタンの生体適合性は、チタンの表面酸化膜(酸化チタン膜)の状態により変化する。しかしチタンと 酸化チタンとの熱膨張率は大きく異なるため、表面酸化膜を作製するには、プロセス温度の低下が必要である。 本研究代表者らは、RF プラズマなどに比べてプラズマ密度や電子温度が高い高活性なプラズマのため、低温で の酸化が期待できる電子サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマに着目し、ECR プラズマを用いた金属チタンの低 温酸化により、金属チタンからチタニアへの傾斜機能構造を有する表面酸化膜が高速に生成することを明らか にした(学際センター、金研)。さらに、得られた表面酸化膜は、0CP に代表されるバイオセラミックスが金 属チタンや熱酸化チタンに比べて2~3倍早く付着できることを明らかにした(歯学研究科)。

そこで本研究は、まず、金属チタンの ECR プラズマ酸化を行い、その酸化条件と結晶構造および石灰化挙動 の関係を調べ、人工歯根や人工関節などのインプラント体として再建医療に有望な低弾性「多孔質チタン」に、 プラズマ低温酸化による表面改質を施し、骨伝導能や骨誘導能を付与させることにより、生体力学的な適応性 と早期骨結合(オッセオインテグレーション)の獲得を同時に可能とする新たな生体-力学協調型インプラン ト材料の創製を目的とした。

2. 研究経過

まず、上記目標を効率的に達成するために、[材料工学]、[生体工学]および[歯科インプラント学]の異 分野融合的な研究組織を構成した。具体的には、低弾性率多孔質チタンの作製と多孔質チタン表面のプラズマ 低温酸化による組成傾斜化チタニア膜の生成と力学的評価を[材料工学(金研、学際センター、東京医科歯科 大学および兵庫県立大学)]、さらに in vitro 生体活性評価として骨誘導物質である第8リン酸カルシウム (OCP)の合成・析出を[生体工学(歯学研究科・顎口腔機能創建学)]、得られた生体協調型インプラントの in vivo動物埋入実験による評価を[歯科インプラント学(歯学研究科・歯科補綴学)]が行った。これらを 有機的、実質的に融合して、インプラント構造体および生体-インプラント界面を最適化し、力学的・生物学 的に協調設計したインプラント材料を創製す研究組織を構築した。

今年度は、以下のことを行った。

(a) 多孔質チタンの作製とその評価

- ・多孔質チタンの作製と多孔質チタンのヤング率、粒度、密度および表面の結晶構造・表面組織の材料物性 的評価を行った。
- (b) ECR プラズマによるチタン基板の低温酸化と最適化および生体適合性評価
- ・金属チタンの ECR プラズマ低温酸化を行い、プラズマ酸化前後の表面チタニア膜の結晶構造・表面組織・ 表面荒さ・ぬれ性等の材料物性的評価を行った。
- ・リン酸緩衝溶液、Hanks 溶液により OCP、HAp などの in vitro での析出実験を行い、骨伝導能力の高い最 適プラズマ酸化条件を見いだした。

3. 研究成果

(3 a) 多孔質チタンの作製とその評価

・実験方法

多孔質チタンは真空ホットプレス装置を用いて作製した。材料として粒 径が 300-355 μ m および 600-710 μ m の Ti 粉末を用いた。直径が ϕ 8 mm の黒鉛ダイスに Ti 粉末を入れ、焼結温度 1073 K、真空度 10⁻³ Pa、負荷 荷重 3.0 MPa の焼結条件で 1.8 ks の保持時間ホットプレスを行った。図 1に示すとおり、1回のホットプレスにより試料サイズ ϕ 8 x 2 mm の多 孔質チタン試験片をを 3 個の得た。



図1 多孔質チタン作製方法

・実験結果

図2に得られた多孔質チタンの表面写真を示す。球形を維持した Ti 粉末が均一に敷き詰められた表面をしていた。多孔質チタン試験片の XRD 回折からは、Ti のピークのみが認められた。

表1に粉末の各粒径におけるダイス中のサンプルの位置と気孔率との関係を示す。気孔率は位置が下方にあるサンプルが増加した。これは上方からの片押しによりサンプルを作製しているため、上方のサンプルがより 圧縮されたものと考えられる。粒径が300-355µmのサンプルの方が600-710µmのそれよりも気孔率は低かった。図3に多孔質チタンの気孔率と弾性率との関係^[1]を示す。各種粉末粒径や焼結温度に依らず多孔質チタン の弾性率は、気孔率と相関関係を有している。本研究で目的とする人間の骨に近い弾性率を有する多孔質チタン ンを得るためには、気孔率が30~37%付近である必要がある。本研究で得られた多孔質チタンの気孔率は、約 31~41%であることから、人間の骨に近い弾性率を有することが示唆される。



図2 多孔質チタンの表面写真

表1 多孔質チタンの気孔率

	位置	気孔率(%)
粒径	上	31.3
300- 355μm	中	34.3
	下	36.3
粒径	F	36.9
600- 710μm	中	39.8
	Т	41.1



図3 多孔質チタンの気孔率と弾性率の関係¹⁾



(3 b) ECR プラズマ酸化によるチタン基板の低温酸化と最適化

· 実験方法

ECR プラズマ酸化装置を用いて酸化した(図4)。マイクロ波(実効電力900W)に8.5×10⁻²Tの磁場を印加 することにより ECR 条件を満足させて、ECR プラズマを発生させた。酸化用基板には CP チタン第2種(10mm x 10mm x 1mm)を用いた。酸化ガス(0₂)流量はいずれも50 cm³/min、全圧(P_T)は3.3x10⁻³ - 9.3x10⁻¹ Pa、試料の 酸化温度(T_{sub})を赤外線ランプにより室温~600 ℃に加熱した。酸化時間は30,60min とした。作製条件を表 2に示す。

得られた膜の構造解析、組織観察およびぬれ性測定には、XRD および SEM および接触角測定装置を用いた。 骨誘導特性は 0CP [Ca₈H₂(PO₄)₆・5H₂0]の析出による石灰化挙動で評価した。0CP は骨や歯のヒドロキシアパタイ トの前駆物質であり、その合成物は優れた骨形成能を示すことが確認されている。得られたチタン酸化膜被覆 基板をリン酸緩衝溶液に浸漬し、温度 25 ℃、pH7 で試適濃度の Ca および P 溶液を注加することで 0CP の析出 を行った。さらに 0CP が析出した基板を SBF 浸漬し転換挙動を調べた。

・実験結果

熱酸化温度(T_{th})400 ℃以下では結晶質の酸化チタン膜は得られなかったが、T_{th}が500 ℃以上でルチル相の酸化チタン膜が得られた。一方、ECR プラズマ酸化では、酸化温度(T_{ECR})300 ℃以上でルチル相の酸化チタン膜が得られた。ECR プラズマ酸化温度の上昇にともない、ルチルのピーク強度は増加した。図5に(a)酸化処理を行っていないチタン基板、(b)T_{th}=300 ℃で熱酸化した基板およびT_{ECR}=300 ℃で ECR プラズマ酸化した基板上にそれぞれ石灰化処理をした後のX線回折図形を示す。石灰化後は OCP および DCPD (dicalcium phosphate dihydrate)が析出した。







図 6 (a) に酸化処理を行っていないチタン基板、(b) に T_{th} = 300 °C で熱酸化したチタン基板、(c) に T_{ECR} = 300 °C で ECR 酸化したチタン基板の石灰化後の基板表面写真を示す。いずれの基板表面においても、石灰化によって 多くの析出物が認められた。これらの析出物は OCP および DCPD (dicalcium phosphate dihydrate)の混合物 であった。得られた膜の石灰化に及ぼす酸化温度の影響を図 7 に示す。 $T_{ECR} \leq 300$ °C ではほとんど変化がなか ったが $T_{ECR} > 300$ °C では、酸化温度の上昇にともない石灰化量は増加した。酸化処理を行っていない基板上(a)



に析出した析出物の重量を1とした場合、熱酸化した基板上(b)では約2倍、 ECR 酸化した基板上(c)では約3 倍の石灰化物が析出していた。

図8に石灰化に及ぼす酸化時の全圧の影響を示す。 $3.3x10^{-3} < P_T < 1.5x10^{-2}$ Pa では、酸化圧力の増加にともない石灰化量は増加し、 $P_T = 0.015$ Pa で最大値となった。 $1.5x10^{-2} < P_T < 9.3x10^{-1}$ Pa では、酸化圧力の増加にともない石灰化量は急激に減少した。

図 9 に ECR 酸化したチタン基板上への OCP 析出量に及ぼす酸化温度および酸化時間の影響を示す。T_{sub} が 300℃以下では、T_{sub}の増加にともない OCP 析出量は増加し、T_{sub}=300℃で最大値となった。T_{sub}が 300℃以上





図14 Ti基板表面組織のECRプラズマ酸化時間変化 (a)石灰化後、(b)石灰化前

では、T_{sub}の増加にともない 0CP 析出量は減少した。酸化時間が 60 分よりも 30 分の時に 0CP 析出量が増加した。

図 10 および 11 に ECR プラズマ酸化によりチタン基板に析出した酸化チタンの膜厚および表面荒さに及ぼす酸化温度および酸化時間の影響を示す。酸化温度および時間の増加にともない膜厚および表面荒さは増加した。

図 12 に ECR 酸化したチタン基板のぬれ性に及ぼす酸化温度および酸化時間の影響を示す。T_{sub}が 300℃の時に接触角は最大値となった。酸化時間が 60 分よりも 30 分の時に接触角が増加した。

図 13 に Ti 基板の石灰化におよぼす ECR 酸化時間の影響を示す。酸化時間の増加にともない石灰化量が増加 し、30~60 min で最大となり、その後は酸化時間の増加にともない減少した。

図 14 に Ti 基板表面の酸化時間変化を示す。酸化時間 15min の石灰化前の基板表面組織は平滑であった。酸化時間の増加にともない Ti 基板表面の荒さは増加した。

図 15 に 0CP が析出した基板を SBF 浸漬した結果を示す。1 日の浸漬後、HAp の析出が認められ、3 日後には、 ほとんどの 0CP は HAp に転換した。



4. まとめ

低弾性率多孔質チタンの作製を行い、金属チタンの ECR プラズマ酸化により酸化チタン膜を作製し 0CP による石灰化を行った。金属 Ti の ECR 酸化により、Tsub=300~600℃で、結晶質ルチル膜が得られた。酸化温度 = 300℃、酸化時間 = 30min、酸化圧力 = 0.015Pa において酸化した基板表面には、最も多くの 0CP 析出物が認められた。酸化後の酸化膜の表面観察、膜厚、表面荒さ、ぬれ性の測定を行った。石灰化量はぬれ性に影響を受けることが明らかになった。SBF 溶液へ1日の浸漬後、HAp の析出が認められ、3日後には、ほとんどの 0CP は HAp に転換した。ECR プラズマ酸化による低温短時間の酸化チタン膜生成によって、インプラント金属チタンの石灰化能の向上が期待できる。

参考文献

[1] Oh IH, NomuraN, Masahasi N, Hanada S, Scripta Mater 2003, 49:1197-1202

工業分析における新しい分析・解析方法の研究動向

研究代表者 東洋大学・工学部・岡本 幸雄

研究分担者 東北大学·金属材料研究所·我妻 和明

1. はじめに

金属素材産業においては、分析・解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。また、国際競争におい て優位を保つためには、材料特性の優れた、付加価値の高い鋼製品の研究開発が求められているが、 鋼組織のナノスケール解析を簡便に行うことのできる解析装置が必要とされている。このような対象 には高速応答が可能な分析・解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、"金属素材産業に資する分析・解析法の研究"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する。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。

2. 研究経過

平成20年12月1-2日にわたり、ワークショップを金研講堂にて開催した。講演件数27件からなり、工程管理の効率化とリサイクル技術向上を目指したオンライン・オンサイト分析(プラズマ分光・レーザ発光分析)に関する研究を中心に、化学分析、ガス分析、さらには素材特性の発現メカニズムの理解につながる最新のX線、電子線を利用した表面分析・構造解析に関する研究報告がなされた。参加者は総数が133名であり、大学および研究機関以外に、素材開発に立ち会う企業から33名の参加があった。

3. 研究成果

以下個別の講演内容について紹介する。

本研究課題の代表研究者である、岡本幸雄(東洋大・工学部)により"微粒子分析のためのヘリウ ム大気圧マイクロ波プラズマの諸特性"と題する講演があった。微粒子素材は、医薬品や電子材料等 で広範に使用されており、その加工技術の高度化に伴い製造制御に資する計測技術の開発が必要とされている。特に、サブミクロン以下の微粒子の組成、結合状態、粒径や個数をリアルタイムで解析できる技術が求められている。ヘリウム合い気圧マイクロ波プラズマ(2.45 GHz,1kW)を用いた発光分析法はこの分析対象に適用するための基本的特性についての研究成果が報告された。

河原伸幸(岡山大・自然科学研究科)により"火花誘起ブレイクダウン分光法を利用した混合ガス 濃度計測"と題する講演が行われた。点火プラグを利用した放電プラズマから発生する分子ラジカル 種の発光強度を計測し、その測定よりエンジン燃料中の気体種の濃度が簡便に決定できることを示し た。

伊藤真二(物質・材料研究機構)による"アルゴングロー放電質量分析法における相対感度係数"と 題する講演では、固体試料中に極微量含まれる元素の定量分析を行うための、感度補正方法について 述べられた。様々なマトリックス構成の標準試料群を用いて、相対感度係数を求め比較したところ、 相対感度係数に大きな差違はなくその値を一元化する可能性について報告された。

津越敬寿(産業技術総合研究所)により"リアルタイムモニタリングとしての発生気体分析"と題 する講演が行われた。セラミックス素材の原料はバインダ等の役割を果たす有機物質を含有し、これ らは製造過程に経る加熱プロセスにおいて熱分解・除去されるが、様々な種類の有害ガスを放出する 場合があり、その in-situ なモニタリングは生産現場において重要である。また、セラミックス材料 においては、その製造過程に大きな温度変化を伴う焼結プロセスがあるため、製造管理を行うために in-situ な分析方法が必要とされる。これらに適する方法として発生気体分析は極めて有効であること が報告された。

上本道久(都立産業技術研究センタ)による"鉄鋼材料における粒界浸潤性抑制機構解明に向けた 銅鉄界面近傍のホウ素の分析"と題する講演では、鋼組織の粒界に偏析し、材料の加工性や機械的特 性を劣化させるホウ素の分布を調べるため、レーザーアブレッションによる固体試料の直接サンプリ ング-ICP発光分析法の開発が述べられた。偏析元素の同定やその存在量を in-situ に評価できる分 析方法としての実用化が期待できることが論じられた。

廣瀬潤(堀場製作所)により"EDS自動粒子解析と多変量解析を用いたアルミニウム合金中析出物の分析"と題する講演が行われた。アルミニウム素材中の合金析出物は、その機械的特性等に重大な影響を及ぼすため、その粒径や形状、個数等を簡便に評価できる解析方法の開発が必要とされてきた。走査電子顕微鏡像中に現れる析出物を EDS 分析によりその種類を判別し、さらに多変量解析の手法を用いて、材料全体の析出物の構成を推定する方法について論じられた。

相本道宏(新日鐵・先端技術研究所)により"鉄鋼スラグの海洋藻場造成利用における溶出鉄の分 析"と題する講演が行われた。日本沿岸域における有用海藻類の育成のため、栄養素としての鉄供給 が有効な手段であると考えられており、この目的のため、鉄鋼スラグと腐食土を混合した施肥剤を実 際環境に投入し、その効果について海水中の鉄溶出量を長期間モニタリングすることにより観察した 結果が報告された。

板橋英之(群馬大・工学部)による"フローシステムを利用した溶液中の微量成分分析"と題する 講演では、新規な方法としてオールインジェクション分析法が紹介された。この方法は流路内に試料 と試薬を循環混合させるプロセスを実現するもので、通常のフローインジェクション法と比較して、 試薬の消費量と廃液量を低減することができ特にオンサイト分析法として有用なものである。

芦野哲也(東北大・金属材料研究所)により"燃焼-赤外線吸収法による鉄試料中微量炭素の定量" と題する講演が行われた。鉄鋼中に10⁻⁶g/g レベルで含まれる微量炭素を燃焼赤外線吸収法により定量 するための試料前処理方法について論じ、試料表面に吸着する炭素の除去方法、及び燃焼用磁器容器 や燃焼促進剤に起因する炭素成分の低減方法について検討された。

渡辺充(リガク・応用技術センタ)は"蛍光X線分析法による高合金の分析"と題する講演を行った。パーセントオーダの高い濃度で含まれる合金元素の含有量を評価するため、ファンダメンタルパラメータを用いた補正法が有効であることを示した。

北川邦行(名大・エコトピア科学研究所)により"エネルギーシステムの分光化学計測"と題する 講演が行われた。近赤外レーザ吸光分光法による燃料電池内で起こる反応のその場計測や、多チャン ネル高速ビデオカメラ分光システムを用いた小型トカマク装置における電子温度・密度の計測に関し ての研究成果が発表された。

葛谷幹夫(中部大・工学部)による"レーザマイクロプローブ複合分析システム"と題する講演に おいては、レーザ照射による固体試料の局所サンプリングと発光分析法、質量分析法、およびガスク ロマトグラフィ分析法を組みあわせた分析装置が紹介された。本装置の実際分析への適用例として、 各種プラスチック試料中に含まれる RoHS 指令有害重金属の定量分析が報告された。

沖野晃俊(東工大・総合理工学科)により"微量元素分析用マイクロプラズマ源の開発"と題する 講演が行われた。微少量試料の高感度元素分析を目的として開発された、体積が極めて小さい、パル ス動作の直流放電プラズマ励起源の特性や実際分析への応用が報告された。

太田貴之(和歌山大・システム工学部)による"レーザプラズマ発光分光分析法による金属微粒子 を用いた発光増強効果の検討"と題する講演では、植物体中に含まれる金属元素をフィールド観察で きる分析装置として、レーザ誘起プラズマ発光分析装置の開発が報告された。金属微粒子を植物体に 塗布することにより発光強度が増大する現象に関して、その機構解明のための実験検討が発表された。

若井田育夫(原子力研究開発機構)により"ブレークダウン発光分光法とアブレーション共鳴分光 法を組み合わせた非接触遠隔分析技術開発"と題する講演が行われた。原子炉燃料の分析においては、 リモートセンシング可能な分析技術が不可欠であり、レーザ誘起プラズマを用いた発光分析法は最も 有力な方法である。本報告では、レーザアブレーションによりプラズマ中に導入された試料原子に、 選択的に吸収が起こる波長のレーザ光を入射することにより起こる、レーザ励起共鳴蛍光法や共鳴吸 収法の分析特性について論じられている。

大場正規(原子力研究開発機構)による"ダブルパルスLIBS法による金属及び酸化物のレーザ プラズマ発光特性"と題する講演では、2種類のパルスレーザに遅延時間を加えて照射する方法を用 い、一方をプラズマ励起源、もう一方をアブレーション源として用いる発光分析法の分析特性に関し て報告している。

赤岡克昭(原子力研究開発機構)により"LIBSによるウラン酸化物中の不純物測定法の開発" と題する講演が行われた。ウラン原子力燃料中に不純物レベルで含まれる元素群を高感度・高精度で 定量するための、レーザ照射条件や計測条件の最適化に関して検討が行われた。

我妻和明(東北大・金属材料研究所)により"パルスバイアス電流変調法を用いたグロー放電発光 分析法の高感度化"と題する講演が行われた。高周波グロー放電プラズマを励起源とした発光分析法 において、バイアス電流を導入することにより発光強度の増大が観察される。さらにパルス化したバ イアス電流を導入することにより、励起される原子発光を変調し、FFT検出器を用いて変調成分を 選択的に検出することにより、発光分析の高精度化が実現された。

吉川孝三(北大・工学研究科)による"防腐剤(CCA)処理木材のLIBSによる判別方法"と 題する講演では、木材中に含まれる防腐剤の種類を構成金属元素の違いから判別するために、オンサ イトで迅速識別が可能な特性を有するレーザ誘起ブラズマ発光分析法の適用が報告された。

辻典宏(新日鐵・先端技術研究所)により"真空紫外レーザを用いた1光子イオン化による多塩化 ベンゼンの検出"と題する講演が行われた。ダイオキシン前駆体として知られる塩化ベンゼン類の高 感度検出を実現するため、1波長レーザ照射によるイオン化による質量分析計の開発が報告された。 塩化ベンゼン化合物を1段でイオン化するための、真空紫外線領域の可変波長レーザの設計が述べら れている。

義家亮(名大・工学研究科)により"ガス中気相水銀の直接分析"と題する講演が行われた。レー ザ誘起プラズマ発光分析法による、廃ガス中の水銀の直接分析法について報告されている。水銀原子 の高感度検出を実現するために、レーザ照射条件や測定条件の最適化が検討された。

大津直史(北見工大・機器分析センター)により"その場処理を利用した XPS 分析による表面反応 の精密解析"と題する講演が行われた。高真空装置中での試料処理および測定の全てを行う分析手法 について報告されている。鉄およびマンガン-シリサイドの初期参加挙動の解析およびレーザー照射 によるチタン表面窒化現象の解析結果について紹介された。

今福宗行(日鐵テクノリサーチ)により"鉄単結晶表面および内部のひずみ・応力分布測定"と題 する講演が行われた。鉄単結晶の応力状態が磁区構造に及ぼす影響を解明するため、新たに考案した X 線応力解析法について紹介された。鉄単結晶内の三軸応力の応力分布の解析事例の報告があった。

篠田弘造(東北大・多元物質科学研究所)により"X線吸収分光法を利用した雰囲気を選ばない元素 識別・表面深さ分解化学状態分析"と題する講演が行われた。新たな表面構造解析法として考案・開 発した斜出射蛍光収量法による深さ分解 X線吸収端微細構造解析に関する報告が行われた。鉄基合金 における合金元素の表面濃集と酸化の解析事例について紹介された。

佐藤成男(東北大・金属材料研究所)により"X線構造解析法を用いた Cu-Ti 合金のナノ析出物形成 過程の追跡"と題する講演が行われた。Cu-Ti 合金の時効特性に対する析出物形成過程を X線小角散乱 法および X 線吸収端微細構造解析から解明した報告がなされた。時効に伴い析出物は成長するが、特定の時効ステージから析出密度が増加から減少に転ずることが報告された。

浅田敏広(日産アーク)により"透過電子顕微鏡を用いた ZnMnGaO₄薄膜の組織解析"と題する講演 が行われた。ZnMnGaO₄ 薄膜を作製し、透過電子顕微鏡観察から組織解析を行った結果に関する報告が なされた。ZnMnGaO₄ に現れた特徴的なナノ柱状組織の観測と組織と結晶の関わりについて詳細に述べ られた。

4. まとめ

27件の講演は、様々な試料を対象とした分析・解析に関するものであり、個々の課題に対処する ための新たな分析・解析装置に必要性が認識された。それぞれの講演に対し、産学間での積極的な意 見交換が行われ、この討論にもとづき、現在抱える"工業分析"の課題を鮮明化し、今後の技術開発 の方向性および研究テーマが明確化された。

ガス吸蔵材料における安定性評価に関する研究

研究代表者名

産業技術総合研究所・計算科学研究部門・池 庄 司 民 夫

研究分担者名

産業技術総合研究所・計算科学研究部門・小 川 浩、手 塚 明 則 物質・材料研究機構・計算材料科学研究センター・片 桐 昌 彦 東北大学・学金属材料研究所・川 添 良 幸、水 関 博 志、佐 原 亮 二、Belosludov, Rodion

1. はじめに

「ガス」は、その流動性と圧縮性から使いやすい面もあるが、エネルギー源として見た時そのエネルギー密度 が低いので、それを種々の形で貯蔵する必要がある。例えばメタンハイドレートでは、メタンが、水分子が作 る氷に似た骨格の中に貯蔵されている。水素吸蔵合金では合金結晶の空隙に水素が保存される。このような吸 蔵材から効率よくガスを取り出す、あるいは効率よく吸蔵させるには、これら吸蔵材の安定性が重要である。 過度に安定な場合は、ガスを取り出す時にエネルギーが必要であり、不安定ならガスを吸収できない。このよ うな安定性は単に熱力学的な面だけでなく、速度論的な面や機械的な面からの検討も実用上重要である。

以上のように単一の側面からだけでなく、種々の面からの検討が必要なことがわかる。このようなガス吸蔵 は、一般的に複雑な様相を示していることが多いが、それを純粋な形で検討することは、ガス吸蔵の現象を理 解し、その開発を促進する上で重要である。そこで本研究では、計算科学的に種々の面からガス吸蔵材の安定 性について検討する。

本研究では、このような安定性と吸蔵について、第一原理的なシミュレーションから評価・予測を行うと同 時に、どのようなパラメータを持つと安定かつ大きな吸蔵量と可逆的な出し入れが可能かを分子動力学および 統計力学の面から検討する。さらに、格子力学など、機械的な側面からの安定性も議論する。

ガス吸蔵材料には種々の結晶や化合物が知られているが、それらの中にはガス吸蔵の特性に関連して興味ある物性を示すものが多い。例えば、水素貯蔵材として良く研究されている LiBH4 には、リチウムイオン伝導の高い相が存在することが最近見つかっている。このような材料についても、シミュレーションの対象とした。

2. 研究経過

ガス吸蔵材には、種々のタイプがあるが、ここでは、ハイドレート、ミクロ孔金属錯体物質(MOM)、合金 などを対象として、このような基材(ホスト)と吸蔵されるガス(ゲスト)との相互作用を種々の計算科学的 手法で記述する。そのために、以下の3点から、安定性を評価する手法を検討した。

(1) 第一原理計算

ゲストーホスト分子内および分子間の相互作用の定量的解析には、第一原理計算が必要であり、金属材料研 究所で開発している全電子密度汎関数理論の TOMBO などの電子状態計算プログラム、分子系で一般的なガウ シアン、結晶系でよく使われる VASP を対象に応じて使う。

(2) 格子力学計算

異なる構造をもつ氷とハイドレートの動力学、熱力学、機械的性質を広い圧力-温度領域で原子レベルのモ デル化には格子力学が適している。

(3)分子動力学計算

材料の安定性と吸排出の速度、およびイオン拡散などの種々の特質を評価するには、第一原理分子動力学が 適しているが、イオン拡散の計算には大きな系を対象にする必要があるので、産業技術総合研究所で開発して いる FEMTECK を用いる。

以上の計算では、計算するパラメータ領域が広いので、スーパーコンピュータを用いて有効に進める。

3. 研究成果

水素吸蔵合金は、古くから可逆的に水素を出し入れできる水素貯蔵材として知られている。しかし、その水

素化時の構造安定性を支配する因子については不明な点が多い。そのような水素化時の安定性について、古典 分子動力学計算から考察した。多くの機械的特性が、合金を構成する各原子のサイズに依存することがわかり、 水素化時の安定性にどのような合金元素の組み合わせがいいかを推測する手段となるという重要な発見が得 られているが、これをどのように発展させるのが良いのか議論して、種々のプロジェクトでの研究に寄与した。 (1) ミクロ孔金属錯体物質(MOM)

我々のグループでは独自に第一原理計算プログラム TOMBO を開発している。今年度は、MOM に共通する芳 香族有機化合物リンカーと水素分子の相互作用に注目し、ベンゼン分子-水素分子からなるミニマムモデ ルを導入して、TOMBO コードを用いた第一原理計算により、その結合エネルギーを評価した。特に、リン カーに Li 原子をドーピングすることによる MOM-水素分子間の結合エネルギー、電荷移動とその起源を詳 細に検討した。その計算結果を汎用第一原理計算プログラム (VASP, SIESTA) とも比較した。この計算成 果は修士論文の形でまとめた。

(2) ハイドレート

水素クラスレート内のゲスト-ホスト間とゲスト-ゲスト間相互作用を正確に求めるために、ケージ 状に配置した水分子内のゲスト分子の影響を系統的に調べた。水分子の構造はクラスレート CS-II の一 部から大小二つのケージを抜き出した構造を初期構造とした。Gaussian コードを用いてケージ内にメタ ン分子を含んだ系の構造最適化を MP2/6-31+G(d) レベルで行った。HF/6-31+G(d)、B3LYP/6-31+G(d)では メタン分子と水分子のネットワーク間の相互作用を再現出来ないことが明らかになった。より一層の高 精度第一原理計算の開発・実装が望まれる。

(3) リチウムボライド (LiBH4)

水素ガスの吸蔵材料として有望なリチウムボライド(LiBH4)には、Liイオンの高いイオン伝導性の相のあることが、最近、折茂ら(東北大)により発見されている。このイオン伝導機構について調べるため有限要素 基底を用いることで高並列性を実現した第一原理計算コードFEMTECKを用いて、200~300原子程度の系をス ーパーセルとして第一原理分子動力学計算を行った。水溶液中でのプロトンなどのイオン拡散は、第一原理分 子動力学シミュレーションで再現されているが、固体中のイオン拡散は活性化エネルギーが高く困難である。 そこで、実際の現象の観測される 400K よりかなり高い温度に設定することでイオン伝導が再現できた。現在、 その機構を解析中である。

4. まとめ

それぞれの系に適するプログラムコードを用いて、ガスの吸着特性やイオン伝導について調べた。これまで にない大規模あるいは高精度計算の要求される系なので、まず計算精度の検討を行っているところである。計 算精度が十分に確かめられたなら、次に吸着機構や伝導機構の解明に踏み込んでいきたい。

第 2 部

研究部 一般研究

YBCO 系超電導線材用 Ni-W 配向基板の熱処理による組織変化と電熱特性

研究代表者名 一関工業高等専門学校・電気情報工学科・亀卦川尚子

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・小林典男、村上義弘

1. はじめに

YBCO テープ線材の超電導層は、金属基板上に中間層を介して蒸着される。金属基板は線材の厚さの 殆どを占め、線材の機械的強度、電気的、熱的伝導度の支配的要因となる。従って、基板の特性を明ら かにすることは、超電導線材を用いた機器開発において必要不可欠である。我々は、すでに、Ni 多元合 金である Hastelloy について、ビッカース硬さ、低温熱伝導度、比熱、電気抵抗率の計測を行い、線材 製造工程の加熱環境がこれらの特性に与える影響を明らかにした。

Hastelloy 基板を用いて、優れた臨界密度特性、機械的特性を有する線材が開発されているが、一方で、 低コスト線材の開発も進められている。超電導層等の成膜工程で真空環境を必要としない MOD 法によ る作製では、Hastelloy に比べて安価で、圧延と熱処理の最適化によってそれ自体を配向させることので きる Ni-W 合金を基板として用いている。本研究では、3 at%と5 at%の W を含む Ni-W 配向基板につ いて、ビッカース硬さ、熱伝導度、比熱、電気抵抗率の計測を行い、Hastelloy との違いを評価した。

2. 研究経過

測定には、昭和電線で製作された厚さ 70µm、幅 5mm の鋳造テープを用いた。強圧延加工した Ni-W 合金テープの配向熱処理温度は 1100℃で、熱処理(BA)時間は 60 分または 20 分である。電気抵抗は冷凍 機を用いてヘリウムガス雰囲気冷却で、DC4 端子方で測

定し、熱伝導度測定は同じく冷凍機を用いて定情熱流法 で行った。比熱は、東北大学金属材料研究所の PPMS で 測定した。SEM で粒界を観察し、マイクロビッカース法 で硬さを計測した。これらの結果を、すでに得られてい る Hastelloy の値と比較し、評価した。

3. 研究成果

図1に SEM による表面観察の結果を示す。W 濃度3 at%と5 at%の試料の結晶粒界の大きさは、どちらも数 +µm の程度である。面内配向度は6.5~6.9deg である [1]。

図2、3に、それぞれ、電気抵抗と熱伝導度の温度依存 性を、Hastelloy 圧延基板の結果とともに示す。Ni-W 基 板の電気抵抗率は、室温以下の温度領域で $10~50 \mu \Omega cm$ であり、Hastelloy 基板が $100 \mu \Omega cm$ 以上であるのに比 べて、数倍小さくなっているのが分かる。特に、W 濃度 が3 at%、熱処理(BA)時間が 60 分の試料では、温度 20 K で $15 \mu \Omega cm$ 程度まで減少している。これを反映し て、熱伝導度は、多元合金である Hastlloy より高くなっ ている。W 濃度が 3 at%の試料では、室温で Hastlloy の約 4 倍大きい。図 4 に、比熱の測定結果を示す。Ni-W 配向基板と Hastelloy 基板は、ともに Ni 基合金であり、 その比熱の大きさに大きな差異は無いことが分かる。こ れらの実験結果は、Ni-W 配向基板は Hastelloy と同じ大 きな熱容量を有するとともに、高い電熱伝導特性を示し、





- 図 1. 結晶粒界の SEM 像。
 - (a) Ni-3at%W(BA20min)
 - (b) Ni-5at%W(BA20min)
クエンチ時の熱安定性の見地からは、 Hastelloy よりも優れた線材基板であると いうことができる。

マイクロビッカース法を用いて計測した W 濃度が 3 at%と 5 at%の試料の平均の硬 さは、それぞれ、140HV、160HV の程度 であった。これは Hastelloy が 400~ 500HV であるのに比べてかなり低い。

加熱環境のこれらの特性への影響を調べるために、試料を 400~850℃で短時間ア ニールして同様の測定を行ったが、顕著な 変化は、観測されなかった。Hastelloy で 観測されたような熱処理による組織変化が 存在すれば、これを線材硬度の強化に利用 できると期待されるが、そのためには、さ らに長時間熱処理した場合の効果や、圧延 の程度、BA との相関を明らかにしていく 必要がある。

4. まとめ

Ni-W 配向基板の電熱特性、硬さの測定、 SEM 観察を行い、その結果を、Hastelloy 基 板と比較検討した。Ni-W 基板の高い電気伝 導度、熱伝導度、大きな比熱は、Hstelloy に 勝っており、線材の熱的安定性に大きく寄与 する。しかしながら機械的強度が低い。短時 間の熱処理では、微細組織に変化は観測され ず、硬さに向上は見られなかった。

- 5. 参考文献
- [1] 高橋保夫他,昭和電線レビュー, Vol.57, No.1 (2007), P50-53



図 2. Hastelloy 基板と Ni-W 基板の電気抵抗



図 3. Hastelloy 基板と Ni-W 基板の熱伝導度



図 4. Hastelloy 基板と Ni-3 at%W の比熱

研究課題名

鉄中の炭素・窒素と置換型溶質原子の相互作用エネルギーの系統的評価

研究代表者名 大阪府立大学・工学研究科・沼倉 宏

研究分担者名

大阪府立大学・大学院工学研究科・西田智哉,大阪府立大学・大学院工学研究科・森本 肇 東北大学・金属材料研究所・古原 忠,東北大学・金属材料研究所・宮本吾郎

1. はじめに

高純度極低炭素鋼・窒素鋼の組織と特性の制御において最も重要な因子は炭素・窒素と合金元素の相互作用 であり、これを定量的に特徴づけるパラメタ、すなわちこれらの溶質原子間の相互作用エネルギーを正確に評 価することが必要である.従来より融鉄およびッ鉄(オーステナイト)については多くの研究が行われており、 特に製鋼において最も重要となる融鉄中の相互作用については系統的なデータが得られているが、工業的に最 も重要な α鉄(フェライト)における相互作用に関しては研究報告も少なく、信頼できるデータは数例しかな い.本研究では、炭素(C)、窒素(N)と親和性の強いいくつかの 3d 遷移金属元素(M)について Fe-M 希薄合 金を作製し、α単相領域内における炭素・窒素それぞれの固溶度および力学緩和の測定を行う.これらの実験 によって炭素・窒素の固溶度および拡散挙動におよぼす添加元素 M の影響を調査し、統計熱力学モデルに基づ く解析によって M-C および M-N 原子間の相互作用エネルギーを求める.以上の方法により、実用鋼の材料設計 の指針となる基礎データを整備する.

2. 研究経過

本研究では不純物の少ない鉄に微量の目的元素(置換型溶質,炭素あるいは窒素)を精密に制御して添加し た試料を作製することが重要となる.これを行う第一段階として,鉄試料を高純度化するために湿水素焼鈍を 行う必要がある.次に,試料中に残存している不純物の濃度を電気抵抗測定あるいは力学緩和測定により評価 するが,その際に侵入型不純物を確実に固溶とするために数百度で真空熱処理したのち急冷する必要がある. 今年度は,これらの処理に必要となる水素焼鈍装置(一定の分圧の水蒸気を含む水素気流中で試料を熱処理す る電気炉)および真空急冷装置(真空をやぶらずに高温から0℃に急冷する電気炉)を,沼倉と古原が以前共 同研究を行っていた際に用いていた主要部品をもとに再構築した.

3. 研究成果

上述のように現在は試料作製のための装置構築の段階である.市販の純鉄を用いて試行し、水素焼鈍装置、真空急冷装置ともに必要な性能を有し、必要となる機能を果たすことを確認した.

4. まとめ

次年度はまず,試料作製の第二段階として必要となる,所定の濃度の炭素あるいは窒素を添加する気相浸炭 装置と気相窒化装置を再構築する.これらの装置が整備でき次第,微量の置換型溶質と炭素あるいは窒素を添 加した希薄合金試料を作製し,置換型溶質が炭素・窒素の固溶度と拡散係数に及ぼす影響を電気抵抗測定と力 学緩和実験により調べ,相互作用エネルギーを評価する予定である.

骨のリモデリングに及ぼすインプラントデバイスの弾性率の影響

研究代表者名 名城大学・理工学部・服部友一

研究分担者名 東北大学・金属材料研究所・新家光雄,赤堀俊和,仲井正昭 大阪大学大学院・工学研究科・中野貴由

1. はじめに

近年,骨折固定用のデバイスには,高強度を有するステンレス鋼やチタン合金が使用されており,強固な初 期固定による早期の荷重支持を可能にしている.しかし,これら金属材料の弾性率は,一般に骨組織のそれと 比較して著しく大きいため,埋入時に周辺骨組織への力学的刺激が減少し,骨の萎縮や吸収を招く.我々は無 毒性および非アレルギー性元素から構成され,良好な強度-延性バランスおよび低弾性率を示す Ti-29Nb-13Ta-4.6%Zr 合金(TNTZ)を開発・研究してきた.本研究では,TNTZ,Ti-6Al-4V 合金(Ti64)お よび SUS316L ステンレス鋼(SUS)を用いて実験用骨接合プレートを作製後,それによる家兎脛骨骨折モデ ルの固定を行い,骨組織の反応を調査・検討した.

2. 研究経過

TNTZ(E(弾性率)=58 GPa), Ti64(E=108 GPa), SUS(E=161 GPa)を用いて骨接合プレートと長さ 10 および 12 mm の螺子とを作製した.全身麻酔および無痛下にてニュージーランドホワイトラビット(雄, 3kg)の左脛骨に骨折モデルを作製し,鋸断部をプレートおよび螺子を用いて固定した.骨折部の転位を防ぐ ため,術後 3 週の免荷飼育後,通常飼育を行った.脛骨正面および側面のX線撮影を術後 2 週毎に 48 週まで 行った.48 週埋入後,TNTZおよびTi64 プレート埋入家兎の両脛骨を採取し包埋した.骨標本をプレートの 近位,中間位および遠位に分け,各部位から薄切標本を作製し,顕微 X 線画像を撮影後,光学顕微鏡を用い て観察した.

3. 研究成果

術後 0 週での X 線撮影より、いずれのプレートも転位を起こすことなく鋸断部に固定されたことが確認さ れた.また、仮骨の形成は TNTZ および Ti64 プレートでは術後 2 週で,SUS プレートでは術後 1 週で確認 され、骨癒合は全てのプレートにおいて術後 4 週で確認された.さらに、骨折線の消失は TNTZ,Ti64 およ び SUS プレートにおいて,それぞれ術後 25 週,14 週および 11 週で確認され、術後最終週の 48 週では全て のプレートにおいて骨吸収が確認された.骨標本の観察により、Ti64 プレートでは皮質骨の菲薄化が認めら れ、特にプレート直下で著名であった.特に、中間位では菲薄化が著しく、僅かな骨組織が残存するのみであ った.TNTZ プレートにおいても皮質骨の菲薄化が認められたが、近位のプレート直下に海綿骨様の骨形成が 観察され、中間位および遠位では、髄腔内に細い骨組織が観察された.また、脛骨の外径拡大が観察された. 皮質骨の菲薄化は、諸家の報告と同様にプレートの設置により脛骨の力学的刺激が低減したためと考えられ る.このとき、プレート直下では骨膜の圧迫、血流の減少が合併し、骨組織の萎縮が特に進行したと考えられ る.TNTZ プレートにおける外形拡大は Ti64 プレートのそれと比較して著しく、新しい皮質骨の形成により 生じており、髄腔内に観察された骨組織は古い皮質骨の残存であることが確認された.異種プレート間の差異 は、力学的刺激の大きさと分布に影響を受けた結果であり、特に TNTZ プレートでは、相応の力学的刺激が 発生することにより、プレートが設置された環境に順応した骨のリモデリングが生じたと推測される.

4. まとめ

弾性率の異なる金属材料を用いて骨接合プレートを作成し、それを用いて家兎脛骨骨折モデルの固定を行い、骨組織の反応を調査したところ、低弾性率を有する TNTZ プレートは、ストレスシールディングを抑制し、適切な骨のリモデリングを促進することが明らかになった.

巨大ひずみ加工による水素貯蔵材料の創製

九州大学・工学研究院・堀田善治 東北大学・金属材料研究所・池田一貴、中森裕子、折茂慎一

1. はじめに

軽量な水素貯蔵金属として Mg や Ti が良く知られているが、室温付近での水素化反応は極めて遅く、一般 に Ni, Co, Fe などの遷移元素と合金化したり、ひずみを水素雰囲気下で導入して反応速度を高める試みがなさ れている。近年、断面形状が変化せずに大量にひずみが導入できる巨大ひずみ加工プロセスが考案され、既存 材料の力学特性が飛躍的に向上できることが示されている。代表的な形状不変加工プロセス法として高圧捻回

(High-Pressure Torsion: HPT) 法が知られている。粉末状でもバルク状でも大量にひずみが導入できること、操作が単純であること、導入ひずみ量を厳密に制御できることが特徴として挙げられる。本グループのこれまでの共同研究により、水素貯蔵特性を示さない MgNi₂合金に HPT 法で巨大ひずみを付与することで、0.1mass%の水素貯蔵特性が現れることを示した[Y. Kusadome, K. Ikeda, Y. Nakamori, S. Orimo, Z. Horita, Scripta Materialia, 57, 751-753, (2007)]。本研究では、引続き MgNi₂合金に HPT 加工を施し、水素貯蔵量をどの程度まで高めることができるのか、また、試料取扱いにどのような注意が必要かについて検討した。

2. 研究経過

HPT 加工は室温大気中で行い、2.8 GPa で 30 s 加圧してそのまま 1 rpm の速度で 10 回転させ、円盤状試料(直径 10 mm、厚さ 0.8 mm)を作製した。なお、HPT 試料は中心部にひずみが入りにくい状態にあることから中心部近傍を除き、粉末状にしてから水素化処理を行った。水素化処理はいずれの試料も 1.0 MPa の水素雰囲気のもと、373 K の温度で 10 h 行った。構造解析は XRD (X-ray Diffraction)で行うとともに、水素貯蔵特性評価のため、熱重量-示差熱分析(Thermo Gravimetric-Differential Thermal Analysis; TG-DTA)を行った。MgNi₂粉末試料約 10 mg を Al 製または Al₂O₃製パンに秤量し、昇温速度 5.0 K/min で測定した。

図1は TG-DTA の結果で、試料 A では約 1.5mass%の重量減少が起こり、試料 B では約 0.2mass%の重量減少となっている。前者は HPT 加工後速やか(1日後)に分析した場合で、後者は6ヶ月後に分析した場合である。いずれの試料も HPT 加工は同一日に行い、水素化処理は TG-DTA 分析直前に行っていることから、HPT 加工後6ヶ月間保管中に変化が生じたものと思われる。図2は両試料の水素化処理前の X 線プロファイルである。両者に違いが見られなかったことから、HPT 加工後に回復など内部構造に変化が生じたとは考えにくい。試料保存は Ar 雰囲気中で行ったものの、酸化物の形成などが影響を及ぼしたものと考えられる。

3. 研究成果・まとめ

一般に水素貯蔵性を示さない MgNi₂でも、HPT 加工で巨大ひずみを付与することで、1.5mass%の水素貯蔵 性が出現することが確認された。ただし、HPT 加工後は経時変化することがあり、取扱いに注意が必要であ る。



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

研究代表者 三重大学・教育学部(物理)・牧原義一 研究分担者 東北大学・金属材料研究所・池田一貴, 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。 我々はこれまでの研究から、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 CaLi2系金属間化合物が、軽量水素吸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。

CaLi₂は室温で 5~7 mass%の水素と反応するが、反応後は CaH₂と LiH に分解する。同様に、CaMg₂は 300℃で 5~6 mass%の水素と反応し、反応後は CaH₂と MgH₂に分解する。近年、寺下らは CaMg₂の置換 型化合物である C14 相 (Cao.sLao.2)Mg2.2Nio.1が、室温で約 5mass%の水素を吸蔵し、吸蔵後も C14 相を保 持することを見出した。この化合物は、220℃で分解し、320℃から水素を分解放出した。吸蔵に伴う分解が 抑制された理由は、La 置換によりラーベス相 AB₂の原子半径比 RA/RBの値が積層構造としての理想値 1.225 になり、構造が安定化するためと説明している。

本研究では、可逆的に水素を吸蔵放出する新規高容量水素吸蔵合金を見出すことを目的として、CaLi2を母合金とする新たな置換型ラーベス相化合物を系統的に作製するとともに、上記の CaMg2の例を指針として、原子半径比 R_A/R_Bの値が 1.225 に近い CaLi2系の置換型化合物を作製して、その水素化特性の改善について調べた。

2. 研究経過

本研究では、アーク溶解により下記の CaLi₂ を母合金とする置換系ラーベス相化合物試料を作製し、XRD 測定および PCT 測定を行って、その結晶構造と水素化特性を明らかにした。

- (1) $Ca(Li_{1-x} Ni_x)_2$; x=0.0*, 0.1, 0.2, 0.5 (2) $Ca(Li_{1-x} Mg_x)_2$; x=0.1*, 0.2*
- ③ (Ca_{1⋅x} Y_x)Li₂ ; x=0.1^{*}, 0.3^{*}• ④ Ca_{1⋅x} Li₂ ; x=0.03^{*}•, 0.1^{*}
- 5 $(Ca_{1-x} La_x)Li_2 Ni_y$; x=0.2,y=0*, x=0.2,y=0.1*, x=0.5,y=0•

3. 研究成果

上記*印の置換型化合物では単相 C14 相が,それ以外では混相が生成することが明らかになった。また,上 記[●]印の物質は,平均の原子半径比 R_A/R_B の値が積層構造としての理想値 1.225 に近い化合物であり, Ca_{1x} Li₂(x=0.1)では R_A/R_B =1.137,それ以外は 1.225 より大きな値となる。

作製した単相および混相系のすべての化合物が室温で 5~7mass%の多量の水素と反応するが,水素吸蔵後は CaH₂, LiH などの金属水素化物に分解し,室温での可逆的な吸蔵放出反応は進行しないことが分かった(図 1)。また, CaLi₂については,1回目の PCT 曲線測定後に,500℃で真空引きを行った後2回目の PCT 測定を行ったが,再水素吸蔵反応は観測されず,500℃における水素放出後の CaLi₂ 再結合反応は起こらなかった。

4. まとめ

本研究では、CaLi₂を母合金とする新たな置 換系化合物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吸蔵放出に伴う結晶 構造変化を明らかにした。今回作製した CaLi₂ 基の置換型化合物群では、可逆的に水素を吸蔵 放出する化合物を発見することはできなかっ たが、室温で 5~7mass%の多量の水素と反応 する新たな単相 C14 相化合物群を見出すこと ができた。今後は、今回の研究で得られた知見 をもとにしながら、さらに高周波溶解法やボー ル・ミル法による新たな化合物群の試料作製を 行って、可逆的に水素を吸蔵放出する可逆性を 有する高容量 Ca-Li 系水素吸蔵合金の探索と その水素化特性の研究を行う。



Zr 基金属ガラスの結晶化及び緩和過程における自由体積の挙動の陽電子消滅法による評価

研究代表者名 大阪府立大学·工学研究科·堀 史説

研究分担者名 大阪府立大学・工学研究科・石井顕人、福本由佳、岩瀬彰宏、 東北大学・金属材料研究所・今野豊彦

1. はじめに

金属ガラスは比較的低温での熱処理によりアモルファス状態で構造緩和を生じ、さらに温度を上げることにより急激 に結晶化を起こすことが知られている。これらの構造変化に際して原子の緩和現象及び移動・結合は物性や機械的特 性に大きく寄与しているにもかかわらず、解明されていないことが多い。本研究ではこれらの過程における電子構造お よび原子構造の変化を各々陽電子消滅法と電子顕微鏡により解明していくことを目的とする。また金属ガラス中の自由 体積についての直接的な測定手法は殆どなく、空隙に敏感な陽電子消滅法を用いて緩和および結晶化における自 由体積の挙動の直接観察を試みる。

2. 研究経過

本年度は、Zr系の構造緩和の挙動を調べるために、単純な3元系組成のZr50Cu30Al20バルク金属ガラス を用いた。試料は東北大学金属材料研究所金属ガラスセンターの協力の下、提供いただいたものを使用した。 試料は切り出して示唆熱測定(DTS)ガラス転移点Tgを測定し、Tg以下での等温焼鈍による緩和実験を行 った。はじめに緩和前のバルク試料の自由体積について詳細な評価を行うために、陽電子消滅寿命測定法によ るデータから自由体積サイズ分布関数を求めるために、長時間の測定を行い寿命の分布関数を導いた。また、 焼鈍温度Ta=673K<Tgで1時間程度の緩和を行い、緩和後の陽電子寿命分布関数も同様に求め、緩和による 自由体積のサイズ分布の変化を調べた。また、緩和時の構造変化に対応する熱量変化を示唆熱測定により吟味 した。

3. 研究成果

陽電子消滅法による自由体積の分布関数を評価した結果、Zr3元系金属ガラスに内包する自由体積は~ 160psec 程度の陽電子寿命を示す空隙を主とした半値幅 psec のばらつきを持っていることがわかった。また、 自由体積の緩和には温度依存性が観察され、密度変化とよく一致することがわかった。一方、エンタルピー緩 和と自由体積の直接緩和の相関について現在検討中であるが、熱量測定にはまだまだ誤差が大きく精度の高い 測定を現在継続中である

4. まとめ

本年度は、金属ガラスに含まれる自由体積の直接観察による空隙分布とその緩和の温度依存性について評価した。これに対応しマクロな構造緩和現象を示すエンタルピー緩和との関連性について今後詳細に検討する。

水素雰囲気中で時効処理した導電性 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、西田 智哉、沼倉 宏 東北大学・金属材料研究所・今野 豊彦、佐藤 和久

1. はじめに

電子機器産業において、半導体を支えるリードフレームや配線連結部分には高い導電性と強度をもつベリリ ウム銅(Cu-Be)合金が多用されている。しかし、Be は有毒で、また希少金属であるが故に高価なため、代 替材料の開発が求められている。その候補としてチタン銅(Cu-Ti)合金がある。この合金は溶体化後に時効 することによって力学的特性が向上し、強度や耐摩耗性は Cu-Be 合金と同等以上となる。一方で、導電率は 最大約 20% IACS(%IACS:純銅の導電率に対する比率)であり、Cu-Be 合金(30-40% IACS)に及ばない。 Cu-Ti 合金の導電率が低いのは、固溶 Ti による Cu 母相(Cu_{ss})の電気抵抗の上昇が大きいためである。最近、 Cu-Ti 合金を水素雰囲気中で時効すると、合金内に拡散した水素が固溶 Ti と反応して固溶 Ti 濃度が低くなり、 その結果、導電率が著しく向上することが見出された[1,2]。本手法により強度と導電性のバランスに優れた Cu-Ti 合金を開発できる可能性がある。本研究では Cu-3 at.% Ti 合金を水素雰囲気中で時効し、その力学的・ 電気的特性の変化、および微細組織変化を調査した。

2. 研究経過

Fig. 1 に水素雰囲気中にて 673, 723, 773 K で時効した Cu-3at.% Ti 合金の導電率、ビッカース硬さを示す。比較 のため、真空中にて 773 K で時効した試料の特性も示す [3]。導電率は真空中で時効した合金では 18% IACS

(IACS: 純銅を基準にした導電率の割合)以下である が、水素雰囲気中の時効した合金はいずれも時効時間に ともない増加し、30 %IACS 以上となる。また、導電率 の向上は時効温度にともない促進する。硬さも時効によ って向上する。特に、673 K で時効したときには、最高 硬さ(Hv = 230)を示す合金で導電率は 32% IACS となる。 これは、競合材(Cu-Be 合金)に匹敵する特性である。

3. 研究成果

Fig. 2 に、水素雰囲気中にて 673 K で 110 h 時効した試 料の TEM 明視野像 (Bright field image: BFI) および制限 視野回折パターン (Selected area diffraction pattern: SADP) を示す. 電子線入射方位は[001]である。SADP では母相 Cu 固溶体からの回折斑点に加えて、1/5 (420) 付近とそ れと等価な位置に Cu₄Ti 相 (MoNi₄型; I4/m、 a = 0.583nm、 c = 0.362 nm) に対応する超格子反射がみられる。 また、BFI では試料中に厚さ 1-3 nm、長さ 10 nm 程度の 大きさの縞状コントラストが試料全体に認められる。こ れは母相中に整合析出した Cu₄Ti 相に起因するものであ



Fig. 1 (a) Electrical conductivity and (b) Vickers hardness of the specimens aged at 673, 723 and 773 K in the deuterium atmosphere of 0.08 MPa. The dashed lines show the value of as-quench alloy.

る。以上のような組織的特徴は、Cu-3 at。% Ti 合金を真空中で時効したときの初期段階の組織と類似している。

Fig. 3(a)は水素雰囲気中にて 673 K で 620 h 時効した試料の BFI である。電子線入射方位は[001]である。Fig. 3(a)では長さ 20-30 nm の縞状コントラストがほとんどの領域に、大きさが約 20 nm の角状コントラストが一部に認められる。縞状コントラストの領域で撮影した SADP(Fig. 3(b))では、母相(fcc、*a*=0.362 nm)からの回折斑点と Cu₄Ti からの超格子反射がみられる。Fig. 3(c)は角状コントラストの領域で撮影した SADP である。この SADP は、母相による回折、TiH₂ (fcc、*a*=0.444 nm)による回折、TiH₂による多重回折の重ね合わせと

して指数付けされる。すなわち、重水素雰囲気中で時効された試料では、 Cu_4Ti 相に加えて TiH_2 が形成される。 TiH_2 粒子の周囲約 50 nm には析出物のない領域が広がり、先行して形成されていた Cu_4Ti が TiH_2 に置き換わったことが推察される。

このように、水素雰囲気中で Cu-3 at.% Ti 合金を時効す ると、真空中での時効と同様に Cu₄Ti が析出および成長す る。また、長時間時効すると TiH₂ も形成する。ここで、 温度 673 K 以上では水素は数分以内に試験片に均一拡散 するので、TiH₂形成は水素の拡散律速ではなく、反応律速 で進行すると言える。つまり、TiH₂は試料内に拡散した水 素と固溶 Ti あるいは Cu₄Ti 相の Ti と反応によって形成し、 これにともなって先行して析出されている Cu₄Ti が分解 し、同時に母相中の固溶 Ti 量の低減が促進される。

以上の研究成果より、Cu-3at.% Ti 合金の水素雰囲気中 の時効にともなう導電率および硬さの変化(Fig. 1)は次の ように説明できる。時効硬化曲線(Fig. 1(b))に関しては、 時効初期段階では水素雰囲気で時効した試料の組織は 真空中で時効した試料と同様なので、この段階での強 化機構は Cu4Ti による析出硬化である。時効温度が高 いほど Cu4Ti は粗大になるため最高硬さは低下する。 過時効段階では Cu4Ti は粗大化するとともに、一部の Cu4Ti は分解して TiH2粒子が形成する。ここで、TiH2 粒子も転位運動の障害となるため強化に寄与するが、 Fig. 4 に示されるように TiH2粒子は同試料内でみられ

る Cu₄Ti 粒子と比較して数密度が低く、大きさは粗大



Fig. 2 (a) Bright field TEM image and (b) SAD pattern of a specimen aged at 673 K for 110 h in the deuterium atmosphere of 0.08 MPa viewed along $[001]_{Cu}$ zone axis.



Fig. 3 (a): Bright field TEM image of a specimen aged at 673 K for 620 h in the deuterium atmosphere of 0.08 MPa viewed along $[001]_{Cu}$ zone axis. (b) and (c): SAD patterns corresponding to the regions 'I' and 'II' in (a), respectively.

である。このため、TiH2粒子の析出よる強度増加は比較的小さいと考える。また、時効温度が高いほど Cu4Tiの粗大化、およびTiH2粒子の形成が促進されるため、硬さも低下する。一方、一般に時効析出型 合金の導電率は、析出相の体積分率が小さいため母相の導電率にほぼ等しい。母相(固溶体相)の抵抗率の 固溶元素による増分40は濃度 Gと次の関係にある。

$\Delta \rho = A C_1 (1 - C_1) \tag{1}$

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 10×10^{*8} Ω m/at.% と報告されている。このため、母相の導電率は固溶 Ti 量に依存する。水素雰囲気中で時効した試料で導電率 が向上するのは、 Cu_4 Ti および TiH₂の析出により母相中の固溶 Ti 量が低下するためであると考える。

4. まとめ

溶体化した Cu-3at.% Ti 合金に対し、水素圧力 0.08 MPa の雰囲気中にて時効温度 673、723、773 K で時効し たときの組織を調査した。その結果、水素雰囲気中にて時効した場合には、時効初期段階では Cu₄Ti が析出し、 その後には TiH₂ が形成し、母相中の固溶 Ti 量が効果的に低減されることを確認した。高強度・高導電性の Cu-Ti 合金を作製するには、合金を水素雰囲気中にて比較的低温度で時効することが有効である。

[参考文献]

- 1. S. Semboshi and T.J. Konno: "Effects of Aging in Hydrogen Atmosphere on Electrical Conductivity of Cu-3 at.% Ti Alloy", *Journal of Materials Research*, 2008, Vol. 23, 473-477.
- S. Semboshi, T. Nishida, H. Numakura and T.J. Konno: "Microstructure, hardness and electrical conductivity of Cu-3 at.% Ti alloy aged in hydrogen atmosphere", *Journal of Japan Research Institute for Advanced Copper-based Materials and Technologies (J. JRI Cu)* (Japanese), 2008, Vol. 47, 165-170.
- 3. S. Semboshi, T. Nishida, H. Numakura, T.Al-Kassaab, and R. Kirchheim: "Effect of aging temperature on microstructure, hardness and electrical conductivity of Cu-3 at. % Ti alloy aged in a deuterium atmosphere", *Journal of Japan Research Institute for Advanced Copper-based Materials and Technologies (J. JRI Cu)* (Japanese), accepted.

ラスマルテンサイト組織形成におよぼすオーステナイト粒界の影響の解明

研究代表者名

島根大学・総合理工学部・森戸 茂一

1. はじめに

鉄鋼のラスマルテンサイトは高強度鋼に現れる非常に重要な組織である。最近ではフェライトとマルテンサイトを混在させた複合組織も利用されるようになり、その重要性が増している。従来、ラスマルテンサイトの 組織解析や生成については主に顕微鏡法によって解析が進められてきた。近年、マルテンサイトは結晶学的な 因子が組織に影響するというコンセプトの元、透過型電子顕微鏡法/菊池図形解析法(TEM/KP)や走査型電子 顕微鏡法/後方電子散乱図形解析法(SEM/EBSP)を使用した解析を行い、ラスマルテンサイトの結晶学籍特徴 を示すことに成功している。また、今までの知見を基に組織形成メカニズムについても研究を進めている。し かし、実際の組織は立体的であり、組織形成を知る上で組織の3次元的な解析が必要となっている。

本研究では、セクション法と SEM/EBSP 法を併用することによりラスマルテンサイトの生成初期を 3 次元 的に観察し、母相であるオーステナイトとの関係を明らかにすることを目的とする。また、複合組織から現れ るラスマルテンサイトについても解析を行い、最終的にマルテンサイトの組織形成因子を明らかにし、組織制 御の指針をつけることが目的である。

2. 研究経過

本年度は低温保持により一部ラスマルテンサイト組織が現れる Fe-Ni-Mn 合金の等温ラスマルテンサイト を使い、ラスマルテンサイトのブロック組織形成について研究を行った。まず、二次元の SEM/EDSP 測定に より粒界より生成しているラスマルテンサイトを選択し、その組織と結晶方位を測定した。その後にシリアル セクショニングによりオーステナイト粒界性格とラスマルテンサイトの結晶方位関係を測定した。その結果を 解析してオーステナイト粒界から現れるラスマルテンサイトのバリアントの選択則を同定した。

3. 研究成果

マルテンサイトが生じたオーステナイト粒の粒界と結晶方位を測定した結果、ブロックが焼鈍双晶から優先 的に成長していることが観察された。また、一つの粒界から現れるブロック内の結晶方位はほぼ同じであるこ とがわかった。この事は粒界や界面がラスのバリアントを選択している事を示している。次にバリアント選択 に強い影響を及ぼす因子を調べたところ、「ラスの成長方向と粒界面の成す角」,「マルテンサイト変態時の歪 が最大となる方向と粒界面もしくは反対側のオーステナイトのすべり系との角度」と「粒界を挟んだ両方のオ ーステナイトと K-S 方位関係を持つ」であることが分かった。それらの選択則はほぼ同じ頻度で現れており、 重なりも少ない。以上の結果から、等温マルテンサイトでは上記のバリアント選択則が有効であることが明ら かになった。しかし、以前報告者らは、優先的にラスが現れるオーステナイト粒界の性格を TEM/KP 法で2 面トレース解析しており、ランダム粒界かつ傾角境界においてラスが多く観察されていた。また、両方のオー ステナイトと K-S 方位関係を持つラスが優先的に現れる傾向はなく、今回の SEM/EBSP によるマクロな測定 結果と矛盾している。これは初期に生成したラスと成長したブロックが一致していない事を示しており、今後、 ブロックの成長過程観察を含めた解析を行う必要がある。

4. まとめ

平成20年度の研究より以下のことが明らかになった。

- 1. ラスは傾角成分を強く持つオーステナイト粒界や焼鈍双晶の非双晶界面から生成する.
- 2. 粒界や界面はラスに対し、以下の条件を満たすバリアントが選択される傾向にある.
- a. ラスの成長方向と粒界面の成す角が小さくなる

b. マルテンサイト変態時の歪が最大となる方向と粒界面もしくは反対側のオーステナイトのすべり系との 角度が小さくなる

3. ブロックの成長に伴い、両方のオーステナイトと K-S 方位関係を持つラスが優先的に現れる

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

研究代表者名

筑波大学·大学院数理物質科学研究科·丸本一弘

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・竹延大志 東北大学・金属材料研究所・岩佐義宏 筑波大学・大学院数理物質科学研究科・藤森琢也 筑波大学・大学院数理物質科学研究科・八巻佑介 筑波大学・大学院数理物質科学研究科・八巻佑介

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20年度に挙げた成果を以下に示す。

<u>ルブレン単結晶 FET の電場誘起 ESR 研究</u>

前年度に引き続き、単結晶 FET 研究を継続した。ルブレン単結晶を物理気相輸送法により成長させ、 シリコン基板上に貼り付けて単結晶 FET を作製し、電場誘起 ESR 測定を行った。今年度は、FET 界面 を自己組織化単分子膜 (SAMs)等により界面修飾したルブレン単結晶 FET についても、電場誘起 ESR 研究を展開した。FET 特性評価により、ESR 測定用素子としては世界最高の 7.7 cm²/Vs の移動度を観 測した。この高特性素子を用いて研究を行い、電界注入キャリアの ESR 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、この高移動度を反映し、界面未処理試料と比較して、ESR 線幅が 2-3 割減少した。これは電荷キャリアの運動に由来する ESR 線幅の運動による先鋭化 (Motional narrowing) が増強されたためで、電荷トラップ時間の減少による局所的な移動度の向上を反映し、FET 移動度の向上とも良く対応する。また、界面未処理試料と同様な、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。この異方性を解析した結果、界面分子状態がバルク分子状態と異なることが明瞭に示された。この結果は、ヨウ素により極めて微量に化学ドープされたルブレン単結晶の ESR の結果とも一致した。よって、ルブレン単結晶の表面分子状態がバルク分子状態と異なることが結 論された。上記のような FET 界面のミクロ特性評価はこれまでに例のない世界初のものである。

4. まとめ

平成20年度はおもにルブレン単結晶トランジスタの研究に取り組んだ。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。また、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。

シリコン結晶中のナノ構造体ドナーの物性と制御

東北学院大学・工学部 原 明人 東北大学・金属材料研究所 大野 裕、米永 一郎

1. はじめに

最近のシリコン(Si)半導体デバイスは、ヘテロ構造に起因した歪や新材料を導入し、またサイズはナノ の領域に至り、その結果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発生し、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、ナノ構造欠陥の発生機構 やその物性の解明、ナノ構造欠陥の発生・増殖を制御する方法、さらにナノ構造欠陥を消滅させる方法の探索 など、半導体中の局所ナノ構造欠陥に関する基礎的知識の蓄積が産業界から強く求められている。

近年、メモリデバイスにおいては欠陥制御のために窒素添加Si結晶が利用されており、窒素の欠陥形成に 及ぼす挙動の解明が重要な研究課題である。本共同研究は、Si結晶中の窒素が関与するナノ構造体ドナーに 注目し、その物性の解明と制御を目的とする。

2. 研究経過

窒素ドープSi結晶に発生するナノ構造体ドナーの起源については、ドープした窒素が関与する窒素関連欠陥モデルと汚染により導入された水素が関与する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。Si結晶内では、水素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、窒素ドープSi結晶と水素ドープSi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比較すれば、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Si結晶と水素ドープSi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する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する。

平成19年度では、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、ドナーの観測条件の最適化 を進め、平成20年度より本格的な物性研究をスタートした。

3. 研究成果

窒素ドープSi結晶と水素ドープSi結晶に対して、350℃から10分間の等時間熱処理を連続的に加え ながらナノ構造体ドナーの発生過程を、低温での電子スピン共鳴を利用して観測した。その結果、両結晶中の ナノ構造体ドナーの発生温度に明確な違いを見出した。水素ドープSi結晶中に形成されるナノ構造体ドナー は、350℃程度から発生するが、他方、窒素ドープSi結晶に形成されるナノ構造体ドナーでは、600℃ 付近から発生量の急激な増加が観測される。このことは両結晶中に形成されるナノ構造体ドナーが異なること を意味する。本現象は、Si結晶中では水素不純物の拡散係数が窒素不純物よりも大きいことを考慮すると説 明できる。

また同時に、両結晶中に発生したナノ構造体ドナーの消滅温度にも明確な違いがあることが明らかになった。水素ドープSi結晶中に形成されるナノ構造体ドナーは約550℃で消滅するのに対して、窒素ドープSi結晶に発生するドナーは700℃付近で消滅する。一般的に、Si結晶中において、水素と欠陥との相互作用は比較的弱いため、低温で分解しやすいことが知られており、本実験結果はその傾向と一致する。

これらの結果は、窒素ドープSi結晶と水素ドープSi結晶に形成されるナノ構造体ドナーの構成成分は異なることを示唆する。

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、窒素ドープSi結晶と水素ドープSi結晶に形成されるナノ構造体ドナーの熱処理挙動を調べ、窒素ドープSi結晶と水素ドープSi結晶に形成されるナノ 構造体ドナーの構成成分が異なることを明確にした。 研究課題名 銅酸化物高温超伝導体のX線散乱による集団励起の理論

研究代表者名

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・筒井健二

1. はじめに

本研究では銅酸化物高温超伝導物質における電荷の集団励起の共鳴非弾性X線散乱による観測可能性を理 論的に探るべく,銅酸化物及び銅酸化物関連物質のX線散乱スペクトル,そして銅酸化物の不純物によるスペ クトルの変化等を数値計算により求め,散乱スペクトルの特徴と電子状態の関係を明らかにしていく.特に最 近では銅酸化物の参照物質であるニッケル酸化物の共鳴非弾性X線散乱の実験が行われはじめ,特徴的なスペ クトルが得られてきた.この実験手段によりストライプ状態の起源に関する情報が得られる可能性があり,銅 酸化物のストライプ状態との対比の上でもこの系における散乱スペクトルの理論が必要になっている.この物 質の光学伝導度の吸収スペクトルにおいて,キャリアの移動によって Ni サイトが低スピン状態への励起が現 れることを, eg 軌道を用いた 2 バンド・ハバード模型に対するクラスター計算により以前に我々は明らかに した.そこで光学伝導度で現れる励起スペクトルと比較しながら,共鳴非弾性X線散乱スペクトルの運動量依 存性,ドーピング依存性,そして励起の起源を議論している.

2. 研究経過

二次元ニッケル酸化物の電子状態を記述する模型として、光学伝導度の議論で用いた模型と同じ模型である 2 バンド・ハバード模型を採用し、その有限サイズでのハミルトニアンを数値的に対角化する数値的厳密 対角化法により基底状態を求めていく. 次に散乱スペクトルの計算について述べる. 鉄属イオンの K 吸 収端非弾性X線散乱は、入射 X線の吸収により、鉄属イオンの 1s 軌道の内殻電子が 4p 軌道に励起され、再 び 1s 軌道に戻ることにより散乱 X線が放出される. この過程の中間状態で主に 1s 内殻ホールと 3d 電子との クーロン相互作用によりフェルミ準位付近の電子である 3d 電子が励起される. そのため入射 X線と散乱 X線 のエネルギーと運動量の変化量の測定により 3d 電子系の励起の様子を調べることができる. このような電 子・光子相互作用に関して二次の散乱プロセスを、共役勾配法とランチョス法を用いた数値計算的手法によっ て計算した. また、光学伝導度及び電荷の動的相関関数も連分数法展開により計算を行いX線散乱スペクトル と比較を行っている.

キャリアが注入していない場合,X線散乱スペクトルのエネルギー位置の運動量依存性が(0,0)-(π ,0)方向に 比べて(0,0)-(π , π)方向で大きくなる計算結果となった.実験結果では(0,0)-(π ,0)方向のみ測定されており,それ はほとんどエネルギー位置が変化しないことが明らかになっている.光励起状態の銅酸化物との違いを明らか にするためにも,(0,0)-(π , π)方向もニッケル酸化物で調べることが興味深いと考えられる.

また、キャリアを注入した場合については、光学伝導度で現れるような、キャリア移動による低スピン 状態への励起をともなったスペクトルがほとんど現れず、光学伝導度の特徴と異なっていることが分か ってきた.その原因を探るために電荷の動的相関関数も計算し現在解析を行っているところである.

3. 研究成果

以上の結果を物理学会で報告した(別紙2 学会等発表2,3).また,銅酸化物の不純物効果についてもその電子状態を議論した.特に Zn 置換効果に関し, Zn サイトを含む d-p 模型および単一バンド・ハバード模型に基づいたクラスター計算を行い,基底状態において単一バンドでの記述が妥当であることを示した(別紙2 雑誌論文1).

4. まとめ

本研究では銅酸化物における電荷の集団励起に関して共鳴非弾性X線散乱による観測可能性を理論的に探るべく、銅酸化物やその不純物効果、ニッケル酸化物のX線散乱スペクトルを数値計算により求め、その特徴と電子状態の関係を調べている.特に、ニッケル酸化物のX線散乱では、光学伝導度と異なった特徴を持つ励起スペクトルが現れることが理論的に得られたが、さらなる解析を現在行っている.

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.最近は強磁性 ハーフメタルやヘリカル磁性体など特徴的な磁気構造を持つ磁性体における近接効果が注目され、そ の興味深い性質が明らかになりつつある。また、弾道的(バリステイック)伝導領域にある半導体へ クーパー対が染み出した場合、クーパー対の性質がどう変わるかなど、素朴な疑問も残っている。

単層グラファイトに対応するグラフェンは、端の構造によって金属から半導体へ性質を変えるな ど、基礎的性質からデバイスへの応用まで、幅広い研究の対象となっている。グラフェン上の電子は 質量のないディラックの方程式で記述できるなど、理論的にも注目される物質である. さらに、グラ フェンに強磁性体や超伝導体を接して、グラフェン上の物性を変更できることから、新たな物性が期 待されている.

2. 研究経過

我々は超伝導近接効果体によって超伝導化した超伝導グラフェンと強磁性絶縁体や外部磁場によって磁化分極した強磁性グラフェンの接合における電子輸送現象を調べた.モデルでは線形な分散関係をもつ励起スペクトルに注目し,強磁性グラフェンのフェルミエネルギーが交換ポテンシャルよりも十分小さいという,通常の金属では実現しない極限を考察した.

また準古典グリーン関数理論を用い、バリステイック伝導領域の半導体へ侵入したクーパー対の 「形」を考察した。

3. 研究成果

グラフェンのエネルギー分散関係は線形分散の原点をエネルギーの原点にとり、エネルギーは原点 に関して上下対称だと仮定した.非磁性状態のフェルミエネルギーをゼロとして交換ポテンシャルを 考慮すると、交換ポテンシャルが大きくなるに従って伝導チャネルの数が増し、電気伝導が大きくな ることがわかる.我々はこの極限で、強磁性グラフェン//超伝導グラフェン(FS) 接合のアンドレー エフ反射率が極めて大きくなることを見出した. また、FS 接合のコンダクタンスのほかに、SFS 接 合におけるジョセフソン電流の奇妙な 0-π転移をはじめとする、電気伝導物性を明らかにした。

等方的な s 波超伝導体の内部では、クーパー対はまさに等方的であるが、バリステイック半導体へ 染み出すと境界条件の影響が顕著になり、極めて複雑な波数依存性を持つ異方的 s 波のペアに変わる ことを明らかにした。

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,異質な金属や強磁性と 接合すると、極めて新しい側面を持つことが明らかになった. 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

鹿児島大学・工学部・加 藤 龍 蔵

1. はじめに

第2種超伝導体をナノ構造超伝導体として量子デバイスに応用するためには、超伝導体表面からの磁束の出入りに大きな影響を及ぼすピン止めポテンシャルがどのようなものか明らかにする必要がある.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

四角要素の2次元有限要素法によりギンツブルグ・ランダウ方程式を数値的に解くプログラムを

完成させ、無限に長い円柱超伝導体の 中心軸に対して、垂直に磁場を加えた 場合に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. さらに、六面体要素の3次元有限要素 法によりギンツブルグ・ランダウ方程 式を数値的に解くプログラムを完成 させ、球形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.

3. 研究成果

右図は、GLパラメータが2の球形超 伝導体に対して、z軸に平行に熱力学 的臨界磁場の半分の大きさの磁場を 印加した場合の超伝導体内外の磁束 密度の大きさのカラーマップである. 要素の大きさは粗いが、マイスナー効 果により超伝導内部から排除された 磁束により、超伝導表面での磁場が大 きくなっていることがわかった.

4. まとめ

四角要素の2次元有限要素法による 数値解析では、超伝導体表面近傍の要 素分割の仕方が数値解に大きな影響 を及ぼすことがわかった。また、3次 元有限要素法の結果である図1と図 2からz軸を含む断面での磁束密度分 布が同じであることがわかるが、図3 のxy平面では、磁束密度が同心円状 に分布していないことがわかる.3次 元での有限要素法では、有限要素の大 きさや、形状及び配置を更に検討する 必要があることが明らかになった。



高温超伝導バルク体の磁場捕捉特性に対する希土類元素置換効果の検討

研究代表者名 岩手大学・工学部・藤 代 博 之

研究分担者名

岩手大学・工学部・内 藤 智 之、佐 藤 清 知 東北大学・金属材料研究所・西 嵜 照 和、小 林 典 男

1. はじめに

RE-Ba-Cu-O 高温超伝導バルク体(RE:希土類元素)は超伝導体 REBa₂Cu₃O₇₋₈と非超伝導体 RE₂BaCuO₅の複合材料 である。溶融法によって直径数十 mm、厚さ 10-20mm 程度の疑似単結晶が得られている。RE-Ba-Cu-O バルク体 に磁束を高密度で捕捉させるとテスラ級疑似永久磁石となる。従来のコイル型磁石と異なり開放空間でテスラ 級磁場の利用を可能にすることから様々な応用が考えられており、より強力な磁場が要求されている。バルク 体の磁場捕捉能力は臨界電流密度 J_cで決まる。理想的な第 2 種超伝導体の J_cは下部臨界磁場を超える磁場領 域では磁場の増加とともに減少するが、銅系高温超伝導体では磁束ピン止め中心の存在によりある磁場領域で J_cが増加する、いわゆるピーク効果が生じる。従って、磁場捕捉能力を高めるには、有効磁場領域の異なる複 数のピン止め中心の導入によってこの J_c のピーク領域を広くすることが出来れば良いと考えられる。本研究 では Y-Ba-Cu-O バルク体の Y サイトを La で置換することによる新たなピン止め中心の導入を試みた。

2. 研究経過

(Y, La)-Ba-Cu-O バルク体は、Nd-Ba-Cu-O バルクを種結晶として用いた溶融法で育成した。La 置換量は最大で 1mo1%(T_c が大きく低下しない程度)とした。育成後のバルク体を 1 気圧、400℃の酸素気流中で 1 週間熱処理した。液体窒素温度(77 K)での臨界電流密度と不可逆磁場 H_{irr} (有限の J_c が存在する磁場の上限)は SQUID 磁束計で測定した磁化曲線から評価した。 J_c は拡張型ビーンモデルを用いて算出した。最大 5 テスラの磁場を c 軸に対して平行に印加した。測定には、図 1 (a) 挿入図に示すように、種結晶から 1mm および 3mm 下の部分から切り出した薄板状試料(2×2×1mm³程度)を用いた。

3. 研究成果

図1(a)および1(b)に、種下1mmおよび3mm試料の臨界 電流密度の磁場依存性 J_c (Hを各々示す。種下1mm試料に ついては0.1%置換試料の J_c (Hが4.5テスラ以上の磁場領 域で母物質の J_c (Hを上回り、それとともに不可逆磁場も 5テスラ以上となり母物質の H_{irr} を上回った。ここで H_{irr} は J_c (H=4A/cm²となる磁場で定義した(図中の点線)。し かしながら、その他の置換量については J_c (Hおよび H_{irr} ともに向上しなかった。一方、種下3mm試料については、 2テスラ以上の磁場領域で全ての置換試料の J_c (Hおよび H_{irr} が母物質のそれを上回った。

4. まとめ

今回、Y-Ba-Cu-Oバルク体のピン止め特性(J_c(*H*および *H*_{irr})を向上させる目的でYサイトへのLa置換を試みた。 現時点で、磁束ピン止め特性に対するLa置換効果は試料 位置やLa置換量に対して系統的に整理するに至っていな いが、少なくともLa置換は高磁場領域でのピン止め特性 向上に有効である可能性があることが分かった。



123型高温超伝導体の結晶育成と過剰ドープ領域の磁性研究

研究代表者名

日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・脇本秀一

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・平賀晴弘、東北大学・金属材料研究所・飯久保智

1. はじめに

銅酸化物高温超伝導体における磁気励起は過剰ドープ領域で超伝導の消滅に伴い強く減衰することが、 La2-xSrxCuO4 を用いた系統的中性子散乱研究から明らかになっている。これは超伝導と反強磁性磁気揺ら ぎが強く相関し合っていることを示しているが、214型の物質にとどまらない普遍的な性質であるかは重要 な問題である。しかし、これまで他の系では超伝導が消滅するほどの過剰ドープ領域試料の作成が困難であり、 検証不可能であった。

本研究では214型以外の銅酸化物高温超伝導体の過剰ドープ領域の研究の足がかりとして、これまでに過 剰ドープにより超伝導の消滅させることができると報告されている123型の高温超伝導体 (La1-xCax)(Ba1.75-xLa0.25+x)Cu3O7+d (CLBLCO)の合成と単結晶育成を試みた。

2. 研究経過

平成20年度6月から7月にかけて CLBLCO の粉末試料の固相反応による合成を行った。8月から9月に かけて TSFZ 法による単結晶育成を試みた。10月から12月にかけて多結晶試料への電気化学的酸化を行 い、ホールを過剰ドープすることを試みた。

3. 研究成果

固相反応による粉末試料の作成では、焼成条件の最適化を行い、ほぼ単相の123相をもつ粉末試料 の作成に成功した。TSFZ 法による単結晶作成手法は214型銅酸化物高温超伝導体において非常に良 く成功しているが、123型では溶融帯の粘性が低く、安定な結晶育成が困難であることが知られてい る。本研究ではソルベントに B₂O₃を混ぜて溶融帯の粘性をあげることを試みた。その結果、B₂O₃を用 いない場合は溶融帯の保持時間が長くても30分程度であったのに対し、B₂O₃を用いた場合は最長で2 時間程度、保持することに成功し、約3mmの析出物を得た。この析出物は123相では無かったが、 今後ソルベント組成を最適化すれば結晶育成の可能性も十分に考えられる。電気化学的酸化は多結晶ペ レットを用いて行った。2週間の酸化を行ったが、磁化率等に大きな変化が無く、十分な酸化には至ら なかった。

4. まとめ

214型以外の銅酸化物高温超伝導体の過剰ドープ領域研究の足がかりとして、過剰ドープが可能と報告されている123型高温超伝導体 CLBLCO の粉末合成、結晶育成、電気化学的酸化を試みた。粉末合成では条件の最適化を行い123単相粉末試料の作成に成功した。TSFZ 法による結晶育成では B₂O₃をソルベント中に混ぜることで溶融帯を従来の4倍の時間安定に保持することに成功し、ソルベント組成の最適化により、TSFZ 法での123型単結晶育成が可能であることを示唆した。電気化学的酸化では十分な酸化が得られなかった。酸化させる時間は数ヶ月単位で行う必要があると思われる。

ウラン系磁性超伝導体における磁性と超伝導の相関の研究

研究代表者名 名古屋大学·大学院理学研究科·佐藤 憲昭

研究分担者名

名古屋大学・大学院理学研究科・坂 聖光、東北大学・金属材料研究所・佐藤 伊佐務

1. はじめに

近年、ウラン系化合物の中に、強磁性と超伝導の共存・競合を示す物質がいくつか発見され、大きな話題と なっている。元来、磁束を排除する超伝導(Meissner 効果)が、磁束を内部に引き込もうとする磁石のなか で発現することは考えにくい。あるいはまた、磁石の内部に存在する巨大な分子磁場は、超伝導 Cooper 対を 破壊すると思われる。しかし、これらの我々の予想に反し、超伝導を示す不思議な磁性体「磁性超伝導体」が 現実に存在することは、私たちの知識あるいは理解が十分でないことを物語っている。磁性超伝導体が、如何 に磁気秩序と超伝導を両立させているかを明らかにすることが、本研究の最終目標である。

2. 研究経過

強磁性と超伝導の共存・競合を示す物質として、現在までのところ、UGe2、URhGe、および UCoGe の3 種が知られている。UGe2は、強磁性が消失しかける高圧下でのみ超伝導を示すのに対し、後の2つは、常圧 でも超伝導を示す。種々の物性測定を行う上で、後者は都合がよい。一方、URhGeは、適当な熱処理を施さ ないと超伝導を示さず、また示したとしても、超伝導転移温度は0.25 Kと低い。これに対し、UCoGeの超伝 導は試料にあまりよらず、またその転移温度も約0.5 Kと比較的高い。以上の理由から、本研究では、UCoGe に焦点を絞った。

3. 研究成果

まず、アルファ放射体実験室において、テトラアーク炉を用いたチョクラルスキー引き上げ法により、単結 晶育成を行った。X線Laue写真法により方位を決定後、放電加工機を用い、適当な大きさ・形に切断した。 これを名古屋大学に送付し、高圧下かつ極低温において、ac磁化率測定を行った。強磁性転移に伴うピーク 異常、および超伝導による反磁性の出現により、Curie温度および超伝導転移温度を圧力の関数として決定し た。これにより、温度対圧力相図を作成した。その結果、一見すると、強磁性転移温度曲線は、超伝導転移温 度曲線と交差するように見える。しかし、両者が共存すると思われる圧力・温度域の様子を詳細に調べると、 2つの曲線は交差することなく、特徴的な様相を示すことが見出された。これは、予想に全く反するもので、 超伝導が強磁性を好むことを示すようにも見える。

また、強磁性と超伝導の相関をさらに詳しく調べるため、いくつかの試料の比熱を 0.1 K 程度の極低温まで 測定した。いずれの試料においても、強磁性と超伝導が観測された。ただし、超伝導転移に関しては、転移温 度および比熱異常の大きさなどに試料依存が見出された。これらを系統的に観察すると、強磁性転移に伴う異 常が大きいものほど、超伝導転移に伴う異常も明瞭に示すことが見出された。このことも、強磁性と超伝導が 互いに好む関係にあることを示すように見える。

以上の点をさらに明確にするために、試料のアニール効果や、圧力下の比熱測定などを進めているところで ある。

4. まとめ

UCoGeの単結晶を育成し、圧力下における交流磁化率測定を行い、温度対圧力相図を作成した。また、極低温下での比熱測定をいくつかの試料に対して行い、強磁性と超伝導の相関を調べた。その結果、予想とは逆に、強磁性と超伝導は互いに引き合う関係にあることを示唆する結果を得た。これらの真偽を確かめるため、いくつかの実験が進行中である。

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

東京工業大学・大学院理工学研究科・小野俊雄 東京工業大学・大学院理工学研究科・梅垣いづみ 東北大学・金属材料研究所・野尻浩之

1. はじめに

1 次元反強磁性体の研究は半世紀以上の歴史をもつが、Haldane ギャップのように次々と新しい問題が出現 し、現在も盛んに研究がなされている。その中で最近、注目されている問題に、S=1/2の1次元反強磁性体に 一様な外部磁場 H の他に外部磁場によって誘起される交替磁場 h が H に垂直に働く場合の励起状態の問題が ある。この交替磁場の起源は、1次元鎖方向に沿ったgテンソルの主軸の傾きの交替とスピンの外積で表され る Dzyaloshinsky-Moriya (DM)相互作用のDベクトルの交替が考えられる。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 [1,2]. 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 KCuGaF₆の 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[3,4].

2. 研究経過

KCuGaF₆は単斜晶系で空間群は $P_{2_1/c}$ である[5]. 八面体 CuF₆はヤーン・テラー効果のために c 軸に垂直に 伸びていて,そのために Cu²⁺の正孔軌道は Fの p 軌道を介して c 軸に沿って連なっている. 従って, Cu²⁺イオ ン間には c 軸に沿って強い反強磁性的超交換相互作用 (J/k_B =103K) が働く.また,結晶の低対称性のために gテンソルの主軸の傾きの交替と D ベクトルが交替する DM 相互作用の両方が存在する. 我々は白金パイプに 原料を封じ,溶融法によって KCuGaF₆の単結晶を作成した.この単結晶を用いて,強磁場 ESR の実験を東北 大金研野尻研究室で行った.実験は野尻教授が開発した高周波高磁場 ESR システム (TESRA-IMR)を用いて行 った.周波数範囲は 135~761.6 GHz で,光源には FIR レーザー,ガン発振器,後進行波管を用いた.また,実 験は有限温度効果と格子振動の効果を抑制するために ³He 冷凍機を用いて, 0.5K の極低温で行った.

3. 研究成果

先に述べたように、量子 sine-Gordon 模型の素励起には、soliton, antisoliton, breather がある (詳細は文献 [1,2]を参照). Soliton 質量の磁場依存性は文献[2]で求められている. Breather は soliton と antisoliton の束縛状 態で、soliton 質量で関係づけられる階層構造が存在する.また、本研究の磁場領域では、3 次までの breather が観測できることになる.本研究では soliton 共鳴、3 次までの breather の全て、また breather 間の遷移の全て、 soliton 共鳴と breather の同時励起、及び2 つの breather の同時励起が観測された.また、量子 sine-Gordon 場理 論の範囲内では説明できない 3~4 個モードも観測され、その総数は最大で 10 個であった.従来のスピン波理 論では、励起モードは2 つしか存在しないので、本実験で観測された励起モードはスピン波理論では全く説明 することが出来ない.我々は量子 sine-Gordon 場理論によって励起モードの割り付けと周波数と磁場の関係を 解析した.そして殆どの励起モードが量子 sine-Gordon 場理論によって見事に記述できることが分かった.こ こで調節する変数は交替磁場と外部磁場の比 h/H のみである.これらの成果は文献[3,4]にまとめられている.

4. まとめ

S=1/2の1次元反強磁性体 KCuGaF₆における q=0の素励起を高周波高磁場 ESR で調べた.得られた磁気励起のモードは最大 10 個にも上る.このモードの数と周波数の磁場依存性のどちらも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 場理論によって初め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, Phys. Rev. B 60 (1999) 1038.

- [2] F. H. L. Essler, A. Furusaki and T. Hikihara: Phys. Rev. B 68 (2003) 064410.
- [3] R. Morisaki, T. Ono, H. Tanaka and H. Nojiri: J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007) 063706.
- [4] Umegaki, H. Tanaka, T. Ono, H. Uekusa and H. Nojiri: Phys. Rev. B 79 (2009) issue 14, in press.
- [5] P. Dahlke, J. Pebler and D. Babel: Z. Anorg. Alleg. Chem. 631 (2005) 115.

幾何学的フラストレート有機ポリラジカルの磁気相互作用の解明

研究代表者名 大阪府立大学・理学系研究科・細越裕子

研究分担者名 大阪府立大学・理学系研究科・中治光晶、藤本昇 東北大学・金属材料研究所・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、有機磁性体の設計性を利用して作製した反強磁性三角格子磁性体 TNN およびその類縁化合物3種類の磁気的性質を調べた。

2. 研究経過

TNNおよびその類縁化合物は同形晶を取り、いずれの化合物も ab 面内で、分子が三角格子 の頂点に位置する二次元ネットワークを形成する。しかし、ラジカル種の違いによって面間ネッ トワーク形成には違いが見られ、TIM においては面間のラジカル間接近が見られない。結晶の 静磁化率測定からいずれの化合物も分子間に反強磁性相互作用を示し、結晶構造から二次元ある いは三次元フラストレート物質であることが示唆されている。実際、0.5K まで磁気秩序が観測 されていない。これらの化合物の磁性モデルを構築するには、まず分子内磁気相互作用と分子間 相互作用を分離して求める必要がある。本研究では、4 種類の化合物について溶液状態の磁化測 定を行い、分子間磁気相互作用を見積もった。さらに結晶状態の磁化測定と比較することで、分 子間相互作用について考察した。

3. 研究成果

パルス磁石と 3He 冷凍機を組み合わせた磁化測定システムを用いて、結晶および溶液の磁化 測定を行った。溶液の測定には、直径 2 mmの肉薄硝子キャピラリーに試料溶液を封管したもの を用いた。TNN結晶および 13%, 4%, 1%溶液について、微分磁化の磁場依存性を測定した。極 大値をとる磁場の値は、固体で 10.5T、13%溶液では 8.5T, 4%溶液では 7T と小さくなり、1%溶 液は 4%溶液と同じ結果を与えた。このことから 4%溶液で十分希釈されていることが分かり、 また分子内磁気相互作用を 2J/k_B=-6.0K と見積もることができた。他の 3 種類の化合物について も同様に 4%溶液の磁化測定を行い、分子内磁気相互作用を TIM: 2J/k_B=-1.2K、BIM: 2J/k_B=-2.4K, 2 α J/k_B=-1.2K、BNN: 2J/k_B=-2.1K, 2 α J/k_B=-5.1K と見積もった。

4. まとめ

反強磁性三角格子磁性体について、溶液および結晶状態の磁化測定を行った。溶液の磁化測定 から、分子内磁気相互作用を同定することができた。結晶と溶液の測定結果を比較し、平均場近 似を用いて解析すると、分子間相互作用の和に相当する平均場係数は、三次元的な結晶構造をと る TNN が-1.6emu/mol であるのに対し、二次元的な TIM のそれは-0.7emu/mol と小さいこと が明らかとなった。今後、次元性の違いがフラストレートした基底状態にどのように反映される のか、引き続き詳しい実験を行ってゆく予定である。 特異な幾何構造をもつ量子スピンクラスターの磁気構造の研究

筑波大学·数理物質科学研究科·大塩寛紀

東北大学・金属材料研究所・野尻浩之、筑波大学・数理物質科学研究科・二瓶雅之、志賀拓也、 星野哲久、三ッ元清孝、桜庭孝仁、武尾まゆみ

1. はじめに

多数の常磁性金属イオンからなる量子スピン多核クラスターの磁気的性質は、金属イオンの種類やスピン の幾何学的な配列、金属イオン間の異方的な磁気的相互作用に大きく影響を受ける。例えば、偶数個の金属 イオンからなる偶数員環状クラスターのスピン配列はシンプルなアップ・ダウンスピンで理解することが可 能であるのに対して、奇数員環クラスターにおいては、スピンのフラストレーションに基づく特異なスピン 状態が現れる。すなわち、奇数員環リングクラスターやキラルクラスター、一次元らせん型錯体の量子的な 振る舞いを詳細に検討し、幾何構造との相関を論理的に明らかにすることで、対称性の破れに基づく新たな 量子物性を見出すことが可能となる。本研究では、無機化合物では実現不可能な幾何構造制御により、特異 なスピン配列をもつ新しい量子スピンクラスター系の創出とその系統的基礎研究を目的としている。

2. 研究経過

我々は量子スピン金属多核クラスターの合理的合成法を確立し、リングやスクエア、キューブなどの特異 な幾何構造をもつナノサイズのスピンクラスターや異核金属多核クラスターを合成してきた(H. Oshio et al, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2007, 80, 608-620, accounts)。さらに、これまでの野尻浩之担当教授との共同研究により、 Mn(III,II)混合原子価7核錯体における量子スピントンネル現象の制御(H. Oshio et al, *Chem. Eur. J.*, 2007, 13, 8445-8453, cover picture)や、マンガン酸化物コアをもつMnCu20核錯体の強磁場下での磁気的振る舞いにつ いて明らかにした(H. Oshio et al, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 3810-3812.)。一方、現在の量子スピン系に関する研 究の多くは、対称心をもつ物質系に関する研究が殆どであり、奇数個の金属イオンからなる環状化合物やキ ラルな構造をもつ量子スピンクラスターに関する研究例は少ない。これらの物質系において期待される対称 性の破れに起因する新しい物性を開拓するには、クラスター分子の幾何構造の精密制御を可能とする合理的 クラスター分子合成法の確立と新しい系の創出、さらにその系統的基礎研究が重要である。本研究では、対 称心をもたない金属イオンの配列をもつ量子スピンクラスターとして、奇数個の金属イオンからなる環状金 属多核クラスターに焦点を絞り、キラルなスピン配列に起因する新規な物理的性質の探求を目的とした。具 体的には、以下の点について検討を行った。

1) HF-ESR 測定による奇数員環クラスター[V^{IV}₇]の磁気構造の検討

2) パルス磁化測定による環状 Cu(II)三核錯体の磁化挙動の解明

3. 研究成果

<u>1) HF-ESR 測定による奇数員環クラスター[V^{IV}₂]の磁気構造の検討</u> 【実験】

 β シクロデキストリン(1)と硫酸オキソバナジウム(IV)を強塩基性水 溶液中で反応させることにより、青色柱状結晶として Na₇[VO₇Na₇(β -CDH₋₁₄)₂]·76H₂O (2)を得た。また、再結晶条件を変える ことで異なるパッキングをもって七核錯体 Na₇[VO₇Na₇(β -CDH₋₁₄)₂]·49H₂O (2')を青色板状結晶として得た。錯体 2 および 2'の HF-ESR 測定によりg値を見積もった。共鳴周波数は95-190 GHzをもちい、1.8、4.2 Kで測定を行った。測定には単結晶試料 を用い、七核リングに対して平行、および垂直に磁場を印加して測定 を行った。



図 1. 錯体 2 のコア構造

錯体 2 の構造を図 1 に示す。2 および 2'は、七つの V(IV)イオンがアルコキソ基およびナトリウムイオンに
架橋されることで環状七核コア構造をもち、環状構造の上下から配位子 1 が挟み込むことでコア構造を安定化
している。分子間は多数の水分子によって隔てられており、環状七核コアはお互いに磁気的に孤立している。
単結晶を用いた 40 mK における磁化測定の結果、磁化曲線は三段階のステップを示した。これらのステップ
は、ゼーマン分裂による $S = 1/2 \rightarrow S = 3/2 \rightarrow S = 5/2$ の基底状態のクロスオーバーに対応する。各クロスオーバー

の磁場は主に、V(IV)イオン間の磁気的相互作用とg値に依存している。そこで、多段階磁化挙動の機構を解明するために、HF-ESR 測定によるg値の決定を行った。測定結果を図2に示す。その結果、2および2'は共に、4.6 T付近に V(IV)イオン(I = 7/2)に対応するブロードな共鳴吸収が観測された。共鳴磁場は温度に依存しなかったことから、1.8 K以上で V(IV)イオンは常磁性的にふるまっているものと考えられる。共鳴磁場の周波数依存(図3)から、2および2'のg値はそれぞれ、1.973および1.975と見積もられた。得られたg値をもとに、現在極低温での磁化挙動について理論解析を行っている。





²⁾ パルス磁化測定による環状 Cu(II)三核錯体の磁化挙動の解明

【実験】

二座架橋配位子(L)と硝酸銅および硝酸亜鉛との反応により、Cu6Zn 七核錯体[Cu₆ZnL₆(H₂O)₂](NO₃)₂·6H₂O (**3**) を褐色柱状結晶として得た。錯体 **3** の磁化挙動を明らかにするために、パルス磁化測定を行った。測定は 0.5 K で行い、20 T まで磁場を印加した。

【考察】

錯体2において、三つのCu(II)イオンは二座配位子Lによって架橋されることで、環状三核ユニットを形成し、さらに、Zn(II)イオンによって二量体を形成している(図4)。Cu(II)イオン間に反強磁性的相互作用(*J*=-3.5 cm⁻¹)が働くことで三核ユニットのスピンはフラステレートし、その結果、三核ユニットは*S*=1/2のスピン量子数をもつ。また、三核ユニットは反磁性Zn(II)イオンで架橋されていることから、ユニット間の磁気的相互作用は非常に弱いものと考えられる。極低温におけるパルス磁化測定の結果(図5)、錯体3は二段階の磁化挙動を示した。これは、二つの三核ユニットが同じ磁場で二段階で磁化されたことによると考えられる(図6)。低磁場域では、二つの三核ユニット(*S*=1/2)の磁化が観測され、さらに高磁場域では、二つの三核ユニットのスピンが同時にフリップすることで大きな磁化の立ち上がりを示すものと考えられる。ここで、磁化の立ち上がりが比較的緩やかなのは、三核ユニット間の弱い磁気的相互作用に起因すると考えられる。今後、様々な常磁性イオンで架橋された環状三核錯体二量体について検討をおこなうことでフラストレート系の集積効果について明らかにすることができれば、スピンチューブのモデル系への発展などが期待される。



4. まとめ

本研究では、対称心をもたない奇数個の金属イオンからなる環状金属多核クラスターの合成とそれらの磁気 構造の研究を目的とし、V(IV)環状七核錯体および Zn(II)架橋環状 Cu(II)三核錯体二量体について検討を行っ た。V(IV)環状七核錯体については、多段階磁化挙動の解明のために HF-ESR 測定により g 値を決定した。ま た、Cu(II)三核錯体二量体においては、特異な二段階磁化挙動の観測に成功した。

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

N本の反強磁性量子スピン鎖を鎖間方向にも反強磁性交換相互作用で結合した系をスピンラダーと呼ぶが、これをさらに鎖間方向に周期的につないだ系をスピンチューブと呼ぶ。そのうち最も量子効果とフラストレーションの強い3本鎖スピンチューブは、ギャップレスの3本鎖スピンラダーと違って、強いフラストレーションに起因したスピンギャップを持つことが知られている。

本研究においては、このスピンギャップに関する量子相転移、及び磁場誘起現象に焦点を絞り、計算 科学的手法と理論的手法を駆使して、スピンチューブが引き起こす新奇な量子現象を探索するとともに、 その実験的検証を目指した。

2. 研究経過

まず平成20年4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、それまでに行われた強磁場磁化測定などの実験データから推定された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、数値的厳密対角化と密度行列繰り込み群による格子ひ 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、6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。さらに、12月にも 坂井が訪問し、磁場中比熱測定による実験的相図について、その解釈を議論した。

2. 研究成果

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、理論的に示された。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、この系にはスピンギャップは存在しないが、磁場によってスピン波速度が急激に変るクロ スオーバー現象が起きることが、実験・理論両面から示された。

4. まとめ

スーパーコンピューターによる大規模数値シミュレーションを用いて、理想的な3本鎖スピンナノチューブの理論解析を行い、格子ひずみを加えた場合のスピンギャップ形成・消失の量子相転移を理論的に予測し、 詳細な相図を描くことに成功した。しかし、すでに合成されているスピンナノチューブ物質は、磁場によっ て誘起される、スピン波速度の変るスロスオーバー現象が発見されたが、スピンギャップ形成の条件を満た しておらず、スピンギャップを持つスピンナノチューブはまだ発見されていない。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を合成し、強磁場・高圧・元 素置換などによってスピンギャップ形成・消失量子相転移を検証することを目指す予定である。なお、これ までのスピンナノチューブの研究成果を広く公表するため、坂井と野尻が中心となり、平成21年3月の日 本物理学会における領域3,8,11合同のシンポジウムを開催した。

5. 発表(投稿)論文

"Quantum phase transitions of the asymmetric three-leg spin tube", T. Sakai, M. Sato, K. Okunihsi, Y. Otsuka, K. Okamoto and C. Itoi, Phys. Rev. B 78 (2008) 184415-1-11.

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・教育学部・川越 毅

東北大学·金属材料研究所·水口将輝、三谷誠司*、高梨弘毅 (*現 物質材料研究機構)

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。

昨年度より L₁₀FePt(001)規則合金薄膜に研究対象をしぼり共同研究を行っている。また高梨教授グループにより 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。

2. 研究経過

昨年度は、FePt(001)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、清浄表面の評価を STM 観察・Auger 電子分光(AES)によって調べた。具体的には東北大金研で作製した L₁₀FePt(001)規則合金薄 膜に Pt 保護膜(2nm)をつけ大阪教育大学へ送り、Ar イオンエッチングと 300-500°Cの熱処理によって清浄表面 の作製を試みた。Ar⁺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て いる。本年度も同様な手法に FePt(001)薄膜は、東北大金研設置の超高真空スパッタ装置を用いて行った。 MgO(001)単結晶基板上に薄膜組成が Pt₅₈Fe₄₂ になるように同時スパッタ、基板温度 650°Cで作製することによ り、L₁₀ 規則合金薄膜(100nm)を作製し、RHEED によってエピタキシャル成長と清浄表面を確認後、Pt 保護膜を 用いずに大気中に試料をとりだした。大阪教育大学に設置されている超高真空 MBE/STM 装置(<5×10⁻¹¹ Torr)をもちいて清浄表面を作製後、STM 観察・Auger 電子分光(AES)測定を行った。清浄表面作製法は昨年度 本研究のために整備したイオンガンを用い最適化した条件: Ar 圧1×10⁻⁵ Torr で 20 分エッチング後、450°Cの アニールを超高真空下(<1×10⁻¹⁰ Torr)で20 分行う。このプロセスの2 回以上繰り返しによって清浄表面を作 製した。

昨年度までの共同研究で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、その試料の ラインプロファイルから単原子層の高さを調べた結果、2つの異なる高さ:2.10(±0.15)Å、1.70(±0.15)Åの2種 類が観測され、両者の和は3.80Åであり、この値はFePt L₁₀規則相のc軸格子定数と一致することを報告した。 本年度は成長条件を改善することにより、さらに試料の清浄度と平坦性を向上を目指し、昨年度見出した2つの 異なる原子層高さの起源を探るために、STMを用いたバリアハイト(仕事関数)像の測定を試みた。

STM/AES 観察は超高真空下(<5×10⁻¹¹ Torr)・室温で、W 探針を用いて定電流モードで行った。 バリアハイト(BH)像は STM 観察時にピエゾ素子に変調電圧を重畳させることにより 探針・試料間距離 Z を変 調させたときの(f=3kHz, dZ=0.3Å)トンネル電流をロックインアンプで検出して得られる dI/dZ 像から次式により 求めた。

$$\Phi(eV) = 0.95 \left(\frac{d\ln I}{dZ(\text{\AA})}\right)^2$$

3. 研究成果

図1にAr⁺エッチング、450°Cアニールの繰り返し後の試料表面の STM 像を示す。原子レベルで平坦なテラス が形成されており、そのテラス幅は 10~30nm である。ラインプロファイルから単原子層の高さを調べた結果、昨 年度と同様にA:2.10(±0.15)Å、B:1.90(±0.15)Åの2種類が確認できた。



図 1 FePt(001)薄膜のSTM像とラ インプロファイル

昨年度までの試料にくらべ、MgO バッファー層を成長後に FePt(001) 薄膜を基板温度 650℃で同時スパッタにより作製することで、平坦性 が向上した。AES で試料清浄度を確認したところ、ほぼ検出感度程 度の 3%程度のCが在留しているのみであることも確認している。

異なる2種類の原子層ステップの起源として、最表面が Fe 層また はPt層であることが考えられる。このためSTMを用いて最表面の元 素識別が可能なBH像の観察も行なった。図2には同時に観測した 形状像と dI/dZ(BH)像をそれぞれ示す。ステップ近傍には強い dI/dZ のコントラストが観測されているが、これは(単)原子ステップによっ てトンネル電流が変化することによって発生する測定時の Artifact で

あって、本質的なシグナルではない。図2からも分かるように平 坦なテラス上にも2つの異なるシグナルが観察されていることが 分かる。同時に観測した dl/dZ(BH)、電流像を解析することによ り、BHを計算することができる。

図2(b)のA、Bの領域でそれぞれBH(仕事関数)の大きさは 3.5±0.2, 3.0± 0.2 eV であった。これらはラインプロファイルから 2つの異なる単原子層の高さが観測されていることと相関して いるとか考えられるが、現在これらの解釈を検討しているととも に、今後はこれらを明瞭に検証する実験を計画している。



図2 FePt(001)薄膜のSTM形状像(a)とdI/dZ(バリアハイト)像(b)

4. まとめ

20nm

а

昨年度から継続して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 L₁₀FePt(001)規則合金薄 膜を研究対象として、大阪教育大学において、Ar イオンエッチングと熱処理の繰り返しによって清浄表面の作製 を試作成しSTM/BHの観察を行なった。L₁₀FePt(001)規則合金薄膜の成長温度や Ar イオンエッチング条件や 熱処理条件を最適化することにより、昨年度にくらべより平坦性と不純物の表面偏析を抑制した高品位の L₁₀FePt(001)規則合金薄膜の清浄表面作製が可能となった。STMを用いた明瞭なバリアハイト像の測定に成 功し、2つの異なるバリアハイトが存在することを見出した。この実験結果は、ラインプロファイルから2つの異な る単原子層の高さが観測されていることと密接に相関しているとか考えられる。

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。

磁性金属ナノ構造におけるスピン依存伝導の研究

産業技術総合研究所・ナノテクノロジー研究部門・今村裕志 物質・材料研究機構・磁性材料センター・三谷誠司 東北大学・金属材料研究所・高梨弘毅

1. はじめに

近年、磁性金属ナノ構造における興味深いスピン依存伝導効果が見出されており、そのいくつかは磁気ヘッ ドや磁気ランダムアクセスメモリへの応用も検討されている。機能特性の改善や新しい効果の探索には、物理 的理解が不可欠であるが、ナノ構造体におけるスピン依存伝導ではその構造を正確に取り入れた理論が必要と なることが少なくない。本研究では、金属ナノ構造におけるスピンホール効果、膜面垂直電流巨大磁気抵抗効 果(CPP-GMR)、ポイントコンタクトにおけるアンドレーフ反射、ナノ粒子におけるスピン緩和時間の増大 現象などに関して、ナノ構造の果たす役割を良く検討し、理論と実験の両面からの研究を行った。

2. 研究経過

上記研究テーマの中で、特にアンドレーフ反射とスピンホール効果に関して進展があった。アンドレーフ反 射は強磁性金属・合金のスピン分極率を評価する手法として重要性が認識されているが、規則合金ではポイン トコンタクトの形成時に規則構造の乱れを生じる可能性があり、その回避手法を検討した。理論構築は今村が 行い、薄膜試料の作製は三谷が金属材料研究所にて行った。アンドレーフ反射の測定については、物質・材料 研究機構・磁性材料グループ(ラジャニカンス研究員、宝野フェロー)の協力を得た。

3. 研究成果

アンドレーフ反射に関しては、スピン分極率を評価したい強磁性金属の上にAu, Ag などの非磁性金属のキ ャップ層を付与することが有効であることが分かった。強磁性金属の上に数ナノメートルから数ミクロンの常 磁性キャップ層を配置した構造に対して超伝導体のコンタクトを設け、そのコンダクタンスを計算した結果、 キャップ層の厚みが数ナノメートルと薄いときにはキャップ層がコンダクタンスに及ぼす効果はなく、強磁性 金属の表面を保護したままでスピン分極率を評価できることが分かった。一方、キャップ層厚が数ミクロン程 度になった場合には、キャップ層内での電子の干渉効果が現れ、コンダクタンスが印加電圧に対して振動する ことが見出された。その振動周期は強磁性体の交換分裂の大きさの平方根に比例しており(3次元系の場合)、 振動周期から強磁性体内のスピン分極についての情報を得ることが出来ることも分かった。常磁性金属キャッ プ層を付与することは、一見問題を複雑化しているように見えるが、CPP-GMRの非磁性スペーサー層を挟ん だ3層構造と類似しており、高スピン分極を有するホイスラー合金の CPP-GMR 等の理解に有用であると考 えられる。

アンドレーフ反射の実験に関しては、Fe 単結晶膜上に数ナノメートルの厚さの Au キャップを配した試料 をスパッタ法で作製し、4.2 K におけるコンダクタンスを測定した。その結果、Au キャップ層の有無にかか わらず、誤差範囲内で同一のスピン分極率が得られた。理論が正しいことを示す結果である。

スピンホール効果に関しては、Auの巨大スピンホール効果に及ぼすナノ構造の効果に注目した。実験では、 ホールバーに厚み数十ナノメートルのAu薄膜を用いており、測定結果から見積もられたAuのスピンホール 角には膜厚依存性が存在している。ホール角の膜厚依存性を精度良く求めることの実験的検討、表面散乱がス ピンホール効果にどのように寄与し得るかについての理論的検討を進めた。

4. まとめ

アンドレーフ反射による強磁性体のスピン分極率の評価方法および Au の巨大スピンホール効果に及 ぼすナノ構造の効果などについて研究をすすめた。強磁性体上に常磁性金属キャップ層を配した場合の アンドレーフ反射について、理論と実験の両面において一定の成果を得た。

メスバウアー分光による新規高磁気異方性材料の局所磁気構造の解析

研究代表者名 名古屋工業大学・大学院工学研究科・壬生 攻

研究分担者名 東北大学·金属材料研究所·水口将輝,三谷誠司,高梨弘毅

1. はじめに

次世代の超高密度磁気記録媒体や微小バイアスマグネットなどの材料として、大きな磁気異方性を有す る硬質磁性薄膜の開発が必要になっている.種々の硬質磁性材料の中でもL1。構造を有するFePt合金 は、磁気異方性が特に大きいことに加えて耐食性にも優れ、有用な材料であることが知られている.しか しながら、硬質磁気特性の発現のために結晶構造の規則化が不可欠で一般に 500 ℃以上の温度での熱処 理が必要とされること、材料のPtが比較的高価なことなどが実用上の問題点として挙げられている.本 研究は、原子層制御の交互真空蒸着法を用いてL1。構造を有する新規合金薄膜を作製し、メスバウアー 分光を通じてその局所的な結晶構造や磁性を評価することにより、高い熱処理温度を必要とせず、また比 較的安価な材料からなる高磁気異方性薄膜材料の開発を推進しようとするものである.東北大学・高梨研 究室におけるこれまでの研究により、原子層制御交互真空蒸着法を用いると超徐冷環境の隕鉄中などにし かみられないL1。型FeNi合金の薄膜を作製することが可能であり、しかもこの材料が高い磁気異方性 を有することが示されている.しかしながら、磁気特性と合金規則度など局所結晶構造との関係が十分明 確になっていないのが現状である.そこで、名古屋工業大学・壬生研究室での⁵⁷Fe メスバウアー分光測 定によって得られる局所結晶構造や局所磁性に関する情報を有機的に活用し、高機能材料の効果的な開発 を推進していく.

2. 研究経過

共同研究初年度の平成 20 年度は、高梨研究室におけるこれまでの実験データの詳細な検討と今後の共同研究の進め方に関する打ち合わせを行うとともに、高梨研究室で作製された FeNi 薄膜の初期的なメス バウアー分光測定および壬生研究室における L1。型 FeNi 薄膜試料作製のための予備実験を行った.

FeNi 薄膜試料の作製には、原子層制御の交互真空蒸着法を用いた. Mg0(001) 基板上に適切な緩衝層を 成長させ、その上に Fe 1 原子層(1 ML) および Ni 1 原子層(1 ML) を交互に積層させる. 磁気異方性 と直結する結晶配向性や結晶規則度の向上のため、緩衝層と基板温度の選択が鍵となる. 初期的メスバウ アー分光測定は、高梨研究室で作製された Mg0(001)/Fe(1 nm)/Au(20 nm)/Cu(50 nm) 上に基板温度 240 C^o あるいは 460 C^o で Fe 1 ML/Ni 1 ML を 50 回繰り返し積層した試料を対象とした. これらの試料では、 Fe と Ni の X 線散乱振幅が近いことなどの理由により、通常の X 線回折実験では L1₀ 規則性を示す FeNi(001) 回折ピークが観測されるに至っていないが、磁気異方性の測定結果から、基板温度 240 C^o で 作製したものは規則構造に、460 C^o のものは不規則構造になっていると考えられる.

メスバウアー測定に際しては、単結晶基板上に堆積された微量の Fe に対応するため、いわゆる散乱配置の内部転換電子メスバウアー分光法を用いた.線源から放出されるガンマ線を試料に照射し、試料中の ⁵⁷Fe 原子核による吸収スペクトルを内部転換電子を通じて検出することにより、人工的に作製された FeNi 合金試料の局所的な結晶構造や電子状態や磁性に関する情報を得た.ガンマ線源には放射能約 40 mCi (1480 MBq)の ⁵⁷Co 密封線源を用いた.測定温度はこれまでのところ室温のみである.

上記の試料においては Fe の総厚は 10 nm 程度であり,後に述べるように,解析可能な S/N 比を得るのに 1 週間程度のデータ積算時間を要する.従って,より詳細なスペクトル解析のためには,将来的に ⁵⁷Fe を自然 Fe 中の ⁵⁷Fe の 3 ~ 5 倍程度まで濃縮した試料を作製することが望まれる.このため,⁵⁷Fe を濃縮した Fe 薄膜蒸着の実績がある壬生研究室においても,原子層制御交互真空蒸着法を用いた L1₀型 FeNi 薄膜試料作製に向けての予備実験を行った.

3. 研究成果

これまでに高梨研究室で作製された FeNi 薄膜の中で,最も高い磁気異方性定数を示したものは, Mg0(001)/Fe/Pt/Ni 上に基板温度 240 C°で蒸着した長距離規則度 0.6 ± 0.2 の試料で,その値は 6.3 ×10⁶ erg/cm³ であったが,今回メスバウアー測定対象とした Mg0(001)/Fe(1 nm)/Au(20 nm)/Cu(50 nm) 上に基板温度 240 C°で蒸着した FeNi 薄膜の磁気異方性定数は 4.8 ×10⁶ erg/cm³ 程度であった.この 試料および 460 C°で蒸着した磁気異方性定数が小さい同一組成の試料のメスバウアースペクトルを測定 した.微少な Fe 量のため吸収ピーク検出効率は 0.3% と低かったが,1 週間程度の測定で解析可能なス ペクトルが得られた.両者のスペクトルを比較したところ,規則度が比較的高いと予想される試料のメス バウアースペクトルも、隕鉄中の L1₀型構造のスペクトルとして報告されているものより不規則相のス ペクトルとして報告されているものに近くなっており、測定した 2 つの試料の局所構造がそれほど違わ ないことを示唆する結果が得られた.

一方, 壬生研究室における試料作製に関しては, FeNi 薄膜成長のための Ni 緩衝層の成長条件の最適 化が進み, 今後の L1₀ 型 FeNi 薄膜作製への足がかりが得られた.

4. まとめ

平成 20 年度に行った初期的メスバウアー分光測定により得られた結果は下記の通りである.

(1) Fe 1 原子層, Ni 1 原子層を 50 回積層した試料に対し,約7 日間の測定で解析可能なスペクト ルが得られた.数日の測定時間でより精度の高い解析に耐えうるスペクトルを得るには,積層回数の増 大または濃縮⁵⁷Fe の利用が必要となることが明らかになった.

(2) 規則度が比較的高いと予想される試料のメスバウアースペクトルも, 隕鉄中の L1₀型構造のスペクトルとして報告されているものより不規則相のスペクトルとして報告されているものに近くなった. 従って試料作製条件の最適化を進め,局所構造を隕鉄中ものに近づけることにより,より高い磁気異方性の発現が期待できる.

π電子系分子を用いた電子素子・スピン素子の創成と高機能化

研究代表者名 大阪大学・大学院基礎工学研究科・白石誠司

研究分担者名 東北大学・金属材料研究所・竹延大志

1. はじめに

当研究課題遂行に際し、代表者(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。さらに過去 3 年間に SWNT 薄膜 FET の特性向 上・SWNT スピン素子の創成・その他分子を用いた素子の創出を目標に掲げ共同研究をおこなってきた。ま た最近では対応教員をリーダーとする NEDO-Pjにおいてインクジェット法による透明薄膜 SWNTFET の創 成(新聞報道など)に成功するなど緊密なコラボレーションによる優れた成果を挙げている。一方代表者は対 応教員も研究対象としている C60 や rubrene といった分子を用いたスピン素子を創成し、分子を介すること でエンハンスされた大きな磁気抵抗比の観測や、室温における信頼性あるスピン依存伝導の観測など先駆的な 業績を挙げ、特に昨年度に達成したグラフェンへの室温スピン注入の成功は大きなインパクトを有する成果と して注目を集めてきた。

そこで本研究課題では①インクジェット法による SWNTFET の透明・フレキシブル化及び実用への更なる 発展と論理回路の創出、②グラフェンへのスピン注入の観測に非常に強力なツールであったスピンカレント測 定技術をベースにした rubrene 単結晶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、の2点を目標として1年間の共同研究を継続した。

2. 研究経過

① 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 主テーマである inverter や NAND などくみ上げていくエンジニアリング的な部分に注力し、inverter 機能 としては世界最高の値を報告するとともに、インクジェット法による透明フレキシブルトランジスタの試作を 行なった。また、SWNT に類似した材料系として非常に注目されている単層グラフェンを用いた FET の試作 と動作特性の解明を行った。

② rubrene 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

特に rubrene 分子を共同研究のキーマテリアルとし、分子/電極界面の接合問題を検討しながら rubrene 分子を介したスピン依存伝導現象の背景にある学理、巨大磁気抵抗効果の起源などを伝導特性評価・59Co-NMR spin echo 法など多角的なアプローチにより解明した。また、未発表ながら Co/rubrene 単結晶/Au 接合において発現するダイオード特性を基礎に熱電子放出モデルを用いた Co/rubrene 界面接合について検討を行った。

3. 研究成果

上記①に関しては、論理回路の試作・グラフェントランジスタの基礎物性検討・インクジェット法による透明 フレキシブル SWNT-FET の創成について論文3件の発表を行った。インクジェット法による SWNT-FET の 創成に関しては世界をリードできるレベルであり、また論理回路動作特性は発表時では世界最高のパフォーマ ンスを示すことができた。また、上記②に関しては解説記事3件、NMR 法による Co/rubrene 界面における スピン偏極率の増大効果の発見に関する論文1件を発表できた。この増大効果は理論的には予想されていたも のの実験的に証明されたのは初めてのことであり、分子スピントロニクスのポテンシャルの高さを証明できた ものとして高く評価されている。

4. まとめ

1年間の共同研究によりきわめてハイレベルの研究成果を挙げることができ、成功裏に共同研究を遂行する ことができた。

研究課題名

メタ磁性型機能性化合物の回転電極法による球状化と組織制御

研究代表者名 東北大学・大学院工学研究科・藤田麻哉

研究分担者名 東北大学・大学院工学研究科・藤枝 俊、矢子ひとみ

1. はじめに

代表者のグループでは、遍歴電子メタ磁性転移と呼ばれる特異な磁場誘起相転移現象を示す 3d 遷移金属間 化合物について、転移に伴う物性変化を工学的に応用する指針を検討してきた。La(FexSi1-x)13化合物は Tc=200 K 近傍においてメタ磁性転移に由来する巨大磁気熱量効果および巨大磁気体積効果を示す。本系への水素化 によりこれらの物性的特徴を室温近傍で発現させることが可能なため、本系は、例えばフロン不要な次世代高 効率冷凍である室温磁気冷凍への応用が注目されている。また、磁気体積効果を応用すれば、新規な圧力セン サーや磁歪デバイスに応用することも可能である。これらの諸特性を実際に工学的に応用するためには、基礎 物性の制御のみならず、各種デバイスに組み込むための形状制御が必要となる。磁気冷凍を例に挙げると、材 料特性としての磁気熱量変化に加え、冷凍機内での熱交換や熱逆流防止など、実用上の効率に関わる要素は、 材料形状が強く支配する。そこで、これらの諸特性を保持して、応用上有利な形状加工を施す技術開発は本材 料の機能性を社会に役立てる上で極めて重要である。本研究では、回転電極法に注目し、熱交換特性や反磁場 考慮の上で有利な形状である球状加工の可能性と、球状化後の物性特性を左右する金属組織制御について検討 を行った。

2. 研究経過

回転電極法においては、目的材料を消耗電極としてプラズマ放電し、先端部が溶解した電極を高速回転する ことで溶湯を飛散させ、自由回転中に目的材球滴が凝固することを利用して球形金属材を成形する。プラズマ 回転電極プロセス(PREP)には金研・千葉研究室所有の装置を利用した。この場合、電極はコレット保持に より高速回転するため、直径をΦ20~30mm とし、コレット保持部からプラズマ可動長を十分得るためには 最低 250mm 程度の長さが必要となる。そこで、高周波溶解—鋳造により電極母材を作製するため、銅製の鋳 型作製から開始した。また、得られた母材には、半径方向に偏心があると PREP 中に危険を伴うため、旋盤 加工性を吟味した。最終的に得られた電極を用い、PREP を実施し、得られた試料の組織観察および磁化測定 を行った。

3. 研究成果

i) PREP 用電極作製

Cu 鋳型を用い高周波溶解–鋳造により得られた母材を、 さらに旋盤加工により成形した La-Fe-Si 合金電極の様子を 図 1 に示す。電極母材の仕込み組成としては、最終目的化合 物である La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃の組成を基準とし、溶解過程中に La が選択的に蒸散することを考慮して、化学両論組成に 0.2%程度の La 過剰分を加えた。本組成域においては、溶解 凝固が非平衡に進展すると、化合物単相ではなく、状態図上 にタイ・ラインで結ばれる LaFeSi (等比)化合物および α -Fe(Si)合金に 2 相分離した状態が得られる。このため、 La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ 化合物単相に比べ、ある程度の靭性/延性が得 られるため、旋盤による正確な円柱加工が可能であることが 確認できた。また、このように長いスペースへの鋳込みに際 しても、本組成の La-Fe-Si 溶湯は十分な湯流れを示し、加



工後の表面を見ても、極端な引巣穴などは存在しない。従って、本3元系において、ある程度の長さの PREP 用の電極を得ることに大きな問題は存在しない。

ii) PREP による球状試料作製

前節の手法により得られた電極を、PREP 装置内に設置し球状試料作製を試みた。なお、今回の回転数は 9000rpm とし、雰囲気はAr ガス中でプラズマ放電を行った。溶解飛散後に生じた粒状試料には、約3割程度 の異形(非球状)粒が混在したが、残りの試料は球状として得られた。なお、球直径の平均値は約300 μ m程 度であり、分布幅は50~100 μ m程度であった。また500 μ m以上の粒は大部分が異形を示し、球試料は僅 かであった。磁気冷凍に用いる場合は、目標レンジが500~1000 μ m程度とされているので、今後、回転数 やプラズマ電流などの制御値の最適化が必要である。

図2には、今回のプロセスで得られた試料のうち、比較的良好な球形状を示した典型例と若干歪んだ形状の 試料について、走査電子顕微鏡・暗射電子(SEM-BE)写真を示す。真球性が低い試料でも、凝固に異方性は見ら れず、自由回転飛散中に等方的に凝固していると判断できる。表面には網状の凹凸が見られるが、前節で述べ た相分離組織は樹枝状晶に近い組織を示すので、表面組織も凝固過程を反映していると考えられる。

さらに、内部組織を観測するた めに、球表面の一部を研磨し、同 様に SEM-BE 観測を行った結果 を図3に示す。従来、バルク試料 で得られたのと同様に樹枝状の相 分離組織が観測された。なお、黒 色部分が α -Fe(Si)合金相であり、 白色部分が LaFeSi 化合物相であ る。目的相の La(FexSi1-x)13 化合物 を得るためには、均質化熱処理を 施す必要があるが、La(FexSi1-x)13 化合物相は Fe リッチのα-Fe(Si) とLa リッチのLaFeSi との境界か ら出現し、La および Fe の、いわ ゆる反応性拡散により均質化が進 行するため、樹枝状組織のサイズ が小さくないと、十分な均質化が 進行しない。今回の PREP により 得られた凝固組織はアーク溶解に より得られたバルク試料に比べ、 十分に微細な組織を示しており、 PREP の凝固過程は比較的冷却速 度が速いことが確認された。なお、



図2 PREP により得られた球状試料の SEM 像



図3 球状材料の断面組織 SEM 像

組織の一部に空隙が見られるが、気体巻き込み、あるいは引巣様欠陥と推察される。このような形態は実用上 好ましくないため、今後、回転条件や雰囲気圧との対応の観察を続ける必要がある。

以上により得られた試料の一部に、実際に均質化熱処理を施し、磁化測定により特性を評価した。なお、熱処理条件は 1050°C 5 日間である。図 4 に熱処理後の試料の 200K 近傍における熱磁化曲線を示す。目的組成の La(FexSi1-x)13 試料が得られた場合、キュリー温度 $T_{\rm C}$ = 195K において強磁性 – 常磁性 1 次相転移を示すため、磁化の急激な減少が期待される。本研究期間内に得られた PREP 試料は、図の変曲点からわかるように、

Tcが期待される温度よりやや高い領域にあり、また、磁化の変化が比較的緩慢である。このような差異の原因として、PREPにおける溶解過程でのLaの過剰な蒸散が予想される。この点を吟味するためには、電極母材および最終的に得られた球試料において、正確な組成分析を実施する必要があるが、期間内に実施できなかったため、今後の課題である。

4. まとめ

回転電極法による La(FexSi1-x)13 の球状加工と組織制御の可能 性については、十分な見込みが得られた。今後、回転数、プラ ズマ入力および雰囲気圧などのパラメータ制御により、球半径 の調整や形状最適化が期待される。また、PREP 中の La 蒸散 量を算定し、組成調整にフィードバックすることが今後の課題 である。



第一原理分子動力学法によるビーライト(C₂S)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は冷却に伴い,ロータリー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。Beliteは、AliteやAluminate相に比べて、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。 γ 相としての γ -C₂S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 相としての β -C₂Sは結晶配列が非対称で格子ひずみが大きく、水 和反応性を有している。この β -C₂Sは、高温での焼成時に、セメントクリンカー中のCaやSi原子の一部は 微量元素と置換固溶し、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 -C₂Sの結晶構造の変化と水和反応性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-C₂Sの水和活性のメカニズムと水和活性に関わる微量元素の影響 について、第一原理計算による数値シミュレーションを試みた。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-C₂Sにおける7配位のCa(2) 原子あるいは8配位のCa(1)原子の一部が、Li, Na, K, Sr, Ba原子と置換した場合の結晶構造の変化につ いて解析を試みた。

2. 研究経過

2.1 エーライト C₃S, ビーライトβ-C₂S およびアルミネート相 C₃A 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 C₃S、ビーライト β -C₂S、および石膏 Cs 共存下でのアルミネート相 C₃A の水和反応性について、Gibbs の自由エネルギーの変化より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(C₅S₆H_{5.5})は、Foshagite(C₄S₃H_{1.5})より Gibbs の自由エネルギーは大きいが、Xonotlite (C₆S₆H)や Gyrolite (C₂S₃H_{2.5})よりは小さく、Xonotlite (C₆S₆H)と Gyrolite (C₂S₃H_{2.5})は 273K と 373K では、自由エネルギーの値が逆転することが判明した。

2.2 11Å tobermorite 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}[Si₆O_{14+2x}(OH)_{4-2x}]·(H₂O)₂ 0 \leq x \leq 1)の構造特性を第一原理分子動力学計算により解析した。その結果、Ca/Si 比が 0.667 では SiO₃ 鎖一Ca-O 層一SiO₃ 鎖の三重層構造を示すが、Ca/S_i比が 0.833 に増加した場合には、SiO₃ 鎖一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(C₂S)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(C₂S)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-C₂S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-C₂Sについても、 結晶構造とその水和反応性を解析し、β-C₂Sと比較した。計算には、第一原理計算プログラムVASPを使 用した。交換相関エネルギーの算定には一般化密度勾配近似法GGAを採用し、結晶系にはウルトラソフ ト擬ポテンシャルと平面波展開による密度汎関数法を用いた。

3. 研究成果

単斜晶系に属するビーライト β -C₂S (a = 5.502 Å, b = 6.745Å, c = 9.297Å, β = 94.59°, monoclinic)の 第一原理計算を行い(Supercell a×3, b×3, c×2), Ca-Ca, Ca-O, Si-Oの原子間結合距離より, ビーライト

表-1 Ca-Ca interatomic distance less than 4.0 Å						(Å)
Dopants	Without	Li	Na	K	Sr	Ba
Ca	substitution					
Ca(1)	3.558945	3.560793	3.560589	3.559111	3.558937	3.558753
Ca(2)	3.558945	3.558710	3.558522	3.558441	3.558533	3.558381
表-2 Total energy of Beta-Belite substituted with a trace impurity						(eV)
Dopants	Without	Li	Na	K	Sr	D.
-		D 1	ING	ĸ	51	ва
Ca	substitution	21	INA	К	51	Ва
$\frac{Ca}{Ca(1)}$	substitution -3644.023	-3639.375	-3638.716	-3637.778	-3643.273	-3642.269
Ca Ca(1) Ca(2)	substitution -3644.023 -3644.023	-3639.375 -3639.881	-3638.716 -3639.039	-3637.778 -3638.259	-3643.273 -3643.314	Ba -3642.269 -3642.578

β-C₂S水和反応性と結晶構造との関係を解析した。

微量元素と置換しない β -C₂SにおけるSi-Oの平均距離(\leq 3Å)は1.64Åで,1個の微量元素Li,Na,K,Sr,BaをCa原子と置換した場合でも1.64Åであり,1個の置換ではSi-Oの原子結合距離に違いはみられない。 次に、微量元素と置換しない β -C₂SにおけるCa(1)-Oの平均距離は2.48Å,Ca(2)-Oの平均距離は2.49Åであり、8配位のCa(1)-Oの原子間距離は、7配位のCa(2)-O原子間距離より短い。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(表-1)。微量元素と置換しない β -C₂SにおけるCa-Caの平均距離は3.559Åであるのに対して、8配位のCa(1)をLi,Na原子1個と置換した場合には3.561Åとなる。また、K、Sr、Ba原子1個と置換した場合には3.559Åで、Li、Na原子と置換したものより0.002Å短くなる。

K. H. Jost¹⁾ らが行ったBeliteのX線回折実験に基づくCa-Ca距離の解析では、 β -C₂SでのCa-Caの平均距離は3.58 Å, γ -C₂Sは3.75 Å, 水和反応性が極めて高いエーライトC₃Sでは3.47 Å, CaOでは3.40 Å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。

微量元素と置換しない系の全エネルギーは-3644.0eVで,7配位のCa(2)原子をK原子と置換した場合に -3638.3eV,8配位のCa(1)原子をK原子と置換した場合に-3637.8eVとなる(表-2)。これより,7配位のCa(2) 原子をK原子と置換した系は,8配位のCa(1)原子をK原子と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-C₂SにおけるCa原子の一部が,複数の微量元素と置換した場合の,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

- Ryoji Sakurada, Abhishek Kumar Singh, Boris I. Yakobson, and Yoshiyuki Kawazoe : Ab-initio Molecular Dynamics Study on Crystal Structure of Beta-Dicalcium Silicate, 33rd Conference on Our World in Concrete and Structures, Singapore, Vol.27, pp.415-420, 2008.
- [2] Ryoji Sakurada, Abhishek Kumar Singh, Masami Uzawa, and Yoshiyuki Kawazoe : Crystal Structure of Beta-Form Belite Substituted with Trace Impurities, Asian Consortium on Computational Materials Science -Virtual Organization, Poster-19, 2009.

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

モリブデンシリサイド基超高温耐熱複合材料の開発

研究代表者名 東北大学·大学院環境科学研究科·吉 見 享 祐

研究分担者名

東北大学・大学院環境科学研究科・丸 山 公 一 北海道大学・エネルギー変換マテリアル研究センター・山 内 啓,黒 川 一 哉 東北大学・金属材料研究所・塗 溶,後 藤 孝

1. はじめに

著者らは以前の研究で、Mo 固溶体と Mo₅SiB₂ 金属間化合物からなる *in-situ* 複合材料において、1500℃ で約1 GPa という高温強度のチャンピオン・データとなる驚異的な降伏強度を発現する組成を見出し、 この合金が Ni 基超合金を超える次世代の超高温耐熱合金として極めて有望であることを報告した¹⁾。し かしながらこの超高温耐熱合金は、耐酸化性、耐食性に欠点があり、この欠点を克服するためにコーテ ィング等による表面改質の検討が求められている。そこで本研究では、この Mo/Mo₅SiB₂ *in-situ* 複合材料 に対して、MoSi₂基の耐酸化コーティング材料の検討を行う。表面コーティングのための有効な手段とし てプラズマ溶射法が挙げられるが、本研究では超高温下での基材との熱的安定性を検討する観点から、 MoSi₂粉末に B もしくは Al 粉末を微量混合しスパークプラズマ焼結(SPS) 法にて合金化、バルク化を 図りその耐酸化特性を調査する。

2. 研究経過

原料には、日本新金属社製の MoSi₂粉末(純度 99.5%, 粒度 2.51 µm)、高純度化学研究所社製の純 B 粉末(純度 99.99%, 粒度 45 µm) および純 Al 粉末(純度 99%, 粒度 45 µm 以下)を使用した。MoSi₂ 粉末および MoSi₂-1wt.%B、MoSi₂-1wt.%Al 混合粉末をボールミルにて混合した後、住友石炭社製スパー クプラズマ焼結装置 SPS 510L にて、圧力 40 MPa、温度約 1350 °C で圧粉焼結した。得られた焼結体か ら約 7 × 7 mm²、厚さ約 1 mm の板状試験片を切り出し、試料表面を鏡面研磨した後に、酸化試験を行っ た。試験温度は 1500 °C で、昇温過程では雰囲気は Ar ガスを 100%とし、1500 °C に達したところで雰囲 気を Ar-20%O₂となるよう O₂ ガスの流入を開始した。また圧力は、大気圧である 760 Torr と 10 Torr の 2 条件で行い、圧力の違いによる酸化挙動の変化を調査した。

3. 研究成果

図1に、MoSi₂焼結体ならびに MoSi₂-1wt%B、MoSi₂-1wt%Al 焼結体の、1500 °C における酸化曲線を 示す。MoSi₂焼結体は、大気圧、減圧いずれの場合においても、酸化開始直後にわずかに重量増加を示し ながら、直ちに緩やかな重量減少に転じた。この重量減少は、主に MoO₃の昇華によるものと考えられ た。しかし、大気圧の場合は、その後さらに緩やかな重量増加に転じており、これは良好な SiO₂耐酸化 皮膜が形成したことによる MoO₂ など昇華性の低い酸化物の生成と対応しているものと考えられる。一 方、減圧下では、試験時間内では単調に重量減少を示した。このことから、減圧下では昇華性の高い SiO が生成し続けていることが示唆された。いずれにしても、重量変化量は±0.0001 g cm⁻²以下であり良好な 耐酸化性を示した。MoSi₂-1wt%B は、大気圧、減圧いずれの場合も、酸化開始直後に急激な重量減少を 示したが、その減少量は減圧下の場合の方が顕著であった。これらは MoO₃の昇華に加え、B₂O₃の昇華 が起こっていることを示唆する。大気圧の場合、その後放物線的な重量増加に転じた。一方、減圧下で は、その後わずかに重量減少しつづけた。しかしこれらの変化量はいずれも、MoSi₂焼結体の場合よりも 大きく、特に大気圧下の変化量は1桁程度大きい。MoSi₂-1wt%Al 焼結体は、大気圧の場合、酸化開始直 後から放物線的な酸化挙動を示した。これは、SiO₂の生成に加えて Al₂O₃が生成するためと考えられる。 これに対し減圧の場合、酸化試験開始直後に顕著な重量増加を示した後、わずかに重量増加し続けた。 これは減圧下の場合、優先的に Al₂O₃を含む酸化皮膜が形成し、これが比較的良好な耐酸化性を有するた めその後の酸化が抑制されるものと考えられる。しかしながら、MoSi₂-1wt%Al 焼結体の重量変化量も、 いずれの条件においても MoSi₂ 焼結体の場合よりも大きく、大気圧下の変化量を1桁程度大きなものと なった。

4. まとめ

本研究では、超高温下での基材との熱的安定性を検討する観点から、MoSi₂粉末にBもしくはAl粉末 を微量混合しスパークプラズマ焼結(SPS)法にて合金化、バルク化を図りその耐酸化特性を調査したが、 B、Alいずれの元素添加も、MoSi₂焼結体の耐酸化性をやや低下させる結果となった。今後は、その原因 の詳細を突き止めるとともに、基材との反応性を調査し、モリブデンシリサイド基超高温耐熱複合材料 の開発を進めていきたい。



非ブロッホ系希土類合金における重い電子と超伝導に関する研究

研究代表者

室蘭工業大学・工学部・村山茂幸

研究分担者

室蘭工業大学・工学部・雨海有佑,室蘭工業大学大学院・博士前期課程・太田新 東北大学・金属材料研究所・高梨弘毅

1. はじめに

Ceを中心とした希土類金属化合物において,近藤格子,重い電子,反強磁性,スピン密度波(SDW),非フェルミ 液体状態,多極子秩序,エキゾティック超伝導などの様々な磁性と伝導が出現する。これらの原因として,Ce等が もつf電子がコヒーレンスを保ち,f電子と伝導電子の混成や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る。従って,一般的には純良な単結晶による実験研究が行われる。これに対し,構造不規則系 に関する強相関電子系の研究例はほとんどなく,その存在すら明らかにはされていない。構造不規則合金における 研究の特徴として,任意の元素同士での試料作製が可能であり,その組成比を構造変化を伴わず任意で決定するこ とができる。これらのことから,一般的な結晶化合物の実験研究に対し,元素置換や組成依存などを調べることを 積極的に行うことができる。

我々はこれまでに、Ceと2元結晶化合物を持たない磁性金属の Mn を相手元素とした構造不規則型 CeMn 合金及 び Ce を同じ希土類元素で4f 電子を持たない Y で希釈した CeYMn 合金の作製に成功し基礎物性を調べた。その結 果, Mn 高濃度側の低温で Mn が原因のスピングラスが出現する。Mn 低濃度になるとスピングラス相は消失し、巨 大な電子比熱係数 χ >200 mJ/Ce-molK²)が観測される。電気抵抗では、Ce 濃度と共に Kondo 効果に伴う-log*T* 依存性 が明らかになり、Ce 高濃度側では低温極限で $\rho = \rho_0 + AT^2$ に従う。これらの結果から、電子状態がブロッホ関数で 記述することのできない非ブロッホ系においても重い電子状態が実現していることが判明した。また、Ceと2元結 晶化合物を持ち過去に研究例のある Ru を相手元素とした構造不規則型 CeRu 合金についても作製し、その組成変化 について系統的に調べた。その結果、Ce 低濃度側では、超伝導($T_c \approx 3.5$ K, Ce15at%)を観測した。転移温度 T_c は、 Ce 濃度と共に減少し Ce50at%付近で超伝導は消失する。さらに Ce 濃度が増加すると巨大な γ と電気抵抗の低温極限 で T^2 依存性が観測され、重い電子的な振る舞いを示すことが分かった。

以上の結果から、構造不規則系においても強相関の重いf電子の存在が明らかになった。そこで、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磁性と伝導を明らかにするとともに新たな物質探索に関する研究を進めている。

2. 研究経過

昨年度は、CeRu 合金の超伝導を調べるため、Ce16Ru84($T_c \approx 3.3$ K)に対し格子間隔の制御、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行った。圧力下の磁化測定の結果、測定した常圧から 1.85GPa まで超伝導にともなう巨大な反磁性磁化が観測された。電気抵抗においても超伝導によるゼロ抵抗が観測された。 T_c は、わずかな増加傾向が観測されたものの、ほぼ一定の 3.3K を示した。次に、CeRu の Ce に対し、Ce より 1 つ 大きく 4f 電子数の多い Pr を置換した CePrRu 合金を作製し、超伝導の有無と物性の濃度依存性を調べた。その結果、 すべての Pr 置換試料において超伝導は観測されず、Curie-Weiss 的な常磁性を示した。Curie-Weiss 則から見積もっ た常磁性有効磁気モーメント p_{eff} は、Pr 濃度ともに増加した。このことから、Pr 濃度の増加により Pr の局在性が強 まり、超伝導を阻害したものと考えられる。そこで、本年度は新たな物質探索を行うことを念頭に置き、希土類元 素を Ce と同じ基底状態(J = 5/2)で不安定な 4f 電子を持つ Sm に注目し、構造不規則型(a-)Sm_xRu_{100-x}(x = 10, 53, 64)合 金の作製を試み、その基礎物性を調べた。

実験試料は、アーク溶解によって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。Cu 基板は、カーボンカッターおよび機械的研磨により除去した。構造評価は XRD により行い、すべて の試料が不規則構造であることを確認した。基礎物性は、SQUID による磁化測定(2~280 K, 100 Oe)、4 端子法によ る電気抵抗測定(5~280 K)、ストレインゲージ法による熱膨張測定(10~280 K)を行った。
3. 研究成果

1) 磁化測定

磁化の温度依存性は、すべての組成において 20K 以上の高温側で温度の減少と共に増加する Curie-Weiss 的な振る舞いを示した。磁化の絶対値は Sm 濃度と共に減少し、Sm64at%は Sm10at%と比較して一桁以上も小さくなる。20K 以下の低温では、磁場中冷却(FC)磁化とゼロ磁場冷却(ZFC)磁化に分離が観測された。これは、スピングラスで観測される典型的な振る舞いであり、a-Sm-Ru 合金のすべての組成において低温でスピングラス相が出現したものと考えられる。その転移温度 $T_{\rm g}$ はそれぞれ、Sm10at%で 3.5K、Sm53at%で 16K、Sm64at%で 18K であり、Sm 濃度と共に増加した。高温側の Curie-Weiss 則より常磁性有効磁気モーメント $p_{\rm eff}$ を見積もった結果、Sm10at%で 0.49µ_B/Sm で、free の Sm³⁺で期待される 0.84µ_B/Sm より小さい。 $p_{\rm eff}$ は、Sm 濃度と共に減少し、Sm64at%では 0.29µ_B/Sm と半分程度になる。これは、Sm 濃度と共に Sm の価数が磁性を持つ+3 価から非磁性の+2 価に近付いていることを示唆する。

2) 電気抵抗測定

すべての組成において,長距離秩序をもたない不規則系特有の高い抵抗率と測定温度範囲において 10%程度の小 さな温度依存を示す。抵抗率は、温度の減少と共に増加し、Sm10at%と Sm53at%は低温極限に飽和する傾向が観測 された。Sm64at%は、測定温度範囲で単調に増加した。スピングラス転移温度付近において、Sm10at%は、測定温 度範囲外のため明らかではないが、Sm53at%では折れ曲がりが観測された。Sm64at%においては、僅かに異常が認 められた。

3) 熱膨張測定

Fig. 1 に SmRu 合金の線膨張の温度依存性を示す。高温側ではすべての組成で通常金属同様に温度の減少と共に 減少を示す。Sm10at%, Sm53at%においてはそれぞれ, 80K, 100K 付近で極小を示し,低温側では温度の減少と共 に増加に転じる。このようなAL/L の低温での異常は,Sm10at%と比較して Sm53at%のほうが小さくなる。一方, Sm64at%は他の組成に比べ温度依存が小さく単調に減少する。線膨張に観測された低温での異常は,Sm 磁気モー メントのスピングラス凍結に関連した磁気体積効果によるものと考えられる。Sm 濃度の増加と共に Sm 磁気モーメ ントが小さくなることから,Sm64at%では,異常な線膨張が消失したものと考えられる。Ce 系の構造不規則合金で は,Ce 高濃度において局在 4f 電子と伝導電子の混成が重い電子状態を形成したのに対し,構造不規則型 SmRu 合 金では Sm 濃度の増加と共に非磁性的となる傾向にあると考えられる。

4. まとめ

今回は、構造不規則型 SmRu の作製の試みとその基礎物性について調べた。今回作製したすべての組成において 高温側は Curie-Weiss 的な常磁性を示し、20K 以下の低温でスピングラス相が出現した。その転移温度 Tgは、Sm 濃 度と共に増加した。電気抵抗は、構造不規則系特有の高抵抗率と小さな温度依存を示した。線膨張の温度依存にお いて、Sm10at%、Sm53at%の 100K 以下で極小を示し、温度の減少と共に増加に転じた。Sm64at%では、単調な減少 を示した。Sm 濃度 53%以下での線膨張異常は Sm モーメントの磁気体積効果が原因であると見なされ、Sm 濃度の 増加と共に Sm モーメントとその磁気体積効果が減少し熱膨張異常が消失するものと考えられる。

5. 発表(投稿)論文

- 1. "Magnetic Properties of Structure-Disordered Heavy Fermion Ce-Ru alloys", Y. Amakai, S. Murayama, Y. Obi, H. Takano, N. Momono, K. Takanashi, J. Phys: Conf. Series, 150 (2009) 042004.
- "Heavy-Fermion Like Behavior in Amorphous Ce_xMn_{100-x} System Studied by ⁵⁵Mn NMR", H. Niki, K. Okamura, R. Mahoe, M. Yogi, Y. Amakai, H. Takano, S. Murayama, Y. Obi, J. Phys: Conf. Series, 150 (2009) 042142
- 3. "アモルファス Sm_xRu_{100-x} 合金の作製と物性評価",太田新,室蘭工業大学博士前期課程論文, 2009,修士.



Fig. 1 Temperature dependence of the linear expansion for $a-Sm_xRu_{100-x}$ alloys.

高強度 Ni-W ナノ結晶電析合金の塑性変形挙動

研究代表者名 兵庫県立大学・大学院工学研究科・山崎 徹

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・今野 豊彦 佐藤和久、横山嘉彦 兵庫県立大学・大学院工学研究科・菊池丈幸 兵庫県立大学大学院性・竹中 敦、竹本和史

1. はじめに

ナノ結晶合金は、結晶粒の超微細化により極端に硬質化しており、一般に、塑性変形中の加工硬化は生 じない。このため、大きな曲げ変形能を有するナノ結晶材料においても、引張変形中には局所的な変形を生 じやすく、塑性伸びを伴わずに Shear Band と呼ばれる局所的な塑性変形模様を生じて、脆性的な破壊挙動 を示す。同様の現象は、高強度の金属ガラスにも広く認められている。このような脆性的な破壊挙動の防止 方法として、ナノ結晶組織中に、軟質相を複合化することが種々検討されている。一方、本研究対象とする ナノ結晶 Ni-W 合金は、後述の研究経過にも述べるように、Ni 含有量を制御すると、Ni-rich なナノ結晶領域とが複合組織として形成されることが明らかとなっている。

本研究では、Ni-Wナノ結晶電析合金のNi含有量の変化による組織変化を、主として高分解能透過電子顕微 鏡観察により検討し、電析条件による上述の複合組織の形成について検討するとともに、TEM中での引張装 置を利用して、それら合金の塑性変形挙動を明らかにする。

2. 研究経過

申請者らが、これまでに開発してきた高強度 Ni-W ナノ結晶電析合金は、ビッカース硬度が HV600 程度で、 引張破断強度が 2000MPa 以上にも達するが、引張変形時には、上述の Shear Band を生じて脆性的な破壊 挙動を示す。しかしながら、Ni 含有量を増加させると、引張破断強度は、現在のところ最大で、4000GPa を超える超高引張強度を示しつつ、引張試験時に加工硬化を伴う塑性変形が認められるようになる。著者ら による従来の透過電子顕微鏡観察によると、W 含有量が 20at. %以上になると、ほぼ全面にアモルファス構 造を示すが、Ni 含有量の増加とともに、ミクロンレベルの粒組織が見られるようになり、その粒界面部分は、 厚さ 50nm 程度の Ni が高濃度に偏析したナノ薄膜構造を有し、さらに、そのミクロン粒子内部は、数ナノメ ータサイズのナノ結晶粒子の集合体構造となる2重のナノーマイクロ構造が形成されていることが明らかと なっている(未発表)。本年度は、これら複合組織の構造を詳細に検討することを目的とした。

3. 研究成果

Fig. 1 に電析条件を制御することにより、平均組成が Ni-17 at. % W 合金および、Ni-22 at. % W 合金を作 製し、TEM 観察を行った結果を示す。TEM 観察は、東北大学超高圧電子顕微鏡センターに設置されている TITAN-300 を用い、局所的な組成分析も同時に実施した。両合金はいずれもブロードなX線回折ピークを示 し、Ni(111)付近に観察される主要な回折ピーク幅から、シェラーの式により求めた結晶粒子サイズは、Ni-17 at. % W では約 5nm、Ni-22 at. % W 合金では 3~4nm 程度の値が得られた。

図から明らかなように、Ni-17 at. % W 合金においては、制限視野回折パターンからもナノ結晶組織を反映 する fcc の回折リングが観察され、明視野像から測定した結晶粒子サイズは、シェラーの式から推定した値と ほぼ一致していた。さらに、本合金組織中には、幅 50nm~100nm 程度の比較的、幅の厚い界面に囲まれる ミクロンレベルの粒組織が観察される。図中の Point1(界面部分)と、Point2(ミクロン粒子内部部分)のW 含有量を局所的に分析したところ、Point1のW含有量は約 14 at. %であり、Point2のW含有量は約 23 at. % であった。以上のように、Ni-17 at. % W 合金の構造は、数ナノメータサイズのナノ結晶粒子の集合体構造で あり、これが、Ni-richの比較的幅の厚い界面に囲まれたミクロンレベルの粒組織を形成しており、ナノーマ イクロ複合構造が形成されている。一方、Ni-22 at. % W 合金においては、制限視野回折パターンが、よりブ ロード化しており、明視野像からも、ナノ結晶粒子とアモルファス相との混合組織が形成されていると推定 された。また、Ni-17 at. % W 合金で観察された、ミクロンサイズの粒組織は認められなくなる。



Ni-22at%W

Ni-17at%W Point1:約14at%W

Point2: 約23at%W 電解析出法により作製した Ni-17 at. % W 合金および、Ni-22 at. % W 合金の TEM

Fig.1 電解析出法により作製した Ni-17 at. % W 合金および、Ni-22 at. % W 合金の TEM 観察を行った結果。 Ni-17 at. % W 合金においては、ナノ結晶粒組織を形成するが、これ が、Ni-rich の幅の広い界面に囲まれた複合組織を形成している。

4. まとめ

電解析出法を用いて、Ni-W 合金を作製した。Ni-22 at. % W 合金においては、ほぼ均質なナノ結晶—アモルファスの混合組織と推定される構造となった。一方、Ni-17 at. % W 合金においては、超硬質のナノ結晶粒子がミクロンサイズの集合体を形成し、これが比較的幅の広い Ni-rich ナノ薄膜層に被われている構造が観察された。このような複合組織においては、この Ni-rich ナノ薄膜層が変形パスとして作用し、塑性変形サイトを分散することにより、硬質材料にも関わらず、引張塑性変形能と加工硬化性能を発現させることが期待される。今後は、この複合組織の形成と電析条件とを明らかにするとともに、これらナノーマイクロ複合組織と機械的性質との相関性を明らかにすることが重要と考える。

(主な発表論文)

- "Uniform Plastic Deformation of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloys", T. Yamasak<u>i</u>, M. Sonobe and H. Yokoyama, Proc. of the 9th Int. Conf. On Technology Plasticity, 1836-1841 (ICTP 2008).
- 2) "Plastic-deformation of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloys at High Temperatures", H. Yokoyama, T. Yamasaki and T. Kikuchi, Materials Science Forum, 561-565, 1295-1298 (2007).
- 3)"Tensile Strength of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloys with Finely Dispersed Micrometer sized Array Through-Holes", <u>T. Yamasaki</u>, N. Oda, H. Matsuoka and T. Fukami, Materials Sci. & Eng. A449-451, 833-835 (2007).

4) "Formation of High-strength Nano-micro Duplex Structures in Electro- deposited Ni-based Alloys",
N. Oda, T. Okada, M. Sonobe, T. Yamasaki and T. Fukami, J of Alloys and Compounds, <u>434-435</u>, 283-285 (2007).

Zr 基金属ガラス合金の機械的特性と過冷却液体粘度の合金組成依存性

研究代表者名 兵庫県立大学・大学院工学研究科・山崎 徹

研究分担者名 東北大学・金属材料研究所・杉山和正、横山嘉彦 兵庫県立大学大学院生・谷本陽佑、山田昌弘、治井拓弥

1. はじめに

Zr 基金属ガラスは、大きなガラス形成能と優れた機械的性質を有していることから、種々の実用化技術 への応用が検討されている。しかしながら、これら金属ガラスは硬質材料であり、一般には、塑性変形中の 加工硬化は生じない。このため、本来は高い延性を有する材料においても、引張変形時には局所的な変形を 生じやすく、Shear Band と呼ばれる局所的な塑性変形模様を生じて脆性的に破壊する。金属ガラスの機械的 特性は、これら Shear Band 内に生ずる過冷却液体の粘性挙動と強い相関性があることが示唆されており、 メカニズムの解明には、過冷却液体の粘性の合金組成依存性を明らかにすることが有効である。本研究では、 過冷却液体領域において過共晶から、亜共晶組成を有する種々の Zr-Cu-Al 系金属ガラス合金を用いて、これ を粘性測定中の酸化防止が可能な高速加熱中の粘度測定を行うことにより、過冷却液体状態における粘度の 温度依存性を明らかにし、これら合金の構造的特徴、構造緩和挙動及び機械的特性との相関性の解明を目的 とする。

2. 研究経過

従来の結果によると、Zr-Cu-Al 系金属ガラスの合金組成を共晶組成から亜共晶組成に僅かにシフトさせる と、大きな破壊靱性を示すようになるとともに、構造緩和中の脆化が大きく抑制されることを明らかとしてい る。これと類似の現象は、Fe-B-Si 系アモルファス合金の構造緩和中の脆化に関する研究(T. Yamasaki et. al., Scripta Metallurgica, 23, 1963-1968 (1989))においても見出されており、一般的な現象と考えられる。また、最近 では、金属ガラスを用いた精密部材の開発が積極的に進められ、過冷却液体領域における金属ガラスの精密金 型成形技術の開発や、平衡液体領域からの高速鋳造技術の開発が進められている。これら実用化を目指した技 術開発のための基礎データとして、全温度範囲における金属ガラスの粘性挙動に関する信頼性の高いデータが 求められている。

3. 研究成果

Zr₅₀Cu_{50-x}Al_x(X=0~20at. %)金属ガラスの合金組成を、Al 含有量に注目して、これを種々に変化させて作製した。Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀の共晶組成を基準として、Cu-rich 側へと合金組成を変化させると、結晶化後の主な析出相は、X線回折測定結果から、ZrCu B2 相および Zr₂Cu Tetragonal 相が観察されたが、Al-rich 側へと合金 組成を変化させると、共晶組成付近を境に、ZrCu B19'およびt3相へと変化した。

Fig. 1 に、これら合金の過冷却液体の粘度(lnη)と温度との関係を示す。過冷却液体の粘度は、合金組成の変化に伴って連続的に変化せず、Al 含有量の増加に伴って不連続的に変化する傾向を示した。すなわち、Al 含有量の少ない Cu-rich 側組成では、共通して Tg は低く、X 値が増加しても Tg の変化は少ないことから、粘度は全体的に低い値に集中し、X=2, 4, 6 at. %へと変化しても、過冷却液体の粘度はほぼ同じ値に収束した。しかしながら、結晶化温度はX 値の増加とともに上昇し、結晶化に伴う高温側での粘度の上昇開始温度は上昇した。

一方、X値の大きなAl-rich側に合金組成を移動すると、Tgが高温側へと移動して粘度は大きく上昇した。 この場合には、過冷却温度領域は狭く、粘度の測定可能な範囲は狭い。合金組成が、共晶組成付近になると、 過冷却液体の粘度は、上記のCu-rich合金グループおよびAl-rich合金グループの中間的な値に収束しており、 僅かな合金組成の変化に伴う大きな粘度の変化は認められない。以上のような、過冷却液体の粘度が合金平衡 状態図と強く相関して不連続的に変化するという事実は、金属ガラスの構造が合金平衡状態図に依存して不連 続的に変化していることを示唆していると考える。

この原因として、Zr-Cu-Al 系金属ガラスの構造は、合金状態図に依存して、Cu-rich 領域と Al-rich 領域と が複合した構造となっており、比較的靱性に富む Cu-rich 領域が、ある体積率以上となると、パーコレーショ ン効果等により、機械的特性に大きな変化が現れることが考えられる。このような、複合構造が過冷却液体中 にも存在し、粘性の合金組成依存性に不連続性が生じていることが考えられる。



Fig. 1

Zr50Cu50-xAl_x(X=0~20at. %)金 属ガラスの過冷却液体粘度の 温度依存性。

過冷却液体の粘度は、合金組 成の変化に伴って連続的に変 化せず、X値の増加に伴って不 連続的に変化する傾向を示す。

4. まとめ

Zr-Cu-Al 系金属ガラス合金の機械的性質は、合金組成に依存して大きく変化し、合金組成を共晶組成から 亜共晶組成に僅かにシフトさせると、大きな破壊靭性を示すとともに、構造緩和中の脆化が大きく抑制される。 一方、これら合金の過冷却液体粘度は、同様に合金組成に依存して不連続的に変化し、亜共晶組成側では低い 粘度を示すようになる。この原因として、本研究で示した Zr-Cu-Al 系金属ガラスの構造は、合金状態図に依 存して、Cu-rich 領域と Al-rich 領域とが複合した構造となっており、比較的靱性に富む Cu-rich 領域が、あ る体積率以上となると過冷却液体の粘度や機械的特性に大きな変化が現れることが考えられる。今後は、これ ら金属ガラスの構造の合金組成依存性を解明するとともに、実用的に有望な Zr-Cu-Al-Ni 系金属ガラス合金に ついても、同様な検討を加える必要があると考える。

(主な発表文献)

- "Viscous Flow Behaviours of Supercooled Liquids of Pre-annealed Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ Bulk Metallic Glasses", T. Yamasaki, S. Maeda, T. Kikuchi, T. Fukami, Y. Yokoyama, T. Yamamoto, H. M. Kimura and A. Inoue, Materials Science Forum, **561-565**, 1271-1274 (2007).
- 2) "Viscosity measurements of Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ and Zr₅₀Cu_{40-X}Al₁₀Pd_x (X=0, 3 and 7at.%) Supercooled Liquid Alloys by using a Penetration Viscometer", S. Maeda, T. Yamasaki, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue, Materials Sci. & Eng. A449-451, 203-206, (2007).
- "Viscosity Mesurements of Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ Supercooled Liquid Alloy under High-speed Heating Conditions", T. Yamasaki, S. Maeda, D. Okai, T.Fukami, Y. Yokoyama, N. Nishiyama, H. M. Kimura and A. Inoue Materials Science Forum, <u>539-543</u>, 2071-2076 (2007).
- 4) "Annealing Effects on Viscosity of Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ Supercooled Liquids", T. Yamasaki, S. Maeda, T. Fukami, Y. Yokoyama, H. M. Kimura and A. Inoue, Materials Transactions, 48, 1834-1837 (2007).

グラファイト超薄膜の伝導機構の解明と制御

研究代表者名

筑波大学·大学院数理物質科学研究科·神 田 晶 申

研究分担者名

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・後藤秀徳、筑波大学・大学院数理物質科学研究科・田中翔

1. はじめに

グラファイトは、電気伝導度が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 が、特に2004年に極めて容易なグラファイト超薄膜、グラフェン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、基礎科学、応用の両面においてアクティブな研究分野を形成してい る。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している。昨年度に引き続き、グラファイ ト超薄膜と超伝導体や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理解するための実 験を行った。また、今年度から、グラファイト超薄膜に各種原子分子のインターカレーションや表面吸着を施 すことによって新機能性を発現させ、それをゲート電圧によって制御することを目標とした実験を開始した。

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。また、インターカレーションの実験では、インターカラントとしてカリウ ムを選定した。グローブボックスに蒸着装置とアニール炉が直結した装置を立ち上げ、グラフェン表面にカリ ウムを蒸着する前後の電気伝導の比較を行った。金属材料研究所岩佐グループとのディスカッションや実験室 見学を通し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、昨年度に見出した、多層グラフェンにおける近接効果誘起超伝導臨界電流の特異な温度 依存性の起源を明らかにすべく実験を行った。単層グラフェン接合を用いた対照実験では、臨界電流の温度依 存性が従来の Kulik-Omel'yanchuk 理論(dirty limit)でよく説明できることが明らかになった。このことか ら、多層グラフェンで見られる特異な振る舞いには、グラフェン層間のゲート電界遮蔽によるキャリア密度の 空間分布が大きな役割を果たしていると考えられる。詳細について、理論家を交えて検討を行っている。

磁性体接合では、多層グラフェンにおいてスピン信号がゲート電圧に大きく依存することを見出した。これ は、実効的なコンタクト抵抗がキャリア密度に依存するという、多層膜に特有の性質を考慮すると、高橋・前 川の理論(Phys. Rev. B 67, 052409 (2003))によって定性的に説明することができる。

インターカレーションの実験では、以下に示す手順によって、試料作製・極低温測定を行う方法を確立した。 ①配線済みグラフェン試料上面にカリウムを蒸着、②不活性ガスで満たしたグローブボックスに試料を搬送 し、必要に応じてチューブ炉でアニール、③紫外線硬化接着剤を用いて試料を不活性ガスでシール、④試料を 低温冷却装置まで搬送、⑤低温冷却装置を真空にし、冷却・測定を実行。4Kまでの測定で、カリウム蒸着に よって移動度が減少すること、電荷中性点(キャリア密度が最小になるゲート電圧値)がマイナスに移動する ことが観測された。これらのことは、カリウムによって電子がドープされるとともに、荷電不純物が増えるこ とで散乱、電荷中性点での状態密度が増えたことに起因すると考えられる。

4. まとめ

今年度の研究で、多層グラフェンにおけるスピン、クーパー対の伝導は単層グラフェンとは大きく異なり、 ゲート電界の遮蔽が大きな役割を果たすことを示した。この性質をうまく使うことで、デバイスに新しい機能 性をもたらすことができると考えている。また、インターカレーションの実験では、4Kまでの測定で、カリ ウムがグラフェンに付着していることを確認できた。今後、希釈冷凍機を用いて極低温測定を行うとともに、 試料作製プロセスの更なる改良を行う予定である。岩佐研究室ではインターカレーションに関する豊富な知識 と経験が蓄積されているので、21年度はさらに共同研究を推進したいと考えている。

全電子混合基底法第一原理計算による基板上のナノ物質構造の研究

研究代表者名 産業技術総合研究所・村上純一

研究分担者名

物質・材料研究機構・ナノ有機センター・三木一司、横浜国立大学・大学院工学研究院・大野かおる 横浜国立大学・大学院工学研究院・石井聡、理化学研究所・中央研究所・飯高敏晃 筑波大学先端学際領研究センター・重田育照、東北大学・金属材料研究所・川添良幸

1. はじめに

本所川添研の研究グループが独自に開発している全電子混合基底第一原理シミュレーションプログラムTO MBOの継続的開発と、本所のスーパーコンピューター上でTOMBOや市販の第一原理シミュレーション計 算プログラムVASP等を用いた数値計算による大規模シミュレーション計算によるナノ物質構造解析を実 験・理論の共同研究体制で行っている。特に、金属内包フラーレンの生成過程や特異な物性に関する理論解析 を詳細にわたって行った。実験的には、申請代表者のグループがタングステン・ナノクラスターのサイズ分別 生成を行い、各種基板上に担持させた構造体を作成し、NOx等との反応性を検討した。この研究からは触媒 活性の研究として極めて重要な成果が得られつつある。

2. 研究経過

本研究グループは、実験と理論の共同による新規物質開発と物性発現を目標としており、日常的に電子メール での連絡を取り合って成果を共有している。また、年に数回、直接的な会合を開催し、情報交換を行った。実 験と理論の具体的な進行は全く独自に行っており、成果に関する打ち合わせが主体となる。進捗状況に応じ、 その成果を学術誌に個別、または共同で公表してきた。タングステンクラスターの原子数分別の高度化におい ては進捗があり、シミュレーション計算もそれに対応して実施した。各種基板上への整列と、触媒反応に関し ては今後の課題となるため、21年度も共同で研究を継続する予定である。

3. 研究成果

我が国では珍しい定式化から全く独自の第一原理シミュレーション計算プログラムであるTOMBOの開発 を本研究グループとして継続的に行い、一般化勾配近似に関して従来より計算精度の向上を得た。クラスター に関しては全電子法の特徴を生かし、高エネルギーでの粒子衝突過程のシミュレーション計算を実施した。こ れは他の市販プログラムでは実行出来ない本研究グループ独自の成果である。結晶や表面のナノ構造体に関し ては、現在、ガンマ点のみの計算が可能であるため、その改良を行い、テスト計算と、クラスレート水和物に 対する大規模シミュレーション計算を実施した。実験は、タングステンクラスターの原子数分別をより高度化 し、基板上への整列を試みた。シミュレーション計算で実験結果の解析を行い、現在、成果をまとめて公表す る準備をしている。具体的な成果は別紙2にまとめて示した。

4. まとめ

実験研究家を代表とし、従来から共同でプログラム開発と共同研究を継続している理論グループの参画を得て、初期の目的を達成している。独自開発の全電子混合基底法プログラムTOMBOは結晶計算がまだ不安定であり、各種結晶構造に対してガンマ点以外でも信頼できる数値が得られる様に改良を重ねる必要がある。実験と理論の共同研究としての成果として、金属内包フラーレンや金属クラスターに関する基礎的な研究結果を公表した。

ナノケージ物質の構造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、平賀 賢二

1. はじめに

1985年の C₆₀の発見以来、20年が経過しようとしているが、炭素系ナノ物質は、基礎的な分野から応用まで、全世界的にますます幅広い展開を見せている。フラーレンナノ構造は炭素系だけにとどまらずに、1995年に BN ナノチューブが発見されて以来、合成は困難なものの BN 系においてもいくつかの報告が行われ始めている。BN 系ナノ物質は、炭素系ナノ物質と比較して、ワイドギャップ(Eg = 6eV)による優れた電子絶縁性や直接遷移型バンド構造、大気中高温での安定性という特徴を有する。応用可能性としては、BN ナノチューブトランジスタ、単一電子デバイス、単磁区ナノ物質、量子ドット発光素子、超常磁性磁気冷凍、水素吸蔵材料、ナノ電気ケーブル、ナノ温度計、生体内薬品輸送など、さらに将来的には炭素系ナノ物質との融合により、BCN 系ナノチューブ・フラーレン科学の新しい展開が期待される。本研究では、BN ナノホーン・チューブ構造を形成し、高分解能電子顕微鏡(HREM)による原子配列評価や、計算による構造・物性評価を行った。

2. 研究経過及び研究成果

BCl₃-NH₃-H₂系 CVD 法により 1400-2000℃の条件で、5 回対称型 BN ナノホーンを合成した。また BN ナノ 物質の合成として、Fe₄N、 Fe、 FeB、B 粉末及び B 圧粉体上に鉄を蒸着した試料をアルミナボート上に準備 し、100 sccm の窒素ガス流下で 450~1000 ℃加熱を行った。得られた BN ナノ物質の精製として、HCl、HNO₃、 ピリジン処理、遠心分離、高温酸化を行うことにより、Fe 内包 BN ナノ物質、巨大 BN ケージやカップスタッ ク型 BN ナノチューブを選択的に分離した。

JEM-200CX (加速電圧 200kV)、JEM-3000F (加速電圧 300 kV) を用いて HREM 観察を行った。サンプルは、 カーボングリッドに試料を分散させることで準備した。HREM 観察は 300 kV 電子顕微鏡で行った。また、合 成した物質の組成分析は、JEM3000F に搭載されている EDX (energy disperisve X-ray spectroscopy)分析装置を用 いた。HREM 像の画像処理にはフーリエ変換を用いた。

HREM による構造像観察の結果から、基本構造モデルを構築した。構造最適化は分子力学及び半経験的分子軌道計算法を用いた。原子の個数が多いため、基本構造を第一原理計算により行い、構造最適化計算の妥当性を調べた。エネルギーレベル及び電子状態密度は、DV-X α 法による第一原理分子軌道計算を用いた。HREM シミュレーションは、Multi-slice 法を用いた。

BN ナノホーンの BN {002} 面がナノホーン軸に対して 37 度傾いており、これらの模式図と原子配列モデル を、実験データと計算より構築したものが図1である。またこのナノホーンの成長の様子を実験的に観察し、 ナノホーン成長の活性化エネルギーが 2.3eV であることを明らかにした。カップスタック型構造のエネルギー 計算から、カップが積層することにより、構造が安定化していくことがわかった。

3. まとめ

このBNナノホーン構造の安定性と構造特異性を生かす ことにより、ガス貯蔵・電子ビーム電解放出など様々な応 用が考えられ、今後の発展が期待される。

4. 発表論文

- 1. Synthesis and nanostructure of boron nitride nanotubes grown from iron-evaporated boron, T. Oku, N. Koi and K. Suganuma, Diamond Relat. Mater. 17 (2008) 1805-1807.
- Growth of boron nitride nanohorn structures, T. Oku, K. Hiraga and T. Matsuda, Mater. Trans. 49 (2008) 2461-2464.
- Electronic and optical properties of boron nitride nanotubes, T. Oku, N. Koi and K. Suganuma, J. Phys. Chem. Solids 69 (2008) 1228-1231.



図 1.(a)ナノホーン軸、(b)h-BN の<110>方向から見た BN {002}層の積層モデル図.ナノホーン軸に(c) 平行、(d)垂直方向から見た原子配列モデル.

新規ナノ物質開発の基盤としての金属クラスターの物性・反応性解明

研究代表者 豊田工業大学・クラスター研究室・近藤 保 研究分担者 豊田工業大学・クラスター研究室・寺嵜 亨、市橋正彦、安松久登 東北大学・金属材料研究所・川添良幸、水関博志、高橋まさえ

1. はじめに

2-10²個程度の原子・分子集合体であるクラスターは構成原子数(クラスターサイズ)や組成に 応じて物性および反応性が劇的に変化する。我々は、サイズ選別された金属クラスターの電子 構造、磁性、反応性を気相中で研究し、それらの関係を明らかにしてきた。また、こうしたク ラスターを固体表面に担持し、表面との相互作用による物性変化の解明も行なっている。こう したクラスターの物性・反応性の研究には、理論的手法の適用が不可欠であり、従来の分子科 学および固体物理の枠組みを越えた新たなクラスターの理論が必要となる。そのため我々は、 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、メタノール吸着コバルトクラス ターイオン Co_n(CH₃OH)_m⁺ の赤外領域での電子遷移に関して報告する。

2. 研究経過

豊田工大・クラスター研のクラスター反応解析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利用して量子力学計算を行 なった。

高真空下で生成した Con⁺にメタノール分子を吸着させ、Con⁺(CH₃OH)_mを生成した。質量選別 された Con⁺(CH₃OH)_m に波長可変赤外レーザー(3000-7000 cm⁻¹)を照射し、解離生成した Con⁺(CH₃OH)_{m-1}を質量選別器により検出した。一方、計算では、密度汎関数法(Gaussian03)を用

いて Co_n⁺(CH₃OH)_m, Co_n⁺(CH₃OH)_{m-1}(CH₃)(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。このようにして構造決定 したクラスターの振動数および電子遷移エネルギーを計算し、 実験で得られたスペクトルとの比較を行なった。

3. 研究成果

図1にCo_n⁺(CH₃OH)₃ (n = 1-3)の赤外光解離スペクトルを示 す。中赤外領域ではメタノールのCH (3000 cm⁻¹)およびOH 振動(3600 cm⁻¹)の赤外吸収に由来する解離を観測した。さら に、Co_{2,3}⁺(CH₃OH)₃ では、中赤外から近赤外へかけて、波数 の増加とともに光解離断面積が徐々に増加することを見出し た(図中灰色部分)。このような光解離を引き起こす要因を明 らかにするために、(時間依存)密度汎関数法を用いて、 Co₃⁺(CH₃OH)₃の構造、振動数および電子遷移エネルギーを求 めた。その結果、Co₃⁺(CH₃OH)₃には図2のような構造異性体 が存在することが示唆された。エネルギー的には Co₃⁺(CH₃OH)₂(CH₃)(OH)のほうが1.1 eV 安定である。それぞ れのOH 振動数は実験によって得られたスペクトルをよく再 現している。一方、Co₃⁺(CH₃OH)₂(CH₃)(OH)は近赤外領域に電



図1. 赤外光解離スペクトル。



図 2. Co₃⁺(CH₃OH)₃の異性体の構造(左)、振動スペクトル(中)、および、電子スペクトル(右)。

子遷移を持つが、Co₃⁺(CH₃OH)₃ はほとんど持たない。このことから、観測された吸収は Co₃⁺(CH₃OH)₂(CH₃)(OH)の電子遷移によると考えられる。またこの電子遷移は、HOMO 付近の 準位から LUMO 付近の準位への遷移に帰属される。この系では、メタノール分子の吸着構造の 違いにより、OH 振動よりも電子遷移エネルギーが敏感に変化する。

また、同様に Co₃⁺(N₂)においても、波数 5000 cm-1 以上の赤外領域において光解離が観測さ れた(図 3 参照)。計算により、Co₃⁺(N₂)の安定構造を求めたところ、図 4 に示すような 5 つの構 造異性体が得られた。Co₃⁺と N₂ との間の相互作用は比較的小さいが、計算によって得られた電 子スペクトルは構造異性体によって大きく異なっている。また、これらの異性体の比較では、 エネルギー的に最安定な構造が、実験で得られたスペクトルを再現しているように見える。

このように分子吸着金属クラスターの赤外領域の電子スペクトルは吸着構造の同定に決定的な情報を与える可能性を示唆している。また、金属クラスターの反応性に大きな影響を及ぼす、



図 3. Co3⁺(N2)の赤外光解離スペ

クトル。

4. まとめ

る。

Co_n⁺(CH₃OH)₃の赤外光解離スペクトルを測定し、CH 振動 および OH 振動に由来するピーク、および、電子遷移に由来 するピークを観測した。(時間依存)電子密度汎関数を用いた 計算では Co_n⁺(CH₃OH)₂(CH₃)(OH)の振動数および赤外領域の 電子遷移エネルギーが得られたスペクトルをよく再現する ことを見出した。このことから Co_n⁺上で CH₃OH 分子は CH₃ と OH とに解離して吸着することが示唆される。

HOMO, LUMO付近の電子構造を解明できるものと考えられ



図4. Co₃⁺(N₂)の異性体の構造と電子スペクトル。図中の数字はN₂の吸着エネルギーを表す。

有機金属化学堆積法による酸化亜鉛薄膜成長および発光デバイスの開発

(独)物質・材料研究機構 センサ材料センター・角谷正友 東北大学・金属材料研究所・塚崎 敦 東北大学・金属材料研究所・川崎雅司

1. はじめに

III-V 族窒化物系材料の発光デバイス(LED)よりも高い発光効率が期待される酸化亜鉛(ZnO)系 LED を有機金属化学堆積法(MOCVD)で開発するために研究を行ってきた。ZnO 薄膜の p 型化が必須であり、 そのためには MOCVD-ZnO 薄膜自体の高品質化を図らなければならない。また、LED の高輝度化には活性 層に MgZnO/ZnO 量子井戸構造を形成する必要があるので、MOCVD による MgZnO 混晶化は重要な課題で ある。

2. 研究経過

我々は CVD 用に開発したレーザー加熱装置による温度変調と H₂ガス雰囲気によって 2 次元成長する ZnO 薄膜を実現してきた。この成長技術を基盤に、酸化ガス・Zn 原料である diethyl zinc (DEZn)の供給量をパラ メーターに a 面サファイア基板上の ZnO 薄膜の特性について検討した。また、Mg 原料として III-V 族窒化物 の p型ドーパント原料として使用されている bis-cyclopentadienyl Mg(Cp2Mg)を用いて MgZnO 薄膜成長に ついて検討を行った。

3. 研究成果

DEZn と酸化ガスに №O を用いて成長した ZnO 薄膜の(10・0)面ロッキングカーブの半値幅が DEZn の供給 量の増加とともに減少することがわかった。図に示すように FWHM 値が減少する(面内の揺らぎの低減)と 共に、発光寿命が 2.6nsec まで延びる傾向にあることもわかった。長い発光寿命を持つ ZnO 薄膜を 10K で

PL 測定したところ、FA n=2 に相当する高次の発光も観測された。ホール測定から求めた移動度は室温で 52cm²/Vsec、100K で 236cm²/Vsec であり、その温度依存性から、キャリア散乱機構が格子振動からイオン化不純物散乱が支配的になる温度が 100K に低温化することがわかった。また、キャリア濃度の活性化エネルギーは 42meV から 51meV へと向上した。ZnO 薄膜中には Zn 空孔が多数存在することが報告されているので、DEZn 供給量を増加させると Zn 空孔が低減されて特性が向上したのではないかと考えられる。

酸化源として N₂O ガスを用いて Cp₂Mg と DEZn を同時に 成長装置内に導入することで 485-525℃という狭い温度範囲 内で Mg_xZn_{1-x}O の配向した薄膜を得ることができた。X 線回 折および光電子分光から求めた Mg 組成は導入した Mg/Zn の 供給量比よりも多くなる傾向にあった。これは Mg と比較し て Zn の蒸気圧が高いためにレーザー加熱温度変調において 高温アニール時に Zn が蒸発していると考えられる。熱力学 的 に 取 り 込み 可 能 と され て い る Mg15% 程 度 ま で の Mg_xZn_{1-x}O 混晶薄膜を形成することができた。



図 ZnO(10・1)面のロッキングカーブ半値幅と室温での発光寿命との相関.

4. まとめ

MOCVD-ZnO 系薄膜による LED 開発に向けて、レーザー加熱機構による基板温度変調を取り入れた MOCVD 法を用いて ZnO 薄膜の高品質化と MgZnO 混晶化について検討を行った。室温の発光寿命が 2.6nsec と光学特性に優れた ZnO 薄膜と 15%まで異相を含まない Mg_xZn_{1-x}O 薄膜を MOCVD で形成することができ た。 研 究 課 題 名 歪み誘起による新規強誘電性材料の開発とその発現機構の解明

研究代表者名

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・山田智明

研究分担者名

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・舟窪浩、東北大学・金属材料研究所・木口賢紀

1. はじめに

近年、環境調和型の新規強誘電体材料の研究が盛んに行われているが、強誘電体の基本となる歪んだ格子構造を実現するためには、鉛やビスマスといった孤立電子対を持つイオンの代替を探す必要があり、これには限界がある。しかし薄膜では、格子歪みの安定化手法として、基板と膜の格子定数や熱膨張のミスマッチを利用する事ができ、例えばチタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)のような本来強誘電性を示さない材料においても強誘電性の発現が可能となる。しかし一方で、このような格子歪みが他の構造相転移も引き起こし、これが誘電特性に影響を与える可能性がある。実際にSrTiO₃のようなペロブスカイト構造の場合、酸素8面体が微小回転する構造相転移の存在/可能性がしばしば議論されている。従って、格子歪みよって誘起される強誘電性を明らかにする上で、高分解能な構造解析と誘電特性との比較が今後必須である。

本研究では、大きな面内圧縮歪みが導入されたエピタキシャル SrTiO₃ 薄膜を作製し、歪みと酸素8面体の回転に伴う構造相転移の関係を明らかにすることを目的とした。

2. 研究経過

従来から使われている単結晶 LaAlO₃, (La_{0.18}Sr_{0.82})(Al_{0.59}Ta_{0.41})O₃ [LSAT]基板等の他に、これらよりも約2倍の 熱膨張係数を持つホタル石型フッ化物 CaF₂ 基板上に SrTiO₃ 薄膜のエピタキシャル成長を試みた。

その後、最も歪み量の多かった SrTiO₃/LSAT 薄膜を中心に、XRD によって薄膜の配向性・結晶性・歪みを、 東北大の高分解能 TEM を用いて薄膜のナノ構造と酸素 8 面体の回転に起因する超格子反射の観測を行った。

3. 研究成果

(001)cLaAlO₃, (001)LSAT, (001)CaF₂ 基板上に作製した SrTiO₃ 薄膜は(001)エピタキシャル成長し、それぞれ約 -0.7、-0.9、-0.7%の面内歪み(圧縮)を有していることが XRD 測定から明らかになった。最も歪み量の多い (001)SrTiO₃/LSAT 薄膜において、室温における[130]方位の TEM 回折像の (3/2 1/2 1/2)スポットに酸素 8 面体 の回転に伴う弱い超格子反射が観測されたことから、室温付近で Antiferrodistortive (AFD)相であることが示唆 された。このことから、約-0.9%歪んだ SrTiO₃の AFD 相への相転移温度は、歪みの無いバルクにおけるそれ (105K)よりも 190K 以上高く、また、Landau 理論から予想される値よりも大幅に高い温度であることが明 らかになった。また[013]方位の回折像には超格子反射が見られない事から、面内圧縮歪みにより SrTiO₃の酸 素 8 面体が基板垂直軸を中心に回転することが示唆された。(図)

SrTiO₃薄膜における歪みの効果を再確認するために、SrTiO₃基板上 にSrTiO₃薄膜をホモエピタキシャル成長させた歪みの無いサンプル を作製しTEM回折像の観察を行なった。その結果、超格子反射が見 られないことから、(001)SrTiO₃/LSAT薄膜で観察された超格子反射が 薄膜の歪みに由来していることが確認された。



Fig. TEM diffraction of SrTiO₃ film on LSAT substrate along [$\overline{1}$ 30] and [01 $\overline{3}$] directions at room temperature. The schematic diagram of SrTiO₃ lattices is also illustrated.

4. まとめ

本共同研究によって、面内圧縮歪みを有する SrTiO₃薄膜では、酸素 8 面体の回転に伴う AFD 相の出現温度 が、これまでの予測値よりも大幅に高いことが明らかになった。同様に高い AFD 相転移温度を観察した例が 過去1件報告されているが、XRD が使用されたため LSAT 基板のように基板に超格子反射が現れる組み合わ せでは観測できなかった。本研究では、東北大学のナノプローブを用いて断面 TEM 回折像をとることでこれ を実現しており、-0.9%と非常に大きく歪んだサンプルでの測定が初めて可能なった。今後、温度調節可能な TEM フォルダーを使用して、超格子反射の温度依存性を観察する事により、AFD 相転移温度の同定および強 誘電体相転移との関連性が明らかにできると期待している。 錯体系およびペロブスカイト系水素化物の化学結合と水素貯蔵機能の統一的理解

名古屋大学・工学研究科・森永正彦

名古屋大学・工学研究科・湯川宏、平手博、中矢一平、澤井寛、李宇展 東北大学・金属材料研究所・折茂慎一、中森裕子、池田一貴

1. はじめに

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。 25_____

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[1]。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 $[XH_m]$ -を形成してい る。また、錯イオン $[XH_m]$ -と金属イオン M^{n+} がイオン結合す ることにより安定化している。この理解をもとに、図1に示 す錯体系水素化物の「相安定性指標図」を提案している。こ こで、横軸は、錯イオン中の X-H 結合の強さを表す指標と して、XH 二原子分子の結合エネルギーを用いている。縦軸 には、電荷移行による金属イオン M と錯イオンの間の結合 の強さを示す指標として、M と X の間の電気陰性度の差 Δ $\phi x M$ 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。

これらの錯体水素化物では、中間相の存在の有無が水素吸 蔵・放出特性に重要である。そこで、本研究では、ボロハイ ドライド系錯体水素化物に注目し、TG/DTA 測定およびラ マン分光による水素の振動モードについて詳細に調べた。

2. 実験方法

Sigma-Aldrich 製 NaBH₄および NaBD₄をジエチレング リコールジメチルエーテル(Diglyme)中に溶解し、不純 物を沈殿除去した。その後、真空中で 200℃、6 時間の熱処 理を施して溶剤を除去し、高純度の白色粉末試料を得た。 これらの試料について、TG/DTA 測定および加熱中その場 のラマン分光分析を行った。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。

3. 研究成果

3.1 TG/DTA 測定

図2に、NaBH₄において、昇温速度 5 $^{\circ}$ C/min で昇温させ たときの TG/DTA 測定結果を示す。743K から吸熱ピークが 生じ始め、762K, 774K および 851K に吸熱ピークが観察さ れた。TG の変化より、774K の鋭いピークが融解によるも のであると考えられる。また、851K のピークは分解による ものと考えられる。ただし、TG の変化量が理論値より大き いことから、分解によって B₂H₆などのホウ化物が生成して いることが推測される。

図2では、融解のピークより低温側に、水素放出を伴わないピークが確認された。図3に示すように、NaBD4 につい



ても同様に結果が確認された。このピークを詳しく調べる ために、NaBD4について、昇温と降温による DTA 測定を 行った。その結果を図4に示す。昇温時において、780K 近傍の融解のピークにはに肩が現れており、2つのピーク が重なっている。これは先の結果と同様である。一方、降 温時において、753K に鋭いピークが現れており、このピ ークが凝固による発熱ピークであると考えられる。753K のピークよりやや低温で、強度は小さいながらも明らかに 2つめの発熱ピークが現れている。

以上の結果より、NaBH4(NaBD4)は、昇温による融 解に先立って、吸熱を伴う反応が起こっている。何らかの 構造相変態が起こっている可能性がある。

Heating Cooling 5 753K DTA 0 wt% endothermic-9 -5 781K -10**1**0 20 25 $\overline{40}$ Time [min] 図4. NaBD₄のDTA 測定結果

3.2 in-situ ラマン分光測定

NaBD₄について室温から 773K まで昇温させ、in-situ ラマンスペクトル測定を行った。(a)室温、(b)423K、(c)673K、(d)733K、(e)773K にて測定した結果を図5に示す。(a)に示す室温での測定では914cm⁻¹、1625cm⁻¹、1732cm⁻¹、1785cm⁻¹にラマンピークを観測した。昇温により、914cm⁻¹および1785cm⁻¹のピーク高さが減少し、423K で完全に消滅した。同時に1625cm⁻¹、1732cm⁻¹のピークが低波数側1616cm⁻¹、1711cm⁻¹にシフ

トした。これらの結果より、423K において、錯イオン中 のローカルな局所構造が変化していることが推測される。 さらに昇温した 773K では、低波数側 785cm⁻¹、835cm⁻¹、 921cm⁻¹、1070cm⁻¹と高波数側 1822cm⁻¹、1853cm⁻¹に新 たなピークが観測された。

ここで新たに観測されたピークは、大庭らが計算により 求めた $Li_2B_{12}H_{12}$ の振動数 $600 \sim 1000 cm^{-1}$ 、2500 cm⁻¹ と 近い値である[2、3]。したがって、類似の構造をもつ中間 相が生成していることが示唆される。そのような中間相と しては、例えば、 $Na_2B_{10}H_{10}[4]$ などが考えられる。

4. まとめ

ボロハイドライド系錯体水素化物に注目し、高純度化した NaBH₄および NaBD₄について、TG/DTA 測定および 加熱中 in-situ ラマン分光測定をおこなった。NaBH₄ (NaBD₄)は、融解に先立って局所構造が変化するととも に、吸熱反応を伴う構造相変態が起っていることが示唆さ れた。また分解反応によって、Li₂B₁₂H₁₂ に類似する構造 を有する中間相(例えば、Na₂B₁₀H₁₀など)が生成してい ることが示唆された。今後、in-situX 線回折等により、局 所構造変化や生成物の同定を詳細に行うことが必要であ ると考えられる。



図 5. NaBD4 のフマンスペクトル測定結果 (a) 室温および(b) 423K、(c) 673K、(d) 733K、(e) 773K まで昇温した試料

参考文献

- M. Yoshino, K. Komiya, Y. Shinzato, Y. Takahashi, H. Yukawa and M. Morinaga, Journal of Alloys and Compounds, 404-406 (2005) 185.
- [2] N. Ohba, K. Miwa, M. Aoki, T. Noritake, S. Towata, Y. Nakamori, S. Orimo and A. Züttel, cond-mat/0606228.
- [3] K. Miwa, N. Ohba, S. Towata, Y. Nakamori and S. Orimo, Physical Review B69 (2004) 245120.

[4] K. Hoffmann and B. Albert, Zeitschrift für Kristallographie, 220 (2005) 142.

半導体中転位の光学的・電気的性質

研究代表者名 東京大学・生産技術研究所・枝川圭一

研究分担者名

東京大学・生産技術研究所・上村祥史、 東京大学・工学系研究科・横山卓史、竹中利枝、巽研二朗

1. はじめに

半導体中の転位はリーク電流や不純物偏析などデバイス特性を劣化させる主体であるとして産業的には好ましくない存在であり、極力その密度を抑える方向で研究が進められている。一方、転位芯に沿ってバンドギャップ中に局在準位が形成されたり、キャリアが転位芯に捕獲されるなど、転位それ自体が持つ電気的な特性についても以前から着目されていた。これまで半導体中転位の電気的性質に関しては、grown-in 転位についての研究が主に行われてきたが、本研究のように変形によって導入されたフレッシュな転位についてはほとんど調べられていない。

本研究は半導体中の転位がそれ自体で持つイントリンシックな電気的性質について明らかにすることを目 的とし、半導体単結晶に塑性変形によって転位を導入し、その光学的・電気的な性質を光吸収測定およびコン ダクティブ AFM 法により測定した。

2. 研究経過

本年度はn型GaNおよびGaP単結晶を試料として以下の手順で研究をおこなった。

i) 転位・金属細線の導入

東北大金属材料研究所の高温圧縮試験装置を用いて、破壊が起こらないよう高温で圧縮変形することで試料 中に転位を導入した。この変形後の試料の一部を切り出して薄膜化し、透過型電子顕微鏡(TEM)で観察して導 入された転位組織を調べた。

ii) 光吸収測定

分光光度計を用いて、試料の各面から種々の波長の光を入射し、その透過率を測定した。

iii) コンダクティブ AFM 観察

コンダクティブ AFM とは、導電性の微小な針を試料表面に接触させ、針と試料との間に電位差を与えて流 れる電流を測定しながら表面をスキャンすることで導電性のマッピングを行なう手法である。走査型プローブ 顕微鏡(JSPM-4200)に導電性ダイヤモンドコート Si カンチレバーを装着してコンダクティブ AFM 観察をお こない、試料各表面の電気伝導度をマッピングした。

3. 研究成果

図1に、変形した GaN の光吸収係数を種々の変形量に ついて示す。吸収係数のカーブは変形量が大きくなるほど 変化率が緩やかになり、かつ、低エネルギー側へシフトし ている。一般に半導体中の転位はバンドギャップ中に局在 バンドを形成する。局在バンドの下端がフェルミエネルギ ーより低エネルギー側に位置する場合、局在バンドはフリ ーキャリアを捕獲し転位は負に荷電し、転位の周囲には電 場が形成される。実際、GaN 中転位が帯電していること は電子線ホログラフィ実験で確認されている。この図の吸 収係数カーブの形状は転位周りの電場によって電子の状 態遷移確率が増大する効果(Franz-Keldysh 効果)を考慮し たモデルでよく説明できる。図中に示したこのモデルによ る計算値と実験結果はよく一致している。



図 1: 変形した GaN の光吸収端近傍の吸収係 数 転位によって形成された局在バンドが部分的にしか占 有されていないとき、局在バンドにある電子は転位に沿っ た一次元方向にのみ動くことができるため、電気伝導に寄 与することができ、転位は高伝導を示すと考えられる。図 2に、5%変形した GaN 単結晶の c 軸に垂直な表面のコン ダクティブ AFM 観察の結果を示す。表面には周囲よりも 電気伝導度の高い導電性のスポットが多数みられる。この スポットの面密度は TEM 観察で得られた転位密度と同程 度であり、変形量が大きいほど高くなる傾向が見られた。 また、導電性スポットはすべり帯の方向に並んで観察され ることが多いことから、転位と関連があることが強く示唆 される。未変形試料や変形試料の c 軸に平行な側面におい ても導電性スポットは観察されたがその密度は低く、これ は結晶成長時に導入された転位に関連するものと考えら れる。



図 2: 5%変形した GaN 表面のコンダクティブ AFM 像。c 軸に垂直な面。

一方、変形した GaP 結晶には伝導度の低い領域が形成 されていることが観察された。転位の局在バンドが捕獲さ

れたキャリアで満たされると電気伝導に寄与しなくなり、帯電した転位のクーロン力によって周囲の伝導バンドを湾曲させることでキャリアを枯渇させたものではないかと考えられる。

4. まとめ

塑性変形によって転位を導入した n 型の GaN および GaP 単結晶の光学的・電気的性質を光吸収測定とコ ンダクティブ AFM によって調べた。GaN においては光吸収端近傍の吸収係数が転位の導入に起因して変化 した。また、導電性のスポットが変形した GaN の表面に出現した。GaP の表面には変形により伝導度の低い 領域が形成された。これらの結果は、変形によって導入された転位に局在するバンドが形成されたことにより、 転位の帯電、転位芯に沿った電気伝導、転位周辺の電場およびキャリア枯渇領域が形成されたことによると考 えられる。以上の研究により、n 型の GaN および GaP 中の転位が電気的に活性であり、バルクとは異なる電 気的性質を持つことを示した。

垂直ブリッジマン法により成長した機能性酸化物単結晶の 結晶欠陥および機械的強度評価

研究代表者名 信州大学・工学部・番場教子

研究分担者名 東北大学·金属材料研究所·太子敏則、大野裕、米永一郎

1. はじめに

ニオブ酸リチウム(LN)は大型結晶の成長に優れた融液からの引き上げ(CZ)法によって作製されているが、当研究グループでは安価で高品質な結晶成長が可能な垂直ブリッジマン(VB)法による結晶成長を試みている. VB法は成長条件が確立すれば低コストで量産化が可能になる方法である.最近、VB法により直径2インチのLN単結晶成長に成功しているが、融液を全て固化させるVB法では、一致溶融組成の原料でない場合には最終固化部に発生する異相が原因となり多結晶化やクラックの発生、また結晶方位によって特有の欠陥が生じるなどの問題がある.そこで本研究では、一致溶融組成と言われているLi₂O=48.6mol%¹⁾とそれよりもLiが少ない48.4mol%の原料を用い、VB法にて単結晶を成長させ、一致溶融組成の確認と結晶の品質および欠陥評価を行うことを目的とした.

2. 研究経過

信州大学にて、種子結晶に CZ 法で Li₂O=48.6mol%の融液から成長させた Z 方位の LN 単結晶を用い、A: Li₂O=48.6mol%, B:48.4mol%の原料から VB 法で LN 単結晶成長を試みた. その後、A、B 結晶の種子/ 成長結晶界面近傍の様子を貴研究所の X 線トポグラフによって観察した. また界面近傍の組成を明らかにす るため DSC 測定によりキュリー点を求め、B.Guenais らの結果 2 を用い、組成を決定した.

3. 研究成果

種子結晶と同じ Li₂O=48.6mol%の原料から成長させた結晶 A では最終固化部に異相(Li₃NbO₄)が析出した. 一方, 0.2mol%Nb リッチにした結晶 B では, 異相の析出はなく最終固化部まで単結晶となった. このことか ら LN の厳密な一致溶融組成は CZ 法で言われている Li₂O=48.6mol%ではなく, Li₂O=48.4mol%により近 いと考えられる. この 2 本の結晶の種子/成長結晶界面を X 線トポグラフで分析した. 図 1 は結晶 BのX線ト ポグラフである. 矢印は外観から推測された界面位置であり, それよりも下部が種子結晶, 上部が成長結晶と なる. 幅約 3mm のコントラストの異なる部位が確認された. また結晶 B では, 種子側と成長結晶側で 3℃の キュリー点の差が生じた. この温度差は約 0.07mol%の Li₂O の濃度差に相当する. 一方, 結晶AではX線ト ポグラフで界面は観察されず, 種子側, 成長結晶側のキュリー点が一致し, 組成ずれは見られなかった. よっ て, 結晶Bの X 線トポグラフで確認された界面は格子歪みが原因であると考えられる. この歪みに起因して 転位などの欠陥が形成され, 結晶品質を低下させる可能性があることから, 原料を全て固化させる VB 法で欠

陥の少ない均一な単結晶を得るためには原料を一致溶融組成にす ることに加え,種子結晶と原料の組成を一致させることも重要であ ることが明らかになった.今後は方位の異なる結晶でも同様に界面 が発生するのか,また後処理をすることで界面に確認できた歪み欠 陥を緩和・解消することが可能なのかも含め,さらに詳細に調査を する必要がある.

成長結	ii	
		And the second second
種子結.	2	
		q 3030

図 1 結晶 B の種子/成長結晶界面の X 線 トポグラフ

4. まとめ

今回の結果から、一致溶融組成はこれまで言われていた Li₂O=48.6mol%ではなく、48.4mol%付近であるこ とがわかった.また種子結晶と成長結晶に組成ずれがある場合、成長界面を境にキュリー点に差が現れるとと もに、格子歪みが原因と考えられる界面がX線トポグラフで確認できた.VB法で欠陥の少ない均一な単結晶 を得るためには種子/成長結晶界面に組成ずれを生じない一致溶融組成を明らかにしなければならない.

参考文献

J.R. Carruthers, G.E. Peterson, M. Grasso, P.M. Bridenbaugh, J. Appl. Phys. 42 (1971) 1846.
B. Guenais, M. Baudet, M. Minier, M. Lecun, Mat. Res. Bull., 16 (1981) 643.

高エネルギーX線回折法その場計測による酸化物結晶成長のための 精密状態図作成に関する研究研

学習院大学 理学部 渡邉匡人 学習院大学 理学部 水野章敏、学習院大学 自然科学研究科博士前期課程 小山千尋、岡寛之 東北大学 金属材料研究所 志村玲子、宇田聡

1. はじめに

光技術の進歩により、レーザー発信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ている. このため、光学デバイス用材料としての酸化物単結晶の育成技術を革新し、結晶の高品質化および新規材料の 探索が必要とされている.酸化物単結晶の育成では、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 と温度によって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.特に、最近結晶組成が光学特性に大きく影響している明らかとなり、結晶育成条件と結晶組成の関係を詳 細にしなければならなくなっている.このため、高品質結晶成長のための精密な状態図が必要とされている. そこで、これまの共同研究において無用器浮遊技術と高エネルギーX線回折法を用いて、酸化物融液の詳細な 構造解析とガラス状態の構造解析の手法を確立し、過冷却融液と結晶構造の関係を議論してきた.この研究を 発展させ、酸化物融液からの結晶成長において、無容器浮遊法を用いて融液の組成と過冷却度を変化しながら 結晶化のその場観察 X 線回折をおこない、結晶化の初相と冷却後の相変化を直接観察することを試みた.ま た、この無容器状態で、電場印加もおこない電場による自由エネルギー変化が構造に及ぼす影響についても調 べた.

2. 研究経過

Y₂O₃·Al₂O₃系の状態図において, 3:5 でガーネット構造の Y₃Al₅O₁₂ (YAG), 1:1 でペロブスカイト構造の YAlO₃ (YAP) および 2:1 で Y₄Al₂O₉ の化合物を形成する. YAG は YAG 組成の融液から結晶化するため,液 相での組成変化がなければ YAG のみが析出するはずである. しかし,YAG 組成の融液から結晶化する場合, 過冷却度 Δ T に依存して YAG 相と YAP 相が析出することが報告されている. これは,平衡状態図には現れな い YAG 組成において準安定相となる YAP が過冷却領域に入り込んできているため,過冷却度により異なった 相が現れると考えられる. しかし,これまでの報告では過冷却度と現れる結晶相の相関が,報告者によって一 致していない. これは,これまでの研究は容器中での凝固実験のため,結晶化条件がそろっていないためと考 えられる. そこで,無容器浮遊法を用いて安定な過冷却状態を達成し,結晶化条件を揃えて YAG 組成からの 相選択過程を調べた. Y₃Al₅O₁₂ (YAG)単結晶から切出した試料をガス浮遊法で浮遊し,CO₂レーザーで融解 し直径 2mm の液滴を形成し,レーザー出力を下げて冷却・凝固させた.放射温度計(5.14 μ m)により試料温 度を測定し過冷却度を決定し,粉末 X 線回折法より凝固相の結晶構造を同定した.さらに,高エネルギーX 線 (113KeV)と I.I+CCD により凝固時の構造変化をその場観察した.また,同時に高速度カメラ(1000fps)で,固 液界面形状と移動速度を観察した.

また、このような相選択は、自由エネルギーの関係により決まるため温度によって決定されると考えられる. しかし、結晶成長においては物質移動を伴うため、固液界面でのイオン偏析により組成が変動生じ、別の相が 現れることも考えられる.そこで、このため、宇田研究室でおこなっている電場印加で平衡条件をずらすこと ができれば、温度に対してだけでなく相選択現象が観察できるはずである.そこで、ガス浮遊した状態で電場 印加できるガスノズルと電極を作成し、電場印加しながら無容器凝固実験できる装置を作成した.はじめに、 これまで宇田研究室でµ引き下げ法で実験をおこない、電場印効果があきらかとなっている LiNbO4 (LN) を試料とし、電場印加しながら溶融凝固実験をおこなった.印加電場は、直流定電圧電源を用い Cu 製の電極 をノズル周りに設置し 0V~500V で融解時から印加した. 凝固試料を、実体顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM) 等で組織の観察をおこなった.

3. 研究成果

過冷却度 $\Delta T \ge 0 \sim 1000 K$ の範囲で変化させて、析出した結晶相を X 線回折で同定した. $\Delta T=580 K$ 以下 の過冷却では融液は凝固せず、 $\Delta T=580 \sim 880 K$ において YAG と YAP の両方が析出した. $\Delta T=1000 K$ 程度 では YAG のみが析出した. また結晶を接触させることで意図的に核形成させた場合には、 ΔT に関係なく YAG のみが析出した.また、高速度カメラによる固液界面の観察の結果、 $\Delta T=1000$ では融液表面が固化し、 そこから結晶が成長することがわかった.この結果から、YAG の凝固時の相選択の過冷却度依存性は、核形

成プロセスが支配していると考えられる.この核形成プロセスを調べるため、高エネルギーX線回折で凝固時 のその場観察した結果、AT=580~880Kにおいて YAP が析出し、その後 YAG に転移することがわかった(図 1).つまり、過冷却融液状態では融液構造に近い、YAP が自発的に形成しやすいため、YAP 相が初相として 現れるが、温度が低下すにつれて熱的に安定な YAG 構造へ変化すると考えられる.また、何らかの原因で不 均一核形成が生じた場合は、結晶として安定な YAG 結晶が成長すると考えられる.

一方,電場印加しながら凝固させた LN については,リカレッセンスの始まる温度と温度の最高到達点は電 場の有無によっては変化が見られず,電場により平衡条件を変化させることができていないと考えられる.し かし,温度測定を放射温度計でおこなっているため、電場の有無による差が小さすぎた可能性はある.また, 電場を印加した試料は多結晶体となっている.この試料を詳細に観察すると,電場を与えた試料は電場を与え なかった試料に比べて,球形試料内での粒子界面の頻度が少ない(図2).つまり,電場印加により大きな過 冷却度ついているにもかかわらず核形成頻度が減少し,小数の核から結晶が成長し粒界が大きくなったと考え られる.一方,電場印加なしの場合は,大きな過冷却度がついているため核形成頻度が大きく,様々な場所で 核が発生し粒界の小さな結晶となったと考えられる.これは、タンパク質結晶の場合において,直流電場を与 えた際に核形成が抑制されているのと同様な現象と考えられる.電場印加により核形成頻度が制御できるので あれば,今後 YAG-YAP の相選択に適応し相選択条件を変化させることへ適応し,その現象を検証していく. さらに,他の系において準安定相が機能を持つような結晶について,電場印加と過冷却状態を利用した結晶成 長法への適応も検討していく.

4. まとめ

YAG の凝固時における相選択メカニズムを解明するため、ガス浮遊法を用いて過冷却度と核形成プロセス を制御した凝固実験をおこなった.この結果より、YAG 融液からの凝固における相選択は、過冷却度に依存 するのではなく核形成プロセスが支配していることを明らかとした.また、電場印加しながら凝固させた LN については、電場により平衡条件を変化させることができなかったと考えられる.しかし、電場印加の有無で 結晶粒径の大きさが異なっており、電場印加により核形成頻度が変化している考えられる結果が得られた.も し、電場印加で核形成頻度が制御できるのであれば、YAG-YAPの相選択に適応しその現象を検証していく. さらに、他の系において準安定相が機能を持つような結晶について、電場印加と過冷却状態を利用した結晶成 長法への適応も今後検討していく.



図1. ガスジェット浮遊した YAG 融液を結晶化させたときの X 線回折パターンの時間変化.



図2. 電場印加ガスジェット浮遊法で結晶化した LN. (a) 電場印加なし, (b)500Vの電圧で電場を印加した場合

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

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り現在多用されている。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 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 AlN 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の動的電場磁場である高周波電力をコイルに印加した場合の電場磁場の分布を求め、次に、坩堝内における発熱分布を求めた結果を図1に示す。さらに、炉内の温度分布を求めるために、結晶育成炉内の温度分布を求めた。その結果を図2に示す。これをたの結果を図3に示す。これを使の温度分布から求めた結晶成長界面の時間依存性の計算結果を図4に示す。

3. 研究成果

図1の右図に示した温度分布の計算 結果から、SiCの場合と同様に、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0.04mm/h であることがわかった。また、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。

さらに、ここで得られた温度分布を 用いて行った結晶中の応力分布の解析 結果から、結晶中の応力は結晶の端に 極在し、この値を減少させるためには コイルと結晶の位置を調整し、これに より結晶中の温度勾配を最適化するこ とにより応力の提言を行うことが可能 であることを明らかにした。



図1 育成炉内の発熱分布と温度分布



図2 育成成長速度の気相圧力分布と界面形状の時間依存性

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0.04mm/h であることがわかった。

MOVPE 成長 InN 薄膜の高品質化に関する研究

研究代表者名

福井大学・大学院工学研究科・山 本 暠 勇

研究分担者名

福井大学・大学院工学研究科博士後期課程・杉 田 憲 一 東北大学・金属材料研究所・松 岡 隆 志、東北大学・金属材料研究所・劉 玉 懐

1. はじめに

赤外光デバイスや超高速電子デバイスなどへの応用が期待されるInNの高品質薄膜成長技術の重要性が 増している。本共同研究では、MOVPE法によるInNの高品質薄膜結晶の成長技術を確立するため、MOVPE成長 InNの結晶性、電気的・光学的特性の成長条件依存性を明確にすることによって、高品質化を阻害する要因 の明確化とその対策について明らかにすることを目的とする。

2. 研究経過

本年度は、共同研究の初年度として、MOVPE 成長 InN の結晶性、電気的・光学的特性の成長温度依存性を 明確にすることによって、高品質化の阻害要因を抽出することとした。

4. 研究成果

TMI と NH3 を原料とした常圧 MOVPE 成長によって成長した InN について、結晶学的特性、電気的・光学的特性の成長温度依存性を調べた。その結果、以下の事実を確認した。

- 1)図1に示すように、MOVPE成長 InN の結晶性は膜厚の増加、すなわち、成長時間の増大とともに低下する。 このことから、何らかの劣化現象が存在している。
- 2)図2に示すように、評価パラメータによって最適成長温度が異なっている。X線ロッキングカーブ半値幅 tiltからみた最適成長温度は550℃、残留キャリア濃度からみた最適温度は600℃である。PLピークエネ ルギー、ラマン半値幅からみた最適温度が最も高く620℃である。
- 3)図3に示すように650℃程度の高温で成長したInN膜では基板界面近傍に多孔質層が形成され、その厚さ は図4に示すように成長時間の増大とともに増加する。

4)図5に示すように、成長膜のa軸長とc軸長は 成長温度の低下とともに小さくなる。このこと から、低温で成長した InN 膜ではN空孔密度が 高く、成長温度の上昇とともに成長膜は化学量 論的組成に近づくと考えられる。



図 1. (0002)X 線ロッキングカー ブ半値幅の InN 膜厚依存性。膜厚 は成長時間によって変化させた。 成長温度は 600℃である。



図 2. Tilt, 残留キャリア濃度, Raman E_2 (high) ピーク半値幅, PL ピークエネルギーの成長温度 依存性。矢印は各パラメータからみた最適温度を 示す。



以上の結果を総合して、MOVPE 法による InN の諸特性と成長条件との関係をまとめると以下のようになる。 成長する InN 膜の品質としては、成長温度 620℃までは成長温度の上昇とともに向上する。これは PL ピー クエネルギー、ラマン半値幅、a 軸・c 軸長のデータが示す事実であり、NH3 の分解率が増大することによる活 性窒素の増大の効果である。一方、成長した InN 膜は NH3 中の高温に曝されることにより劣化する。この劣化 は、X 線ロッキングカーブ半値幅が示すように、550℃以上で起こっている。劣化には、NH3 の分解によって発 生した活性水素が関与していると考えられ、特に、InN の N 面側に深刻な損傷を与える。この劣化は残留キャ リアの増大をもたらしており、残留キャリア濃度からみて最適成長温度が 600℃となっている。この原因は、 活性窒素の増大による N 空孔の低減(高品質化)と劣化による N 空孔の増大とがバランスするのが 600℃付近 であることによる。

以上示したように、NH3 を N 源とする InN の MOVPE 成長において、成長温度を変化させた場合の InN の成長 挙動は NH3 の分解率の変化と成長した InN の劣化の双方を考慮することにより説明できる。さらに、InN の高 品質化のためは、成長した InN の劣化がほとんど起こらない 550℃程度の低温で成長を行う必要があることが わかった。したがって、今後の課題である MOVPE 法による高品質 InN 膜の実現には、550℃程度で NH3 の分解 効率を大幅に増大できる技術を開発することが不可欠であるといえる。

4. まとめ

NH3 を N 源とする InN の MOVPE 成長では NH3 の分解率の変化と成長した InN の劣化現象を考慮することによ り、成長膜の特性変化が説明できる。高品質 InN 膜の実現には、成長した InN の劣化がほとんど起こらない 550℃程度の低温で成長を行う必要がある。したがって、今後の課題は、550℃程度で NH3 の分解効率を大幅に 増大できる技術を開発することである。

研究課題名

ホウ酸系非線形光学結晶の育成溶液組成の検討と化学量論比欠陥に関する研究

研究代表者名 大阪大学・大学院工学研究科・森勇介

研究分担者名

大阪大学・大学院工学研究科・吉村政志 大阪大学・大学院工学研究科・河村貴宏 大阪大学・大学院工学研究科・清水庸平 東北大学・金属材料研究所・宇田聡 東北大学・金属材料研究所・小泉晴比古

1. はじめに

非線形光学結晶を用いた紫外レーザー光源は、次世代半導体開発に必要なマスク欠陥検査、プリント基 板の微細加工など、半導体産業を中心に用途が拡がりつつある。レーザー光源システム全体の寿命や出力 は紫外光を発生させる非線形光学結晶の表面または内部に生じるレーザー損傷によって制限されており、 光学素子の更なる損傷耐性向上が求められている。大阪大学では、紫外光発生に適したホウ酸系非線形光 学結晶であるCsLiB₆O₁₀ (CLBO)、CsB₃O₅ (CBO)を開発し、これまでに世界最高出力の紫外光を発生し てきた。最近、これらのホウ酸結晶内部に含まれる光散乱源や水不純物などが育成溶液組成(セルフフラ ックス溶液組成)によって異なることが明らかになってきており、結晶の品質向上に向けて不定比性を評 価しながら溶液組成を探索することが不可欠となってきた。

本研究では、CLBOの育成溶液組成の検討と結晶欠陥の評価を行い、さらに結晶溶液中で生成する異相ク ラスターの制御に着手する予定である。また、マイクロPD育成装置を用いて、新しいホウ酸系化合物の融 液成長を試み、新規化合物の探索も行う。

2. 研究経過

CLBO の高品質化を目的として、最適な育成溶液組成について検討を行った。従来は出発原料に炭酸セシウム (Cs₂CO₃)、炭酸リチウム (Li₂CO₃)、酸化ホウ素 (B₂O₃)の割合が (Cs₂CO₃: Li₂CO₃: B₂O₃=1: 1:5.5)の B-poor 組成溶液を用いて育成を行ってきたが、本研究では Cs-rich 組成 (1.1:1:6)、Cs・B-rich 組成 (1.1:0.9:6) および B-rich 組成 (1:1:6.5)の各フラックス溶液組成に加えて、Stoichiometric 組成 (1:1:6)から結晶育成を行った。それぞれの結晶について赤外透過スペクトル (FT-IR)測定を用 いて結晶内に含まれる水不純物量の評価、また高繰り返しパルスレーザーを用いてレーザー損傷耐性の評 価を行い、育成溶液組成が結晶性に及ぼす影響について検討を行った。

また、マイクロ PD 育成装置を用いて新しいホウ酸系化合物の融液成長を試みる前段階として、CLBO 結晶育成を行った。

3. 研究成果

異なる育成溶液組成から得られた結晶について FT-IR 測定を行った結果を Fig.1 に示す。水不純物による吸収スペクトルは対称振動モード、非対称振動モードがそれぞれ約 3400、3600cm⁻¹ 付近に現れることが報告されており、これらの位置の透過率を比較することで相対的に結晶内の水不純物量を評価した。この結果から、育成溶液組成によって水不純物量が異なることが分かった。したがって、溶液組成は結晶性に影響していると考えられる。また、Stoichiometric 組成結晶の透過率が他の結晶に比べて比較的高いことから、Stoichiometric 組成原料からの育成が結晶の高品質化に有効であることが期待される。Stoichiometric 組成からの育成については今後詳細に検討を行う予定である。



マイクロ PD 法を用いて CLBO 結晶育成を行ったところ、最初は測定データについて再現性が得られな かった。その理由として、育成中の温度勾配が約 100°C/mm と非常に大きいため結晶性の良い単結晶を得 られなかったということが考えられた。そこでマイクロ PD 装置の下部ヒーターを使用して温度勾配を出 来るだけ緩やかにした状態で再度育成を行ったところ、再現性について改善が見られた。今後さらに温度 勾配や結晶の成長速度等の条件を最適化することでデータの精度・再現性を向上させていく予定である。

4. まとめ

CLBO 結晶の育成溶液組成の検討と結晶欠陥の評価を行った。FT-IR 測定を用いて水不純物の吸収ピークの透過率を比較した結果から、育成溶液組成によって結晶中の水不純物量が異なることが分かった。したがって、育成溶液組成が結晶性に影響していると考えられる。また、Stoichiometric 組成原料から得られた結晶と比べて比較的水不純物量が少ないことから、Stoichiometric 組成原料からの育成が高品質化に有効であることが期待される。

マイクロ PD 装置を用いて新規ホウ酸系化合物の融液成長を試みる前段階として、CLBO 結晶育成を行った。最初は測定結果の再現性が得られなかったが、育成時の温度勾配を緩やかにすることで改善が見られた。

LHD ダイバータタイル上に形成された再堆積層中の水素同位体の定量評価

研究代表者名 核融合科学研究所・大型ヘリカル研究部・時谷政行

研究分担者名 核融合科学研究所・大型ヘリカル研究部・増崎 貴 東北大学・金属材料研究所・永田晋二, 土屋 文

1. はじめに

核融合科学研究所の大型ヘリカル装置(LHD)では、1999年よりヘリカルダイバータのタイルに等方性黒鉛 (IG-430U)が使用され、金属不純物の減少やプラズマ蓄積エネルギーの増大など、LHD実験の進展に大きく 貢献した.しかしながら、炭素系の材料は金属材料に比べてスパッタ率が高く水素同位体の捕捉率が高いなど の特徴を有するため、ダイバータタイルに捕捉された水素量を定量的に評価することは、プラズマ制御におい て重要な課題である.さらに、LHDの第一壁はステンレス鋼(SUS316L)であるため、そこから放出された Fe 不純物がタイル上に堆積することでタイル表面は金属不純物や炭素不純物が混在した Mix-material 再堆積層 に覆われることがわかっている.実際に、LHDの長時間放電では、Feの混入により放電の持続が困難となる ことも報告されている.Fe の混入源について現時点では明らかになっていないが、ダイバータタイル上に堆 積した Fe を含む層状の再堆積層からの混入も十分に考えられる.層状の堆積層には水素同位体が多量に捕捉 されることが予想されるため、高性能プラズマ実現に向けて Mix-material 再堆積層の材料物性と捕捉水素量 の関係を早急に把握する必要がある.本研究では、ラザフォード後方散乱方(RBS)、弾性反跳粒子検出方(ERD) の同時測定法から LHD のヘリカルダイバータタイル上の Mix-material 再堆積層の材料物性とそこに捕捉さ れる水素同位体濃度の関係を明らかにすることを目的とした.

2. 研究経過

分析に用いたタイルは、トーラス内 側のヘリカルダイバータタイルで、 2003~2006 年度にかけて使用されたも のである.まず初めに、走査型電子顕 微鏡(SEM)とエネルギー分散型 X 線分 析装置(EDS)を用いて表面の形状と組 成分布を導出した.図1に、分析した ダイバータタイルの写真と表面の SEM 像(a~d)および EDS を用いて測定され た元素組成分布(E,F)を示す.タイルの 右側がダイバータプラズマの Private side に対応する.また、(a~d)の各像は それぞれダイバータタイル上に記した 位置に対応し、比較のために未照射試 料の SEM 像(Virgin surface)も示した.



図 1 ダイバータタイル表面の SEM 像(a~d)と EDS を用いて測定 された元素組成分布(E,F)

また、(F)は(E)の組成分布図において Fe, Ti 部を拡大した図である. タイル表面にはダイバータプラズマの ストライクポイントの変動に伴う複数の照射痕(フットプリント)が確認できる. タイル左側は等方性黒本来の 色(黒色)を有しているが、逆側(Private side)は茶褐色に変色していることから、左側はスパッタリング損耗, Private side 側は不純物堆積が優位な領域に区分することができる. Private side 側(c,d)の SEM 像では数µm の凹凸が見られ、EDS 組成分布では Fe, Ti などの金属系元素の堆積が他の場所と比較して顕著であることが 確認できる. Fe は、グロー放電洗浄(GDC)によって真空容器壁がスパッタされ、再堆積したため、Ti は壁コ ンディションニングで使用される Ti ゲッタリング時の Ti が要因と考えられ、この場所ではいわゆる Mix-material 再堆積層が形成されていることがわかる. 一方、損耗領域の表面は比較的平滑であり、未照射 試料に近いことが確認できる. また、EDS 組成分布を見ても Fe, Ti などの不純物はほとんど確認されなかっ た.

3. 研究成果

今年度の共同研究では、特に、Mix-material 再堆積層にどの程度の水素同位体が捕捉されているのか について, RBS, ERD の同時測定法により検証した.図1の写真のタイルを, 東北大金研加速器の試料 ホルダーに設置可能な大きさに切断し,測定を実施した.図2にその結果を示す.(a)は損耗領域,(b) は堆積領域の典型的なスペクトルである. ERD スペクトルでは、横軸が深さ方向の情報に対応し、縦軸 が深さに対する水素の検出量(捕捉量)を示している。測定深さに対する水素の定量評価を実施するには、 堆積層の物理量について慎重に検討する必要があるため、現時点ではまだ実施していない、これまでの 測定結果から判断して, Channel number に対する深さの単位は 1.5 nm/1 Channel であると粗く予測す ることができる. 同様に, RBS スペクトルでは, 横軸が表面近傍元素の深さ分布に対応し, 縦軸は後方 散乱されたプローブビーム(He)の検出量を示している.損耗領域(a)では、RBS スペクトルより、表面に 僅かの金属元素が検出されたものの、その量は極めて少ない、水素の深さ方向への分布については、表 面にピークを持ち、深さ方向にかけて減衰していることが明らかとなった.このような水素の分布形状 は、フレッシュな等方性黒鉛に水素イオンビームを打ち込んだ場合の分布に類似している、これに対し て堆積領域(b)では、表面から深さ方向にかけて C, Fe, Mo, O を含む Mix-material 再堆積層が予想し た通り形成されており、この場合の水素の深さ分布量は損耗領域と比較して極めて高く、表面から深さ 方向にかけて多量の水素が捕捉されていることが明らかになった.本結果より, Mix-material 再堆積層 が形成された表面には、通常の黒鉛表面と比較して極めて多量の水素同位体捕捉サイトが存在すること が示された.



図 2 損耗領域(a), 堆積領域(b)における ERD と RBS スペクトル

4. まとめ

本研究結果より、Mix-material 再堆積層が形成された場合における水素同位体捕捉量について重要な知見 が得られた.将来の核融合炉においては、炭素材料が使用される可能性が高いが、この場合のトリチウム インベントリーなどの安全面については、本研究結果を踏まえ慎重に検討する必要がある.さらに、再 堆積層は機械的に脆く剥離し易い状態であることがわかっており、ダストとしてプラズマ中に混入した 場合、その中には多量の燃料粒子が捕捉されていることになり、燃料粒子バランスを踏まえたプラズマ 制御の観点においてもその制御法の確立を検討しておく必要がある.

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

研究代表者名

九州大学・応用力学研究所・徳 永 和 俊

研究分担者名

九州大学・応用力学研究所・藤原 正、荒 木 邦 明 九州大学大学院・総合理工学府 飯 田 康 正 東北大学・金属材料研究所・永 田 晋 二、土 屋 文

1. はじめに

本研究では、核融合炉のプラズマ計測用ミラー材に関して、以下の点を解明することを目的とする。 (a)燃料である水素同位体及び核融合反応で発生するヘリウムビームの照射により発生するスパッタリング、 ブリスタリング及びフレーキング等による表面微細形状変化やプラズマ・壁相互作用により発生する不純物堆 積による組成変化が光学的性質に及ぼす影響を明らかにする。

(b) 極表面内部において水素及びヘリウムビーム照射により形成されるバブル等の照射欠陥が光学的性質に及ぼす影響を明らかにする。

(c)さらに、機構論に基づき、光学や固体物理学的考察による反射率低下の少ないミラー材を考案すると共に、 低下した反射率の回復法を構築する。

2. 研究経過

昨年度は、Moに対して、水素同位体及びヘリウム照射した場合の光学的性質変化について調べた。今年度 は、プラズマ・壁相互作用により発生する不純物堆積による組成・組織変化が光学的性質に及ぼす影響を調べ た。特に、現在建設中の国際熱核融合実験炉(ITER)では、第一壁に Be を使用するため、今回の実験では、 Be を含む D-He 混合プラズマをダイバータの表面材料である W に照射し、対向する面に形成される堆積層の 光反射スペクトルを測定すると共に、堆積層の組成及び D、He の深さプロファイルをラザフォード後方散乱 法(RBS)及び弾性反跳粒子検出法(ERD)を用いて調べた。プラズマの照射条件は、照射中ほぼ一定に固定され、 D と He のトータルのフラックスは、3・6 x10²² m⁻²s⁻¹で、入射エネルギーは 60eV である。また、W 試料の 温度は、ほぼ 1123K に保たれ、照射時間を 1050s から 10100s 程度変化させた。D と He の比や Be の混入量 は、分光測定により定量的に評価された。典型的な放電では、D に対する He の比は、0.2 である。また、表 面形状を走査型電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて調べた。尚、透過型電子顕微鏡による組織 観察のための金属薄膜試料も対向面に設置しており、今後、観察を進めて行く予定である。さらに、RBS 分 析結果とシミュレーション計算を比較することにより、組成深さプロファイルを求めた。

3. 研究成果

W 試料の対向する位置に置かれたグラッシーカーボン表面には、堆積層が形成されており、照射時間が増 すと共に、その厚みは増加している。照射時間が 10100s の試料では、表面には 100nm 程度のドーム状の形 状が観察された。RBS 分析では、Be や O、C及び照射試料の W やそのホルダー成分である Mo が検出され た。W や Mo では、照射エネルギーの 60eV の D や He では、スパッタされないため、恐らく、O や C の不 純物のスパッタにより放出し堆積したものと考えられる。また、RBS 分析結果とシミュレーション計算の比 較により、堆積層の深さ方向の組成変化及び厚みを定量的に求めることができた。その結果、堆積層の組成は、 殆ど Be であるが、深さ方向に対して C、W、Mo の組成の異なる層が層状に堆積していることがわかった。 また、表面や層間の一部には、O の膜が存在している。ERD 分析では、堆積層中には、D や H、He が含ま れており、スパッタにより W 試料表面から放出された Be と共堆積しているものと考えられる。光反射スペ クトルでは、照射時間(堆積層の厚み)が異なる試料では、そのスペクトルが異なっており、また、厚みが厚い 程、Be の光学定数から算出した反射スペクトルと近いものとなった。しかし、Be の光の浸透深さは、可視光 域で 40nm であり、今回作製された堆積層は、これより厚い。従って、スペクトルの違いは、光学的性質が異 なるためであると考えられる。この堆積層は、ミラーの光反射率を変化させ、さらに、水素同位体の吸蔵、リ サイクリングに影響を与える。また、ダスト形成の要因となるものと考えられ、その特性をさらに把握するこ とが必要である。

4. まとめ

本研究により、現在、国際協力で建設が進められている国際熱核融合実験炉(ITER)で発生する Be 混入 D-He 混合プラズマプラズマ・壁相互作用により形成される再堆積層の光学的性質及び組成や水素同位体等の保持特 性を明らかにすることができた。

イオンビームによるナノサイズ固体表面修飾

研究代表者名 京都工芸繊維大学・工芸科学・高廣克己

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・永田晋二、土屋文、京都工芸繊維大学・工芸科学・水口友貴、森本圭一

1. はじめに

固体表面に対して 10~80°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。

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 (DLC) 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。平成 20 年度では,低エネルギーイオン照射による DLC 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ことを目標とした。

2. 研究経過

平成18年度は、12月にワークショップを開催し、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・類似性を明らかにした。平成20年度は、DLC表面上のナノリップル形成を調査した。

3. 研究成果

試料は、単結晶 Si 上に作製された膜厚約 300 nm の DLC 薄膜である。試料の法線に対して 50°~75°の方向から、1 kV Ar⁺イオンビームを照射量 1.5×10¹⁵~2.0×10¹⁷ Ar⁺/ cm²で照射 した。ここで、入射角 50°~75°は、大きなプレチルト角の発 現が報告されている角度である。イオン照射後、コンタクト モード・原子間力顕微鏡(AFM)を用いて薄膜の表面形態を 観察した。

Fig.1 に,未照射試料(a)と,ビーム入射角 75°,照射量 2.0×10¹⁶ Ar⁺/ cm² で照射した試料(b)の AFM 像を示す。(a) では,規則的な配向性は確認できないが,(b)においては,粒状組織がイオンビーム照射方向(図中の矢印)と平行方向に 整列しているのが確認できる。本実験の条件範囲では,高角 度で照射するほど,表面の粒状組織がイオンビーム照射方向



Fig.1 DLC薄膜の表面形態のAFM画像
(a) 未照射試料
(b) 照射後試料 (照射量2.0×10¹⁶ ions/cm²)

に対してより規則的に配向することを確認した。また、これまでに明確なマイクログルーブが生じないと報告 されている照射条件(照射量と照射角度)においても、規則的なパターン形成が観察された。これらは、イオ ンビーム配向法において、DLC 薄膜表面に規則的なパターンが生じ、それが液晶の配向に寄与する可能性を 示唆する結果である。

4. まとめ

前年度まで結果を踏まえて、炭素材料の一つであるダイヤモンドライクカーボン (DLC) の低エネルギー イオン照射誘起表面形態変化を調査し、規則的なパターンが形成されることを確認した。この表面形態変化は、 これまでに報告例のない新規なものであり、液晶配向機構を解明する上で重要な成果となる。 放射性有機ヨウ素廃棄物を分解するための二酸化ルテニウム触媒超臨界水法の開発

研究代表者名 近畿大学 原子力研究所 杉山 亘 研究分担者名 東北大学 金属材料研究所 山村 朝雄

1. はじめに

原子力発電所等の放射性物質を扱う施設からは、極微量の放射性物質が付着した難燃シート等の低レベル放 射性廃棄物を多量に排出する。この低レベル放射性廃棄物は、青森県六ヶ所村の低レベル放射性廃棄物埋設セ ンターで永久的に保管されることになっているが、発生量が膨大であることからこのセンターだけでは保管し きれないことが大きな懸念となっている。低レベル放射性廃棄物埋設センターの寿命延長のため、のみならず 原子力発電への国民からのコンセンサスを得るためには、低レベル放射性廃棄物の減容は極めて重要な課題で ある。我々は超臨界水を用いた過酷条件下で化学結合を切断する方法を開発し、この問題に対処することを検 討している。

2. 研究経過

これまでの研究で、酸化ルテニウム(IV)を用いた超臨界水触媒法により種々のプラスチックを減容処理 したところ、プラスチックは完全に分解し、発生する気体には人体に有害な成分は含まれないことがわかった。 この手法を原子力発電所で使用されている難燃物の分解に適用したところ、極めて有効であることが確認でき た。多種多彩な難燃物を分解処理した結果から、この手法による処理の最適条件は、反応温度 450℃、反応時 間 30 分と判明した。実験は全てこの条件で行うことにした。

3. 研究成果

今回、超臨界水により低レベル放射性廃棄物を処理することの実機適応性を検討する研究を実施した。 超臨界水処理の反応容器の材料として、原子力発電所の圧力容器に使用されている鉄基合金の SUS304、 SUS316L 並びに沸騰水型原子力発電所の制御棒案内管(スタグチューブ)に使用されているニッケル基 合金のハステロイ C-22、ハステロイ C-276、インコネル-600、インコネル-625 を超臨界水条件に暴露し た後の靱性について評価した。

実験方法は、内容積 10 mlのハステロイ C-22 製バッチ式超臨界水反応容器に試験片を投入後、3 ml の水溶液を添加し密封した。試験片の大きさは、引張部幅 1.2 mm、引張部厚 0.5 mm である。反応温度 を 450℃とし、この温度において、難燃性有機物が十分に分解するとされる 30 分を反応時間とした。な お、水溶液については、難燃性有機物が分解するプロセスを簡単に模擬するため、水、炭酸水とエタノ ールの混合水溶液の 2 種類を用いた。超臨界水反応後の試験片について、引張試験機を用い 0.2 mm/min の条件で引張試験を実施し、それぞれの応力-歪み曲線から、これら材料の特性を評価した。

その結果、非処理と 450℃-水の条件での全伸びを比較すると、SUS304 では約 13%低下、SUS316L では約 15%低下、ハステロイ C・22 では約 15%低下、ハステロイ C・276 では約 4%低下、インコネル-600 では約 13%低下、インコネル-625 では約 16%低下することがわかった。また、非処理と 450℃-炭酸水 とエタノール混合水溶液の条件での全伸びを比較すると、SUS304 では約 30%低下、SUS316L では約 45%低下、ハステロイ C・22 では約 38%低下、ハステロイ C・276 では約 41%低下、インコネル-600 では 約 7%低下、インコネル-625 では約 31%低下することがわかった。インコネル-625 の応力-歪み曲線から 得られた全伸び、ヤング率、引張強さを下表に示す。

表 インコネル-625の全伸び、ヤング率、引張強さ								
条件	全伸び /mm	ヤング率 /TPa	引張強さ /GPa					
非処理	0.394	4.07	153.9					
450°C-水	0.380	3.86	143.4					
450℃-水+EtOH	0.257	3.66	138.1					

以上の結果から、450℃-炭酸水とエタノール混合水溶液の条件がもっとも材料が腐食する環境にある と判断できる。

4. まとめ

本手法により、低レベル放射性廃棄物を処理した場合、反応容器が腐食する可能性を示唆する結果を得ることができた。

今後、低レベル放射性廃棄物処理を本手法により実用化するため、反応容器として最適な材料を見いだした いと考える。

謝辞

実験に際し、終始助言をいただいた佐藤伊佐務准教授には感謝の念に堪えません。アルファ放射体実験室の 白崎謙次氏においては実験実施に際し多々の支援を賜りましたこと厚く御礼申しあげます。

照射誘起構造変化の先端的電子顕微鏡技術による解析

研究代表者名 大阪大学·産業科学研究所·石 丸 学

研究分担者名 東北大学·金属材料研究所·佐 藤 和 久、今 野 豊 彦

1. はじめに

イオン注入に代表される材料改質は、半導体産業分野のみならず新規機能性材料の創製においても重要な役 割を演じている。一方、照射場における材料の構造変化や損傷過程に関する知見は、原子炉材料の信頼性に必 要不可欠な情報を与える。材料が電子線、イオン、中性子等のエネルギービームに曝されると原子レベルでの 欠陥が導入され、ついには準安定相の形成や非晶質化が起きる。非晶質化に伴い、体積変化による割れの発生、 ひいては機械的特性の著しい劣化が生じるため、組織制御の観点から照射誘起構造変化に関する知見が求めら れている。また、欠陥回復や不純物ドーパンとの活性化のために照射後熱処理が施されるが、それに伴う構造 変化の知見も技術上重要である。

我々のグループでは、様々な材料の照射誘起構造変化や照射後熱処理に伴う回復過程に注目して研究を進めている。本研究では、特に炭化ケイ素(SiC)にイオン照射を施して得られた非晶質 SiC の熱処理に伴う構造緩和過程を、先端的電子顕微鏡技術により調べた。

2. 研究経過

4H-SiC(0001)単結晶基板に高エネルギーイオン照射を施し、非晶質 SiC を作製した。イオン照射は、米国 パシフィックノースウエスト国立研究所にて行った。この試料を透過電子顕微鏡(TEM)用試料に加工し、TEM 搭載の加熱ホルダーを用いて、熱処理に伴う構造変化を「その場」観察した。

3. 研究成果

図1は、熱処理に伴う構造変化を断面 TEM 法により観察した結果で、全ての像は試料の同じ領域か ら得られている。イオン照射により誘起された厚さ約2.7µmの非晶質層が基板表面に形成されている(図 1(a))。基板表面にはナノ結晶が存在することが、高分解能 TEM 観察により確認された。熱処理に伴い 非晶質層の厚さは減少し(図1(b))、結晶/非晶質界面から固相エピタキシーによる再結晶化が起こる(図 1(c))、更なる熱処理により元々存在したナノ結晶を核として表面からも再結晶化が起こり、成長モード は層状成長からコラム状成長へと変化した(図1(d))。図1(e)では再結晶化が完全に終了し、再結晶層 の中心部には 3C-SiC が形成されていた。

(a)	(b)	(C)	(d)	(e)
print and				Eliphan
As-irradiated	773K	1073K	1153K	1193K ^{0.5µm}

図1. 熱処理に伴う非晶質 SiC の構造変化過程の「その場」TEM 観察。(a)金イオン照射試料(照射条件:エネルギー10MeV、照射量 10¹⁵cm⁻²、照射温度:室温)、(b-e)熱処理試料。(b)773K、(c)1073K、(d)1153K、(e)1193K。

図1(a)と1(b)の比較から、非晶質SiC自身の厚さが小さくなっており、非晶質の高密度化が起こっていることが分かる。実際、電子エネルギー損失スペクトルのプラズモンロスピークは熱処理に伴い高エネルギー側に移動し、高密度化が起こっていることが確認された。この原因を探るため、電子線動径分布解析法により非晶質SiCの構造解析を行った。図2は、電子回折図形から得られた還元干渉関数の熱処理に伴う変化である。全ての電子回折図形は非晶質の同じ領域から得られている。*Q*=300nm⁻¹までの散乱ベクトルに渡って回折情報が得られている。熱処理温度が高くなると、特に*Q*=120nm⁻¹以内のピークが高くなっており、構造緩和が起こっていることが示唆される。

還元干渉関数をフーリエ変換することにより得られた還元動径分布関数を、図3に示す。結晶 SiC の 第1隣接、第2隣接原子間距離に相当する 0.19nm(Si-C 結合)および 0.31nm(Si-C-Si、C-Si-C)付近に顕 著なピークが存在している。これに加えて、結晶 SiC には存在しない結合が 0.15 および 0.24nm 付近に 見られる。これらのピークは、それぞれ C-C および Si-Si の結合によるもので、非晶質 SiC には第1隣 接において異種原子対に加え、同種原子対が存在することが明らかとなった。熱処理により構造緩和が 起こり、中範囲規則構造が発達するとともに、短範囲規則領域では異種原子対と同種原子対の比が変化 した。すなわち、異種原子対(0.19nm)によるピークは大きくなり、同種原子対(0.15nm、0.24nm)の結合 数は減少した。ここで、Si-Si 原子対は C-C よりも熱処理の影響を受けやすく、早く消失していることが 分かる。これは Si-Si の結合エネルギーが C-C よりも小さいことに起因すると考えられる。構造緩和に 伴い長いボンドが少なくなるため平均ボンド長は短くなり、これにより図1で見られた非晶質 SiC の体 積減少が起こるものと推察される。



4. まとめ

イオン照射誘起非晶質 SiC の熱処理に伴う回復過程を「その場」TEM 観察により調べた。その結果、熱処 理温度が高くなるとともに非晶質 SiC の高密度が顕著になった。電子線動径分布解析により、非晶質 SiC の 第1隣接においては異種原子対(Si-C)に加え、結晶には存在しない同種原子対(C-C、Si-Si)が存在することが 確認された。異種原子対は構造緩和により増大するが、同種原子対は減少する。ここで、Si-Si 原子対は C-C よりも早く消失し、この同種原子対間の消失速度の違いが、構造緩和における体積減少に重要な役割を演 じていると考えられる。今回は回復過程について記したが、照射に伴う損傷過程においては、損傷量の 増加とともに Si-Si 原子対が C-C 原子対よりも速く増大することが確認されている[1]。今回の「その場」 観察の結果は、SiC の損傷過程、回復過程における同種原子対間の不釣り合いな生成・消滅速度の存在 を支持するものである。

[1] M. Ishimaru, I.-T. Bae, A. Hirata, Y. Hirotsu, J. A. Valdez, and K. E. Sickafus, Phys. Rev. B 72, 024116 (2005).

B-A1-Mg 系酸化物高圧高温新構造とホウ素の席選択性・ランダム構造

研究代表者名 熊本大学·自然科学研究科·吉朝 朗

研究分担者名

(所属機関)・(所属部局)・(氏名) 東北大学・金属材料研究所・杉山和正、東北大学・金属材料研究所・酒井俊介

1. はじめに

MgAl₂Q₄で代表されるAB₂Q₄スピネル型酸化物は、優れた電気的・磁気的性質等を有し、各種のデバイスに応用されている。A席とB席の陽イオン席選択性は、化学組成や温度・圧力などの物理的化学的条件で変化することが知られている[1]。陽イオン分布の変化は化学結合性の変化を意味し、分布の不規則性も関連して化合物の特性を大きく変える。高圧下において安定なホウ素-アルミーマグネシウム系酸化物に、興味深い構造が多く出現することを発見した。高圧下でのホウ素の特異な席選択性とB-Al-Mg系酸化物の高圧高温下で現れる未知構造の解明を行ってきた。今回、ホウ素Bを含む高圧物質と新スピネル構造に関する詳細情報を得るため精密構造解析を行った。

2. 研究経過

B-A1-Mg系酸化物を大容量マルチアンビル高圧発生装置により20GPa-11GPa 1500K-1800Kの条件化で 試料合成を行った。高温・高圧下での相関係を広い組成域で決定し、高圧力、高温等の合成・焼成条 件等を制御した。イメージングプレートを搭載した各種X線回折装置により結晶学的データを収集し た。単結晶回折実験やランダム構造解析には最新の解析ソフトを用いた。良好な単結晶をみつけるこ とができ、高精度の成果が得られた。

3. 研究成果

高圧下において安定なB-A1-Mg系酸化物に、ポーリング則に反する席選択性や不規則性の存在が期待できる興味深い構造が多く出現することを発見した。ポーリング則では、大きなイオン半径の陽イオンが配位数の大きな陽イオン席を占有すると予言する。この法則に該当しない事例としてのスピネル構造は有名である。これまでGa-A1-Mg系スピネル型固溶体(MgA1_{2-x}Ga_xO₄; x=2~0)の詳細な構造解析を行い、スピネル構造に見られる不思議な陽イオン分布の原因を回折法とNMR法を用いて明らかにしてきた[1]。GaをBに変えたMgA1_{2-x}B_xO₄スピネル型化合物の構造解析を今回実施し、陽イオン半径の小さなBも6配位席を占有するという一見不思議な結果が得られた。このMg-A1-B系スピネル構造では、Bが6配位をとる大変興味深い席選択性を示すことに加えて、A1およびMgに関する陽イオン分布の不規則性も顕著である。

4. まとめ

本研究は、20GPa程度の高圧高温下でのBの席占有性、スピネル構造の特性を知る上で重要な問題である。そして、材料科学や物性学に、軽元素ホウ素Bの分配・分布の議論において大変重要な意義を含んでいる。結晶と融体の分配の問題、結晶のランダム生・不均一性、ダイナミクスの理解に大きく貢献できる側面を持つと考えられ、さらなる研究を進めて行く。

文献

[1]Site preference of cation and structural variation in MgAl $_{2-x}$ Ga $_x$ O $_4$ spinel solid solution., T.Ito, A.Yoshiasa, et al. (2000) Z. anorg. allg. Chem., **626**, 42-49.

熱電材料物質 TlInSe2の3次元原子イメージ

広島工業大学・工学部・細 川 伸 也

広島市立大学・大学院情報科学研究科・八 方 直 久

東北大学・金属材料研究所・林 好 一

1. はじめに

TI 系熱電材料のひとつである TIInSe2 は非常に大きな熱電能(~100 μ V/K)と小さな熱伝導度を持つ半導体的な性質を示す反面、非常に大きな電気伝導度を持つため、熱起電力を利用した発電を現実のものとする熱電材料として非常に有望な物質のひとつである。TIInSe2の結晶構造は、これまでに行われた粉末 X線回折実験より Fig.1 に示したような複雑な構造を持つことが示唆されている。c軸方向に伸びる InSe4 正四面体ユニットの一次元的な枠組みのすき間を、TI+イオンが鎖となって埋めている。上記の奇妙な物性は、この一次元的な結晶構造が、電子状態や格子振動状態に大きく影響していることに起因する。特にコメンシュレートーインコメンシュレート相転移による TI 原子の位置、およびそのゆらぎの小さな変化が、熱電材料としての性能に大きく影響を与えていると言われているが、通常の粉末 X線回折では個別原子のゆらぎの情報を詳細に得ることは極めて難しい。

蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)は、蛍光 X 線を発する特定元素のまわりの3次元原子イメージを描くこ とのできる新しい原子構造解析の手段である。また、簡単な理論計算を援用することにより、原子位置のゆら ぎについて詳細な知見が得られることも、最近のわれわれの研究から明らかになった。本研究は、TllnSe2の 各元素のまわりの原子配列とそのゆらぎを、XFHにより視覚的に決定し、特に相転移をめぐる Tl 原子のダイ ナミクスと電気的な性質の関連を明らかにし、将来の熱電材料の開発にヒントを提供することを目的とする。



......



2. 研究経過

TlInSe2単結晶試料は、アゼルバイジャン科学アカデミーの N. マメドフ教授より 5mm 角よりやや大きな 試料を提供いただいた。結晶が極めて良質であることやその結晶方向は SPring-8 の白色 X 線ビームライン BL28B1 において X 線ラウエ写真を撮影し、確認した。その試料を(110)面で壁開したのち、研磨によって 平面を得た。

XFH 測定は、高エネルギー加速器機構(KEK)の放射光施設フォトンファクトリー(PF)のビームライン BL6Cにおいて、室温で行った。測定は、試料を広島工業大学より持ち込んだゴニオメータ上に置き、SeK あるいはTlLm吸収端(いずれもおよそ12.66 keV)を超えるエネルギーの入射 X線に対して、0°< θ <70° および 0°< ϕ <360°の角度範囲で試料を回転させ、そのとき蛍光 X線強度が 0.1%程度変化するようす(ホ ログラム)を観測した。蛍光 X線は円筒型グラファイト結晶アナライザーによってエネルギー分析(SeK α : 11.221 keV、TlL α :10.266 keV)、集光したのち、APD 検出器を用いて高速検出した。ホログラムは、13 keV から 15 keV まで 0.5 keV おきに入射 X線エネルギーを5つ変え、それぞれ 11 時間かけて行った。

得られた XFH スペクトルは、生データからバックグラウンドを差し引いたのち、対象操作を行い、それを フーリエ変換した。単一エネルギーの入射 X線によるホログラムに現れる、偽の像を取り除くため、Barton のアルゴリズムを用いて入射 X線エネルギーの異なったホログラムを組み合わせ、TI原子および Se原子のま わりの3次元原子イメージをそれぞれ得た。

3. 研究成果

Fig. 2(a)は、入射 X 線エネルギー13.5 keV で得た Tl La ホログラムである。ホログラム中に見える濃淡の 曲線は、主として試料中に生じる X 線定在波による。対象性が悪いのは、壁開面がやや(110)面から傾いて いるためである。上部の信号の無い部分は、試料形状が完全でなかったために信頼性のあるデータが取れず、 ホログラムの解析から除いた。

Fig. 2(b)は、5つの Tl La ホログラムを組み合わせることにより求めた Tl のまわりの原子イメージを(100) 面について示す。図の中央に破線の〇で示したのが、中央の Tl 原子位置である。また、〇で示した位置は、 Fig. 1 の結晶構造を仮定したときの隣接原子の原子位置を示す。中央の縦列が Tl 原子の鎖、その脇の縦の列 が枠を作っている In 原子を示す。Se 原子は、(100) 面上には存在しない。In 原子については、ほぼ予想さ れる位置にイメージを見ることができるが、やや薄いものや 2 つに分裂したものが見られる。Tl 原子につい ては、いずれもやや遠い位置にイメージが現れるばかりでなく、最も近接したものは明瞭に 2 つに分裂してい る。また、原子が存在しないはずの近距離の部分にも比較的強いイメージが散見される。これらは、入射 X 線エネルギーの個数が 5 個であること、また実験で用いているビームラインの光学配置の問題から 14 keV を 超える入射 X 線の強度が弱いため、十分に信頼性のあるデータが得られていない可能性があるので、今後 SPring-8 において高エネルギー入射 X 線を用いた実験を行って、信頼性のある結果を得たい。既に SPring-8 での課題申請が認められ、本年 6 月に測定を行うことが内定している。



Fig. 2 (a) Typical hologram of Tl Lα fluorescent x-rays measured at the incident x-ray energy of 13.5 keV, and (b) the atomic view around the Tl atoms on the (100) plane.

また、Se Kαホログラムの測定も行ったが、十分強い蛍光 X線を検出したにもかかわらず、信頼できる原 子像が得られなかった。Fig. 1 で分かるように、Se は結晶中で 4 つの異なるサイトを持つため、その信号の 重ね合わせによってそのような不明瞭な結果しか得られなかったと考えられるので、SPring-8 での挿入光源 を用いた高強度の入射 X線を用いた測定が不可欠であろうと思われる。また、SPring-8 の高エネルギーX線 を用いれば、27.94 keV に K 吸収端を持つ In のまわりのホログラフィー実験も可能になるので、今後これら の実験を行っていきたい。

4. まとめ

TIInSe2 熱電材料単結晶の蛍光 X 線ホログラフィー実験を、PF/BL6C ビームラインを用いて行い、TI Lα ホログラムを5つの入射 X 線エネルギーで測定し、TI のまわりの3次元原子配列イメージを得た。高エネル ギーX 線を用いた実験を続けて行い、さらに詳細な原子配列、あるいはそのゆらぎの情報を得ることを計画し ている。

ランタニド元素をドープしたアパタイトの新展開

研究代表者名

東京大学大学院・理学系研究科・鍵 裕之

研究分担者名

東京大学大学院・理学系研究科・扇 嘉史、東北大学・金属材料研究所・杉山和正

1. はじめに

ランタニド元素は物理的・化学的性質が相互に類似しており、融液からの結晶成長などにおける液体-固相間の元素分配では、原子番号とともに減少するイオン半径(ランタニド収縮)に支配されたふるまいをする。しかし、最近の研究では、通常3価として取り込まれると信じられてきたランタニド元素についても、無視できない量が2価として結晶中に取り込まれることがあると報告されている。これらはホスト結晶構造に規制された陽イオン取り込み過程の寄与が基本であると考えられるが、その機構はまだ解明されていない。このような背景のもと、今回の研究ではケイ酸塩希土類アパタイト構造に着目し、さまざまな成長条件で試料結晶を合成し、KEK-PFにおけるX線微細構造解析および単結晶X線回折解析を駆使して、ドープしたCeイオンの局所構造を解析することを目的とした。また、ランタニド元素をドープすることにより、発光材料としての新展開を模索することも本研究の重要なポイントである。

2. 研究経過

ケイ酸アパタイト(Ce:Gd₉₃₃(SiO₄)₆O₂(Ce:GSAP)およびCe:Sr₂Gd₈(SiO₄)₆O₂(Ce:SGSAP))の単結晶をμ-PD 法によって育成し、その構造と光学特性の解明を行った。また、シンクロトロン放射光を用いたXANES 実験に基づきCe元素の電子状態に関する検討も行っている。

3. 研究成果

Ce:GSAPの結晶構造はアパタイト型構造であり、希土類は6hサイトと空孔の存在する4Jサイトに分布 する。X線励起フォトルミネッセンススペクトルは、410nm(寿命:24.5ns)にCe³⁺の5d-4f遷移に由来 する発光が観測された[1]。Ce:GSAPと同型構造であり空孔の少ないCe:SGSAPに関しては、390nm(寿命: 23.1ns)の発光が観測できた。Ce:SGSAPの発光は、Ce:GSAPと比較すると短波長側-シフトしており、S GSAPに含まれるCeがGSAPと比較して弱い結晶場に存在すること理解できる。一方、発光強度に関して は、空孔の少ないCe:SGSAPのほうがCe:GSAPの約1.5倍強いが、実用化されているCe:Gd₂SiO₅と比較する と約一桁小さい。したがって、本結晶はシンチレータ材料としての実用化は難しいと考えられる。ま たXANES測定の結果から、本結晶群においてはCeは3価として存在していることが確認できた。

4. まとめ

本研究は、Ceをドープしたガドリニウムケイ酸アパタイトを題材に、単結晶構造解析、XANES解析およびX線励起フォトルミネッセンススペクトルの情報に基づき、Ceの存在状態と発光特性に関する研究を行った。Ce:GSAPおよびCe:SGSAPとも発光強度は劣るが、蛍光寿命など優れた特性も観測されている。今後は、空孔のさらなる低減化を含めて実用化の可能性を検討したいと考えている。

文献

[1] Ohgi et al. (2009), J. Crystal Growth, **311**, 526.
強相関電子系の熱電応答に関する理論的研究

研究代表者名

理化学研究所・交差相関理論研究チーム 小椎八重 航

1. はじめに

申請者は本研究計画で、電子相関の強い系における熱電応答について新しい視点を模索し開拓してきた.電子相関がもたらす特徴的な電子状態として、強磁性秩序状態があげられる.強磁性体中で、電子は、磁気モーメントに起因する内部磁場を感じる.この環境下における熱磁気効果に対し、従来の研究では全くと言っていいほど注目されなかったものとして、スピン流の存在がある.

強磁性体中では、電子は、自身のスピンに依存した応答を見せる.これは、スピン流の熱磁気効果を予期させ、電子相関がもたらす新たな熱磁気効果の研究の出発点を与える.本研究計画では、強磁性体のような電子 相関に立脚した秩序状態をともなう電子系を舞台として、熱流とスピン流の交差効果を調べた.

2. 研究経過

固体の熱電応答の現象論は、エントロピー生成に関する熱力学的考察により構築される. 強磁性体中では、 上向きスピンを持つ電子と下向きスピンを持つ電子の流れに伴うエントロピー生成を考えなければならない. スピンに依存した電気化学ポテンシャルをμ↑とμ↓とし、各スピンを持つ電子密度の移動分を *n*↑, *n*↓とする. またエネルギーの移動分をΔUと書くとき、熱力学的に平衡から遠くない状態の単位長さ、単位時間当た りのエントロピーの生成率は、次のように表現される:

$\frac{d\left(\Delta U\right)}{dt}\frac{\partial}{\partial x}\frac{1}{T}+\frac{d\left(n_{\uparrow}+n_{\downarrow}\right)}{dt}\frac{\partial}{\partial x}\frac{\left(\mu_{\uparrow}+\mu_{\downarrow}\right)}{T}+\frac{d\left(n_{\uparrow}-n_{\downarrow}\right)}{dt}\frac{\partial}{\partial x}\frac{\left(\mu_{\uparrow}-\mu_{\downarrow}\right)}{T}+\frac{d\left(n_{\uparrow}-n_{\downarrow}\right)}{dt}\frac{\left(\mu_{\uparrow}-\mu_{\downarrow}\right)}{T}$

(いま, 議論を簡単にするために空間座標は一つだけに限定してある). この式から, 第1項と第2項の間の 交差効果が, 従来の熱電効果(ゼーベック効果, ペルチェ効果)などを与えることが理解される. 興味深いの が,時間反転対称性が破れた場合に出現する第3項そして第4項と他項の間の交差効果である. この考察に基 づき,本計画では,線形応答の範囲で熱流とスピン流の交差効果を調べた.

電気や熱の伝導には、常にエネルギー緩和が付きまとう.このエネルギー緩和と電子の内部自由度の結びつ きを明らかにするために我々は、二重交換模型を用いて、励起状態の緩和過程、そして電場や温度勾配に対す る電子系の応答を調べた.この系における励起状態の動的緩和過程は、量子力学的な電子系と古典スピン系が 結合し互いに影響しあいながら時間発展していくため、解析的手法を用いて調べることは極めて困難である. そこで我々は、古典スピン系に対する運動方程式と電子系に対する量子力学的運動方程式が連携する問題を解 く数値的手法を開発し、研究を進めた.

3. 研究成果

理論計算の結果から以下のような振る舞いが明らかとなってきた:励起状態として,空間的に一様な 電子分布を伴う固有状態を用意する.時間の経過と共に空間的に非一様な状態が成長していき,ついに は局所的に励起エネルギーが集中した状態が現れる.この局在状態を利用して,系の励起状態は基底状 態へ向けて大きく推移していく.この緩和過程は,局在スピンの運動と共にあり,エネルギーの空間的 な集中は,局所的な局在スピンの大きな運動と密接な関係がある.また,電場勾配や温度勾配に対する 系の緩和過程についても,数値的研究を行った.温度の効果は,揺動散逸定理を満たすように,古典的 な自由度である局在スピンの揺らぎとして導入できる.励起された電子はエネルギーを伴い運動してい く.また,この運動にはエネルギー緩和も伴う.このエネルギー緩和,すなわち励起状態から安定な状 態の遷移にはやはり,局所的な局在スピンの大きな運動が重要な役割を果たすことが明らかとなった.

4. まとめ

平成20年度の本計画で我々は、電子相関の強い系を舞台とする熱電応答に、まったく新しい視点、熱流 とスピン流の交差効果の研究に着手した.そして、その足がかりとなる現象論(非平衡熱力学)そして微視的 な立場からの基礎理論を整備してきた.これを基礎に、次年度は、強磁性体におけるスピンゼーベック効果に 関する研究や新たな熱電効果の予言に向けて理論を発展させていく.

モット絶縁体における光学応答の理論的研究

研究代表者名 京都大学·基礎物理学研究所·遠 山 貴 巳

研究分担者名 東北大学·金属材料研究所·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る。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、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を用いて計算した。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

昨年度は、モットギャップを超えた励起のる電流相関関数の電子・格子相互作用定数 g 依存性に注目した。本年度は、モットギャップ内の構造に着目した。その構造はスピン自由度に関係した光励起状態であり、格子振動の周波数とスピン励起のエネルギーを加えたエネルギー領域に現れる。電子・格子相互作用がない場合は、光はスピン自由度とは結合せずその励起は現れない。数値計算から、電子・格子相互作用が存在する場合その構造が明瞭に現れることが示された。ただし、その強度は非常に小さく、モットギャップを超えた励起強度の数百分の1程度である。その励起の存在は既に実験で確認されており、スピン模型を用いた計算も行われているが、より基本的なハバード・ホルシュタイン模型を用いてその存在を明らかにしたのは本研究が初めてである。

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。特に、モットギャップ内の低エネルギー励起に焦点を当てて計算を行 った。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。 ビスマス系コバルト酸化物の電気伝導性発現の過程にみる強相関効果と乱れの影響

佐賀大学・理工学部・真木 一

東北大学・金属材料研究所・西嵜照和、小林典男

1. はじめに

銅酸化物高温超伝導の研究を通じて、強相関効果が支配的な遷移金属酸化物絶縁体に電荷キャリアをドープ すると、高温超伝導をはじめ多彩な物性が現れることが広く認識されるようになった。ただ、絶縁体金属転移 近傍における電子状態の推移については未だ明確な理解が得られているとは言い難い。コバルト酸化物は大き な熱電効果等で近年注目を集める物質群であるが、本研究では、銅酸化物と対比した形でコバルト酸化物の絶 縁体金属転移を調べることにより、従来型バンド半導体に対する"ドープされたモット絶縁体"の本質的理解 を得ることを目指す。

2. 研究経過

研究対象とする Bi₂M₂Co₂O_zは、M サイトをイオン半径の 大きな元素に代えていくと絶縁体的性質から金属的性質へと 推移する。また、層間方向にミスフィット性をもつ結晶構造 のため組成は非化学量論的となる。本研究では、金属的伝導 を示す試料については低温走査型トンネル顕微鏡(LT-STM) 測定を中心に、絶縁体の試料に対しては低周波誘電率測定を 中心として研究を進めた。測定に使用した単結晶試料は全て 佐賀大学理工学部において自作したものである。

3. 研究成果

測定結果の1例として、右に絶縁体的な電気的性質をもつ [Bi₂Ca₂O₄]_qCoO₂の複素誘電率の周波数依存性を示す。測定 方向は CoO₂面間(c軸)方向であり、(a)は実部、(b)は虚部の変 化を表している。(b)における高温側の(両対数グラフ上での) 直線的振舞いは、系に存在する直流伝導成分の寄与を反映し ている。興味深いことには、(a)において、40 K を超える温度 以上で低周波側の誘電率が増大している。そこで、面内方向 における直流電気抵抗率の温度依存性と照らし合わせると、



誘電率の増大が始まる温度は、直流伝導が約 63 K を境にバリアブルホッピング伝導から熱活性型へと転じる 温度に対応することが判った。誘電率の増大成分は印加交流電圧を大きくすると負に転じる。これは遮蔽効果 をもつ電荷キャリアの寄与であることを示す直接的証拠である。従ってこれらの測定結果を総合すると、面内 で熱活性的になった電荷キャリアが面間方向の伝導性の担い手となること、つまり、基本的に CoO2 面主導の 2 次元的な伝導性発現機構をもつことが推測される。この結果は、銅酸化物で良く知られた異方的な電気伝導 性と比較すると、たいへん興味深い。今後、強相関効果の程度やキャリアが存在する軌道方向の相違、化学的 元素置換や非本質的な不純物に起因する乱れの影響、といった要因をふまえ、さらなる比較検証を続ける必要 があると考えている。

4. まとめ

[Bi₂Ca₂O₄]_qCoO₂の低周波誘電率測定の結果を示し、銅酸化物と類似の2次元的な電気伝導性発現の可能性 に言及した。この現象が、層状の結晶構造に基づくものか、強相関効果をはじめとする遷移金属d電子の特性 に由来するものかは今のところ明らかではない。金属的組成におけるSTM観察についても研究を進め、遷移 金属酸化物における電気伝導性発現機構にさらなる知見を獲得していきたい。 研 究 課 題 名 高配向有機半導体結晶を用いた電流注入レーザーデバイスの開発

研究代表者名 京都工芸繊維大学·工芸科学研究科·堀田 収

研究分担者名

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・山雄健史、東北大学・金属材料研究所・竹延大志、 東北大学・金属材料研究所・岩佐義宏

1. はじめに

有機デバイス研究分野において喫緊の課題である「電流注入による発光スペクトル狭線化とレーザー発振」 の解決のため、(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー(以後 TPCO と略称)からなる高配向結晶を用いた 電流注入レーザーデバイスを開発してきた。本研究では大電流密度が得やすいトランジスタ構造にターゲット を絞って目標達成につなげる。このため、

- (i) TPCO 分子末端の化学修飾による発光効率の向上、
- (ii) 大電流密度を可能にする、結晶欠陥の少ない高配向 TPCO 結晶の育成、

(iii) 電極(ソース、ドレイン、ゲート)およびゲート絶縁膜を配備した高配向 TPCO 結晶デバイスの創 製と動作解析

を行なった。特に(i)と(iii)に関して報告する。

研究経過

無置換 TPCO 結晶において、異なる仕事関数の金属を電極とする非対称電極のトランジスタを嫌気下の条件で作製・測定することで、電子・正孔をキャリアとする両極性駆動が報告されている。本研究では分子末端 を修飾した TPCO の高配向結晶を成長し、その結晶でトランジスタを作製して動作特性を調べた。

従来の発光トランジスタは、ソース、ドレイン、ゲート電極に直流電圧を印加して駆動した。すでにゲート 電極に交流電圧を印加することで、対称電極をもつ TPCO 薄膜トランジスタにおいて、従来法よりも高強度 の発光が得られることを見出している。今回、TPCO 結晶トランジスタに対し、電極からの電子・正孔両キャ リアの注入とその後の両キャリアの再結合を効率化すべく非対称電極を用い、かつ矩形波ゲート電圧法を採用 した。

3. 研究成果

分子末端を修飾した TPCO 結晶を用いたトランジスタは、大気曝露後の測定においても、真空下で電子を キャリアとする n 型駆動を示した。ゲート絶縁膜にポリマー材料を用いることで、1cm²/Vs を超える移動度を 達成した。

TPCO 結晶を用いた発光トランジスタにおいて、ゲート電圧に矩形波を印加すると、正弦波に対し約 10 倍の発光強度が得られた。非対称電極を有する **TPCO** 結晶の発光トランジスタに対してスペクトルの半値幅が ~1 nm の狭線化発光を達成した。

4. まとめ

今回得られた n 型駆動のトランジスタと矩形波ゲート電圧印加による発光トランジスタからの狭線化発光 は、レーザー素子実現に向けた要素技術となる。今回得られたこれらの成果は、成長させた結晶が良質である こと、新たな駆動方式が従来法より優れていることを示す。今後は、レーザー発振実現に向けた素子構造の最 適化、およびこれまで明確にされてこなかった交流電圧印加による電荷注入発光メカニズムの解明を目指し、 研究を進める。 有機電界効果トランジスタの動作原理に対する界面物理からの理論的・実験的アプローチ

岡山大学・大学院自然科学研究科・久保園芳博,川崎菜穂子,太田洋平

1. はじめに

有機薄膜電界効果トランジスタ(OFET)の有機活性層と絶縁膜界面に形成されるトラップは、トランジスタ 動作特性を決定的に左右する要因である.したがって、トラップを評価することは、OFETの高度化において 避けては通れない課題である.我々は、芳香族分子であるピセン薄膜を活性層とする OFET で極めて良好な P チャネルトランジスタ動作を見いだした.その移動度は、現在 5 cm² V⁻¹ s⁻¹ を越えており、^{1,2}界面制御を 全く行わない OFET としては驚異的に高く、ポストペンタセンとしての評価も高まりつつある.さらにピセ ン薄膜 FET では、酸素の曝露によって移動度ならびに電流値が上昇することを見いだした.^{1,2}このため、酸素 曝露による移動度と電流値の増大の機構を解明することは非常に重要である.

研究経過

まず、ピセン薄膜 FET への酸素曝露によって移動度が上昇することを 0.01-600 Torr の酸素濃度で確認 した. 16 Torr での酸素曝露下で、詳細に移動度とドレイン電流値の増加を調査し、ドレイン電流値(V_{DS} =-120 V, V_{G} = -120 V の最大電圧印加時で測定)の増大は、移動度の増大によってもたらされたもので、ホールキ ャリアの量は全く変化していないことを確認した. すなわち、酸素曝露効果は化学ドーピングによるものでは ない. 実際にオフ電流の増大は全く確認されなかった. そこで、酸素曝露時と真空下での移動度の温度依存性 を調べ、Multiple shallow trap and release (MTR) model に基づいて解析を行い、酸素の曝露がトラップの 減少を引き起こしていることを見いだした. また、酸素曝露はしきい電圧の低下をもたらしており、これから も酸素によりトラップの減少が起こっていることが支持された. すなわち、酸素曝露は界面トラップを急激に 低下させ、結果として移動度の上昇とドレイン電流の増大を引き起こしている.

ピセン薄膜 FET の伝達特性には、順方向ドレイン電流と逆方向ドレイン電流で極めて大きなヒステリシス が存在することが見いだされた.これは、チャネル領域に存在する水分によって引き起こされていることが疑 われた.そこで、撥水性の高分子で SiO₂絶縁膜上をコーティングして伝達特性を測定した. Cytop™ とポリ スチレンでコーティングしてみると、ヒステリシスの急激な低下が見られた.これより、ヒステリシスの起源 がチャネル領域の水であることが確認できた.これらの研究から、ピセン薄膜 FET の酸素曝露効果と水分誘 起ヒステリシス効果の詳細が明らかとなった

3. 研究成果

ピセン薄膜への酸素曝露によって FET 特性が大きく変わることを利用して,電界効果型酸素・水分セン サーへの展開を意図した研究を行った.現段階で,実用センサーへの展望が見えている.また,酸素曝 露によるトラップ減少過程の詳細な調査を通じて,チャネル領域でのトラップの存在が OFET の動作を 支配していることが裏付けられた.さらに,本研究課題ではピセン薄膜 FET のフレキシブル動作のため に,導電性高分子電極を使った研究も展開した.現在までに,ピセン薄膜 FET において,導電性高分子 電極を使った p チャネル OFET としては世界最高の移動度を実現している.3

<u>4. まとめ</u>

本研究課題の遂行を通じて、ピセン薄膜 FET のチャネル領域のトラップの存在と、酸素によるトラップ減少 機構の存在を確認し、トラップ減少のメカニズムを提案した.² さらにフレキシブル化やセンサー応用に向け た研究展開によって実用センサーの展望を示すことができた.^{3,4}

- 1. H. Okamoto et al. J. Am. Chem. Soc. 130, 10470 (2008).
- 2. N. Kawasaki et al. Appl. Phys. Lett. 94, 043310 (2009).
- 3. Y. Kaji et al. Organic Electronics 10, 432 (2009).
- 4. X. Lee et al. submitted.

研究課題名

半導体欠陥・ナノ構造体の電気的・光学的特性その場評価

研究代表者名 大阪大学・理学研究科・竹田精治

研究分担者名 大阪大学・理学研究科・河野日出夫 東北大学・金属材料研究所・大野裕、米永一郎、太子敏明

1. はじめに

半導体の表面、界面、内部に自発的あるいは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、 その物理的性質に大きな影響を与えます。それら個々の構造・組成に加えて、その局所構造体の機能・特性 を直接評価することは非常に重要が、また同時に困難でもあります。東北大学金属材料研究所には、透過型 電子顕微鏡観察下で光学的・電気的特性を評価する特殊な装置があります。本研究は、半導体欠陥・ナノ構 造体の電気的・光学的特性を透過型電子顕微鏡観察下で評価することを目的としてます。研究対象となる物 質は、大阪大学にて CVD 法などにより作製した半導体一次元構造体(ナノワイヤ)です。それらの微細構造と その電気的・光学的特性との相関を直接的に評価・解明することを目指しています。

2. 研究経過

大阪大学にて作製したシリコンを主原料とする一次元半導体ナノ構造(ナノチェイン、ナノワイヤ)の電気伝導 特性を、金属材料研究所にて透過型電子顕微鏡内その場電流測定法により調べました。

3. 研究成果

ナノチェイン・ナノワイヤー本一本の電気伝導が透過型電子顕微鏡内にて測定することが出来ました。また、ジュール熱によるナノチェイン・ナノワイヤのブレイクダウンが詳細に調べられました。研究成果の一部は国内学会及び、国際会議にて発表されました。主要な研究成果は論文投稿中です。

4. まとめ

半導体ナノ構造の電気伝導特性の透過型電子顕微鏡その場評価が順調に進行しています。今後はさらに研究 を進め、光学特性も評価していきたいと考えています。また、ナノ構造中の格子欠陥とそれら特性との相関 も明かにできればと期待しています。

研究課題名 低環境負荷型酸化物固体電界質材料の創製

研究代表者名

東京工業大学・大学院理工学研究科・篠崎和夫

研究分担者名

東京工業大学・大学院理工学研究科・櫻井修、静岡大学・工学部・脇谷尚樹、 東北大学・金属材料研究所・木口賢紀

1. はじめに

酸化物固体電解質を用いた燃料電池や酸素センサには、従来 Y₂O₃ 安定化 ZrO₂(YSZ)が用いられてきた。 近年、さらにイオン導電率の優れた酸化物固体電解質として Gd₂O₃をドープした CeO₂ (GDC)が注目されて いる。しかし、CeO₂ 系固体電解質は高温・燃料雰囲気において還元されやすく、(a)電子伝導性の発現によ り固体電界質内で部分短絡が起こって起電力低下が起こる、(b)還元膨張による電解質の破壊が起こるといっ た問題を抱えており、973K 以下での使用に限られていた。酸化物固体電界質におけるイオン伝導は、熱活 性化過程であるので使用温度を低下させるとイオン伝導率が指数的に低下する。

一方、酸化物固体電界質の基本構造に着目すると、円筒型セルと平板型セルに分類される。これらはいず れもバルクセラミックスを使用した構造であるが、平板型セルの極限構造として薄膜型セルを考えると(a) 酸化物イオンの拡散距離の短縮によるオーム抵抗の低減や、(b)薄膜の配向性・構造・残留応力を利用して酸 化物イオン伝導の活性化エネルギーを低下させることによって、より低温で高いイオン伝導率の発現が期待 される。さらに、低温化・小型化による構成材料の長寿命化、省エネルギー化・省資源化などエネルギー・ 環境負荷削減の観点から21世紀のエネルギー・環境問題への貢献が期待される。

この薄膜型酸化物固体電界質のイオン伝導特性を考える上で、薄膜の組織、結晶構造、残留応力など微視 的構造の視点から材料設計しなければならない。しかし、既往の研究は電極界面等に関する研究が中心であ り、本研究の様に薄膜微構造制御による固体電界質自体の特性向上の観点に立脚した材料研究はなされてこ なかった[1-3]。そこで、本研究ではエピタキシャル GDC 薄膜に着目し、配向性を制御した 001 配向の GDC/YSZ/Si 薄膜型固体電界質において配向性、残留応力がイオン伝導特性に及ぼす効果を解明し、活性化 エネルギーの低下を目指す。

2. 研究経過

従来から使われている Gd をドープしたエピタキシャル CeO2 薄膜型固体電解質を Si 基板上に成長し、残留応 力制御することによって酸化物イオン伝導活性化エネルギーの低下を試みた。多結晶薄膜で従来 0.98eV であっ た GDC の酸化物イオン伝導活性化エネルギーを 0.4eV 未満にまで低減できることを見出した。

3. 研究成果

図1に GDC/YSZ 界面近傍の高分解能 TEM 像とフーリエフィルタリング像を示す。GDC/YSZ 界面は原子 レベルで急峻であり、界面層の存在は認められなかった。約3.5nm 間隔で GDC 側にバーガーズベクトルを 持つミスフィット転位が存在することから半整合界面を形成している。

図2にGDC薄膜中に存在する残留応力の膜厚依存性を示す。X線逆格子空間マップから測定した歪み \mathcal{E}_{ψ} を

用いて式 $\sigma = \frac{1}{s_{11} - s_{12}} \frac{\partial \varepsilon_{\psi}}{\partial sin^2 \psi}$ より算出した。ここで ψ は X 線のオフセット角であり、X 入射角 ω と回折角

 2θ を用いて $\psi = \frac{2\theta}{2} - \omega$ で定義される。なお、s は弾性コンプライアンステンソルであり、CeO₂の場合、

S11=2.78TPa⁻¹, S12=-0.575TPa⁻¹ である。成膜圧力 5.5x10⁻⁴Torr で作製した GDC 膜では膜厚によらず約 900MPa の引っ張り応力、2.0x10⁻²Torr では約 800MPa の引っ張り応力であったのに対し,0.2Torr では約 150MPa の圧縮応力が存在した。一定の成膜圧力 5.5x10⁻⁴Torr では膜厚によらず見掛上引張り応力であった が、本実験では膜厚 100nm 以上を対象としているため、この膜厚領域では下地の YSZ 層との格子ミスマッ チや基板との熱的ミスマッチの影響は膜厚に依存せず一定であったものと考えられる。

図3に RIE により加工した試料の構造示す。この薄膜が露出した領域に DC スパッタリング法により多孔 質 Pt 電極を形成し、673-873K の範囲で複素インピーダンス測定を行い、その結果を図4に示す。ここで、 応力の影響を調べるためそれぞれ 900MPa の引っ張り応力、122MPa の圧縮応力を持つ膜厚 150nm の試料 について、イオン伝導度の対数を温度の逆数に対してプロットしたのが図5である。併せてバルク(1: Sm0.075Nd0.075Ce0.85O2-6,Gd0.1Ce0.9O2-6,Gd0.2Ce0.8O1.9-6、及び多結晶薄膜(4,5:Gd0.2Ce0.8O1.9-6)の既往の報 告値を併記した。報告値には大きなばらつきが見られるが、同じ温度で比較した場合、面内引っ張り応力下 においては、本研究のエピタキシャル成長膜が、バルクや多結晶薄膜よりも高い酸化物イオン伝導度を示す こと、面内圧縮応力よりも面内引っ張り応力の存在により高いイオン伝導度を示すことが明らかになった。 この結果は、引っ張り応力下では GDC 酸化物イオン導電体がより低温で動作が可能であることを示してい る。図6にイオン伝導度のアレニウスプロットを示す。勾配から算出した酸化物イオン伝導の活性化エネル ギーは、残留応力の符号によらず 0.4eV 未満の値を示した。これは、既往の報告値(多結晶薄膜:0.98eV、バ ルク結晶 0.64eV) [4,5]と比較して十分に小さな値であり、001 配向エピタキシャル成長による薄膜構造制御 が GDC 薄膜酸化物イオン伝導の低温化に大きな効果をもたらすことを示している。

4. まとめ

本研究では、001 配向したエピタキシャル GDC 薄膜型固体電解質を Si 基板上に成長し、薄膜の配向性や 残留応力がイオン伝導特性に及ぼす影響を検討することによって、多結晶薄膜で従来 0.98eV であった GDC の酸化物イオン伝導活性化エネルギーを 0.4eV 未満にまで低減できることを見出した。この値はバルク GDC よりも低く、配向性を制御したエピタキシャル GDC 薄膜固体電解質の有効性を示す結果であると言える。 今後の研究では、薄膜中の欠陥、界面の影響を含めて薄膜の組織・微構造が活性化エネルギーを低下させる メカニズムについて検討し、さらなる特性向上を目指す予定である。



研究課題名 化学結合性制御に基づいた非晶質酸化物相安定性向上による High-k ゲート絶縁膜新材料の創出

研究代表者名

東京工業大学・大学院理工学研究科・櫻井修

研究分担者名

東京工業大学・大学院理工学研究科・高 鉉龍、田村麻理子、稲葉悠介 東北大学・金属材料研究所・木口賢紀

1. はじめに

MOS ゲート絶縁膜には長期にわたって SiO₂酸化膜が利用されてきた.しかし,高度情報化社会において求められる Si-ULSI デバイスの省電力化,高集積化のためには Si デバイスの急速な微細化が不可欠であり,SiO₂換算膜厚 1nm 以下のゲート絶縁膜が要求されている.高い絶縁性を持つ SiO₂層もここまで薄くなるとトンネル電流によるリーク電流の増加が激しく実用に耐えない.そこで現在 SiO₂ に変わる新たなゲート絶縁膜が探求されている.

ゲート絶縁膜には次の5項目が特に重要である.

1. 比誘電率が15以上(High-K)であること(1nm以下のSiO₂換算膜厚)

2, バンドギャップが 5eV 以上, Si とのバンドオフセットが 1eV 以上あること(リーク電流抑制)

3. 1050℃で 30 秒間のポストアニールによって分相化や結晶化を起こさないこと

4, 伝導キャリアをトラップする界面準位密度を SiO₂と同程度の 10¹⁰ cm⁻² eV⁻¹ に近づけられること

5. 各種界面電荷密度を抑制するために酸素空孔発生を抑制すること

これらすべての条件を満足する材料の創製は現在まだ実現していないが,最も有力視されているのが Hf0₂ とその関連化合物である.均質な構造を持つ非晶質 Hf0₂ ゲート絶縁膜の実現に向けて,高温で も非晶質を維持できる Si0₂ や Al₂0₃ を初めとする種々の元素や化合物のドープが行われている.しか し,何れの方法でも 600℃以上で容易に分相化,結晶化してしまいポストアニールによる構造不均質 化を防ぐことは未だ実現されていない.また,これらの手法は Hf0₂の持つ高い比誘電率(約 25)を半 分以下にまで低下させてしまうことになるので.決して適切な方法とはいえない.

本研究はこれらの問題点解決のために、従来のシリケート化に頼るのではなく、五酸化タンタル (Ta₂0₅)など高誘電率かつ結晶化温度の高い、つまり結晶化しにくい高誘電率材料だけを用いて、高温 安定性と高誘電率を両立した HfO₂系ゲート絶縁膜の創製を目指す.

2. 研究経過

Hf-Ta-0系の非晶質ゲート絶縁膜のHf/Ta 組成比を変化させて、電気特性の変化を調べた。特に、TEM-EELS 法により Ta₂05 ドープによるリーク電流増大の要因にについて検討した。

3. 研究成果

図1に各 Ta 濃度に対し、100kHz で測定した as-depo 膜と大気中 700℃アニールした Hf02-Ta205系の C-V 特性を示す.いずれの組成においても As-depo 膜では多量の電気的欠陥の存在を示唆しており、700℃アニ ールにより形状が大幅に改善された.また、Ta ドープ量の増加によりフラットバンド電圧がマイナス側へ シフトしており、正の固定電荷密度増加を示唆している.これは5価の Ta イオン4価の Hf イオンに対し て1価の正電荷として作用しているためであると考えられる.同時に立ち上がりの急峻性低下、つまり界 面準位密度増加も現れているが、20-50at%ではほぼ一定であり、組成との直接的な相関はないと考えられ る.

図2に Hf0₂-Ta₂0₅ 系のリーク電流密度の Ta 濃度依存性性を示す.なお、リーク電流密度の値はかく Ta 濃度における J-V 特性の-1V での値を用いた.いずれの組成でも as-depo 膜のリークが大きく、700℃アニ ールによって1-2桁改善されている. Ta 濃度と共にリーク電流が増大する傾向にありますが、10⁻²A/cm⁻² 程度で飽和することが分かります.実際の用途に対しては、この 10⁻² オーダーのリーク特性は、高速動作 用、及び動作時低消費電力用としての要求には耐える大きさであると考えられる.ここで図3(a)に両端成 分にあたる Hf0₂及び Ta₂0₅の EELS 価電子励起スペクトルを示す.なお、弾性散乱成分(ゼロロス)を除去 し、多重散乱成分をデコンボリューションしたスペクトルを示している.スペクトルの立ち上がりの損失 エネルギーから Hf0₂, Ta₂0₅のバンドギャップを評価するとそれぞれ約 6eV,4, 5eV であり、XPS などによる 報告値ともよく一致している.この値から Hf0₂, Ta₂0₅のバンド構造を検討すると 5d 軌道に由来する伝導バ ンドが Ta₂0₅の方が 1.5eV 程低いことを示しており、Ta₂0₅ドープによるリーク電流増大の要因になってい ると考えられる.



新規有機トランジスタ材料ピセンの結晶成長と基礎物性評価

北陸先端大 藤原明比古、東北大・金研、CREST-JST 岩佐義宏、竹延大志

1. はじめに

有機電子デバイスはフレキシブルデバイスに応用可能であるため、ユ ビキタス情報化社会の発展には必要不可欠なものである。最近、代表的 な有機半導体であるペンタセン(図 1)において、易動度(キャリアの 動き易さ)がデバイス応用に必要な 1cm²/Vs を超える値が報告されるよ うになった。しかし、材料の不安定性から、繰り返し使用に対するデバ イス性能の劣化は依然として解決すべき問題である。ピセン(図 1)は、 古くから知られている非常に安定な分子であるが、高純度試料の大量合 成が困難であったことから、電子材料としての研究がほとんど行われて こなかった。しかし、2008 年にピセンの大量合成に成功し、ピセンを用



図1. ペンタセン(上)とピセン(下)の分子構造。

いた電界効果トランジスタ(FET)が高易動度を示し、空気中で長期間安定動作することが初めて明らかに なった。本研究では、電子デバイス材料としては新規なピセンの単結晶育成と単結晶 FET のデバイス評価 を目的とした。

2. 研究経過

ピセン単結晶は気相成長法で育成した。単結晶 FET は、トップコンタクト、バックゲート型の FET を作 製した。Si/SiO2 基板に、育成した単結晶ピセンをラミネートし、その上からメタルマスク法で金電極を蒸着 した。測定は、真空プローバーと半導体特性評価装置を用いて、室温、真空下および酸素雰囲気下で行った。

3. 研究成果

図2にピセン単結晶 FET の出力特性(ドレイン電流 I_D のドレ インソース電圧 V_{DS} 依存性)と伝達特性(ドレイン電流 I_D のゲー ト電圧 V_{GS} 依存性)を示す。出力特性の低電圧領域では強い非線 形性を示し、 V_{DS} が 20 V 以下ではほとんど電流が流れないことか ら、非常に高いキャリア注入障壁の存在を示唆している。酸素に よって伝導性が誘起されるピセンにおいて、より完全性の高い単 結晶でこのような振る舞いが観測されたことは、本質的には金属 との間に完全性の高い障壁を形成する物質であることを示唆し、 オーミックな接触を必要とするデバイスより、トンネル障壁など による接触を必要とするデバイスへの応用に適していることが わかった。伝達特性から求めた易動度は、2.0 - 3.0 × 10⁻² cm²/Vs であった。高い接触抵抗を有する状態で評価された値であるた め、有機伝導層(チャンネル層)のみでの本質的な易動度の評価 が期待される。



4. まとめ

図 2. ピセン単結晶 FET の出力特性(上) と伝達特性 下)。

古くから知られている新しい有機半導体材料ピセンの単結晶を気相成長法で育成し、単結晶 FET を作製 した。その結果、多結晶試料では、簡単に、しかも大気中で高い移動度が得られるのに対して、単結晶試料 では、高いキャリア注入障壁が存在して移動度の向上は観測されなかった。一方で、電流電圧測定から見ら れる非線形性は、閾値電圧の存在を示唆するものであり、トンネル接合を必要とするデバイスへの展開が期 待できる材料であることがわかった。

発表(投稿)論文 論文投稿中

研究課題名

分子 TMTSF を含む有機半導体を用いたトランジスタ作製

研究代表者名

青山学院大学・理工学部物理・数理学科・小林夏野

研究分担者名

青山学院大学大学院・理工学専攻・江本太地 青山学院大学・理工学部・物理・数理学科・三井敏之

1. はじめに

近年、シリコンなどの無機物半導体に代わる新規材料として有機半導体が注目されている。有機半導体はその柔らかな特性や有機 EL などとの親和性を生かして新たなアプリケーションを生み出すことが期待される。 本研究はそのような背景から有機半導体を用いて電気 2 重層電界効果トランジスタを作製し、電子系の制御を 系統的に行うことを目的としている。

2. 研究経過

小林研究室との共同研究において、低温における振る舞いを詳しく調べるために、低温において絶縁体転移 を起こす2種類の有機導体を用いて実験を行った。どちらの有機導体も低温における電界効果の傾向はみられ ていないが、現在ゲート電圧が低いため今後はゲート電圧を上げることにより、電界効果を観測することを目 指す。

3. 研究成果

電気 2 重層トランジスタ(EDLT)は溶液中に試料の大部分が浸されているため、電極部分が力学的に弱い構造になっている。本研究においてはこれまでと同様にカーボンペーストを用いてはいるものの、力学的に強い配置にしたことによって液中で力を受けて電極が破壊される頻度を落とすことに成功した。また、有機導体は電解法で作製されることから印加されるゲート電圧に対して不安定であると考えられてきた。しかし、本研究の実験により反応は低温において抑えられるため反応を起こさずにゲート電圧をかけることが出来るようになった。

4. まとめ

有機半導体を用いたトランジスタ作製を目的に、様々な有機物質を母体に作製と動作確認を行っている。こ の際に、予想された、いくつかの問題を克服することができた。しかし、実際の動作確認をするには至ってい ないため、今後はゲート電圧を上げること、試料の強度をさらに上げ、測定の成功確率を上げることを目指し て実験を行う。 Co₂MnSi ハーフメタル電極と MgO 障壁層を用いた強磁性トンネル接合の作製と評価

東北大学・大学院応用物理学専攻・安藤康夫

東北大学・大学院応用物理学専攻・大兼幹彦 東北大学・大学院応用物理学専攻・常木澄人 東北大学・金属材料研究所・桜庭裕弥 東北大学・金属材料研究所・高梨弘毅

1. はじめに

スピン分極率とはフェルミ準位におけるアップとダウンスピン電子数の差分によって定義される物理量で あり、伝導電子スピンの偏極の度合いを示す。スピン分極率が大きい材料を用いることにより、巨大な磁気抵 抗効果やスピントルクによる磁化制御など電子のスピン依存の伝導現象が顕在化するため、磁気ランダムアク セスメモリ、超高感度磁気ヘッドなど次世代スピントロニクスデバイスを実現する上で、高スピン分極強磁性 材料を開発することは極めて重要なテーマである。Co 基フルホイスラー合金(Co2MnSi, Co2MnGe etc.)は第 一原理計算によってハーフメタル(スピン分極率が1)であることが予測される材料であり、近年多くの注目 を集める。本共同研究の目的は、高梨研究室が有する高度な磁性薄膜技術を利用することにより界面終端面ま で制御した良質なCo 基フルホイスラー合金薄膜を電極とした強磁性トンネル接合(MTJ)を作製、その磁気伝 導特性を評価することにより、ハーフメタル性を反映した巨大なトンネル磁気抵抗比(TMR 比を室温におい て実現すること、またこのような高スピン偏極源を利用することによりスピン注入磁化反転の反転閾値電流 (*Jc* < 1 x 10⁶A/cm²)を低減することである。

2. 研究経過

超高真空スパッタ装置を用いて MgO(001)単結晶基板上に Co₂MnSi(CMS)のエピタキシャル下部電極を作製した。この際、バッファー層として MgO のホモエピタキシャル層を用いることにより、Co₂MnSi 電極のアニールを行った際に問題となった相互拡散を改善した。その後,MgO トンネル障壁層を EB 蒸着によって成膜し、上部強磁性層として CoFe を成膜した。成膜した膜はフォトリソグラフィーと Ar イオンミリングによって微細加工を行い、直流4端子法によってトンネル伝導特性を評価した。また下部 Co₂MnSi と MgO 障壁層界面に極薄の CoFeB 層を挿入した試料を同様に作製し、界面挿入層の伝導特性への影響について詳細に評価した。

3. 研究成果

作製した CMS/MgO/CoFe の試料において、室温で最大 217%,低温で 758%の TMR 比を観測することに 成功した。この値はホイスラー合金系ハーフメタルを用いた MTJ における報告値として最も大きなもの である。またトンネル分光法による測定の結果、低バイアス領域においてマグノン励起に由来すると思 われるコンダクタンスの増大が確認され、CMS と MgO の界面においては、局所的な交換結合エネルギ ーの低下が生じていることが分かった。このような界面の交換スティフネスの改善を目的とし、 CMS/MgO の界面に CoFeB 層を 0.3-2.0nm の厚さで挿入することによるトンネル特性の変化を調べた。 その結果、CoFeB 層の 0.5 nm の試料においては、室温の TMR 比が未挿入時の 2 倍近くまで増大した。 また、室温と低温の TMR 比の比率はおよそ 0.45 であり、未挿入時の 0.33 から大きく改善することがで きた。この結果は極薄 CoFeB を挿入することによって、界面の交換エネルギーを改善するとともに、 CMS のハーフメタル性を反映した TMR 比が得られたことを示唆する。

4. まとめ

本共同利用研究ではホイスラー合金系ハーフメタル Co₂MnSiと MgO 障壁層を用いたフルエピタキシャル構造 の強磁性トンネル接合を作製した。その結果、室温で最大 217%という大きな TMR 比を実現することに成功 した。また、界面に CoFeB を挿入することにより、TMR 比の温度依存性が改善できるという重要な知見を えることができた。

X線光電子分光法による光触媒 TiO2の UV 照射反応の解析

研究代表者名 北見工業大学・機器分析センター・大津直史

研究分担者名 東北大学·金属材料研究所·正橋直哉、水越克彰、我妻和明

1. はじめに

光誘起による TiO₂の親水化現象は、光触媒の酸化還元分解作用とは異なる新しい機能として注目されてお り、医療器具、自動車用・浴室用ミラーなどに既に実用されている。光誘起親水化のメカニズムとしては、 光触媒作用による吸着炭素の分解、および光照射により生成される酸素空孔上への水酸基の吸着が提案され ている。X 線光電子分光法(XPS)は、固体表面の化学状態を調べることにより、メカニズム解明に有用な 分析手法であるが、その分析領域は極表面である。従って、試料を大気に晒すと、空気中成分が表面に吸着 し、精確な解析結果が得られない。本研究では、真空または酸素雰囲気中にて紫外線(UV)照射した TiO₂ を大気に晒すことなく XPS 測定し、吸着炭素および水酸基の UV 照射による変化を解析した。

2. 研究経過

TiO₂薄膜は、化学研磨した JIS 一種 Ti を、0.02M 硫酸水溶 液中で陽極酸化して作製した。我々は、電解浴組成、化成電 圧、熱処理などの処理条件を変えることで、薄膜の親水性を 制御できることを明らかにしている。作製した薄膜は、雰囲 気制御可能な真空チャンバに封入し、真空(2.0×10^6 Pa)ま たは酸素(10 kPa)雰囲気下で、サファイア製ビュー・ポー トから導入した光量約30 mW/cm²の紫外線(λ = 365 nm)を 照射した。照射後、真空チャンバを減圧し、トランスファー・ ロッドを用いて大気に晒すことなく試料を分析チャンバま で搬送し、XPS 測定をおこなった(Fig. 1)。この間、照射終 了から測定まで要した時間は約15分であった。



Fig. 1 XPS 測定システムの概略図

3. 研究成果

親水性を示す TiO₂は、酸素雰囲気 下 UV 照射により吸着炭素が減少 するが、親水化しない TiO₂では減 少しない (Fig. 2)。一方、真空雰囲 気下においては、吸着炭素の減少は 観察されない。親水性を示す TiO₂ は、光触媒特性にも優れることか ら、吸着炭素の減少は、光触媒によ る分解であると考える。また水酸基 に起因するピーク強度は、試料の親 水性に関わらず、酸素雰囲気下 UV 照射により増加した (Fig. 3)。



Fig.2. 酸素雰囲気下 UV 照射時間の増加に伴う[C]/[Ti]比の変化



Fig.3. 酸素雰囲気下 UV 照射に よる O 1s スペクトルの変化

4. まとめ

本研究により、親水性を示す TiO₂表面においては、UV 照射により吸着炭素が分解されることが明らかとなった。光誘起親水化現象は複雑であるので、本解析結果のみにより、親水化現象のメカニズムを議論することは困難であると考える。しかし、親水性の発現には、光触媒作用による吸着炭素分解が深く関与しているということは明らかである。

研究課題名

(イオン液体中でのアクチノイドイオンの電気化学及び分光学的研究)

研究代表者名 京都大学・原子炉実験所・上原章寛

研究分担者名 京都大学・原子炉実験所・藤井俊行 山名元 東北大学・金属材料研究所・山村朝雄

1. はじめに

使用済燃料の再処理技術として現在PUREXによる湿式再処理法とともに高温溶融塩に代表される乾 式再処理法が検討されている。乾式再処理は、溶解した使用済燃料から直接MOX(ウランプルトニウム 混合酸化物)として電極に回収することができるので、湿式再処理に比べて廃棄物量が少ない及びプロセ スが比較的単純である。ところが、融点は400度以上の高温であるため、操作性や安全性に問題がある。 近年、高温ではなく常温での乾式再処理技術が開発されており、例えば、近年多くの分野で注目されてい る常温溶融塩(イオン液体)を用いてウランを回収する研究報告例がある。これらは常温で取扱いが可能 で、操作性の安全性は担保されているものの、有機物である媒体が放射線によって分解するため、実用で の利用には至っていない。

2. 研究経過

申請者は、無機物でかつ常温で液体である「水和物溶融体」を用いた。水和物溶融体は常温で用いること ができる、放射線による分解がない、材料が低コストであるという特徴を有するため、同溶媒を用いれば 使用済燃料の再処理におけるウラン回収の高度化につながる。 錯体状態の特殊性を電気化学測定によっ て明らかにするために、水和物溶融体中に溶存するウランイオンの酸化還元挙動について調査した。ウラ ン(VI)を含む塩化カルシウム6水和物溶融体中に電極を挿入し、電気化学測定及び吸光分光測定を同時 に行なった。本研究ではさらに一定温度での実験を行なうために高温セルを設置した。

3. 研究成果

電気化学測定の結果、U(VI)から U(V)への還元反応は極めて早くその後、不均化反応を経て U(IV)及び U(VI)を生成することを確認した。また、水溶液中では不安定化学種である U(V)の紫外可視近赤外吸収ス ペクトルを測定することに成功した。電気化学測定によって得られたウランの拡散係数は水溶液中のおお よそ 10 倍小さいことがわかった。

4. まとめ

本研究で行なった電気化学測定及び分光測定の結果より、用いた濃厚電解質である水和物溶融体に溶存す るウランイオンの錯体環境は、通常用いられている水溶液中のそれと全く異なることが示唆された。また、 ウランイオンが電解によって常温で回収可能なことから、水和物溶融体は今まで高温で回収されていた再 処理法に変わるより安全な媒体を用いた使用済燃料の再処理技術にも寄与するものと考えられる。

歯科用低カラット貴金属合金の特異強化メカニズム

研究代表者名 愛知学院大学・歯学部・福 井 壽 男

研究分担者名

東北大学·金属材料研究所·新家光雄,赤堀俊和,仲井正昭

1. はじめに

歯科用貴金属材料である市販の12%金銀パラジウム合金は、1073 K以上の温度で1.8 ks 保持後水冷の加熱 急冷処理を施すことにより、時効処理を施した場合とほぼ同等の機械的強度が得られると報告されている。こ の特異硬化メカニズムは、母相であるα1およびα2相ならびに金属間化合物であるβ相からなる混合組織を基 本に論議されてきた。しかし、β相等の析出相が存在しない単相組織を用いて、上記加熱急冷処理を施した場 合における硬化メカニズムを検討することは、本特異硬化メカニズムを解明する上で重要であると考えられ る。そこで、本研究では、液体急冷凝固法にて本合金のα単相試料を作製し、後熱処理によるミクロ組織変化 と力学的特性との関係から硬化メカニズムを検討した。

2. 研究経過

市販の歯科用 12%金銀パラジウム合金(石福金属興業製キンパラ S-12 (As-received 材), Au: 12.0, Pd: 20.0, Ag: 51.0, Cu: 14.5, Zn: 2.0, other: 0.5, mass%)に存在するβ相を強制固溶させることを目的に,液体急冷凝固装置を用いて試料作製を行った。機械加工にて短冊状にした As-received 材を石英管に入れ,真空中(5.0×10⁻³ Pa)にて,電磁誘導加熱で溶融後,銅鋳型へ鋳造し供試材(LRS 材)とした。LRS 材を真空中(1.0×10⁻¹ Pa)にて種々の温度で加熱急冷処理および同処理後時効処理ならびに同時効後再加熱急冷処理を施した。ミクロ組織は,走査電子顕微鏡(SEM),エネルギー分散型 X 線分光装置(EDX), X 線回折(XRD), 透過型電子顕微鏡(TEM) および高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)を用いて評価した。力学的特性評価には,ビッカース硬さ(HV)測定および引張試験をそれぞれ行った。

3. 研究成果

LRS 材のミクロ組織は、 α 、 α_1 および α_2 相で構成され、 β 相は認められなかった。また、同材では、1123 Kの溶体化処理で α 単相組織となり、その後の時効処理にて β 相の析出が確認された。一方、As-received 材 では、 α_1 、 α_2 および β 相が混存していた。この β 相は、1123 Kの溶体化処理で消失することはなかった。 時効処理後再加熱急冷処理した LRS 材の硬さは、LRS 材の硬さとほぼ同じであった。これは、時効処理で析 出した数百 nm 程度の微細な β 相の消失に起因すると考えられる。一方、時効処理後再加熱急冷処理した As-received 材の硬さが加熱急冷処理した同材と比較して減少しなかった。これは、高温で析出した数十 nm 程度の L₁₀型規則相である準安定 β '相の存在に起因すると考えられる。

4. まとめ

As-received 材に存在する β 相は、高温での加熱急冷処理でも消失しない。 α_1 、 α_2 および β 相を呈する As-received 材では、高温での加熱急冷処理にて母相から β 、相が析出するため特異硬化を示すと考えられる。 5. 発表(投稿)論文

- [1] 菅野 透、新家光雄、赤堀俊和、仲井正昭、福井壽男:銀パラジウム銅金系合金の力学的特性に及ぼすミクロ組織の影響、2008 年春期第 142 回日本金属学会講演概要, (2008), p.311.
- [2] 菅野 透、新家光雄、赤堀俊和、仲井正昭、福井壽男:歯科用低カラット貴金属合金の特異強化機構とミクロ組織の関係、歯科材料・器械 27(2). (2008), p.129.
- [3] 菅野 透、新家光雄、赤堀俊和、仲井正昭、福井壽男:歯科用低カラット貴金属合金の特異強化メカニズム、東北大学金属材料研究所第 115 回講演会, (2008), p.48.
- [4] 菅野 透、新家光雄、赤堀俊和、仲井正昭、堤 晴美、福井壽男:液体急冷凝固法により作製された歯科 用金銀パラジウム合金の力学的特性の変化、歯科材料・器械 27(5). (2008), p.345.
- [5] 菅野 透、新家光雄、赤堀俊和、仲井正昭、堤 晴美、福井壽男:熱処理した歯科用銀パラジウム銅金合 金液体急冷凝固材のミクロ組織と機械的性質、2008 年秋期第 143 回日本金属学会講演概要, (2008), p.241.
- [6] T. Kanno, M. Niinomi, T. Akahori, M. Nakai, H. Tsutsumi, H. Fukui: Relationship between mechanical properties and microstructure of dental Ag-20Pd- 14.5Cu-12Au alloy, 4th international symposium on designing, processing and properties of advanced engineering materials (ISAEM-2008), (2008), p.105.
- [7] 菅野 透、新家光雄、赤堀俊和、仲井正昭、堤 晴美、福井壽男:歯科用銀パラジウム銅金合金のミクロ 組織と力学的特性との関係、第7回日本金属学会東北支部研究発表大会講演概要,(2008), p.23.

生体用チタン合金の開発

研究代表者名 新潟工科大学・機械制御システム工学科・村山洋之介

研究分担者名 東北大学·金属材料研究所·千葉晶彦

1. はじめに

純 Ti に β 安定化元素を添加して得られる準安定 β Ti 合金は、 β 安定化元素量とともに、 β 相の相安定性が 変化し、マルテンサイト変態やω変態が競合する組成領域があり、超弾性や低弾性といった機能性 Ti 材料開 発の可能性のある組成領域である。このような、 β 相の相安定性と Ti 合金の機械的性質の関係は、基本的に はいずれの β 安定化元素添加によっても期待できる。

このような、準安定性 β 相関連の超弾性や低弾性といった機能は医療関連への応用が期待されるが、Ti-Cr 系合金は生体内での耐食性も良く歯科材料として昔から研究されてきた経緯があり、われわれは、これまで、 Ti-Cr系をベースとした準安定 β Ti合金をとりあげ、Ti-Cr系にSn, Al, Zrを添加した合金系の準安定性 β 相の相安定性と機械的性質の関係を調べてきた。

2. 研究経過

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 合金でも準安定 β 相が 低弾性を示すこと、Ti-Cr 合金に Sn を添加すると、 ω 相の生成が抑制され大幅に弾性率が低減することを明 らかにしてきた。そこで、本年度は、Ti-Cr-Sn 合金に、Zr を添加し、準安定 β Ti 合金の機械的性質に及ぼす Zr 添加の影響を調べた。

3. 研究成果

Ti-Cr-Sn 合金では、マルテンサイト組織が得られる組成近傍から準安定β相が得られる組成近傍で低弾性 を示すことがわかってきた。この相安定性の移行期での低弾性は、Ti-Cr-Sn 三元系に限らず、他の系あるい は四元系 Ti-Cr-Sn-Zr 合金でもいえる。このように、本年度は、Ti-Cr-Sn-Zr 合金で Ti-Nb 系のチャンピョン データに近い低弾性合金を見いだした。

4. まとめ

Ti-Cr-Sn-Zr 合金が低弾性を示す組成範囲は、応力誘起変態の発現と密接に絡んでいる組成近傍であり、 Ti-Cr-Sn-Zr 合金の相安定性と低弾性の発現機構と組成との関連を解明することが、低弾性 Ti 合金の機構を解 明する上でも、極めて重要となることが本年度の研究でわかった。 第一原理計算による THz パラメトリック増幅用 BBO 結晶のフォノン解析

研究代表者名 大阪大学・レーザーエネルギー学研究センター・猿倉 信彦

研究分担者名

大阪大学・レーザーエネルギー学研究センター・清水 俊彦 大阪大学・レーザーエネルギー学研究センター・斉藤 繁喜

1. はじめに

テラヘルツ波は医療、指紋分析、環境、半導体など様々な産業分野への応用から理学まで幅広い分野から注 目されているが、高強度のテラヘルツ源がないことが利用進展の妨げになっている。そこで、本研究では、増 幅器や発振機もふくむ光学的パラメトリックデバイスの実現を目指し、β-BBOのテラヘルツ領域における光 学特性について調べた。

2. 研究経過

THz 領域のおけるβ-BBO 結晶の透過スペクトルを様々な方位角について測定した。その結果、方位角 40 度 から 60 度において 0.65 THz 付近で強い吸収が観測された。これは低振動数のフォノンによるものと考えら れる。これを証明するために、第一原理計算に基づくβ-BBO 結晶の振動モードの計算を行った。

3. 研究成果

計算の結果、26.97、26.98 cm⁻¹付近で双極子モーメントが c 軸に対してそれぞれ 46.1、61.9 度であることがわかった。これは、これらの角度において、0.65 THz 付近で強い吸収が見られることを示しており、実験で見られた吸収が低振動数のフォノンによることが確かめられた。

4. まとめ

β-BBO 結晶は透過率の方位角依存性からテラヘルツ領域においてΔn/n=0.12±0.02 という高い複屈折性を 持つことを明らかにした。そしてこの透過率の方位角依存性は、透過スペクトルの方位角依存性および第一原 理計算に基づくフォノン解析の結果から、フォノンの振動によるものであることを明らかにした。 このことは、BBO 結晶がパラメトリックデバイスになりうることを示す、大変興味深い結果が得られた。

熱水環境模擬条件下での固・液反応における同位体効果に関する研究

研究代表者名 京都大学・原子炉実験所・藤井俊行

研究分担者名

京都大学・原子炉実験所・山名 元、 京都大学・原子炉実験所・上原章寛、 東北大学・金属材料研究所・山村朝雄

1. はじめに

原子力学分野において、化学交換反応にもとづく同位体分離法は、非常に安価な統計的同位体分離法と して広く知られた方法である。化学交換法の同位体分離係数は、理論上、相対的な同位体質量の差に律さ れている。しかしながら重元素の同位体効果には従来の質量に依存する同位体効果以外にも、質量に依存 しない同位体効果が存在することが明らかになってきた。すなわち、原子核の大きさや形、核スピンなど の情報が伝搬して同位体効果を引き起こすというものである。現在、原子力学だけではなく、環境学や地 球・宇宙科学の分野でも、化学が引き起こす異常同位体効果が注目されている。

このことを受け、申請者は環境を模擬するような実験条件下で同位体効果は起こるか、またその同位体 効果に異常同位体効果が見られるかという発想に至った。本研究は、水環境下での化学平衡反応における 同位体効果を研究するものである。

2. 研究経過

SrCO₃-Na₂CO₃系、および Sr(OH)₂-NaOH 系について、298K の温度条件下にて不飽和実験を行い、固液 平衡に到達した両相のストロンチウムの同位体比変動を評価した。同位体分析はマルチコレクター表面電 離型質量分析計(Finnigan, MAT262)を用いて行った。Sr 錯体の構造最適化とその分子振動エネルギーの 計算は、GaussianO3 プログラム中にある、従来の Hartree-Fock 近似、もしくは密度汎関数理論を用いて行 った。

3. 研究成果

同位体濃縮係数 a_{86,m}を式1にて定義する。

 $\alpha_{86,m} = ([{}^{m}Sr]/[{}^{86}Sr])_{\overline{\alpha}\pi}/([{}^{m}Sr]/[{}^{86}Sr])_{\overline{\alpha}\pi}$

(1)

(2)

本試験では、Srのほぼ全量が固相を占めるため、固相のSr同位体比は、開始物質の同位体比に等しい。 濃縮係数 ε₈₆m を式2にて定義する。

 $\epsilon_{86,m} = \alpha_{86,m} - 1$

水酸化物系では1‰を超える同位体分別は見つからず、測定誤差を考慮するとその分別効果について言及 することは難しい結果となった。炭酸系では1‰を超える同位体分別がみられ、液相に重い同位体が濃縮 することが分かった。量子化学計算により Sr 錯体の分子振動解析を行い同位体濃縮係数を評価したとこ ろ、多段の同位体分別が起こっている可能性が示唆された。

4. まとめ

自然界での炭酸塩環境下(海洋試料)における同位体比の変動が近年調査されており、*ε*_{86,m} に関して 0.4‰ 程度の同位体分別が確認されている。本試験結果は、同位体分別の大きさが自然界にて観測されるものよ り数倍から 10 倍程度大きいが、濃縮方向は報告結果と同じであることが分かった。

光ガルバノ分光法による鉄鋼中の窒素、酸素分析

研究代表者名 名古屋大学・エコトピア科学研究所・北川 邦行

研究分担者名 東北大学·金属材料研究所·松田 秀幸

<u>1. はじめに</u>

酸素、窒素などの鋼中ガス成分を発光分光法で分析しようとする場合、その分析に用いられる発光線の波長は、 酸素が130.2 nm、窒素が149.4 nmと真空紫外領域にある。真空紫外光は大気中の酸素により大きな吸収を 受けるため、分析のための光路は排気もしくは窒素やアルゴンなど不活性ガスで置換する必要があり、分光に は大型の真空分光器が必要となるため鉄鋼製造現場での酸素、窒素のオンサイト発光分析は困難な状況にあっ た。ここで可視から近赤外域のレーザー光を使用する光ガルバノ分光法は、簡単な装置で高感度検出が可能で あるため、酸素や窒素であっても大気中で高感度分析が行える可能性がある。そこで本研究では、光ガルバノ 分光法による鉄鋼中の窒素、酸素分析に関して研究を行った。



図 測定したアルゴンの光ガル バノスペクトルの一例。励起用パ ルスレーザー1発あたりのエネル ギーを30µJから10mJま で変化させて測定した。

2. 研究経過

グリム型グロー放電管を用いて光ガルバノ分光法により鉄鋼中の窒素、酸素の固体直接分析を行うために、はじめにこのグロー放電管の プラズマガスであるアルゴンについて、励起用パルスレーザーの波長 を 735 から 850 nm の範囲で変化させた場合について、どの波長でア ルゴン原子の光ガルバノ信号が観測できるか、またレーザーの出力を 変化させた場合観測される光ガルバノスペクトルがどのように変化す るのかを調べた。

3. 研究成果

観測された光ガルバノスペクトルの一例を図に示す。光ガルバノスペクトルには上向きと下向きのピークが認められ、レーザーのパルスエネルギーが増加するに従い新しいピークが多数出現し、その強度が増大した。これらのピークを帰属したところ、パルス1発あたりのエネルギーが30 µ J の時は、下準位が準安定状態のアルゴンの発光スペクトルのところに上向きのピークが観測され、レーザーのエネルギーが増加すると、励起レーザー光の2光子吸収による光ガルバノスペクトルが多数観測された。またアルゴンの発光スペクトルのうち下準位がアルゴンの基底状態に対して光学許容であるもののいくつかの波長では下向きの光ガルバノピークとなることもわかった。アルゴングロープラズマはレーザー光をレンズで集光しなくとも励起レーザーのパルスエネルギーを少々上げることにより多数の2光子励起光ガルバノピークを観測することが出来るため(詳しい解析の結果、アルゴンで

は共鳴2光子吸収による光ガルバノ効果が起こっていることが判明)、これらのアルゴンの光ガルバノピーク は可変波長レーザーの波長を確認するための波長マーカーとして利用可能である。

4. まとめ

今後の予定としては、このアルゴンの場合と同様の手順で純鉄や導電性のマグネタイト、窒化鉄などの光ガル バノスペクトルを測定し、鉄および酸素、窒素原子の光ガルバノスペクトルの特性を調べ、それぞれの元素の 分析に最適な光ガルバノピークの波長や励起レーザーのエネルギーなどを決定し、研究テーマである光ガルバ ノ分光法による鉄鋼中の窒素、酸素分析の研究へと発展させる予定である。

低速電子顕微鏡による機能性有機薄膜形成過程の動的観察

研究代表者名

東京大学大学院・新領域創成科学研究科・斉木幸一朗

研究分担者名

東京大学大学院・新領域創成科学研究科・霍間勇輝、東京大学大学院・新領域創成科学研究科・池田進 東北大学・金属材料研究所・吉川元起、東北大学・金属材料研究所・藤川安仁

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-有機半導体界面に由来するトラップ,粒界抵抗, 金属電極-有機半導体界面での接触抵抗,有機半導体-外界界面での気体分子吸着,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.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,貴研究所・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),光電子顕微鏡(PEEM)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.

2. 研究経過

OTFT における有機分子の成長過程を考えた場合,ソース・ドレイン電極付近では,有機分子が電極と絶縁膜の2種表面から影響を受けるために,通常の単一基板上における成長機構とは異なると予想される.しかしながら,これまでの研究では異種基板が接合する面内ヘテロ界面(つまり OTFT における電極エッジ近傍に相当)における,有機分子の成長過程は明らかにされてこなかった.そこで,リアルタイムにて薄膜形態を観察できる光電子顕微鏡(PEEM)を用い,ペンタセン分子の電極近傍における成長機構解明に着手した.

3. 研究成果

OTFT の絶縁基板に SiO₂を, 電極にはフォトリソグラフィーで作製した Au 電極を用いた系を選択し, その電 極付近での蒸着ペンタセン分子の様子を PEEM にて観察した. 結果, Au 電極近傍ではペンタセン分子の成長 が抑制されることが明らかとなった. 一方, 電極を自己組織化単分子膜で修飾した場合, ペンタセンは電極と 良好な接合を形成することが明らかとなった.



図 面内ヘテロ界面における成長のモデル

4. まとめ

面内ヘテロ界面における,有機分子の成長機構を初めて明らかにした.上図のように基板の違いにより,有機 分子の成長時の配向が異なることが原因で,表面エネルギーに差が生まれる.そのために,電極付近では成長 が抑制されることが示された.

ラットリング振動における電子一格子相互作用

研究代表者名 産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門 李哲虎

研究分担者名 産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門 木方邦宏 東北大学 金属材料研究所 平賀晴弘 東北大学 WPI 山田和芳

1. はじめに

近年、ラットリングと呼ばれる大きなかご型格子の中に充填されたゲスト原子の振動モードが 局所電荷揺らぎを誘起し、様々な異常物性の原因となっているのではと考えられ注目を集めてい る。これまでの研究により、ラットリング振動が大振幅でかつ非調和的であること等が明らかと なっており、ラットリングの振動状態に関しては少しずつ大枠が見えて来た。しかし、電子系と のカップリングに関する知見は今のところほとんど得られていない。そこで、本研究では中性子 散乱を用いてかご状物質のラットリング振動を調べ、電子—格子相互作用の存在を明らかにする ことを目的とする。

2. 研究経過

かご状物質である type-I クラスレート BasGa16Sn30の大型単結晶を4つフラックス法により 作製した。キャリアーはホールであり、P型である。単結晶の総体積は 1cc 弱である。これら4 つの単結晶の方位を揃えて同じ試料ホルダーに搭載した。このようにアセンブルした単結晶を用 い、中性子非弾性散乱によってフォノンを観測した。

3. 研究成果

BasGa16Sn30において 2.5meV 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 原子が大きく振動するゲストモードに対応する。このゲストモードは音響 フォノンと anti-crossing しており、ゲストモードが音響フォノンと強くカップルすることを示 している。また、特定の波数でゲストモードにキンクがあることも発見した。これは電子-格子 相互作用の存在を示唆するものである。

4. まとめ

我々は中性子非弾性散乱により BasGa16Sn30 において低エネルギーゲストモードが存在する ことを見いだした。また、強い電子-格子相互作用の存在を示唆するフォノン分散の異常も観測 した。この電子-格子相互作用はかご状物質が示す異常物性の原因の一つであると考えられてい る。本研究ではその痕跡を捉えた可能性があり重要な意義を持つ。

中性子散乱用 Cu モノクロメーターの開発

研究代表者名 大阪大学・大学院理学研究科・松浦直人

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・平賀晴弘、山口泰男、山田和芳、大阪大学・大学院理学研究科・廣田和馬

1. はじめに

これまで日本の研究用原子炉の中性子分光器では 80meV 以下の中性子を用いて実験が行われてきた。本 研究で製作する Cu モノクロメーターにより、更に高エネルギーの中性子実験が可能になれば、高温超 伝導における phonon や磁気励起に現れる異常物性の他、広い Q レンジの測定から得られる静的、動的 な格子の精密な情報を得る実験、中性子吸収断面積が大きく従来不適であった試料の回折実験、など日 本の研究用原子炉から生み出されるサイエンスの幅が大きく広がることが予想される。

1 台の Cu モノクロメーターには結晶軸方向が高精度(<10')に揃った 20×20×7mm 程度のサイズの、 結晶性の良い(40'以下のモザイクネス)単結晶が 50 個程度必要であり、それらを切り出す大型でかつ 良質な銅単結晶を得るには、高い結晶育成技術を持つ金研グループと共同研究が必要不可欠である。ま た、通常得られる銅単結晶は反射率が 30%程度と少ないが、結晶を冷やした状態でプレスして適度にモ ザイク結晶化する事で、反射率が増大する事が知られている。中性子フラックスは強ければ強いほど良 く、本研究では Cu モノクロメーター用結晶の反射率の向上の為モザイク結晶化の最適化を行い、世界 最高性能の Cu モノクロメーターの開発を目的としている。

2. 研究経過

Cuモノクロメーターに必要な良質大型銅単結晶作成は金研山田研(山口、平賀、大山、山田)と金属ガラス総合研究センター(宍戸、戸澤)の協同作業により金属ガラス総合研究センターで行われ、φ72、高さ 120mm の大型単結晶が得られた。中性子回折による結晶性の評価情報をフィードバックすることにより結晶育成条件の最適化を行った。また得られた大型単結晶は出来るだけダメージを少なく切断する必要があるが、金研機器コアグループと山田研が放電加工機と特注固定冶具を用いて丁寧な切断加工を行い、1 台のモノクロメーターに必要なモノクロメーター用結晶を得た。更に原子力研究開発機構において、金研山田研と阪大グループにより反射率を向上させるコールドプレスの最適条件の探索を行った。得られた Cu モノクロメーター結晶は、垂直集光モノクロメーター機構に取り付けられ、原研グループの中性子分光器に導入して、性能評価が行われた。

3. 研究成果

大型単結晶育成については、温度調整を高度化する事などにより、モザイクネス 15 程度の結晶性の良い 単結晶試料が得られた。更に、コールドプレスを用いて Cu モノクロ用結晶からの反射率を 2~2.5 倍向 上させることに成功した。プレス後の反射率は理論上の最高反射率70%に近く、ほぼ Cu 結晶の限界 の性能を引き出している事になる。原研グループによる Cu モノクロメーターの性能評価では、角度分 解能、エネルギー分解能はよく中性子分光器に用いられる Pyrolytic Graphite 結晶と遜色なく、高エネ ルギーにおいて十分、性能を発揮する事が確かめられた。しかし、Cu 大型単結晶の垂直(育成)方向の 結晶性にばらつきがみられ、垂直集光がうまく機能せず、中性子フラックスが弱くなっている事が判明 した。この問題を解決できれば、更に5倍程度の中性子フラックスの向上が期待される。

4. まとめ

大型単結晶育成、切断技術、コールドプレス技術などの蓄積がなされ、日本の研究用原子炉で高エネルギー中 性子散乱を可能にする Cu モノクロメーターの開発に成功した。しかし、中性子フラックスを最大限にする為 に今後さらなる結晶性の向上と均質化が望まれる。 ナノ構造変化・制御によりもたらされる物性の理論解析と予測

研究代表者

山口大学・メディア基盤センター・赤井光治

研究分担者名

山口大学・理工学研究科・仙田康浩、嶋村修二、宇部高等専門学校・電気電子工学・高木英俊、 放送大学・山口学習センター・松浦満

1. はじめに

ナノスケールの構造を持つ材料は量子効果により、従来とは大きく異なる性質を持つことが予想され興味を 持たれている。本研究ではナノ構造制御により従来の機能を超える材料の可能性について調べている。ここで は特に、熱電変換材料の高性能化研究について報告する。

我々が注目するクラスレート半導体は IV 族元素と III 族元素により構成されるカゴ状のホスト格子にアル カリ土類金属原子が内包された構造を持ち、内包原子の影響で結晶であるにも関わらずガラス並みに低い熱伝 導度を持つことが特徴である。このことから、熱電変換材料として期待されている。しかし、キャリアーの移 動度が他の高性能熱電材料に較べ小さい。我々は、ゲスト原子とキャリアーの相互作用が移動度の低い要因と 考え、電子構造を制御することで、ゲスト原子・キャリアー間散乱を低減させる研究を行っている。クラスレ ートではサイズの異なるカゴがあり、熱伝導度の低下はサイズの大きなカゴ内のゲスト原子散乱が強く関与し ていることが示され、サイズの小さいカゴに内包されるゲスト原子副格子をキャリアーが伝導することで移動 度の向上が期待される。

2. 研究経過

我々はタイプ I クラスレート構造を持つ II₂Bas III₁₆IV₃₀ (II=Ca, Sr, III=Al, Ga, IV=Si, Ge)について電子構 造計算を行い、電子構造から移動度向上が期待される結果を得ている。このとき原子 II および Ba がゲスト原 子であり、原子 III および原子 IV により構成されるフレームに内包される。更に II が小さいカゴに入り、Ba は大きいカゴに入ると考えている。この結果を受け、実験的に合成を進めているが、選択的に原子 II が小さ いカゴに入る結果は得られていない。今回、我々は電子構造計算により II のゲストサイト選択性について計 算を行い、原子 II と Ba の整列可能性について調べた。

まず、原子 II と Ba のいくつかのゲストサイト配置に対するエネルギー依存性を計算した。エネルギー依存 性には FLAPW 法をベースとする Wien2k コードを用いた。ホストサイトの原子 III と原子 IV は原子 III が 互いに隣接しないようにランダムに単位格子内に配置した。この結果を用い、原子 II のゲストサイトの選択 性について、ゲスト原子配列に対する熱平衡分布を仮定し、計算を行った。

3. 研究成果

Sr₂Ba₆Al₁₆Si₃₀の結果を以下に示す。エネルギーの計算は Sr が 1)小さいカゴ(2a サイト)のみ、2)Sr が小さいカゴ(2a サイト)と大きいカゴ(6d サイト)に入った場合、3)6d サイトのみの場合で計算した。な お 6d サイトのみの場合には隣接の場合(a)と隣接しない場合(b)の 2 通りがある。最もエネルギーが小さ いのがケース 1 で 2a サイトの Sr 数が減るに従いほぼ線形に増大した。また、3a と 3b にエネルギー はほとんどなく、ゲスト原子間の相互作用は無視できることが分かった。また、Sr が 2a サイトに入った場合、6d に較べ 0.35eV エネルギーが小さく、Sr の 2a サイト選択性がある。更に、この結果を用い て Sr の 2a サイト占有率を計算すると、Sr₂Ba₆Al₁₆Si₃₀ が合成される 1100K 付近の温度では 80%程度で ある。アニールを行うことにより、Sr の選択性は強くなり、700K であれば 90%を超える選択占有度を 持つ結果となった。

4. まとめ

2 種類のゲスト原子を持つ Sr₂Ba₆Al₁₆Si₃₀のゲスト原子規則配列の可能性を第一原理計算手法を用いて 調べた。これにより、90%以上の高い選択率を持ち、規則配列の可能性が十分期待される結果となった。 本研究では、これ以外にスクッテルダイト半導体 CoSb₃の熱電性能計算やマルチスケールシミュレーシ ョン法の開発や熱物性についても研究を行った。

第 3 部

研究部 若手萌芽研究

金属ガラスにおける構造不均質性とガラス転移機構との相関解明

研究代表者名 京都大学·工学研究科·市坪 哲

研究分担者名 大阪大学・工学研究科・垂水 竜一 東北大学・金属材料研究所・加藤 秀実

1. はじめに

バルク金属ガラス(BMG)は、同程度の弾性率を有する結晶質材料と比較して約3倍の高強度を有し、かつ、 高靭性・高弾性限という優れた機械的性質を有する一方で、融点の2/3程度の温度から出現する過冷却液体状 態(つまり Tg=2/3Tm)では、kPa 程度の低応力によって10,000%を越える大均一粘性流動変形やナノオー ダーに達する超精密表面転写加工が可能であるため、新社会基盤材料として大きな注目を集めている。バルク 金属ガラスは一般に、合金溶湯を深く過冷却してガラス相に凍結することによって得られるため、合金過冷却 液体のガラス遷移機構を本質的に理解することは、金属ガラスの新規開発や、既存の金属ガラスの更なる大型 化への大変重要な手掛かりとなる。本研究では、金属一金属系、および、金属一半金属系バルク金属ガラス内 に生じる局所的な構造および組成的分布を精査することにより、合金過冷却液体がガラス固体に至るガラス転 移メカニズムを解明することを主な目的とした。

2. 研究経過

ガラス遷移温度近傍の過冷却液体の粘性率の温度による変化は、ガラス遷移時に内在する局所的な構造・組 成的分布やこれらの相互作用に大きく依存すると予想される。よって、バルク金属ガラスの粘性率の温度依存 性を示すフラギリティー係数は、ガラス遷移時の局所的な構造・組織的分布とそれらの相互作用を表し、ガラ ス遷移機構を把握する重要な手掛かりを与える。そこで、まず種々の金属ガラスのガラス遷移温度付近の粘性 率の温度依存性(フラギリティー係数)の測定をおこなった.また、X線非弾性散乱および超音波共鳴法によ りフォノン音速および超音波音速の測定を行った.

3. 研究成果

Pd 系ガラスは Zr 系のガラスに比べ相対的にフラジリティが高いことが確認された.また弾性率のポアッソン比との相関を調べたところ、本研究で取り扱った金属ガラスにおいては、線形に近い相関があることがわかった.また、フォノン音速/超音波速度という比をとり、各種ガラスにおいて比較したところ、Pd 系ガラスは1を超える傾向があることが明らかとなった.

4. まとめ

Pd 系ガラスは, Zr 系ガラスよりも弾性率の空間不均質性が強いと考えられる.また,ガラスのフラジリティと弾性不均質性との相関が見出されたの,今後その相関機構について考察する予定である.

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

研究代表者名 東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・野村直之

研究分担者名

埼玉工業大学・電子工学科・横山和史 下条雅幸

東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・塙隆夫東北大学・金属材料研究所・千葉晶彦

1. はじめに

歯科用 Co-Cr-Mo 合金は延性に乏しいため、わずかな塑性変形によって破壊する場合がある。本合金に Ni を添加することにより延性は改善されるが、Ni は毒性があるためにその使用は好ましくない。ところが Ni を添加しない Co-Cr-Mo 合金の y 相 (fcc)の積層欠陥エネルギーは低いことから、室温において ϵ 相 (hcp)が安定化され、Co-Cr-Mo 合金は塑性変形能が低下する。さらに鋳造時に形成するデンドライト界面には σ 相と呼ばれる Cr および Mo が濃化した化合物が偏析する。これらが原因となって本合金の塑性変形は著しく制限される。李らは Co-Cr-Mo 合金に N を添加することにより、室温において y 相を安定化させ、 ϵ 相の形成を抑制することを報告している。その中で Co-Cr-Mo 合金中の N 濃度は、Cr 濃度が 33%付近において N 濃度が最大となり、その組成周辺で本合金の強度と延性が大きく向上することを見出している。

本研究では、上記の報告より得られた Co-33Cr-5Mo-0.3N 合金の歯科応用を検討するため、その組織 および機械特性の評価を行い、義歯床の鋳造を行った。

2. 研究経過

患者の歯形から作られた母模型を基とし、金属義歯床用の型を作製した。その後、反転・吸引・加圧方式鋳造試験機を用いて鋳造を行った。合金の組成は Co-33Cr-5Mo-0.3N とし、母合金は釜石生体材料研究所に て高周波溶解により作製したものを用いた。溶解方式はセラミックヒータ加熱、アルゴンガス雰囲気中で 鋳造した。

光学顕微鏡 (OM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)を用いて組織観察を行った。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察には、合金を ϕ 3×1 mmのディスク状に切り出し、自動回転研磨機を用いて鏡面に仕上げた後、電解研 磨を行った。電解研磨には、5%H₂SO₄-95%CH₃OH 溶液を用い、電解電圧は 13 V、溶液温度は 0 ℃とした。 また、X線回折装置 (XRD)を用いて構成相の同定を行った。測定は CuKa 線を用いて行い、条件は管電圧 45.0 kV、管電流 40 mA、20=25~105°の範囲とした。

3. 研究成果

図に Co-33Cr-5Mo-0.3N 合金を用いて作製した義歯床の概観図 を示す。鋳造後の義歯床の細い部分やメッシュの部分にも金属は流れ 込んでおり、鋳造性には問題のないことわかる。また ICP 発光分光分 析により N 含有量を分析したところ 0.29%であり、母合金の組成 (0.29%)と変化は見られなかったことから、N を含有する Co-Cr-Mo 合金義歯床を鋳造することが可能であった。

光学顕微鏡では、鋳造特有の粗大なデンドライト組織が観察さ れた。また、デンドライト界面には粒子状の介在物の存在が確認 された。



図 窒素添加 Co-Cr-Mo 合金 義歯床の外観写真

4. まとめ

Co-33Cr-5Mo-0.3N 合金を出発原料とし、歯科用金属義歯床を作製することに成功した。メッシュや クラスプといった、複雑形状部にも湯が流れ込んでいることが確認された。本合金の組成変化は少なく、 N が義歯床にも母合金の量と同等に含まれていることが確認された。本合金は典型的な鋳造組織を有し ており、デンドライト界面には介在物が存在した。今後は引張試験による機械的特性の評価を行い、機 械的特性と組織の関連について評価を行う予定である。

ガスソース MBE による高歪み Ge チャネル高速デバイス開発

研究代表者 武蔵工業大学・総合研究所・澤野憲太郎

研究分担者名

武蔵工業大学・総合研究所・星 裕介、佐藤 雄、平岡 良康 東北大学・金属材料研究所・宇佐美 徳隆、中嶋 一雄

1. はじめに

シリコンLSI技術は、今日の高度情報化社会を支えていると言っても過言ではなく、そのこれまでの発展は、素子サイズの縮小化による高集積化と高速化によって達成されてきた。しかし近年、Si-MOSFET において微細化による性能向上に限界が訪れている。この問題を打破するため、チャネルのキャリア移動 度を向上させる技術が現在盛んに研究されている。その中で我々は、本質的にSiよりも移動度が高く、か つSiと化学的性質が類似しているGeをチャネル材料として導入することを試みた。そして、更に歪みを印 加して「歪みGeチャネル」とすることで、飛躍的な移動度増大の実現を目指した。「歪み」の導入により、 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期 待される。

SiとGeは格子不整合が大きい(4.2%)ため、通常、Si基板上に、SiGe緩和バッファー層(SiGe擬似基板) を介して、圧縮歪みGe層が形成される。ここで、高移動度のGeチャネルを実現するためには、可能な限り 大きな歪みを有するGe層を形成することが重要であると考えられる。そこで本研究では、「歪みGe/低Ge組 成SiGe擬似基板」構造の高速デバイス開発を目的とする。擬似基板自体の作製の容易さ、プロセス、デバイ ス特性などの点からも、SiGe擬似基板のGe組成は薄く、つまりSiにより近い方が好ましく、本研究のター ゲットはまさにデバイス応用に直結する構造である。

歪みの大きなGe層の成長には、その歪み緩和を抑制するために、300~400℃という比較的低温での非平衡 状態での成長が不可欠である。そのため、低温成長が容易に行える、固体ソース分子線エピタキシー法(SS MBE)が主に利用され、高移動度が記録されている。しかしながら、SSMBEは量産に不適切であるという欠 点がある。また、固体ソース成長に由来する結晶欠陥の存在により、バッファー層に多くの正孔が発生してし まう。これは、パラレル伝導として移動度を大きく低減させるばかりでなく、オフリーク電流としてデバイス 動作に大きな悪影響をもたらす。そこで本研究では、ガスソース(GS)MBEを用いたGeチャネル構造を実現す ることを目的とした。

2. 研究経過

上記の目的に基づき、まずGSMBEによるSiGe擬似基板開発を進めた。ここでキーテクノロジーとなるのは、 我々が独自に開発してきている「イオン注入法」の適用である。これは、SSMBEを用いた擬似基板形成手法 として確立されている、いわゆる「低温バッファー法」に代わる手法である。低温バッファー法は、低温成長 により生じる欠陥を、バッファー層高品質化に積極的に利用する手法であるが、GSMBE法では適用できない。 イオン注入法は、イオン注入により欠陥を導入することで、低温法と類似の効果をGSMBE成長においても発 現させることが期待できる。つまり、GSMBEとイオン注入法を駆使して高品質SiGe擬似基板開発を行った上 で、その基板上に高歪みGeチャネル構造を形成し、その電気伝導特性を評価した。

研究体制としては、ガスソース MBE による結晶成長を東北大学で行い、 その他のデバイス作製プロセス、ホール測定、AFM、TEM 評価を武蔵工 業大学で行った。

lon-implantation-induced defects 100 nm ↓ Relaxed Si_{0.53}Ge_{0.47} layer 1 µm ↓ Relaxed Si_{0.73}Ge_{0.27} layer 300 nm ↓ Graded SiGe layer Si sub. 図 1 SiGe 擬似基板構造図

3. 研究成果

本研究で開発した、SiGe擬似基板の具体的な形成手法について以下に 述べる(図1)。まずGSMBEにより、Si基板上にSi0.73Ge0.27バッファー 層を成長する。ここでGe組成を傾斜的に27%まで上昇させる傾斜組成法 を用いた。そのバッファー層表面に、Siイオンを25 keV、5×10¹⁵ cm⁻² で イオン注入し欠陥を導入した。その後、成長温度500 °Cで、Ge組成47%、 膜厚100 nmのSi_{0.53}Ge_{0.47}層を成長させ、窒素雰囲気中で900 ℃、1時間熱処理を行うことで緩和を促進させた。なお この膜厚は従来法に比べて一桁程度小さいものである。

図2に作製した試料の表面AFM像を示す。参照用の、イ オン注入を施していない試料に比べ、RMSラフネスが低く 抑えられ、0.45 nmと非常に平坦なSiGeバッファー層が形成 できていることが示された。これは、イオン注入により、転 位源となる欠陥が均一に導入されることで、Sio.53Geo.47/ Sio.73Geo.27 界面でミスフィット転位が均一に生じたことに よると考えられる。なお、一般に報告されているSiGeバッフ ァー層(Ge~50%)の表面ラフネスは10 nm程度以上の大き さであり、本研究の手法によって一桁以上も平坦化が達成さ れている。図3に作製試料の断面TEM像を示す。多くの転 位はSio.53Geo.47/Sio.73Geo.27 界面およびSi/ Sio.73Geo.27 界面に集 中しており、最表面まで達する貫通転位の少ない、高品質な膜 が形成されていることが分かる。

この構造に歪みGeチャネル構造を固体ソースMBE法によって 再成長し、ホール測定によってその電気伝導特性を調べた。図 4に正孔移動度と正孔濃度の温度依存性を示す。低温で16500 cm²/Vs、室温で1450 cm²/Vsという非常に高い移動度が得られて いる。これは、これまでに固体ソースMBEによる低温バッファ ーを用いて得られている値に匹敵し、Si-pMOSの10倍以上の値 であり、ガスソースMBE成長とイオン注入法を導入した本手法 が非常に有望であることを示している。なお、低温バッファー を用いた場合、低温成長特有のp-likeな欠陥の発生によって、室 温領域で正孔濃度が数倍に上昇してしまうことが分かってい るが、本試料においは、ガスソース成長の結晶高品質化の 効果で、その上昇率は極めて小さく、デバイス動作の弊害 となるパラレル伝導が大幅に抑制できることを示してい る。

さらに、SiGe 擬似基板とともに Ge チャネル層のガスソ ース成長を試み、成長温度の低温化によって従来法に比較 して 2 倍近く大きな歪みを有する歪み Ge チャネルの形成 に成功している。これによって、これまで以上に高品質な 結晶性を有する Ge チャネル層が形成され、今後のデバイ ス高速化が非常に期待される。

また、イオン注入法を応用した、選択的欠陥導入技術の 開発も進め、より高い移動度につながるものとして期待さ れている、面内で非対称な一軸性歪み Si/Ge ヘテロ構造の 形成にも成功した。これは、上記の Ge チャネルとの組み 合わせによって、今後さらなる高移動度化に結びつくもの と期待できる。







4. まとめ

高速 Ge チャネルデバイスの実現へ向けて、ガスソース MBE とイオン注入法によって高品質 SiGe 擬似基 板の開発を行い、その上へ高歪み Ge チャネル構造を形成し、電気伝導特性評価を行った。イオン注入法の効 果によって、表面が非常に平坦で、かつ低転位密度の SiGe 擬似基板の形成に成功し、Siの 10 倍を超える高 移動度を得ることができた。

非晶質基板上への多結晶 Si の形成における核形成制御

山梨大学・医学工学総合研究部・有元圭介

東北大学・金属材料研究所・中嶋一雄、宇佐美徳隆

1. はじめに

非晶質 SiO₂ 上への多結晶半導体薄膜の形成は、画像表示装置や非晶質基板への回路形成等に応用され、 低温プロセスで良質な結晶を得ることが要求されている。特に、有機 EL など電流駆動表示素子用には移動 度が低く抵抗が大きいアモルファス Si から低抵抗の多結晶 Si への置き換えが進んでいる。現在、多結晶 Si 薄膜の作製には、アモルファス Si 膜をエキシマ・レーザー・アニールで溶融・結晶化させる手法が用いら れている。この従来の方法では、核形成の制御が難しく、結晶性の向上や配向の制御は限界に近付いている。 そこで我々は、固相結晶化および気相成長における核形成過程の制御を可能にする新しい手法を開発し、結 晶性・配向性の制御を目指して研究を行っている。

2. 研究経過

パターニングが固相結晶化過程に及ぼす影響について調べるため、2種類の実験を行った。1つ目の実験 では、石英基板上にアモルファス Si を成膜し、細線状に加工した後に熱処理を行い、固相結晶化過程の観 察を行った。2つ目の実験では、異方性エッチングを用いてV溝状に加工した Si(001)基板を熱酸化し、そ の上にアモルファス Si を成膜し、固相結晶化過程を観察した。観察手法として、走査透過型電子顕微鏡に よる観察および顕微ラマンマッピング測定を行い、結晶化の過程を調べた。

3. 研究成果

1つ目の実験ではアモルファス Si 薄膜をドライエッチングにより細線状に加工した後に熱処理を行い、 結晶化過程を調べた。図1は窒素雰囲気下 700℃でそれぞれ 10 分・30 分・45 分・60 分間アニールした試 料の断面 STEM 像である。30 分から 45 分の間に急速に結晶化が進んでいる。各試料の顕微ラマン分光測 定の結果を図2に示す。アニール時間が 10 分・30 分の試料でも、端部では結晶性のピークが見られた。ラ マンシフトの値から、この状態では微結晶が形成されていると考えられる(高分解能 TEM による観察も行 ったが、端部において結晶性の領域を確認することはできなかった)。中心部分で結晶化が相対的に遅いこ とから、この構造では表面近傍が一様に核形成サイトになっている訳ではなく、細線端部が他の表面とは異 なる性質を持っていることが分かる。現時点では、応力についての拘束条件が部位によって異なり、結晶化 の結果生じる歪みエネルギーが端部と他の部位で異なるためではないかと考えている。





次に、2つ目の実験の結果を示す。図3は、V 溝状に加工したSi を熱酸化し、その上にアモルファスSi を堆積し、670℃で1時間熱処理を施した試料の断面STEM像である。V 溝の上部ではこの条件で固相結晶化が起こっている。一方、斜面では結晶化が全く起きていない。別の実験から、この違いは温度の空間分布によるものではないことも分かった。斜面部では、700℃・10時間のアニール後もなおアモルファス状態であった。この原因として、部位による応力条件の違い、アモルファス膜の形成過程において、膜質が部位によって微妙に異なる可能性などが考えられる。上部の多結晶化する領域の存在が斜面部の結晶化にどのように影響を及ぼしているか、今後詳細な検討を加える必要がある。



図 3 断面 STEM 像

4. まとめ

石英基板上のアモルファス Si 細線、および V 溝熱酸化 Si 基板上のアモルファス Si 膜の固相成長に関して、 結晶化が一様ではなく、部位によって結晶化のしやすさが異なることを見出した。詳細なメカニズムについて は今後精査していく予定である。 電子スピン共鳴による I-III-VI,族化合物半導体の欠陥構造の解明

研究代表者名 都城高専・電気情報工学科・赤木洋二

研究分担者名 東北大学・金属材料研究所・米永一郎、大野裕

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(20.0%)を誇るカルコパイライト構造をもつ I-III-VI₂族化合物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は、ここ数年、最高効率はほと んど更新されず、その大きな理由の一つとしては、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 族元素比を変数とした無添加および鉄族元素 添加 CuInS₂バルク(15 種類)と AgInS₂バルク(15 種類)、Mn 添加量を変数とした AgInSe₂バルク(3 種類)、 AgGaSe₂バルク(3 種類)の計 36 種類のサンプルと、別途真空蒸着法により作製した CuInS₂薄膜(3 種類)の 合計 39 種類について ESR 測定を行ってきた。特に、I/III 族元素比を変数とした CuInS₂バルク(5 種類)と AgInS₂バルク(3 種類)、鉄族元素を添加した CuInS₂バルク(5 種類)については低温での測定を行った。

3. 研究成果

Mn を添加した AgInS₂バルク試料では室温において明確な ESR 信号が得られ、その強度は Mn 添加濃度の 増加とともに大きくなった(図 1)。このとき、g 値は 1.98 となった。これらのサンプルは p 型であったこ とから、その成因として In サイトに置換した Mn 原子による欠陥(Mn_{In})の可能性が考えられる。また、Mn を 0.41 at.%添加した AgInSe₂バルクの 10 K における ESR 信号からは、ハイパーファイン信号は明確には 観測されなかった。Mn を添加した ZnO 結晶や ZnS 薄膜などからも同様な ESR 信号が得られていることから、 Mn の添加濃度が高すぎたことが理由の一つとして考えられる。鉄族元素を添加した CuInS₂バルクから得ら れた ESR 信号からは、複数のピークが観測されており、その詳細の検討を進めている。



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・MANA・深 田 直 樹、陳 君 物質・材料研究機構・半導体材料センター・陳 斌、李 雄、王 彦

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・伊藤 俊、高田九二雄

1. はじめに

シリコンは、半導体産業を支える基盤材料であるが、近年の加工技術の発展により、将来の可能性が 大きく広がっている。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。 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。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

物材機構において、減圧CVD法により、Auを触媒として、Siナノワイヤーを成長させた。さらに、B, Pを添加させてドーピングを行った。この試料の電気的特性を、ラマン散乱、電子スピン共鳴(ESR)法 を用いて、Siナノワイヤー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ーの構造や格子欠陥の観察を行った。また、シリサイドの形成過程を調べることを 将来の目的とし、多結晶Siの結晶粒界に偏析したFeを、HAADF法によって調べた。

3. 研究成果

シリサイドの研究では、Σ3{112}粒界に偏析したFe不純物を、HAADF-STEMによって観察することに 成功した。Siナノワイヤーの研究では、TEM観察、EDX、ESR、ラマン散乱測定等を行った。TEM観察 の結果では、ナノワイヤーの表面は酸化膜で覆われており、全体径は約30-50nmで結晶コアの径は約 10-20nmであることがわかった。PをドープしたSiナノワイヤーのEDXの分析では、PKa線を観測するこ とができた。ESR測定では、g値1.998のP伝導電子のシグナルを観測することに成功した。また、Bをド ープしたSiナノワイヤーのラマン散乱測定の結果では、Bの局在振動ピーク、およびFano効果によるSi 光学フォノンピークのブロードニングを初めて観測することができた。以上の結果より、ドーパントで あるBおよびP原子がSiナノワイヤー中の結晶コア内のSi置換位置に、電気的に活性な状態でドープされ たことを証明できた。Siナノワイヤー中にドープされたPおよびB濃度は10¹⁹-10²⁰cm⁻³台に達していると推 測される。

4. まとめ

本年度の第一の成果として、HAADF-STEM によりΣ3{112}粒界に偏析した Fe 不純物を観察することに 成功した。また、Si ナノワイヤーの構造およびドーピングを TEM 観察、EDX により明らかに出来た。ドー ピングに関しては、ESR およびラマン散乱測定を行うことにより、P 伝導電子のシグナル、B の局在振動ピ ーク、および Fano 効果による Si 光学フォノンピークのブロードニングを初めて観測することができた。以上 の結果により、n 型および p 型 Si ナノワイヤーの生成を証明できた。

マルチフェロイック物質 RMn₂O₅における圧力誘起磁気秩序と誘電性

研究代表者名

東北大学・多元物質科学研究所・木村宏之

研究分担者名

東北大学・多元物質科学研究所・野田幸男、福永守、東北大学・大学院理学研究科・山崎但、坂本勇馬

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 RMn0₃や RMn₂0₅ (R t Bi, Y,希土類)という 物質が発見され,基礎科学,応用科学の両面で大きな注目を浴びている.これらの系の特徴は,強誘電転移温 度と磁気秩序転移温度が極めて近く,また磁気伝播ベクトルの変化が誘電率,電気分極の変化に密接に対応し ていることである.しかしながら,CME 効果の起源,即ちスピンと電気分極(原子変位)の相互作用の起源は まだ明らかにされていない.

2. 研究経過

これまでの研究で、磁場誘起誘電転移は、磁気相転移によって引き起こされる事が分かって来た.この系は 結晶構造に起因する多数の競合する磁気相互作用が存在する.その為複数の磁気基底状態がエネルギー的に拮 抗し、複雑な磁気相転移を示す.前年度の研究で、圧力により HoMn₂O₅の磁気相転移が制御でき、その結果 誘電相転移が誘起される事を見いだした.今年度はこの物質の圧力下中性子回折を用いて、この系の微視的磁 性の温度—圧力相図の詳細を調べる事と、圧力誘起磁気秩序相における磁気・結晶構造解析を行った.更に金 属材料研究所強磁場センターのマグネットを用いて、TmMn₂O₅の磁場中誘電測定を行った.

3. 研究成果とまとめ

HoMn₂O₅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.この実験は金属材料研究所所有 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.更に圧力下結 晶構造解析を行って圧力下での原子位置,原子間距離,結合角を詳細に求めた結果,圧力誘起磁気秩序相転移 において重要な寄与をする磁気相互作用が,どの原子間で働いているかを明らかにすることができた.この結 果は,この系の電気磁気効果の微視的起源を明らかにする上で,圧力が非常に重要なツールで有る事を示して いる.

 $TmMn_2O_5$ を用いて磁場中の誘電測定を行った.その結果 0.6T という小さな磁場で電気分極の向きが a 軸 b 軸へと回転する事を発見した.この系で磁場誘起分極回転が発見されたのは世界で初めてであり、4 状態メ モリー実現の可能性という観点でも、応用的に非常に重要な結果である.

f電子系磁性材料の創成と圧力下における誘起物性

研究代表者名 金沢大学・理工研究域・大橋政司

研究分担者名 金沢大学・自然科学研究科・大石貴之

1. はじめに

希土類やアクチナイドを含む金属間化合物の中には電子スピンに起因する巨大磁気抵抗や巨大磁歪を持つ 物質が数多くあり、その大きさは圧力で容易に制御できる。これはf電子と伝導電子に起因する RKKY 相互作 用や近藤効果、および結晶電場効果等の競合により起こるものである。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、C15型ラーベス化合物 RT₂,層状化合物 RTX₂(R: f電子を持つ金属, T: 遷移金属, X: Si,Ge, Sn), 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 3.5~4.0mmφの円柱形をしていた。得られた 物質について、低温高圧強磁場の複合極限環境下において、電気抵抗、熱膨張、交流帯磁率等の物性測定を行 なった。

3. 研究成果

(1) $Ce_xLa_{1,x}Al_2$: これまで x=1 の系について各種物性測定を行い、 P_c -3GPa 近傍に圧力誘起量子相転移を示唆する結果を得た。この現象について、Ce の 4f電子が及ぼす寄与を明らかにするために、La 希釈系の単結晶 (x=0.7)を育成し、低温高圧強磁場の複合極限環境下において、電気抵抗測定をおこなった。近藤温度 T_K の圧力依存性から x=1 の系よりも低い圧力 P_c <3GPa に量子相転移が存在しそうである。今後より詳細な研究が望まれる。

(1) Ce_xEr_{1-x}Al₂: CeAl₂は T_N ~3.8 K の反強磁性体、ErAl₂は T_C ~15 K の強磁性体である。Ce_xEr_{1-x}Al₂の x を制御 する事による反強磁性—強磁性転移の探索を目的として、単結晶育成および各種物性測定を行った。電気抵抗、 比熱、熱膨張、磁化率等の測定結果は、x=0.2 近傍においてスビングラス相の存在を示唆している。今後より 詳細な研究が望まれる。

(3) CePtSi₂: この系は常圧で T_{N} ~1.7K の反強磁性体である。 T_{N} は加圧とともに減少し、1GPa 付近で消失する 傾向が見られる。この近傍の圧力で詳細な物性測定をおこなった。電気抵抗率には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 Δ 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。1.5 GPa 付近で Δ ~ T_{K} となり、この圧力下では 0.3K 付近に超伝導が見つかった。他の重い電子超伝導体との比較により、この現象は価数の揺らぎに起因する圧力 誘起超伝導である事が示唆される。転移圧力が比較的低く、比熱や NMR, dHvA 効果などの各種物性測定が容 易に測定出来るので、単結晶の育成や純良化する事により、今後さらなる研究の発展が期待出来る。

4. まとめ

本年度は(Ce,X)Al₂(X=La, Er), CePtSi₂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。

新規機能性金属ホウ化物の探索及びその構造と物性

東京大学・工学系研究科応用化学専攻・荻野 拓 東京大学・工学系研究科応用化学専攻・桂 ゆかり 東北大学・金属材料研究所・杉山 和正

1. はじめに

金属ホウ化物は高い電気伝導性をもち、ホウ素 B の振動によって高いフォノン周波数と強い電子―フォノン 相互作用が実現するため、BCS 理論から高い超伝導転移温度が期待できる物質群である。

金属ホウ化物は高い構造多様性を示すため、新規ホウ化物を探索することにより、MgB2 を上回る優れた超 伝導材料が発見出来る可能性がある。特に、アルカリ土類金属を含む3元系金属ホウ化物では、高い構造多様 性が期待できるにもかかわらず、報告された物質数が少ない。そこで本研究ではCa-Co-B, Ca-Ru-Bの3元系に おいて新規ホウ化物を探索した。発見した2種類の物質について粉末/単結晶X線回折法と透過型電子顕微鏡 観察により、結晶構造を解明した。また、これらの電気抵抗と磁化特性から、これらの物質の基礎物性を評価し た。

2. 研究経過

固相反応法によって合成した遷移金属ホウ化物(CoB, RuB)粉末と金属 Ca を Nb 管中に密閉し、石英管に真空 封入して 1100°C, 48-196 h の熱処理によって新規 3 元系ホウ化物 Ca-Co-B, Ca-Ru-B を合成した。

これらの粉末X線回折パターンのRietveld解析と、透過型電子顕微鏡観察から得られた電子回折像、透過電子像から結晶構造を決定した。また、電気抵抗率測定と磁化測定により物性評価を行った。

3. 研究成果

Ca-Co-B 系においてみつかった新規ホウ化物は、針状の結晶を形成しており、1 次元的結晶構造をもつことが 確認できた。また TEM 観察からは、Fig. 2 の電子回折像において超周期構造に起因するサテライトスポット が観察され、1 次元的な結晶構造をもつ物質であることが判明した。これらの知見をもとに XRD パターンの解 析を試み、この物質が、Fig.1 に示すような Gd_{1+c}Fe₄B₄型構造をもつ 1 次元チャンネル型ホウ化物 Ca_{1+c}Co₄B₄ であることを突き止めた。*a* 軸長は 6.992 Å であり、Ca 格子の *c* 軸長は~3.5 Å と、CoB チャンネル格子の *c* 軸長 3.861 Å に比較して短く、これが incommensurate 構造を形成していることがわかった。これは、 Gd_{1+c}Fe₄B₄型ホウ化物において、Gd サイトに 2 価金属が入った初めての報告である。

作製した $Ca_{1+a}Co_4B_4$ バルクの磁場中電気抵抗率測定からは、温度の低下に伴う抵抗率の低下が確認でき、 $Ca_{1+a}Co_4B_4$ が金属であることが確認できた。これは、 $La_{1+a}Fe_4B_4$ の抵抗率と比べて 1/10 以下である。また、 100 K 以下の低温において、正の磁気抵抗が観測された。2 K, 5 T における抵抗率は 2 K, 0 T の抵抗率の約 1.4 倍と、金属にしてはかなり高い磁気抵抗である。このような磁気抵抗は $La_{1+a}Fe_4B_4$ では観測されなかった。1 T における磁化率は非常に小さく、 $Ca_{1+a}Co_4B_4$ は常磁性体であると考えられた。

この物質は超伝導は示さなかったが、金属的電気伝導を示す常磁性物質であることがわかり、低温(2 K, 5 T)において+40%という大きな磁気抵抗を示すことを見出した。

Ca-Ru-B系においてみつかった新規ホウ化物も同様に針状の結晶を形成しており、Fig3の透過型電子顕微鏡 観察から、これが同様に incommensurate 構造をもつチャンネル型ホウ化物であることを見出した。

粉末および単結晶 X 線回折法による構造解析から、この物質が $Pr_{1+c}Re_4B_4$ ($Pr_7(Re_4B_4)_6$)型化合物の Re_4B_4 副 格子と同構造をとることがわかった。これは、 $Gd_{1+c}Fe_4B_4$ 構造の $\sqrt{2}$ 倍の a 軸長をもつ $Pr_{1+c}Re_4B_4$ 型ホウ化 物 $Ca_{1+c}Ru_4B_4$ であり、空間群 P4/nmm, a = 10.448 Å, $c_{Ru} = 4.144$ Å の正方晶である。 $Ca_{1+c}Co_4B_4$ ではチャン ネルが 2 回対称性を持つのに対し、 $Ca_{1+c}Ru_4B_4$ ではらせん対称($4_1, 4_3$)となっている。

 $Ca_{1+e}Ru_4B_4$ バルクの電気抵抗率の温度依存性より、これが低い電気抵抗率をもつ金属であることが示唆された。上に凸のカーブを描いており、 $La_{1+e}Fe_4B_4$ と類似の挙動が見られるが、抵抗率は $La_{1+e}Fe_4B_4$ の1/10以下である。磁化率の温度依存性からは、非常に低い磁化率が得られたことから、この物質も常磁性であることがわかった。
4. まとめ

新規三元系ホウ化物 $Ca_{1+e}Co_4B_4$ 及び $Ca_{1+e}Ru_4B_4$ を発見した。これらの物質は一次元チャンネル型構造の Ca 副格子を有しており、このような構造を有する物質としては初めて二価金属の一次元チャンネルを有する化合物である。また $Ca_{1+e}Ru_4B_4$ は $Pr_{1+e}Re_4B_4$ と同一構造を有する初めての物質である。TEM 像及び電子回折像からもそれぞれ結晶構造に対応した結果が得られ、電子回折のスポットからそれぞれ incommensurate 構造を有することを確認した。試料はいずれも金属的伝導を示し、常磁性物質であることがわかった。



FigureCaption Fig. 1 Crystal structures of $Ca_{1+\varepsilon}Co_4B_4$ and $Ca_{1+\varepsilon}Ru_4B_4$.



FigureCaption Fig. 2 Electron diffraction pattern of $CaCo_4B_4$ from [110] direction. The diffraction spots marked with 0, 1, 2 and 3 correspond to 000, 001 and 002 reflections from CoB sublattice, and 002 reflection from Ca sublattice, respectively. (b)(c) Bright field TEM images from [001] and [110] directions with simulated images for commensurate $CaCo_4B_4$.



FigureCaption Fig. 3 Electron diffraction pattern from [110] direction. of $Ca_{1+c}Ru_4B_4$ (b)(c) Bright field TEM images from [001] and [110] directions.

Ge 量子ドットと微小共振器を融合した発光デバイスの開発

研究代表者

東京都市大学(旧武蔵工業大学)・総合研究所・夏 金松

研究分担者名

東京都市大学(旧武蔵工業大学)・総合研究所・白木 靖寛、富永 隆一郎、田口 貞憲 東北大学・金属材料研究所・宇佐美 徳隆、中嶋 一雄

1. はじめに

The purpose of the proposed research is to develop silicon-based light emitting devices based on current-injected optical microcavities with Ge quantum dots embedded inside as internal light source.

As the dominating materials in IC industry, silicon has attracting more and more attention as an optical material in the photonics field in recent years due to the mature, low-cost and large-scale CMOS technology. The attractive vision of a next-generation silicon chip is the hybid-integrated 'elctro-optical superchips', on which various optical components and electronic control circuits are integrated together. However, Si is not a good optical emitting material due to its indirect bandgap.

2. 研究経過

In order to overcome the difficulty, in our research, Ge self-assembled quantum dots were embedded into silicon as light-emitting centres. Ge self-assembled quantum dots have the advantages of full CMOS compatibility and easy-fabrication. It is notable that the wavelength of the light emitted by Ge self-assembled quantum dots is $1.3 \mu m$ to $1.6 \mu m$. However, the light emission efficiency from unprocessed Ge self-assembled quantum dots is lack of efficiency and spectrum purity, especially at room temperature. In our research, different optical microcavities were used to enhance the light emission from Ge quantum dots utilizing the optical resonance in microcavities. In the case of photonic crystal microcavities with Ge dots, the lattice constant of photonic crystal was used to control the wavelengths of resonant peaks. The fabricated device was characterized by photoluminescence and electroluminescence.

3. 研究成果

1) We have demonstrated controllability of resonant peak wavelengths by adjusting the lattice constant of the two-dimensional photonic crystal cavity. Fig. 1 shows the dependence of the wavelengths on lattice constant.

2) We achieved a success in fabrication of current-injected optical microcavities with current-injection structures. After optimization of Ge dots growth, doping method, e-beam lithography, and etching, etc, we fabricated the device using typical CMOS process technology, such as MBE growth, e-beam lithography, ion implantation, etching, PECVD, etc. The success of fabrication is very important and will help us in the following research on Si-based light-emitting devices. Fig. 2 shows a fabricated 4μ -microdisk with p-i-n structure for current-injection.

3) We observed room-temperature electroluminescence from Ge dots in microdisk resonators. As shown in Fig.3, when the applied bias is 4 volts, the light emission is obviously showing broad F-P modes superimposing with multiple sharp peaks which are expected to be the whispering-gallery modes. Superlinear increasing of emission intensity was also observed when increasing the voltage.



Fig.1 Wavelengths & lattice constant





Fig.2 SEM of microdisk EL devices

4. まとめ

We successfully fabricated current-injected microdisk with Ge dots, and get obvious room-temperature electroluminescence from the device applied a bias. This result proves the possibility to carry out practicable Si-based light-emitting devices based on Ge dots in optical microcavities.

新規低原子価ウラン錯体の光化学的性質の解明

研究代表者名 金沢大学・理工研究域・中井英隆

研究分担者名

金沢大学・理工研究域・磯辺清 東北大学・金属材料研究所・山村朝雄、佐藤伊佐務、塩川佳伸

1. はじめに

アクチニド元素の錯体化学は、教科書を開いてみてもわか るように学問領域として確立しておらず、膨大な研究例のあ る遷移金属元素を対象とした錯体化学に比べて、記述も極僅 かである。このため、この領域の化学は、基礎的な理論の構 築のみならずその応用への可能性も含めて未知でチャレン ジングな研究領域として残っている。本研究の目的は、吸光 係数の高いアントラセニル基などの縮合多環式芳香族基で 化学修飾した「集光配位子」を用いて新規な光機能性ウラン 錯体分子を創成することである(図参照)。具体的には、光 吸収によって励起された錯体分子からの発光現象「光吸収→ エネルギー移動→発光」を配位子の化学修飾とその修飾によ るウランの電子状態への摂動によってコントロールすること を目指している。



図 ターゲットとする低原子価ウラン錯 体と光機能発現

2. 研究経過

本研究は、金属材料研究所の有する特殊な技術・装置を利用した合成・物性測定を基礎とするものであり、 サンプルの輸送・調整等が本研究遂行の鍵である。本研究の試料となる低原子価ウラン化合物は、酸素や水に 対して不安定な為、その取扱いには特別な注意が必要となる。また、アルファー放射性核種であるウランを研 究対象としていることから、アルファー放射体実験室と綿密な連携をとり、研究環境の整備に努めた。同時に、 錯体合成に必要な金属原料や新規配位子の開発を進めた。なお、ナフチル基を有する「集光配位子」に関して は、申請者らのグループによって既に合成に成功している。

3. 研究成果

本年度(平成 20 年度)、アルファー放射体実験室のグローブボックスの利用を中心としたテクニックの開発によって、酸素や水に対して不安定な試料を取扱える共同研究環境を構築することができた。また、目的とするウラン錯体を合成する為の原料として、簡便な電解合成法(塩川グループが最近開発した技術)で調製した塩化ウラン(U(III)Cl₃)の利用を検討した。その結果、塩化ウランに残留する微量の水分が、錯体合成の際に障害となることを突き止め、その除去方法を確立した。さらに、ナフチル基を有する集光配位子とUCl₃との反応を THF 中で行ったところ、反応混合物の色変化や UV-vis スペクトルの結果から目的とする錯体分子の生成が示唆された。今後、合成した化合物の単離・精製とその物性測定が課題となる。

4. まとめ

平成 20 年度の共同研究を通して、研究環境の整備を含めた様々な問題点をクリアーし、酸素や水に対して 不安定なウラン錯体の合成や物性測定を本格的に開始するにあたっての道筋をつけることができた。今後、効 率的な合成条件の検討や新規配位子を用いた錯体の合成を行う。 アルミニウム合金上に形成される酸化皮膜の構造解析と形成機構

北海道大学・エネルギー変換マテリアル研究センター・山内 啓

北海道大学・エネルギー変換マテリアル研究センター・黒川一哉 東北大学・金属材料研究所・途溶、東北大学・金属材料研究所・後藤孝

1. はじめに

アルミニウムの製造プロセスにおいて、様々な雰囲気・温度・保持時間で焼鈍や熱間圧延等が行われている。そして、このようなプロセスで形成される酸化皮膜の性状および構造によって、その後のプロセスに悪影響を及ぼすことが知られている。アルミニウム合金は様々な特性を発現させるために種々の合金元素が添加されており、例えば、Mg は添加することで適度な強度を示す他、形成加工性・溶接性にも優れている。しかしながら、Al-Mg 合金は製造工程において黒皮と呼ばれる厚い酸化皮膜が形成されると、その後の工程に不具合をもたらしてしまう。また、Al-Mg 合金に形成される酸化皮膜の構造・性質が酸化条件によってどのように変化するかや酸化皮膜の形成メカニズムについては明確になっていないのが現状である。よって、本研究では、まず基礎的に皮膜の性状と構造を調べるために、乾燥大気雰囲気および 6.9%(露点 40℃)水蒸気含有大気雰囲気で 573-873K、6 時間酸化した際に Al-Mg 合金上に形成される酸化皮膜の性状と皮膜構造について調査することを目的とした。

2. 研究経過

1mass%、3mass%、5mass%Mg 合金から約 $15x15x2mm^3$ の試料を切り出し、湿式研磨・バフ研磨を行って鏡面に仕上げた。さらに、アセトン中で超音波洗浄を行って脱脂した後に酸化試験に供した。酸化条件は、温度 573-873K、雰囲気($N_2-20\%O_2$)-Oor $6.9\%H_2O$ 雰囲気、時間を 6 時間とした。酸化後に、形成された酸化皮膜の観察・分析・同定には、電解放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)、オージェ分光分析(AES)、薄膜 X 線回折、X 線マイクロアナライザー (EPMA)を用いた。

3. 研究成果

Fig. 1 に乾燥大気雰囲気、673、773、873 K で 6 時間酸化した Al-1%および 5%Mg 合金の表面 SEM 写真を示す。 1%Mg 合金試料では、673K の写真で観察される黒い斑点が 623K からみられ、温度の上昇とともに全面に拡がって いく様子が明らかとなった。それに対して、5%Mg 合金試料では、723K までは 673K の写真で見られるように、試料表



Fig. 1 SEM micrographs of the surfaces of Al-1%Mg ((a), (b), (c))and 5%Mg alloys ((d), (e), (f)) oxidized at 673, 773, 873 K for 21.6 ks in N_2 -20%O₂ atmosphere.

面におけるコントラストの相違はみられなかった。しかし、温度の上昇に伴って、773 K からは試料表面に局部的なノ ジュール状多孔質な MgO が形成されるようになり、873 K では試料表面全体がその多孔質な MgO で覆われた。薄 膜 X 線回折の結果を合わせて考えると、いずれの試料においても、623 K 以上では試料表面には MgO の形成が見 られた。一部の試料では、MgAl₂O₄ の形成も確認された。Mg 拡散の駆動力については検討しなくてはいけないが、 1%以上 Mg を含む Al-Mg 合金においては、6 時間酸化によって MgO が試料表面に形成されることが明らかとなっ

た。続いて、形成された酸化皮膜の構造を解 析するために、AESによる分析を行った。

Fig. 2 に Al-1%および 5%Mg 合金を 623、 673、723 K で 6 時間酸化した際に形成された 酸化皮膜の AES による元素分布を示す。 1%Mg 合金では、酸化温度の上昇に伴って試 料表面に Mg が濃化している。723 K では完全 に試料最表面に MgO が形成されていた。これ は薄膜 X 線回折の結果とも一致する。一方、 5%Mg 合金では、573 K から表面における Mg の濃化を示し、673 K では試料表面全体が MgO で覆われていた。したがって、Fig. 1 にお いて 5%Mg では試料表面は既に MgO で覆わ れていたため、コントラストに変化が見られな かったといえる。

以上の結果から、低温域(573~623 K)では Mg の優先的な拡散により、試料最表面から MgO(あるいは Mg 濃化層)が形成され、その 後酸化皮膜全体が MgO へと変わっていく。高 温域(673~873 K)では、温度が高いために試 料表面は MgO 酸化皮膜に変わっている。さら に、局部的に多孔質な MgO の形成が確認さ



Fig. 2 AES profiles of Al-1%Mg ((a), (b), (c))and 5%Mg alloys (d) oxidized at 623, 673 and 723 K for 21.6 ks in N_2 -20%O₂ atmosphere.

れる。この多孔質な MgO は Mg/MgO 系の PB 比が 1 より小さいことと Mg の蒸気圧が高いことから、皮膜の成長に 伴って皮膜にクラックが発生して、そのクラック周辺部に多孔質な MgO が形成されると考えられる。

4. まとめ

本研究では、573-873K で 6 時間酸化した際に Al-Mg 合金表面に形成された酸化皮膜の性状と構造について調べた。以下に得られた結果を示す。

- (1) 低温度(~623K)では、いずれの試料においても Mg の優先的な拡散が起こり、合金表面で Mg の濃化(MgO の形成)が確認された。Mg 添加量の増加につれて、合金表面での MgO も容易に形成されていた。また、Mg 濃度の高い試料においては、MgAl₂O₄の形成も確認された。
- (2) 中温度(673~723K)では、いずれの試料においても MgO が試料表面全体に均一に形成されていた。Mg 添加 量の増加につれて、局部的に多孔質な MgO の形成が観察され始める。
- (3) 高温度(773~873K)では、 緻密な MgO と局部的な多孔質 MgO の形成(1%Mg 合金)と多孔質な MgO による 厚い酸化皮膜の形成(3%、5%Mg 合金)が観察される。

今後は、透過電子顕微鏡を用いて、これらの酸化皮膜の観察をすることにより、上記の結果との整合性を調べると ともに、水蒸気濃度が酸化皮膜の性状や構造に及ぼす影響について調査を進めようと計画している。 モノマー含浸・重合により医療用ポリマーを充填した多孔質チタン材料の開発

東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・堤 祐介 東京医科歯科大学・医歯学総合研究科・田中勇太、東北大学・工学研究科・大根田喬洋

1. はじめに

生体用金属材料のヤング率は、骨に比べて高い。そのため、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、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 力学的特性について調査・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7種 類のpTi (pTi45-22、pTi45-35、pTi150-27、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、pTi 引張試験片を切り出した。一部のpTi 引張試験片には、純チタンと PMMA との界面の接 着性を向上させるため、シランカップリング処理(Si 処理)を施した。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、pTi/PMMA 引張試験片および Si 処理を施した pTi/PMMA 引張試験片を作製した。これ らの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、pTi/PMMA 引張試験片および Si 処理を施した pTi/PMMA 引張試験片の引張強さと 気孔率の関係を示す。同 Fig 中には、PMMA の引張強さも併せて示している。pTi の引張強さは、気孔率の増 大とともに低下している。pTi/PMMA の引張強さは、気孔率が高く引張強さが低い pTi ほど PMMA 充填によ り顕著に上昇している。このように、Si 処理を施さず PMMA 充填のみにより引張強さが上昇する pTi は、PMMA と同程度か、あるいは低い引張強さを有する傾向にある。一方、Si 処理を施した pTi/PMMA の引張強さは、 pTi の引張強さよりも高く、さらに Si 処理を施していない pTi/PMMA の引張強さよりも高い。また、Si 処理

を施した pTi/PMMA の場合の特徴とし て、引張強さが比較的高い pTi において も PMMA 充填による引張強さの上昇が 認められる。これらの結果は、Si 処理が pTi/PMMA の機械的強度の改善に有効で あることを示唆している。

4. まとめ

pTi および Si 処理を施した pTi の空隙 部に PMMA を充填し、pTi、pTi/PMMA および Si 処理を施した pTi/PMMA の引張 強さを測定した。その結果、Si 処理を施 した pTi/PMMA において、最も高い引張 強さが得られた。



生体用Bチタン合金の疑似体液中での摩擦摩耗挙動

長崎大学大学院・医歯薬学総合研究科・三浦 永理

はじめに 1.

チタン系合金はその軽量性と生体親和性の高さから、様々な生体材料、例えば人工関節やステント、歯科補綴 材料として近年急速に需要を伸ばしている.歯科の分野では、人工歯根(インプラント)、矯正アーチワイヤ、 義歯床, クラウン, インレー等, 様々な技工部材として用いられている.

一方で, チタンは耐摩耗性に劣ることでも知られている. 一般に歯科補綴物は摩擦摩耗が起こりやすい状態 で使用されるケースが多く、また切削研磨操作の操作性にも影響するため、耐摩耗性は重要なパラメータの一 つである.一般に,凝着摩耗支配の材料は切削摩耗性のものに比べ,切削性や耐摩耗性に劣る.これらの問題 は合金化やコーティングである程度解決される事も多い反面, チタン合金そのものの摩擦摩耗機構に関する基 礎的な研究は近年になってようやく増加傾向にある、その理由として、多くのパラメータが関与する摩擦摩耗 機構に関する信頼性のある定量的な法則が見いだされていない事や、現象に関する材料学的な知見が乏しい事 等が挙げられる.

CP Ti や α + β 型 Ti-6Al-7Nb 合金の人工唾液中での摩擦摩耗挙動に関するこれまでの研究では、 α 相と β 相 では摩擦による摩擦による表面の変形挙動が異なる事が判明しており、特にβ相は特徴的な変形挙動を示す. そこで本研究では、β単相合金の摩擦摩耗試験を行い、その表面変形組織や摩擦摩耗挙動に関する情報を得 る事を目的とする. そして材料学的見地からβ型チタン合金の摩擦摩耗挙動を明らかにする. 本研究から得ら れた知見から、Ti 合金の結晶構造や組織と摩擦摩耗挙動との関係を議論する.

2. 研究経過

摩擦係数及び比摩耗量の試験荷重依存性を Figure 1 及び Figure 2 にそれぞれ示す. α 単相および α + β 型 合金では, α単相合金の方がα+β型合金に比べて動摩擦係数が高く(Fig. 1), また凝着性が大きい摩耗表面 を示す.また,比摩耗量もα単相の方が若干高い(Fig. 2).シンクロトロン放射光を用いた強力 X 線表面粉末 回折法による摩耗表面のダメージ分布測定の結果,摩擦摩耗によってα相のc軸方向への結晶方位配向が見ら れた.一方,2相合金中のβ相は、特定の面指数において低角側へのピークシフト並びにピーク分離が確認さ れた.これらの経緯から、摩擦係数や比摩耗量と材料組織や結晶構造との関連が示唆されるが、今の所その関 係は明らかでない.しかし、このβ相ピークの低角側へのシフトは、α+β型合金の組織や粒径とは定性的に は無関係におこるため、このβ相の摩擦による特徴的な表面変形挙動は主に結晶構造に起因すると考えられ た.

そこで本研究では、β型Ti合金(Ti-Mo-Zr-Nb-Al, ASTA2,愛知製鋼)を研究対象に、摩擦摩耗挙動を調査 した.人工唾液中での ball-on-disk による摩擦摩耗試験を行い,摩擦係数や比摩耗等の摩擦摩耗パラメータ を取得し,試験後の表面損傷状態を調査した. 実験条件は,回転半径 2.5 mm,線速度 10.0 mm/s,荷重 W= 100, 300, 500 gf, 相手材は Ti ボールとした.

試験後,摩耗痕の表面プロファイルより比摩耗量を求めた.また,表面観察を SEM で行い,組成分析は EPMA で行った.

研究成果 3

焼鈍後の β 型 Ti 合金のビッカース硬度は Hv = 280 程度と, Hv = $330^{\sim}340$ の α + β 型合金より低いが, CP Ti (Hv = 150~170) よりかなり高い. Fig. 1 に示す平均動摩擦係数μ₀は、試験荷重 W = 300 gf 及び 500 gf で 0.6 付近を示し、 $\mu_0 = 0.5$ の CP Ti より高く、また $\mu_0 = 0.3$ 付近を示す 2 相合金の倍であった. これら の結果は、 β 単相合金の摩擦係数が α 単相である CP Ti 同様2相合金より高くなる傾向にあると言える.また、 Fig.2に示す比摩耗量の変化では、比摩耗量が荷重の増加に伴い低下した.この傾向は CP Ti でも見られるが、 B型ではよりその傾向が強い、すなわち、低荷重側では高い比摩耗を示し、荷重が大きくなると比摩耗量が減 少する. そのため, 300 gf における比摩耗量は $\alpha + \beta$ 型合金とほぼ同程度であった.

一方, Fig. 3 に示す光学顕微鏡による摩耗痕表面観察では、W=100 gf ではα+β型と同じく明瞭な切削痕

が観察された.そして荷重の増加に伴い,摩耗表面は不均 ーな凹凸が発生し,また線条痕が乱れるなど凝着傾向が強 い摩耗痕が観察された.すなわち,低荷重側では人工唾液 による表面酸化による脆化とそれに伴う Ti ボールとの切 削摩耗が支配的であり,荷重の増加に伴い表面の塑性変形 が進行し,凝着傾向が強くなる事を示唆している.そのた め荷重の増加によって, μ₀は上昇し,また比摩耗量が減 少すると考えられた.

続いて、SEM 及び EPMA による表面観察及び組成分析を 行った. Fig. 4 に荷重 W = 500 gf で試験した摩耗痕の SEM 像及び Ti, 0, Al の元素マッピングを示す. Fig. 4 の BSE 像の様に、摩耗表面には黒い粒子が多数観察され た. EPMA によるこれら粒子の組成定量分析の結果、基板 の β 型合金より Ti が 30 mol%前後少なく、また酸素濃度 も同程度高い事から、相手材の Ti が移着した移着粒子で あると考えられた. この様な移着粒子中では β 型合金の 成分もより多く検出され、移着粒子の一部には β 型合金の 成分元素の一つである Al が濃化した部分が検出された.

同様の移着粒子は W=300 gf でも観察されたが, W=500 gf の移着粒子に比べてより Ti 濃度が高く酸素濃度が低い 粒子が多く検出された.したがって,高荷重側の摩耗表面 では,切削摩耗支配でありながら,相手材の Ti の移着だ けでなく β 合金と相手材との合金化がより顕著におこる ことが示された.



Fig. 3 摩耗痕の光学顕微鏡写真



Fig. 4 β型 Ti 合金の摩耗痕(W = 500 gf)の SEM 像及び元素 マッピング. 一番上左: SE 像, 右: BSE 像



4. まとめ

本研究の結果, β型 Ti 合金は低荷重 側ではアブレシブ摩耗が支配的で,高荷 重側では凝着摩耗が優勢となると考え られる.高い摩擦係数や比摩耗の荷重増 加に伴う減少傾向は同じく単相の CP Ti と似ているが, CP Ti に比べより顕著 である.また,これらのパラメータは材 料の硬度の大小では説明できない.むし ろ,材料の塑性変形能や降伏応力等のパ ラメータが影響している可能性が考え られる. 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

名古屋大学・エコトピア科学研究所・児玉憲治

1. はじめに

近年資源循環型社会への転換が求められている中、素材産業においては品質管理からスクラップ利用まで、 広範囲において使用することが可能な迅速分析法の開発が求められている。

グロー放電発光分析法は固体試料を直接分析すること可能な迅速分析法であり、またバックグラウンド対信 号強度比(Signal-to-background Ratio, SBR)の高い発光信号を得ることができるため微量定量分析に適した 手法である。高周波グロー放電プラズマを励起源とする場合、その試料電極近傍に生じる直流バイアス電圧を 駆動力とする直流電流をプラズマに導入すると、その発光強度は10-20倍増大することが確認されている。ま た、バイアス電流導入法は、励起エネルギーが 5eV 程度までの原子線の励起に有効であることが報告されて いる。本研究では、バイアス電流導入法のさらなる高感度化・高精度化を実現するため、パルス状のバイアス 電流を導入してそれに追随する発光成分を選択的に検出する、変調測光法を試みたのでその結果を報告する。

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。

Fig.1にパルスバイアス電流導入法の模式図を示す。パルス電流を得るためにスイッチング素子をLC回路 内に設置し、その動作を信号発生器からのタイミング信号により制御する。バイアス電流の周期的な変動に従 って、得られる発光信号強度も周期的に変化する。その変動成分のみを選択的に検出することにより、雑音成 分を除去して目的信号のみを検出することが可能となる。本研究では、信号処理装置としてFFTアナライザ ーを用いた。これは、発光信号を高速フーリエ変換演算処理を行うことにより、各周波数における信号強度(パ ワースペクトル)を得て、目的周波数の信号成分のみを分離して測定する方法である。分光器から送られたア ナログ発光信号は、AD変換器によりデジタル信号となり、FFT演算器により処理される。高速フーリエ変換 のアルゴリズムに従ってパワースペクトルが得られるが、この処理は極めて高速に完了することができるの で、複数回のスペクトルを積算平滑化する場合に、前後の測定点を重複して使用することが可能で、この処理

により、測定時間の大幅な短縮が可能となる。多 数回の積算・平均ができるので、極めて変動の小 さい強度評価が可能となり、グロー放電発光分析 の高精度化が実現できる。

測定は鉄基合金中の微量マンガンの定量に注 目して行った。使用した試料は鉄-マンガン2元 号金標準試料(FXS-306,Mn0.2mass%: FXS-307, Mn0.49mass%)を用いた。また、基準として純 鉄試料(ISIJ1-1, Mn<0.001mass%)を用いた

3. 研究成果

Fig. 2 は Fe-0.2 mass%試料を用いた場合 に、バイアス電流実効値 22.8 mA において Mn I 403.08 nm の発光信号から得られた FFT パ ワースペクトルである。変調の基本周波数であ る 77 Hz のほかに、基本周波数の奇数倍周波数 の成分が観察される。加えて、本来方形波には 含まれていないはずの偶数倍の成分も出現す る。最も強度が大きいのは基本周波数(77 Hz) の成分であり、分析応用のためにはこの強度に 注目すれば良いことが確認できる。Fig. 3 はマ ンガン含有量が異なる 3 種類の試料について





得られた 77 Hz 近傍のパワースペクトルであ る。純鉄試料(ISIJ1-1)については信号は殆ど 観測されないが、100 倍に拡大したスペクトル には非常に弱い信号が見出される。これは、パ ルスバイアス電流により変調されるバックグ ラウンド成分と純鉄試料に含まれる極微量レ ベルのマンガンに起因するものであり、本測定 におけるブランクに相当する。周波数に依存し ない雑音成分は極めて小さく信号対ノイズ比 (signal-to-noise ratio, SNR)が大きい。SBR 値 も大きく明瞭に信号成分が識別できる。またス ペクトルの繰り返し再現性も良好であること から、極めて良質の分析情報が期待できる。

4. まとめ

本研究では、高周波グロー放電発光分析法に変調 型バイアス電流導入法を組み合わせ、その信号処 理にFFTアナライザーを用いて実験を行った。 バイアス電流の変調を、昨年度用いた機械式継 電器からスイッチング素子に変更し行うことで チャッタリングの発生を抑え、またFFTアナラ イザーを用いることで信号の雑音成分を低く抑 え、SNR、SBRともに非常に明瞭な信号を得る ことに成功した。これらのことから、本手法は 固体試料の直接定量法として高感度かつ高精度 なものであると考えられる。







Fig. 3: FFT power spectra of the emission signal ofMnI 403.08 nm line forthree different samples when the bias current (23.2 mA Eff.)is modulated with a square wave at a frequency of 77 Hz.

放射光X線共鳴非弾性散乱による銅酸化物の電荷励起に関する研究

研究代表者名

日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門放射光科学研究ユニット・石井賢司

1. はじめに

一般に、強相関銅酸化物の物性を理解するためには、電子の持つ電荷とスピンの自由度のダイナミクスを知ることが必要である。このうち、電荷に関しては、電荷と直接結合する光が重要なプローブとなる。本研究で用いる共鳴非弾性X線散乱(RIXS)は、SPring-8などの最先端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り、励起の運動量依存性が測定できる、共鳴励起する元素を選ぶことで特定の元素(今の場合は銅)の関わる励起を選択的に測定できる、などの特徴がある。

今回の研究対象である Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁は二本足梯子と辺共有一次元鎖が積層した複合結晶である。Ca 組 成の大きい組成 (x ≥ 10) では高圧下で超伝導を示し、この超伝導は梯子格子で起きていると考えられている。 一方、最近の共鳴軟X線回折の実験から、特定の組成において梯子格子上のホールが周期的に並んだ電荷秩序 の状態にあることが示された。Sr を Ca で置換すると、辺共有一次元鎖から梯子格子への電荷移動によって梯 子格子のホール濃度が増大していくが、電荷秩序は母物質の Sr₁₄Cu₂₄O₄₁で5倍周期(転移温度約 200 K)、 高圧下で超伝導となる x ≈ 11 で3倍周期としていずれも常圧で観測されている[1]。本共同研究では、 Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁の RIXS スペクトルの温度変化を測定することで、電荷秩序の発達に伴う電子状態の変化を 運動量依存性まで含めて明らかにすることが目的である。

2. 研究経過

以前に行った室温での(La,Sr,Ca)₁₄Cu₂₄O₄₁での研究結果[2]から、この物質の RIXS スペクトルの低エネル ギー領域は梯子格子の寄与がほとんどであることがわかっている。2-4 eV に梯子格子のモットギャップを越 える励起(Zhang-Rice バンドから銅の上部ハバードバンドへの励起)、それより低エネルギーの1 eV 付近に は梯子格子にドープされたホールの Zhang-Rice バンド内でダイナミクスに対応する励起が現れる。

今回は電荷秩序との関係に注目するということで、共鳴軟X線回折の実験によって5倍周期の電荷秩序が存在していることがわかっている $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ (x=0)と電荷秩序はないと考えられる $Sr_8Ca_6Cu_{24}O_{41}$ (x=6)を試料として選んだ。実験はSPring-8のBL11XUで行い、入射X線のエネルギーは銅の吸収端近傍の8993 eVをとした。

3. 研究成果

図1にSr₁₄Cu₂₄O₄₁のRIXSスペクトルの温度依存性を示す。運動量 q は二本足梯子格子一本だけ考えたと きのブリルアンゾーンに還元して書いており、 $q = (q_{rung}, q_{leg})$ と表す。図1はブリルアンゾーン中心での測定 結果である。低温(8K)で電荷秩序が発達するにつれて、1 eV付近のバンド内励起の強度が減少しており、 梯子格子内で伝導に寄与する電荷数が減少していることを示唆している。同様の変化は光学伝導度でも観測さ れている[3]。

次に、バンド内励起の運動量依存性に着目し、1.0-1.4 eV にあるスペクトル強度を積分して運動量に対して プロットしたものが図2である。すべての運動量で温度の低下に伴い強度が減少しており、図1に示した q =(0,0)の変化が x = 0、6の両組成において、すべての運動量に及んでいることがわかる。さらに注目すべきは、 電荷秩序の波数 $q_c = (0,2\pi/5)$ で強度が増大している点であり、両方の組成に共通した電荷相関があることがわ かる。また、その温度依存性は $x = 0 \ge 6$ では異なっている。共鳴軟X線回折で電荷秩序の超格子反射が観測 されている x = 0 では、転移温度よりも高温側の 400 K で強度が増大しているが、転移温度以下の8 K ではほ とんど見られない。一方、x = 6 では低温のほうがより顕著に強度増大が観測されている。

この \mathbf{q}_{c} でのバンド内励起強度の増大は、静的電荷秩序が生じる直前の揺らいだ状態を観測していると考えることで解釈できる。つまり、 $\mathbf{x} = 0$ では、転移温度以上(400 K) では揺らいだ状態にあるので非弾性散乱で観測されるのが、転移温度以下(8 K) では静的秩序となり弾性散乱(回折)のシグナルとして現れる。それに対し、 $\mathbf{x} = 6$ は静的秩序が生じないためすべての温度で揺らいだ状態にあり、低温でそれがより顕著になると考えることで理解できる。

最近、ストライプ型電荷秩序のある La_{1.875}Ba_{0.125}CuO₄、La_{1.67}Sr_{0.33}NiO₄の RIXS 実験においても電荷スト ライプの波数に対応する運動量でバンド内励起の強度増大が観測された[4]。こちらの結果は、電荷秩序温度 よりも低温で観測されているので、秩序状態からの電荷集団励起の可能性が考えられている。電荷秩序の波数 で異常が見られるという点では Sr₁₄Cu₂₄O₄₁と共通であり、解釈はまだ推測の段階であるが、何らかの電荷秩序に関係したダイナミクスが RIXS で観測できている可能性が高い。電荷の揺らぎや電荷秩序からの集団励起、しかもその運動量依存性まで含めた観測ができるのは非弾性X線散乱が唯一の実験方法といって良い。今後、より高エネルギー・運動量分解能での測定、理論の進展により励起の起源が明らかになることで、中性子非弾性散乱により観測されるスピンの側とは相補的に、電荷の側から見た強相関電子の時空相関が明らかになっていくことが期待される。

4. まとめ

Sr_{14x}Ca_xCu₂₄O₄₁の RIXS により、二本足梯子格子での電荷秩序の発達に伴う電子状態の変化、電荷ダイナ ミクスの研究を行った。二つの組成 x = 0、6とも温度の低下によりバンド内励起強度が減少し、梯子格子内 で伝導に寄与する電荷数が減少していることを示唆している。また、バンド内励起強度の運動量依存性におい ては、x = 0における静的電荷秩序の波数 q_c で強度の増大が観測され、静的電荷秩序が生じる直前の揺らいだ 状態が RIXS により観測されたと解釈した。

参考文献

[1] A. Rusydi et al., Phys. Rev. Lett. 97, 016403 (2006). [2] K. Ishii et al., Phys. Rev. B 76, 045124 (2007).
[3] H. Eisaki et al., Physica C 341-348, 363 (2000). [4] S. Wakimoto et al., arXiv:0806.3302v1 (to be published in Phys. Rev. Lett.)





図2:バンド内励起強度の運動量依存性。図中の 破線は $\mathbf{x} = \mathbf{0}$ で観測された電荷秩序の波数 $\mathbf{q}_c = (0.2\pi/5)$ に対応する。

第 4 部

研究発表リスト

平成20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			
	舌占研究	血心石耳 穴中	芳毛萌苹研空	重占研究		芒毛萌苹研空	重点研究		一般研究		若手萌芽研究		番占 研空	一般研空	芝毛萌苹研究
	王示可九	лх ил 55		王爪叭九	лх IVI 55		国内	国際	国内	国際	国内	国際	主意的元	MX 101 76	נינא נינא נ
1. 金属、合金	1	9	2	5	19		1	6	21	13	1				
2. 半導体	1	2	4	2	11	6		4	7	6	3	7			
3. セラミックス				1											
4. 超伝導体	2	6			4		1		10	4					
5. 磁性、磁性材料	1	9	2	4	14	6	3	1	22	11	7	5			
6. 複合材料		2			1			1	1	2	1				
7. 非晶質、準結晶、液体状態	1	3		1	14				7	2					
8. 薄膜、超微粒子	1	6			16		3	2	25	29					
9. 熱力学的性質、相図		1		1	4				4	2					
10. 結晶成長、欠陥	2	6		4	11	1		1	14	13	2				
<u>11. 溶解、凝固、接合</u>															
12. 超高温、プラズマ	1	2		1	2					2					
13. 照射、原子力関連(アクチノイド等)		3			2	1			8	7	1				
14. 結晶構造(回折)		3	1		8	1		2	1	5	3	З			
15. 電気的、光学的性質		10	2		17	3			16	17	3	2			
<u>16. NMR、メスバウアー</u>					1				2	1					
17. 表面、界面、トンネル現象、触媒		2		3	5			2	4	1					
18. 極低温															
19. 電気化学的性質、腐食		1	1		3				6	1	3				
20. 機械的性質		2	2	3	3	2	6	7	2	1	1	4			
21. 分光、分析	1	4	1	4	2	1	9	6	1	3	1	2			
22. 電子、光学顕微鏡		1			2				2	3					
23. 中性子、電子、イオン、X線散乱		2	1		4	1			7	3	3	3			
24. 高純度物質、精製															
25. 強磁場、高圧						2									
26. 計算機	1	1		2	7	-	1			6					
小計	12	75	16	31	150	24	24	32	160	132	29	26	0	0	0
	103			205			56 292			55					
合計							403						Ο		

発表論文

金属、合金

- 1. 歯科用低貴金属合金のフレッテイング疲労特性と破壊メカニズム,赤堀俊和,新家光雄,仲井 正昭,川岸 航,福井壽男,日本金属学会誌,72,(2008), pp. 63-71
- 2. Characteristics of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Alloy Surface Using XPS and AES, Y. Tanaka, M. Nakai, T. Akahori, M. Niinomi, Y. Tsutsumi, H. Doi and T. Hanawa, Corrosion Science, 50(2008), pp. 2111-2116
- 3. 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 Materialia, 49(2008), pp. 365-371
- 4. Experiment Study on Fracture Fixation with Low Rigidity Titanium Alloy-Plate Fixation of Tibia Fracture Model in Rabbit, N. Sumitomo, K. Noritake, T. Hattori, K. Morikawa, S. Niwa, K. Sato and M. Niinomi, J. Mater. Sci. Materi. Med., 19(2008), pp. 1581-1586
- 5. 低弾性率型多機能性生体用チタン合金,新家光雄,赤堀俊和,仲井正昭,服部友一,春日敏 宏,金属,77(2007), pp. 128-134
- 6. "水素雰囲気中の時効による高強度・高導電性Cu-Ti 合金の開発",大阪府立大学工学研究 科,2008,2,13,修士,
- 7. "Experiment Study on Fracture Fixation with Low Rigidity Titanium Alloy Plate Fixation of Tibia Fracture Model in Rabbit—", N. Sumitomo, K. Noritake, T. Hattori, K. Morikawa, S. Niwa, K. Sato and M. Niinomi, J. Mater Sci: Mater Med, Vol. (19), (2008), 1581-1586
- 8. "金属系バイオマテリアルの研究・開発の現状と動向",新家光雄,ふぇらむ, Vol. 13 (4), (2008), 16-25
- 9. "低侵襲性高力学的生体適合性生体用Ti合金",新家光雄,粉体および粉末冶金,Vol. 55 (5),(2008),303-311
- 1 O. "Biologically and Mechanically Biocompatible Titanium Alloys", M. Niinomi, Mater. Trans., Vol. 49 (10), (2008), 2170-2178
- 1 1. "High Pressure Torsion Using Ring Specimens" Y. Harai, Y. Ito and Z. Horita, Scripta Materialia, 58, 469-482, (2008)
- 1 2. "Microstructure and Mechanical Properties of Pure Cu Processed by High Pressure Torsion" K. Edalati, T. Fujioka and Z. Horita, Materials Science and Engineering A, 497, 168-173, (2008)
- 13. "超強加工によるバルク材の超微細組織化と力学特性向上" 堀田善治、鉄と鋼,94,599-607,(2008).

- 1 4. "Microstructural Evolution in Pure Aluminum Processed by High-Pressure Torsion" Y. Ito and Z. Horita, Materials Science and Engineering A, 503, 32-36, (2009)
- 1 5. "Development of High-Pressure Sliding for Microstructural Refinement of Rectangular Metallic Sheets" T. Fujioka and Z. Horita, Materials Transactions, (2009) in press
- 16. "Hydriding properties of lithium-based compounds with Laves phase structure" Y. Makihara, K. Ikeda, S. Orimo, Mater. Trans., to be submitted.
- 1 7. Relaxation of Free Volume in Zr50Cu40Al10 Bulk Metallic Glasses Studied by Positron Annihilation Measurements, A. Ishii, F. Hori, A. Iwase, Y. Yokoyama, T. J. Konno, Mater. Trans. Vol. 49, No. 9 (2008)
- 1 8. Free Volume Relaxation Process in Zr50Cu40Al10 Bulk Metallic Glass Studied by Positron Annihilation Techniques, A.Ishii, F.Hori, A.Iwase, Y.Yokoyama, T.J.Konno, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.1048 Z08-19 (2008)
- 1 9. Relaxation behavior of ZrCuAl bulk metallic glass investigated by positron annihilation techniques, F.Hori, A.Ishii, Y.Yokoyama, A.Iwase and T.J.Konno, Proc. of 17th Iketani Conf.: The Doyama Symposium on Advanced Materials pp.65-67 (2008)
- 2 O. "Microstructure and mechanical properties of Cu-3 at.% Ti alloy aged in a hydrogen atmosphere", S. Semboshi, T. Nishida, and H. Numakura, Materials Science and Engineering A, accepted.
- 2 1. "Effect of aging temperature on microstructure, hardness and electrical conductivity of Cu-3 at. % Ti alloy aged in a deuterium atmosphere", S. Semboshi, T. Nishida, H. Numakura, T.Al-Kassaab, and R. Kirchheim, Journal of Japan Research Institute for Advanced Copper-based Materials and Technologies (J. JRI Cu) (Japanese), accepted.
- 2 2. "Microstructure, hardness and electrical conductivity of Cu-3 at.% Ti alloy aged in hydrogen atmosphere", S. Semboshi, T.Nishida, H. Numakura and T.J. Konno, Journal of Japan Research Institute for Advanced Copper-based Materials and Technologies (J. JRI Cu) (Japanese), 2008, Vol. 47, 165-170. [論文賞 受賞]
- 2 3. "Aging behavior of Cu-Ti-Al observed transmission electron microscopy", T.J. Konno, R. Nishio, S. Semboshi, T. Ohsuna and E. Okunishi, Journal of Materials Science, 2008, Vol. 43, 3761-3768.
- 2 4. "Effects of Aging in Hydrogen Atmosphere on Electrical Conductivity of Cu-3 at.% Ti Alloy", S. Semboshi and T.J. Konno, Journal of Materials Research, 2008, Vol. 23, 473-477.

半導体

- High Current Density in Light-Emitting Transistors of Organic Single Crystals", T. Takenobu, S. Z. Bisri, T. Takahashi, M. Yahiro, C. Adachi and Y. Iwasa, PHYSICAL REVIEW LETTERS 100, (6), 066601 (2008), 修士
- 2. "Blue-light-emitting ambipolar field-effect transistors using an organic single crystal of 1,4-Bis(4-methylstyryl)benzene", H. Nakanotani, R. Kabe, M. Yahiro, T. Takenobu, Y. Iwasa, C. Adachi, APPLIED PHYSICS EXPRESS 1, (9), 091801 (2008), 博士
- "有機トランジスタ中の電子スピン", 丸本一弘、黒田新一, 有機トランジスタ材料の評価と 応用Ⅱ, 第3篇2章, (2008), 146-164,

- 4. "電荷移動度の測定法と定量化法",丸本一弘,有機薄膜太陽電池の高効率化と耐久性向上, 第9章第3節,(2009),339-349,
- 5. "ソリトン、ポーラロンによる共役ポリマーデバイスの機能発現とその制御",黒田新一、伊 東裕、田中久暁、丸本一弘,次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能,第III編第2章, (2009),243-249,
- 6. "Direct observation of the charge carrier concentration in organic field-effect transistors by electron spin resonance", H. Tanaka, S. Watanabe, H. Ito, K. Marumoto and S. Kuroda, Applied Physics Letters, 94 10, (2009), 103308-1-103308-3,
- 7. "Shallow Thermal Donors and Ultrashallow Thermal Donors Formed in Nitrogen-gasdoped Si Crystals" Akito Hara, Teruyoshi Awano, Yutaka Ohno and Ichiro Yonenaga Submitted to Jpn. J. Appl. Phys.
- 8. 'Fabrication of a memory chip by a complete self-assembly process using state-ofthe-art multilevel cell (MLC) technology', A. Bandyopadhyay, and K. Miki, Advanced Functional Materials 18 (2008) pp.1173-1177,
- 9. Alignment induced epitaxial transition in organic-organic heteroepitaxy', Dong Guo,
 K. Sakamoto, K. Miki, S. Ikeda, K. Saiki, Physical Review Letters 101 (2008) 236103,
- 1 O. T.Takenobu, N Miura, S-Y.Lu, H.Okimoto, T.Asano, M.Shiraishi and Y.Iwasa, "Ink-JetPrinting ofCarbon Nanotube Thin-Film Transistors on Flexible Plastic Substrates, Applied Physics Express, 2, 25005, (2009)
- 11. R Nouchi, M Shiraishi and Y. Suzuki, "Transfer characteristics in graphene field-effect transistors with Cocontacts", AppI. Phys. Lett. 93, 152104 (2008).
- 1 2. R Nouchi, H. Tomita, A. Ogura, M Shiraishi a n d H. Kataura "Logic Circuits Using Solution-Processed Single-Walled Carbon NanotubeTransistors", Appl. Phys .Lett, 92, 253507(2008)
- 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. 93, 53103 (2008)
- 1 4. "Development of Thin SiGe Relaxed Layers with High-Ge Composition by Ion Implantation Method and Application to Strained Ge Channels" Yusuke Hoshi, Kentarou Sawano, Yoshiyasu Hiraoka, Yuu Satoh, Yuta Ogawa, Atsunori Yamada, Noritaka Usami, Kiyokazu Nakagawa, Yasuhiro Shiraki Applied Physics Express 1, (2008) 081401.
- 1 5. "Introduction of Uniaxial Strain into Si/Ge Heterostructures by Selective Ion Implantation" Kentarou Sawano, Yusuke Hoshi, Atsunori Yamada, Yoshiyasu Hiraoka, Noritaka Usami, Keisuke Arimoto, Kiyokazu Nakagawa, Yasuhiro Shiraki Applied Physics Express 1, (2008) 121401.
- 1 6. "Local Control of Strain in SiGe by Ion Implantation Technique" K. Sawano, Y. Hoshi, Y. Hiraoka, N. Usami, K. Nakagawa, Y. ShirakiJournal of Crystal Growth 311, (2009) 806-808.
- 1 7. "Fabrication of thin strain-relaxed SiGe buffer layers with high Ge composition by ion implantation method" Y. Hoshi, K. Sawano, Y. Hiraoka, Y. Sato, Y. Ogawa, A. Yamada, N. Usami, K. Nakagawa, Y. Shiraki Journal of Crystal Growth 311, (2009) 825-828.

- 1 8. Growth and characterization of Mn-doped AgInS2 grown by a hot-press method Yoji Akaki, Yasuhiro Shirahata, Kenji Yoshino, Yutaka Ohno and Ichiro Yonenaga Physica Status Solidi (c), 2009, in press,
- 1 9. "Phonon confinement and impurity doping in silicon nanowires synthesized by laser ablation", N. Fukata, T. Oshima, N. Okada, S. Matsushita, T. Tsurui, J. Chen, T. Sekiguchi, and K. Murakami:, Solid State Phenom. 131-133, 553-558 (2008)

セラミックス

 <u>N. Ohtsu</u>, C. Abe, <u>T. Ashino</u>, S. Semboshi, <u>K. Wagatsuma</u>: Calcium-hydroxide slurry processing for bioactive calcium-titanate coating on titanium, Surf. Coat. Tech., 202 (2008) 5110-5115

超伝導体

- "Vortex pinning properties of (Y1-xLax)-Ba-Cu-O and (Y1-x Prx)-Ba-Cu-O superconducting bulks", T. Naito, K. Sato, D. Yamaguchi, and H. Fujishiro, accepted for publication in Physica C, 修士
- "Exact diagonalization study on nonmagnetic impurity effects in high-TC superconductors", Kenji Tsutsui, Atsushi Toyama, Takami Tohyama, Sadamichi Maekawa, Journal of Physics and Chemistry of Solids 69, (2008), 3365-3368,
- Belectron transport in a ferromagnet-superconductor junction on grapheme
 Y. Asano, T. Yoshida, Y. Tanaka, and A. A. Golubov, Phys. Rev. B. 78, 014514 (2008)
- Shape of Cooper pairs in a normal-metal/superconductor junction
 Y. Tanaka, Y. Asano, and A. A. Golubov, Phys. Rev. B 77, 220504R (2008)

磁性、磁性材料

- "Exchange Coupling and Energy-Level Crossing in a Magnetic Chain [Dy 2Cu2] Evaluated by High-Frequency Electron Paramagnetic Resonance, "A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, and T. Ishida, Chemistry of Materials, 20, (2008), 3110-3119, 博士
- 2. "Ferromagnetic Dy-Ni and Antiferromagnetic Dy-Cu Couplings in Single-Molecule Magnets [Dy₂Ni] and [Dy₂Cu], "A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, and T. Ishida, Inorganic Chemistry, 47, (2008), 9763-9765,博士
- 3. Correction for "Ferromagnetic Dy-Ni and Antiferromagnetic Dy-Cu Couplings in Single-Molecule Magnets [Dy₂Ni] and [Dy₂Cu]," Inorganic Chemistry, 48, (2009), 3292,博士
- 4. "Magnetic Properties and Exchange Couplings of One-Dimensionally Arrayed 4f-3d Heterometallic [Ln₂Cu₂]_n Compounds," A. Okazawa, R. Watanabe, H. Nojiri, T. Nogami, and T. Ishida, Polyhedron, in press (doi:10.1016/j.poly.2008.12.035),博士
- 5. "アモルファスSmxRu100-x合金の作製と物性評価",太田新,室蘭工業大学博士前期課程論 文,2009,修士

- 6. "Novel Quantum Spin Systems of Multinuclear Metal Complexes", N. Hoshino, 11-37, 博士
- 7. "Elementary excitations of S=1/2 one-dimensional antiferromagnet KCuGaF6 in magnetic field and quantum sine-Gordon model", Umegaki, H. Tanaka, T. Ono, H. Uekusa and H. Nojiri, Phys. Rev. B 79 (2009) issue 14, in press
- 8. "三角格子反強磁性体TNNおよび類縁化合物の構造と磁性"、中治光晶、修士論文、2009
- 9. "Molecular Magnets Containing Wheel Motifs", N. Hoshino, A.M. Ako, A.K. Powell, H. Oshio, Inorg. Chem. (2009), accepted,
- 1 O. "Spin Canting in a Cobalt(II) Radical Complex with an Acentric Counter Anion", K. Mitsumoto, T. Shiga, M. Nakano, M. Nihei, H. Nishikawa, H. Oshio, Eur. J. Inorg. Chem. (2008), 4851-4855
- "Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Manganese-Lanthanide Hexanuclear Complexes", T. Shiga, N. Hoshino, M. Nakano, H. Nojiri, H. Oshio, Inorg. Chim. Acta, 14-15, (2008), 4113-4117
- 1 2. T. Sakai, M. Sato, K. Okunishi, Y. Otuska, K. Okamoto and C. Itoi, Quantum phase transitions of the asymmetric three-leg spin tube Physical Review B 78, 2008, 184415-1-11
- 1 3. "Magnetic Properties of Structure-Disordered Heavy Fermion Ce-Ru alloys", Y. Amakai, S. Murayama, Y. Obi, H. Takano, N. Momono, K. Takanashi, J. Phys: Conf. Series, 150 (2009) 042004,
- 14. "Evidence of a heavy fermion state in the disordered Ce-alloys system without translation symmetry", Y. Amakai, S. Murayama, Y. Obi, H. Takano, K. Takanashi, Phys. Rev. B, submitted, 2009,
- 1 5. "Temperature dependence of the interface moments in Co₂MnSi thin films" N. D. Telling, P. S. Keatley, L. R. Shelford, E. Arenholz, G. van der Laan, R. J. Hicken, Y. Sakuraba, S. Tsunegi, M. Oogane, Y. Ando, K. Takanashi, and T. Miyazaki, Applied Physics Letters, 92, 192503, 2008,
- 16. 白石誠司 「炭素原子の新たな機能を引き出すスピントロニクスとは?」 (「化学」解説記 事、2008年8月号)
- 17. 白石誠司「有機分子を介したスピン依存伝導の観測」(応用物理学会誌「応用物理」小特集 「基礎から学ぶスピンを操る科学・技術」2009年3月号)
- 18. 白石誠司 "Spin-dependent Transport and Spin Current in MolecuIar Spin devices", 「ま ぐね」 「スピン流に付随した新現象と応用」トピックス(2009年2月号)
- 1 9. 「Pressure-induced commensurate magnetic order in multiferroic HoMn₂O₅」, 「H. Kimura, K. Nishihata, Y. Noda, N. Aso, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, and T. Fujiwara」, 「J. Phys. Soc. Jpn 77(No.6) (2008) 063704」
- 2 O. 「Discovery of Polarization Flop Transition and Simultaneous Measurements of Magnetic Ordering and Dielectric Properties of TmMn₂0₅」, 「M. Fukunaga, K. Nishihata, H. Kimura, Y. Noda, and K. Kohn」, 「J. Phys. Soc. Jpn 77(No.9)(2008) 094711」

- 2 1. Magnetic and ferroelectric properties of multiferroic RMn₂0₅, Y. Noda, H. Kimura, M. Fukunaga, S. Kobayashi, I. Kagomiya and K. Kohn, J. Phys.: Condens. Matter 20 (2008) 434206
- 22. 「マルチフェロイック物質RMn₂0₅(R = 希土類, Bi, Y)における誘電秩序と磁気秩序の共存と結合」、「木村宏之、野田幸男、近 桂一郎」、「日本中性子科学会誌波紋 18, N04(2008)197」
- 2 3. 「Magnetic-Field-Induced Magnetic Phase Transitions Associated with Ferroelectricity in Multiferroic ErMn₂0₅」, 「H. Kimura, S. Wakimoto, M. Fukunaga, Y. Noda, K. Kaneko, N. Metoki, K. Kakurai, and K. Kohn」, 「J. Phys. Soc. Jpn 78(No.3)(2009) 034718」
- 24. [Spin-driven ferroelectricity in the multiferroic compounds of RMn₂O₅], [H. Kimura , Y. Noda, and K. Kohn J. Mag. Mag. Mat. 321(2009) 854]

複合材料

1. "Mo₅SiB₂/Mo基in-situ複合材の高靭化に及ぼすMo粒子径の効果", 吉見享祐, 近藤祐介, 丸山 公一, 耐熱金属材料123委員会研究報告, Vol. 49・No. 2, (2008), 215 - 225

非晶質、準結晶、液体状態

- "Malleable Hypoeutectic Zr-Ni-Cu-Al Bulk Glassy Alloys withTensile Plastic Elongation at Room Temperature", <u>Y. Yokoyama, K. Fujita</u>, A. R. Yavari and <u>A. Inoue</u>, Phil Mag Lett, (2009), in print
- 2. "Structure and thermophysical properties of molten BaGe by using electrostatic levitation technique", A. Ishikura, A. Mizuno, M. Watanabe, T. Masaki, T. Ishikawa and S. Yoda, Int. J. Thermophys., 29 (2008) p2015-2024.
- 3. "Plastic-deformation of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloys at High Temperatures", (修士)
 H. Yokoyama, T. Yamasaki and T. Kikuchi, Materials Science Forum, 561-565, 1295-1298 (2007)
- 4. "Viscosity measurements of Zr55Cu30Al10Ni5 and Zr50Cu40-XAl10PdX (X=0, 3and 7at.%) Supercooled Liquid Alloys by using a Penetration Viscometer", (修士)
 S. Maeda, T. Yamasaki, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue, Materials Sci. & Eng. A449-451, 203-206, (2007).
- 5. 'Defective Continuous Hydrogen-Bond Networks: An Alternative Interpretation of IR Spectroscopy, Diedrich A. Schmidt and Kazushi Miki , ChemPhysChem 9 (2008) pp. 1914 - 1919,
- 6. High-Temperature Measurements of Materials, Eds. Fukuyama, Hiroyuki; Waseda, Yoshio, Advances in Materials Research Vol.11, (2008, Springer) "Measurement of Structure of High Temperature and Undercooled Melts by using X-Ray Diffraction Methods Combined with Levitation Techniques", T. Masaki, A. Mizuno, and M. Watanabe, p. 1- 14.

- 7. "Uniform Plastic Deformation of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloys", T. Yamasaki, M. Sonobe and H. Yokoyama, Proc. of the 9th Int. Conf. On Technology Plasticity, 1836-1841 (ICTP 2008).
- 8. "Study of the structural relaxation-induced embrittlement of hypoeutectic Zr-Cu-Al ternaly bulk glassy alloys,
 Y. Yokoyama, T. Yamasaki, P. K. Liaw and A. Inoue, Acta Materialis (2008) in press.
- 9. "Viscous Flow Behaviours of Supercooled Liquids of Pre-annealed Zr55Cu30Al10Ni5 Bulk Letallic Glasses",
 T. Yamasaki, S. Maeda, T. Kikuchi, T. Fukami, Y. Yokoyama, T. Yamamoto, H. M. Kimura and A. Inoue, Materials Science Forum, 561-565, 1271-1274 (2007).
- 1 O. "Glass-structure Changes in Tilt-cast Zr-Cu-Al Glassy Alloys", Y. Yokoyama, T. Yamasaki, P. K. Liaw and R. A. Buchanan and A. Inoue, Materials Sci. & Eng. A449-451, 621-626, (2007).
- 1 1. "Volume Change in Zr50Cu40All0 Glassy Alloys", Y. Yokoyama, T. Yamasaki, P. K. Liaw, R. A. Buchanan and A. Inoue, J of Alloys and Compounds, 434-435, 434-435 (2007).
- 1 2. "Viscosity Mesurements of Zr55Cu30Al10Ni5 Supercooled Liquid Alloy under High-speed Heating Conditions", T. Yamasaki, S. Maeda, D. Okai, T.Fukami, Y. Yokoyama, N. Nishiyama, H. M. Kimura and A. Inoue Materials Science Forum, 539-543, 2071-2076 (2007).
- "Annealing Effects on Viscosity of Zr55Cu30Al10Ni5 Supercooled Liquids", T. Yamasaki, S. Maeda, T. Fukami, Y. Yokoyama, H. M. Kimura and A. Inoue, Materials Transactions, 48, 1834-1837 (2007)
- 1 4. "Drastic Increase in the Toughness of Structure Relaxed Hypoeutectic Zr59Cu31Al10 Bulk Metallic Alloy", Y. Yokoyama, T. Yamasaki, M. Nishijima and A. Inoue, Materials Transactions, 48, 1276-1281 (2007).
- 1 5. "Relations between the Thermal and Mechanical Properties of CastZr-TM-Al (TM: Cu, Ni or Co) Bulk Glassy Alloys, Y. Yokoyama, T. Yamasaki, P. R. Liaw and A. Inoue, Materials Transactions, 48, 1846-1849 (2007).

薄膜、超微粒子

- "A different type of reentrant behavior in superconductor/thin graphite film/superconductor Josephson junctions", T. Sato, A. Kanda, T. Moriki, H. Goto, S. Tanaka, Y. Ootuka, H. Miyazaki, S. Odaka, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, Physica C 468, (2008), 797-800,
- 2. "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、Vol. 29, (2008), No. 5, 315-320

- "Superconducting proximity effect through graphene and graphite films", M. Hayashi,
 H. Yoshioka, A. Kanda Journal of Physics Conference Series, 109, (2008), 012014,
- 4. "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, 109, (2008), 012301
- 5. "Gate control of spin transport in multipayer graphene", H. Goto, A. Kanda, T. Sato, S. Tanaka, Y. Ootuka, S. Odaka, H. Miyazaki, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, Appl. Phys. Lett. 92, (2008), 212110
- 6. "グラフェンをめぐる展開",神田晶申,パリティ,第24巻第1号,(2009), 33-36,
- 7. Yuji Misumi, Satoru Masatsuji, Ryoji Sahara, Soh Ishii, and Kaoru Ohno, "A lattice Monte Carlo simulation of the FePt alloy using a first-principles renormalized fourbody interaction", J. Chem. Phys. 128, 234702;1-5 (2008).
- 8. Tsuguo Morisato, Kaoru Ohno, Tsutomu Ohtsuki, Kentaro Hirose, Marcel Sluiter, and Yoshiyuki Kawazoe, "Electron-capture decay rato of ⁷Be@C₆₀ by first-principles calculations based on density functional theory", Phys. Rev. B 78, 125416;1-7 (2008)
- 9. Adsorption States of Dinitrogen on Small Tungsten Nanoclusters, 山口渡,村上 純一, CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 455-4-6, pp.261-264、2008/04
- 1 O. A Computational Study on Molecular Adsorption States of Nitrogen on a Tungsten Tetramer, 山口 渡、村上 純一, PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, 11-6, pp.943-949、2009/02
- 1 1. Synthesis and nanostructure of boron nitride nanotubes grown from iron-evaporated boron, T. Oku, N. Koi and K. Suganuma, Diamond Relat. Mater. 17 (2008) 1805-1807
- 1 2. Growth of boron nitride nanohorn structures, T. Oku, K. Hiraga and T. Matsuda, Mater. Trans. 49 (2008) 2461-2464
- 1 3. Electronic and optical properties of boron nitride nanotubes, T. Oku, N. Koi and K. Suganuma, J. Phys. Chem. Solids 69 (2008) 1228-1231
- 14. "Structures and Reactions of Methanol Molecules on Cobalt Cluster Ions Studied by Infrared Photodissociation Spectroscopy", S. Hirabayashi, R. Okawa, M. Ichihashi, Y. Kawazoe and T. Kondow, J. Chem. Phys. 投稿中
- 1 5. "Size-Dependent Reactivity of Cobalt Cluster Ions with Nitrogen Monoxide: Competition between Chemisorption and Decomposition of NO", T. Hanmura, M. Ichihashi, R. Okawa and T. Kondow, Int. J. Mass Spectrom. 280, (2009), 184-189
- 1 6. "「Hetero-Epitaxial Growth of ZnO Film by Temperature Modulated Metalorganic Chemical Vapor Deposition」", Eiji Fujimoto, Masatomo Sumiya, Tsuyoshi Ohnishi, Kenji Watanabe, Mikk Lippmaa, Yuji Matsumoto, and Hideomi Koinuma, APEX Vol. 2 (2009), 045502,

熱力学的性質、相図

- 1. <u>S. Sato</u>, T. Okamura and J. Ye: Analysis of thermal parameters and factors acting on thermal conduction of low-k films, Surf. Interface Anal. 40 (2008), 1362-1366
- 2. "Quantitative approach to the understanding of catalytic effect of metal oxides on the desorption reaction of MgH₂", H. Hirate, Y. Saito, I. Nakaya, H. Sawai, Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba and H. Nakai, International Journal of Quantum Chemistry, in press,
- 3. "Synthesis and decomposition of perovskite-type hydrides, MMgH₃ (M = Na, K, Rb)", K. Komiya, N. Morisaku, R. Rong, Y. Takahashi, Y. Shinzato, H. Yukawa and M. Morinaga, Journal of Alloys and Compounds, 453 (2008) 157-160
- 4. "水素貯蔵用錯体水素化物の合成と脱水素化過程",中矢一平,修士論文(名古屋大学大学院 工学研究科),2008,修士
- 5. "Direct Dry Syntheses and Thermal Analyses of a Series of Aluminum Complex Hydrides", T. Sato, K. Ikeda, H.-W. Li, H. Yukawa, M. Morinaga and S. Orimo, Materials Transactions, 50 (2009) 182

結晶成長、欠陥

- "Poly-Si films with long carrier lifetime prepared by rapid thermal annealing of Cat-CVD amorphous silicon thin films", K. Ohdaira, Y. Abe, M. Fukuda, S. Nishizaki, N. Usami, K. Nakajima, T. Karasawa, T. Torikai, H. Matsumura, Thin Solid Films, 516, (2008), 600-603
- 2. "Influence of growth temperature and cooling rate on the growth of Si epitaxial layer by dropping-type liquid phase epitaxy from the pure Si melt", Z. M. Wang, K. Kutsukake, H. Kodama, N. Usami, K. Fujiwara, Y. Nose, K. Nakajima, J. Crystal Growth, 310, (2008), 5248-5251
- 3. 予稿集「格子欠陥研究の現状と今後の在り方」東北大学金属材料研究所ワークショップ
- 予稿集「格子欠陥研究の現状と今後の在り方」(第2回)東北大学金属材料研究所ワーク ショップ
- 5. "Analysis of oxygen incorporation in unidirectionally solidified multicrystalline silicon for solar cells", Hitoshi Matsuo, R. Bairava Ganesh, Satoshi Nakano, Lijun Liu, Koji Arafune, Yoshio Ohshita, Masafumi Yamaguchi, Koichi Kakimoto, Journal of Crystal Growth, 310, (2008) 2204-2208,博士
- 6. "Thermodynamical analysis of oxygen incorporation from a quartz crucible during solidification of multicrystalline silicon for solar cell", Hitoshi Matsuo, R. Bairava Ganesh, Satoshi Nakano, Lijun Liu, Yoshihiro Kangawa, Koji Arafune, Yoshio Ohshita, Masafumi Yamaguchi, Koichi Kakimoto, Journal of Crystal Growth, Vol.310, (2008) 4666-4671,博士
- 7. "Marked improvements in electrical and optical properties for MOVPE InN annealed at a low temperature (300 °C) in 0_2 atmosphere", K. Sugita, Y. Nagai, D. Matsuoka, A. Hashimoto, H. Harima, and A. Yamamoto, , physica status solidi (c), 5 (2008)1765,博士

- 8. "Electrical conduction along dislocations in GaN studied by scanning spreading resistance", K.Edagawa, T.Yokoyama, H.Oiwa, Y.Kamimura and I.Yonenaga, AMTC Lett., 1, (2008), 230
- 9. "Electrical conduction along dislocations in plastically deformed GaN", Y.Kamimura, T.Yokoyama, H.Oiwa, K.Edagawa and I.Yonenaga, IOP Conf.Ser.: MSE, to be published, (2009)
- 1 O. "Single crystal growth of langataite (La₃Ta_{0.5}Ga_{5.5}O₁₄) by vertical Bridgman (VB) method along [21-1-0] in air and in an Ar atmosphere", T. Taishi, N. Bamba, K. Hoshikawa, I. Yonenaga, J. Cryst. Growth 311 (2008) 205-208.
- 11. "Microstructure formation and in situ phase identification from undercooled Co-61.8 at.% Si melts solidified on an electromagnetic levitator and an electrostatic levitator", M. Li, K. Nagashio, T. Ishikawa, A. Mizuno, M. Adachi, M. Watanabe, S. Yoda, K. Kuribayashi, Y. Katayama, Acta Materialia, 56, (2008) p2514-2525.
- 1 2. "Optimization of the design of a crucible for a SiC sublimation growth system using a global model", X. J. Chen, L. J. Liu, H. Tezuka, Y. Usuki, K. Kakimoto, Journal of Crystal Growth, Vol. 310, (2008) 1810-1814
- 1 3. "Study on thermal stress in a silicon ingot during a unidirectional solidification process", X. J. Chen, S. Nakano, L. J. Liu,
 K. Kakimoto, Journal of Crystal Growth, 310, (2008) 4330-4335
- 1 4. "Etching and optical deterioration of nitrogen-face of wurtzite InN in NH₃ ambient", A. Yamamoto, K. Sugita, Y. Nagai, and A. Hashimoto, physica status solidi (c), 5 (2008)1762.
- 1 5. "Investigations on scattering centers in CsB₃O₅ crystals", D. Rajesh, M. Yoshimura, H. Shimatani, Y. Mori, R. Jayavel and T. Sasaki, Crystal Growth & Design, 8, (2008), 3713-3716
- 16. "固相成長法によるSi(Si0.7Ge0.3)多結晶膜の形成と素子応用",板山泰裕,山梨大学医学工 学総合教育部修士論文(2009)

超高温、プラズマ

- "Osteoconductivity of titania films prepared by electron-cyclotron-resonance plasma oxidation of implant titanium.", H. Masumoto, T. Goto, Y. Orii, Y. Honda, O. Suzuki and K. Sasaki, Key Eng. Mater., 361-363, 2008, 717-720
- 2. "Effects of high heat flux hydrogen and helium mixture beam irradiation on surface modification and hydrogen retention in tungsten materials", K. Tokunaga, T. Fujiwara, K. Ezato, S. Suzuki, M. Akiba, H. Kurishita, S. Nagata, B. Tsuchiya, N. Yoshida, Journal Nuclear Materials, in press.
- 3. "OPTICAL PROPERTY CHANGE ON METALLIC MIRROR MATERIALS BY LOW ENERGY HELIUM IRRADIATION", K. Tokunaga, T. Fujiwara, N. Yoshida, A. Ebihara, M. Tokitani, A. Sagara, S. Nagata, B. Tsuchiya, to be submitted in Journal of Plasma and Fusion Research Series.

照射、原子力関連(アクチノイト・等)

- "Direct observations of thermally induced structural changes in amorphous silicon carbide", M. Ishimaru, A. Hirata, M. Naito, I.-T. Bae, Y. Zhang, and W. J. Weber, J. Appl. Phys. 104, 033503-1-033503-5 (2008),
- "Structural relaxation in amorphous SiC studied by in situ transmission electron microscopy", M. Ishimaru, A. Hirata, M. Naito, I.-T. Bae, Y. Zhang, and W. J. Weber, Proc. 9th Asia-Pacific Microscopy Conf. 708-709 (2008),
- 3. "Structural characterization of metastable iron silicides formed in the Fe ion implanted Si", M. Naito and M. Ishimaru, Proc. 9th Asia-Pacific Microscopy Conf. 822-823 (2008),

結晶構造(回折)

- Crystal Growth, Crystal Structure and Optical Properties of Ce-doped Oxyapatite Single Crystals (Ceを添加したアパタイト型酸化物単結晶の育成、その結晶構造と光学特性 について) 扇 嘉史 東京大学大学院理学系研究科修士論文(分類14)
- 2. Synthesis of Single Crystal (Mg_{1-x}Fe_x)_{1-δ}0 (x=0.001-1.00) Solid-solution and Electrical Conduction mechanism at High Temperature and Pressure. Akira Yoshiasa, Kazumasa Sugiyama, Shunsuke Sakai, Hiroshi Isobe, Daisuke Sakamoto, Ken' ichi Ota, Hiroshi Arima, and Humihiko Takei, Journal of Crystal Growth, 311, (2009) 974-977
- 3. Peculiar site preference of B and Ga in MgAl204 spinel solid solution, _Akira Yoshiasa, <u>Shunsuke Sakai</u>, Kazumasa Sugiyama, Akihiko Nakatsuka, Maki Okube, Satoshi Sasaki, and Eiji Ito, Acta Cryst. A64 (2008) C500-501
- "X-ray fluorescence hologram of In1-xGaxSb mixed crystal", S. Hosokawa, T. Ozaki, N. Takata, H. Ikemoto, N.Happo, T. Shishido, and K. Hayashi, J. Cryst. Growth 311, (2009), 978-981
- 5. "Structural analysis of Ti50Ni44Fe6 single crystal by X-ray fluorescence holography", W. Hu, K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, T. Terai, T. Fukuda, T. Kakeshita, H. Xie, and T. Xiao, J. Cryst. Growth 311, (2009), 982-985
- 6. "Atomic image around Mn atoms in diluted magnetic semiconductor Cd0.6Mn0.4Te obtained from X-ray fluorescence holography", N. Happo, K. Hayashi, and S. Hosokawa, J. Cryst. Growth 311, (2009), 990-993
- 7. "単結晶及び添加元素に対する構造解析のための蛍光X 線ホログラフィー",林好一, 宍戸統 悦, 八方直久, 細川伸也, J. Flux Growth 3, (2008), 56-60
- 8. Y Crystal growth and structural characterizations of Ce-doped Gd9.33(SiO4)602 single crystals, Ohgi, H. Kagi, H. Arima, A. Ohta, K. Kamada, A. Yoshikawa and K. Sugiyama, J. Crystal Growth, 311, 526-529, 2009.
- 9. "Crystal structure and physical properties of new boride Ca_{1+ε}Co₄B₄", Yukari Katsura, Hiraku Ogino, Yutaka Matsumura, Shigeru Horii, Jun-ichi Shimoyama and Kohji Kishio, J. Phys.: Conf. Ser., In Press.,博士

電気的、光学的性質

- "In-plane conduction and c-axis polarization in misfit-layered oxide [Bi₂Ca₂O₄]_qCoO₂", M. Maki, K. Machida, T. Mori, T. Nishizaki and N. Kobayashi, Phys. Rev. B78, (2008), 073101-1-3, 修士
- "Phenomenological analysis for spin-Seebeck effect in metallic magnets", K. Uchida, S. Takahashi, J. Ieda, K. Harii, K. Ikeda, W. Koshibae, S. Maekawa, and E. Saitoh, J. Appl. Phys. 105, (2009), 07C908,
- 3. "Observation of the spin Seebeck effect", K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa, and E. Saitoh, Nature 455, (2008), 778-781
- 4. "Theoretical study of thermoelectric and Hall effects in the layered cobalt oxides, Na_xCoO₂", W. Koshibae, A. Oguri and S. Maekawa, J. Phys. and Chem. Solids 69, (2008), 3214-3216
- "Enhancement of phonon effects in photoexcited states of one-dimensional Mott insulators", H. Matsueda, A. Ando, T. Tohyama and S. Maekawa Phys. Rev. B 77, (2008) 193112 (1-4),
- "Effect of electron-phonon interaction on optical response in one-dimensional cuprates", H. Matsueda, A. Ando, T. Tohyama and S. Maekawa J. Phys. Chem. Solids 69, (2008) 3070-3073,
- "Effect of electron-phonon interaction on optical response in one-dimensional cuprates", T. Tohyama and H. Matsueda Prog. Theor. Phys. Suppl. 176, (2008) 165-181
- 8. "High Mobility and Luminescent-Efficiency in Organic Single-Crystal Light-Emitting Transistors," S. Z. Bisri, T. Takenobu, Y. Yomogida, H. Shimotani, T. Yamao, S. Hotta, and Y. Iwasa, Advanced Functional Materials, in press
- 9. "Organic-Crystal Light-Emitting Field-Effect Transistors Driven by Square-Wave Gate Voltages," T. Yamao, K. Terasaki, Y. Shimizu, and S. Hotta, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, in press,
- 1 O. "Crystal Structure and FET Characteristics of an n-type Thiophene/Phenylene Cooligomer of 1, 4-bis{5-[4-(trifluoromethyl)phenyl]thiophen-2-yl}benzene," S. Hotta, Y. Shimizu, T. Yamao, M. Goto, and R. Azumi, Chemistry Letters, Vol. 38, No. 3, (2009), pp. 294-295,
- "Organic Light-Emitting Filed-Effect Transistors Operated by Alternating-Current Gate Voltages," T. Yamao, Y. Shimizu, K. Terasaki, and S. Hotta, Advanced Materials, Vol. 20, No. 21, (2008), pp. 4109-4112,
- 1 2. Air-assisted high-performance field-effect transistor with thin films ofpicene H. Okamoto, N. Kawasaki , Y. Kaji, Y. Kubozono, A. Fujiwara, M. Yamaji, J. Am. Che. Soc 130, 10470-10471 (2008)
- 1 3. High-performance C₆₀ thin film field-effect transistors with parylene gate insulator, Y.Kubozono, S.Haas, W. L.Kalb, P.Joris, F.Meng, A.Fujiwara, B.Batlogg, Appl. Phys.Lett. 93, 033316-1-033316-3 (2008)
- 14. Trap states and transport characteristics in picene thin film field-effct transistor, N. Kawasaki, Y. Kubozono, H. Okamotoo, A • Fujiwara, M. Yamaji, Appl. Phys. Lett. 94, 043310-1-043310-3 (2009).

- 1 5. High-performance C₆₀ and picene thin film field-effect transistors with conducting polymer electrodes in bottom contact structure, Y.Kaji, R.Mitsuhashi, X • Lee, H. Okamoto, T.Kambe, N • Ikeda, A.Fujiwara, M/Yamaji, K.Omote, Y.Kubozono, Organic Electronics, 10, 432-436(2009)
- 1 6. "UV laser-induced damage tolerance measurements of CsB₃O₅ crystals and its application for UV light generation", D. Rajesh, M. Yoshimura, T. Eiro, Y. Mori, T. Sasaki, R. Jayavel, T. Kamimura, T. Katsura, T. Kojima, J. Nishimae and K. Yasui, Opt. Mat., 31, (2008), 461-463,
- 1 7. "Effect of water impurity in CsLiB₆O₁₀ crystal bulk-laser induced damage threthold and transmittance in the ultraviolet region", T. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Honda, M. Nishioka, Y. Shimizu, Y. Kitaoka, Y. Mori and T. Sasaki, Appl. Opt. 48, (2009), 1658-1662,
- 18. "Generation and wavelength control of resonant luminescence from silicon photonic crystal microcavities with Ge dots", Jinsong Xia, Ryuichiro Tominaga, Seiji Fukamizu, Noritaka Usami, and Yasuhiro Shiraki, Jpn. J. Appl. Phys. 48, (2009), 022102
- 1 9. "Resonant photoluminescence from Ge self-assembled dots in optical microcavities", J.S. Xia, R. Tominaga, N. Usami, S. Iwamoto, Y. Ikegami, K. Nemoto, Y. Arakawa, and Y. Shiraki, J. Crystal Growth 311, (2009). 883-887
- 2 O. "Room-temperature light-emission from Ge quantum dots in photonic crystals", Jinsong Xia, Koudai Nemoto, Yuta Ikegami, Noritaka Usami, Yasushi Nakata, Yasuhiro Shiraki, Thin Solid Films 57, (2008), 125-127

NMR、メスバウアー

 "Heavy-Fermion Like Behavior in Amorphous CexMn100-x System Studied by 55Mn NMR", H. Niki, K. Okamura, R. Mahoe, M. Yogi, Y. Amakai, H. Takano, S. Murayama, Y. Obi, J. Phys: Conf. Series, 150 (2009) 042142

表面、界面、トンネル現象、触媒

- S. Suzuki, T. Yamamoto, <u>K. Shinoda</u> and <u>S. Sato</u>: Characterization of surface oxide layers formed on Fe-Al alloys by annealing under different atmospheres, Surf. Interface Anal. 40 (2008), 311-314
- N. Ohtsu, A. Nomura, M. Oku, T. Shishido, <u>K. Wagatsuma</u>: X-ray photoelectron spectroscopic studies on oxidation behavior of nickel and iron aluminides under oxygen atmosphere at low pressures, Appl. Surf. Sci., 254 (2008) 5336-5341
- N. Ohtsu, M. Oku, A. Nomura, T. Sugawara, T. Shishido, <u>K. Wagatsuma</u>: X-ray photoelectron spectroscopic studies on initial oxidation of iron and manganese monosilicides, Appl. Surf. Sci., 254 (2008) 3288-3294.
- 4. C₇₀ close-packed surfaces and single molecule void-formation by local electric field through a scanning tunneling microscope tip, Y. Ohta, R. Mitsuhashi, R, Nouchi, A. Fujiwara, S. Hino, Y. Kubozono, Appl, Phys. Lett, 94, 043107 (2009)
- 5. '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, Surface Science 602 (2008) pp. 843-851,

- 6. 'Electronic structure of the Si(110)-(16A2) surface: High-resolution ARPES and STM investigation', Kazuyuki Sakamoto, Martin Setvin, Kenji Mawatari, P. E. J. Eriksson, Kazushi Miki, and R. I. G. Uhrberg, Physical Review B79 (2009) 045304,
- 7. "Large tunnel magnetoresistance in magnetic tunnel junctions using a Co₂MnSi Heusler alloy electrode and a MgO barrier", Sumito Tsunegi, Yuya Sakuraba, Mikihiko Oogane, Koki Takanashi, and Yasuo Ando, Appllied Physics Letters, 93, 112506, 2008,
- 8. "Development of high-sensitive magnetoresistance devices using half-metallic Heusler alloy Co₂MnSi", Y. Sakuraba, T. Iwase, S. Tsunegi, K. Saito, M. Oogane, Y. Ando, A. Sakuma and K. Takanashi, 電子情報通信学会技術研究報告, 108, 13-18, 2008,

電気化学的性質、腐食

- 1. Electrochemical properties of the Ag⁺ Ag and other reference electrodes in the LiCl-KCl eutectic melts, O. Shirai, T. Nagai, <u>A. Uehara</u>, H. Yamana, Journal of Alloys and Compounds, 456, 498-502, (2008).溶融塩系におけるアクチノイドの化学, <u>上原章寛</u>, ぶんせ き、 4 (2008) 183
- 2. Electrochemical Redox Reactions of Chromium and Iron Ions in Molten NaCl-2CsCl Eutectic for Pyro-Reprocessing of Nuclear Fuels, <u>A. Uehara</u>, O. Shirai, T. Nagai, T. Fujii, H. Yamana, Journal of Applied Electrochemistry, 39 (2009) 827-835.
- 3. EXAFS Studies of Uranium Ions in Calcium Chloride Hydrate Melts, <u>A. Uehara</u>, T. Fujii, H. Matsuura, N. Sato, H. Yamana, Y. Okamoto, KEK report (2008)

機械的性質

- "Ultrahigh Fatigue Strength in Ti-based Bulk Metallic Glass", <u>K. Fujita</u>, T. Hashimoto, W. Zhang, N. Nishiyama, C. Ma, <u>H. Kimura and A. Inoue</u>, Reviews on Advanced Materials Science, 18, (2008), 137-139
- 2. "亜共晶組成Zr-Cu-Alバルク金属ガラスの引張挙動およびひずみ速度依存性",城田明典,<u>徳</u> <u>永仁夫,藤田和孝,横山嘉彦,木村久道,井上明久</u>,日本金属学会誌, 72,(2008),722-727
- 3. "Cu-Zr-Ag-Alバルク金属ガラスの平面ひずみ破壊靱性",坂本有卯幾,<u>徳永仁夫,藤田和</u> <u>孝</u>,張偉,<u>木村久道,井上明久</u>,日本金属学会誌,72,(2008),644-647
- 4. "Formation of High-strength Nano-micro Duplex Structures in Electro- deposited Nibased Alloys", (修士)
 N. Oda, T. Okada, M. Sonobe, T. Yamasaki and T. Fukami, J of Alloys and Compounds, 434-435, 283-285 (2007).
- 5. Mechanical Properties and Phase Stability of Ti-Cr System Alloys Y. Murayama, S. Sasaki, S. Rajanapolan, D. Huber, H. Kimura, A. Chiba and H. L. Fraser Proceedings of TMS 138th Annual Meeting & Exhibition, vol. 3, General Paper Selections, 2009, p. 263-270
- 6. "Tensile Strength of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloys with Finely Dispersed Micrometer sized Array Through-Holes",
 T. Yamasaki, N. Oda, H. Matsuoka and T. Fukami, Materials Sci. & Eng. A449-451, 833-835 (2007).

- 7. 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,(2008),312-317,
- 8. "生体用PMMA充填多孔質純チタンの力学的特性に及ぼすシランカップリング処理の影響",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,進藤拓,日本金属学会誌,72,(2008),839-845

分光、分析

- 1. <u>K. Wagatsuma</u>: High-precision detection method of emission signals from a pulsed radio-frequency glow discharge plasma by using a fast Fourier transform analyzer, Anal. Sci., 25 (2009) 157-159
- 2. H. Shimabukuro, <u>T. Ashino</u>, <u>K. Wagatsuma</u>: Temporal variations in gas temperature in an atomization stage of cadmium and tellurium evaluated by using the two-line method in graphite furnace atomic absorption spectrometry, Anal. Sci., 24 No. 9 (2008) 1165-1170
- <u>T. Ashino, N. Ohtsu</u>, <u>K. Wagatsuma</u>: Trace analysis of released matallic ions in static immersion test for characterization of metallic biomaterials, Mat. Trans., 49 (2008) 1342-1345.
- 4. C. Kitaoka, <u>K. Wagatsuma</u>: Optimum observation conditions of emission spectra from laser induced plasmas evaluated by using a two-dimensionally imaging spectrograph, Anal. Sci., 24 (2008) 785-789.
- 5. "Birefringence of b-BaB204 crystalin the terahertz region for parametric device design", E. Estacio, S. Saito, T. Nakazato, Y. Furukawa, N. Sarukura, M. Cadatal, M. Pham, C. Ponseca, Jr., H. Mizuseki, Y. Kawazoe, Applied Physics Letters, Vol.92 No.9, 2008, 091116
- 6. "Observation of birefringence in BBO crystals in the terahertz regime", Shigeki Saito, Elmer Estacio, Tomoharu Nakazato, Yusuke Furukawa, Toshihiko Shimizu, Nobuhiko Sarukur, Marilou Cadatal, Minh Hong Pham, Carlito Ponseca Jr. Hiroshi Mizuseki, Yoshiyuki Kawazoe, Journal of Crystal Growth, Vol. 311 Issue 3, (2009), 895-898
- 7. "High-precision detection method of emission signals from a pulsed radio-frequency glow discharge plasma by using a fast Fourier transform analyzer", K. Wagatsuma, Anal. Sci., 25 (2009) 157-159,

電子、光学顕微鏡

 Real-time observation and control of pentacene film growth on the in-plane heterogeneous substrate" Y. Tsuruma, A. Al-Mahboob, S. Ikeda, J. T. Sadowski, G. Yoshikawa, Y. Fujikawa, T. Sakurai, K. Saiki, Adv. Mat. (to be submitted) 2. "Microstructural evolution of Cu-1 at.% Ti alloy aged in a hydrogen atmosphere and its relation with the electrical conductivity", S. Semboshi, T.Al-Kassaab, R. Gemma and R. Kirchheim, Ultramicroscopy, in press.

中性子、電子、イオン、X線散乱

- "Momentum-resolved charge excitations in high-T_c 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. Tsutsui, T. Tohyama, S. Maekawa, K. Yamada, T. Masui, S. Tajima, H. Kawashima, J. Akimitsu, Journal of Physics and Chemistry of Solids 69, (2008), 3118-3124
- Search of Long-Range Magnetic Ordering in a Superconducting Five-Layered Cuprate , C. H. Lee, A. Iyo, K. Kihou, H. Kito, H. Hiraka, K. Ohoyama and K. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 073706 (2008),
- 3. Relationship Between Crystal Structure and Superconductivity in LnFeAsO_{1-y} (Ln=lanthanide), C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. T. Fernandez-Diaz, R. Kumai, K. Miyazawa, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden and K. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 44 (2008) Suppl. C,
- 4. Effect of Structural Parameters on Superconductivity in Fluorine-Free LnFeAsO_{1-y}, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. T. Fernandez-Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden and K. Yamada J. Phys. Soc. Jpn. 77, 083704 (2008),
- 5. "Momentum-resolved charge excitations in high-T_c 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. Tsutsui, T. Tohyama, S. Maekawa, K. Yamada, T. Masui, S. Tajima, H. Kawashima, and J. Akimitsu, J. Phys. Chem. Solids 69, (2008), 3118-3124,

強磁場、高圧

- Electronic states of single crystal CeAl₂ near the pressure-induced quantum critical point, H. Miyagawa, G. Oomi, M. Ohashi, I. Satoh, T. Komatsubara, M. Hedo, Y. Uwatoko, Phys. Rev. B 78 (2008) 064403-1-8,
- Pressure-induced Quantum Critical Phenomena in the f Electron Compound CeTX₂, Masashi Ohashi and Isamu Satoh, KINKEN Research Highlights 2008, 49

計算機

1. "第一原理計算プログラムパッケージ TOMBO を用いた水素吸蔵材料に対する全電子混合基底 計算", 亀卦川理, 東北大学大学院工学研究科 知能デバイス材料学専攻 修士論文(2009)

- 2. "Crystal-like Low Frequency Phonons in the Low-density Amorphous and High-density Amorphous Ices" R. V. Belosludov, O. S. Subbotin, H. Mizuseki, P. M. Rodger, Y. Kawazoe, and V. R. Belosludov J. Chem. Phys. 129 (2008) 114507, (国際)
- 3. Guoying Gao, Artem R. Oganov, Aitor Bergara, Miguel Martinez-Canales, Tian Cui, Toshiaki Iitaka, Yanming Ma, and Guangtian Zou, "Superconducting High Pressure Phase of Germane", Phys. Rev. Lett. 101, 107002 (2008).
- 4. Emiko Sugimura, Toshiaki Iitaka, Kei Hirose, Katsuyuki Kawamura, Nagayoshi Sata, and Yasuo Ohishi, "Compression of H2O ice to 126 GPa and implications for hydrogen bond symmetrization: Synchrotron x-ray diffraction measurements and density functional calculations", Phys. Rev. B 77, 214103 (2008)
- 5. Xin Chen, Yi Wang, Tian Cui, Yanming Ma, Guangtian Zou, and Toshiaki Iitaka, "HgTe: A potential thermoelectric material in the cinnabar phase", J. Chem. Phys. 128, 194713 (2008)
- 6. Y. Yao, J.S. Tse, J. Sun, D.D. Klug, R. Martonák and T. Iitaka, "Comment on "New Metallic Carbon Crystal", Phys. Rev. Lett. (submitted)
- 7. Study of Zn-substituted germanium clathrates as high performance thermoelectric materials assisted by first-principles electronic structure calculation", T. Eto et al, Mater. Trans. 50, (2009), 631.
- 8. "First-Principles study of semiconducting clathrate Ba8Al16Ge30", K. Akai et al, J. Elec. Mater. (in press)
- 9. "Hybrid Method for Coupling Molecular Dynamics and Continuum:Applications to Onedimensional Models", Yasuhiro Senda and Guehee Kim, Prog. Theor. Phys. Supp., (in press).

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. "生体用ジルコニウム・ニオブ系合金の力学的生体親和性",赤堀俊和,新家光雄,仲井正昭, 堤 晴美,日本金属学会2008年秋季大会,熊本大学黒髪キャンパス,2008.9.23-25
- 2. Mechanical Biocompatibility of Low-Modulus Beta type Titanium Alloy in Biomedical Applications ", M. Niinomi, T. Akahori, M. Nakai, H. Tsutsumi, T. Hattori, K. Morikawa and H. Hashimoto, 17th International Conference on Processing and Fabrication of Advance Materials (PFAM XVII), India Habitat Centre, New Delhi, India, 2008. 12.15-17
- 3. "Thermomechanical Treatments for Creating Superelastic Functionality in Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr for Biomedical Applications", M. Niinomi, T. Akahori, H. Otomo, M. Nakai, H. Tsutsumi, 4th International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials (ISAEM-2008), Noyori Conference Hall, Nagoya University, Japan, 2008. 11. 18-21
- 4. "Relationship between Mechanical Properties and Microstructure of Dental Ag-20Pd-14.5Cu-12Au Alloy", T. Kanno, M. Niinomi, T. Akahori, M. Nakai, H. Tsutsumi, H. Fukui, 4th International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials (ISAEM-2008), Noyori Conference Hall, Nagoya University, Japan, 2008. 11. 18-21
- 5. The Mechanical Behavior and Biocompatibility of Vanadium-Free Titanium-Aluminum-Niobium Alloy", C. J. Boehlert, T. Akahori, M. Niinomi, 4th International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials (ISAEM-2008), Noyori Conference Hall, Nagoya University, Japan, 2008. 11. 18-21,
- 6. "Improvement in Mechanical Functionality of Porous Titanium by Biopolymer Filling", M. Niinomi, M. Nakai, T. Akahori, H. Yamanoi, S. Itsuno, N. Haraguchi, Y. Itoh, T. Ogasawara, T. Onishi and T. Shindoho, Materials Science & Technology 2008 (MS&T2008, David L. Lawrence Convention Center Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 2008. 10. 5-9
- 7. "Improvenent of Mechanical Biofunctionality of Porous Titanium by Filling Medical Polymer", M. Niinomi, M. Nakai, T. Akahori, H. Yamanoi, S. Itsuno, N. Haraguchi, Y. Itoh, T. Ogasawara, T. Onishi and T. Shindouh, 2nd PNU-IMR Joint Workshop on Advanced and Bio Materials, Haeunde Grand Hotel, Busan Korea, 2008. 6.7-8
- "Influence of heat treatment on thermal and electrical conductivities of Hastelloy substrate for YBCO-coated conductor", T. Kikegawa, Y. Kikuchi, A. Ishiyama, Y. Yamada, Y. Shiohara, ISS 2008, Tukuba Japan, October 28, 2008,
- 9. Relationship between mechanical properties and microstructure of dental Ag-20Pd-14.5Cu-12Au alloy, T. Kanno, M. Niinomi, T. Akahori, M. Nakai, H. Tsutsumi, H. Fukui, 4th international symposium on designing, processing and properties of advanced engineering materials (ISAEM-2008), 2008.11.19

- 1 O. "Titanium Alloys Composed Nontoxic- and Allergy-free Elements with High Mechanical Biocompatibility", M. Niinomi, T. Akahori, and M. Nakai, 8th World Biomaterials Congress, 2008.05.28
- 1 1. "Mechanical Biocompatibility of Low-Modulus Beta type Titanium Alloy in Biomedical Applications", M. Niinomi, T. Akahori, M. Nakai, H. Tsutsumi, T. Hattori, K. Morikawa and H. Hashimoto, 17th International Conference on Processing and Fabrication of Advance Materials (PFAM XVII), 2008.12.15
- 1 2. "Effect of Young's Modulus in Metallic Implants on Bone Remodeling and Atrophy", M. Niinomi, 3rd International Symposium for Interface Oral Health Science, 2008.01.16
- 13. "New β-titanium alloys for biomedical applications", M. Niinomi, T. Akahori, M. Nakai, H. Tsutsumi and T. Hattori, 日本金属学会2009年度春期大会 Kim-Jim シンポジウム, 2008.03.09
- 1 4. "Use of Ring Sample for High-Pressure Torsion and Microstructural Evolution with Equivalent Strain ", Y. Ito, Y. Harai, T. Fujioka, K. Edalati and Z. Horita, The 4th International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation (NanoSPD4), August 18-22, 2008, Goslar, Germany
- 1 5. "Grain Refining Mechanism of Pure Al Using Severe Plastic Deformation", Y. Ito and Z. Horita, 11th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PHYSICS OF MATERIALS (ISPMA11), August 24-28, 2008 Prague, Czech Republic
- 1 6. "Grain Refinement of Pure Metals Using High-Pressure Torsion", Z. Horita, International Symposium on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM-2008), November 21-24, 2008, Fukuoka, Japan
- 1 7. Positron annihilation study of Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ bulk metallic glass, A. Ishii, Y. Yokoyama, T. J. Konno, A. Iwase, and F. Hori, Positron Study in Defects (PSD08), Prague, Czech Rep., 2008, Sep.
- 18. "Microstructure of Cu-3 at.% Ti alloy aged in a hydrogen atmosphere and its relation with electrical and mechanical properties", S. Semboshi, T. Nishida, H. Numakura, T. Al-Kassab and R. Kirchheim, Material Science and Technology 2008 Conference (MS&T' 08), Pittsburgh, PA, USA, 2008/10/6
- 1 9. "Microstructure and electrical conductivity of Cu-Ti alloys aged in hydrogen atmosphere", S. Semboshi, R. Gemma, T. Al-Kassab, A. Pundt and R. Kirchheim, Deutsche Physilalische Gesellschaft e.V. (DPG), Berlin, 2008/ 2/ 28,
- 2 O. "The crystallography of lath martensite formed at austenite grain boundaries in Fe-Ni-Mn alloy", S. Morito, J. Nishikawa, T. Ohba, T. Furuhara and T. Maki, Int. Conf. on Martensitic Transformations 2008, Santa Fe, NM, USA, 2008.7.1,
- 21. "合金元素間の相互作用", 沼倉 宏, 日本金属学会分科会シンポジウム「鉄鋼材料における 元素機能」, 東京都千代田区, 2008.12.8
- 22. "超強加工した鉄中の結晶欠陥とその安定性", 森本 肇, 沼倉 宏, 日本鉄鋼協会第157回春 季講演大会(ポスター), 東京都目黒区, 2009.3.29
- 23. 銀パラジウム銅金系合金の力学的特性に及ぼすミクロ組織の影響、菅野 透、新家光雄、赤堀 俊和、仲井正昭、福井壽男、2008年春期第142回日本金属学会、2008.3.28、

- 24. 歯科用低カラット貴金属合金の特異強化機構とミクロ組織の関係、菅野 透、新家光雄、赤堀 俊和、仲井正昭、福井壽男、春期第51回日本歯科理工学会学術講演会、2008.4.26、
- 25. 歯科用低カラット貴金属合金の特異強化メカニズム、菅野 透、新家光雄、赤堀俊和、仲井正 昭、福井壽男、東北大学金属材料研究所第115回講演会、2008.5.13
- 26. 液体急冷凝固法により作製された歯科用金銀パラジウム合金の力学的特性の変化、菅野 透、 新家光雄、赤堀俊和、仲井正昭、堤 晴美、福井壽男:、秋期第52回日本歯科理工学会学術講 演会、2008.9.20
- 27. 熱処理した歯科用銀パラジウム銅金合金液体急冷凝固材のミクロ組織と機械的性質、菅野 透、新家光雄、赤堀俊和、仲井正昭、堤 晴美、福井壽男、2008年秋期第143回日本金属学 会、2008.9.25
- 28. 歯科用銀パラジウム銅金合金のミクロ組織と力学的特性との関係、菅野 透、新家光雄、赤堀 俊和、仲井正昭、堤 晴美、福井壽男、第7回日本金属学会東北支部研究発表大会、 2008.11.29
- 29. "生物学的および力学的生体適合性に優れるチタン合金",新家光雄,第3回次世代医療シス テム産業化フォーラム,2008.06.13
- 30. "骨折固定モデルを用いた低弾性β型チタン合金の骨吸収抑制能評価",堤 晴美,新家光 雄,赤堀俊和,仲井正昭,服部友一,森川圭造,日本バイオマテリアル学会シンポジウム 2008, 2008. 11.17
- 31. "巨大ひずみ加工による結晶粒超微細化過程について", 堀田善治,日本機械学会 ワーク ショップ W01「巨大ひずみがもたらす超微細粒金属の組織と強度」計算力学部門 企画,2 008年8月4日(月) 横浜国立大学
- 32. "最先端の塑性加工技術を見てみよう<金属組織の超微細化コントロールによる高性能材料開発技術> "第5回0PACK交流会,堀田善治,2008年12月18日(木) 九州大学学術研 究都市推進機構事務所 セミナー室
- 33. "巨大ひずみ加工と格子欠陥 " 堀田善治, 東北大学金属材料研究所ワークショップ「格子 欠陥研究の現状と今後の在り方」, 2009年1月19日(月) 東北大学金属材料研究所 COE棟 2階 セミナー室 1
- 34. Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀金属ガラスにおける自由体積緩和の温度依存性の陽電子寿命測定法による観察 石 井顕人、岩瀬彰宏、横山嘉彦、今野豊彦、堀史説、日本金属学会2008年春期大会(3月,東 京)
- 35. 熱分析法でみたZr₅₀Cu₄₀Al₁₀金属ガラスの構造緩和 今野豊彦、横山嘉彦、堀史説、石井顕人、 日本金属学会2008年春期大会(3月,東京)
- 36. Zr50Cu40A110金属ガラスの自由体積緩和における陽電子寿命変化 石井顕人、岩瀬彰宏、横山 嘉彦、今野豊彦、堀史説、日本金属学会2008年秋季大会(9月,熊本)
- 37. Zr基バルク金属ガラスの自由体積の直接観察とその挙動解析、石井顕人、堀史説、第一回格子 欠陥制御工学研究会(9月、熊本)
- 38. ZrCuAlバルク金属ガラスの構造緩和過程における自由体積挙動の陽電子消滅測定 石井顕人, 岩瀬彰宏,今野豊彦,横山嘉彦,堀史説、材料物性工学談話会平成20年度第4回研究会(10 月、大阪)
- 39. "水素雰囲気中で時効した Cu-0.5 at.%Ti 合金の相変態",山内智史,千星聡,沼倉宏,日本金属学会,東京工業大学, 2009/3/30

- 4 O. "水素雰囲気中で時効したCu-Ti 希薄合金の組織とそれが及ぼす硬さ、導電率への影響",千 星聡,西田智哉,沼倉宏, Talaat Al-Kassab, Reiner Kirchheim,銅及び銅合金技術研究会,日本伸銅協会,芝浦工業大 学,2008/11/23,
- 41. "Fe-20Ni-5Mn合金における等温マルテンサイト生成時のバリアント選択則", S. Morito and T. Ohba, 日本鉄鋼協会・日本金属学会, 2008.8.7
- 42. "Co-Cr-Mo合金の組織と機械的特性に及ぼす窒素およびホウ素添加の影響", N. Nomura, H. Doi, Y. Tsutsumi, T. Hanawa and A. Chiba, 日本歯科理工学会, 2008.9.21,

半導体

- 1. "Ambipolar Field-Effect Transistor of High Photoluminescent Material, AC5 and TPPy Single Crystal", Yohei Yomogida, Satria Z. Bisri, Taishi Takenobu, Chihaya Adachi, Shu Hotta, Yoshihiro Iwasa, SPIE Europe Photonics Europe 2008, Palais de la Musique et des Congrès, Strasbourg, France, 2008/4/9
- 2. "Ambipolar Light Emitting Transistor based on Highly Photo Luminescent Organic Single Crystals", Yohei Yomogida, Taishi Takenobu, Satria Zulkarnaen Bisri, Hajime Nakanotani, Masayuki Yahiro, Chihaya Adachi, Takeshi Yamao, Shu Hotta, Yoshihiro Iwasa, International Symposium on Organic Transistors and Functional Interfaces, Iwanuma, Miyagi, Japan, 2008/8/20
- 3. "Light Emitting Transistors of Highly Luminescent Organic Single Crystals", Yoshi Iwasa, Satria Z Bisri, Yohei Yomogida, Hajime Nakanotani, Takeshi Yamao, Masayuki Yahiro, Shu Hotta, Chihaya Adachi and Taishi Takenobu, 2008 MRS Autumn Meetings, Hynes Convention Center, Boston, MA, USA, 2008/12/2
- 4. "Optoelectronic Properties of Organic SIngle-Crystals Ambipolar Light-Emitting Transistors", Satria Z. Bisri, Y. Yomogida, S. Tsuda, T. Takenobu, T. Yamao, C. Adachi, S. Hotta, Y. Iwasa., IMR International Workshop on Organic Light Emitting Devices, IMR & Akiu, Sendai, Japan, 2009/1/24
- 5. "Investigation into the effects of interface modifications on the performance of organic heterojunction photovoltaic cells", T. Fujimori, K. Marumoto, Y. Yamaki and T. Mori, International Symposium on Organic Transistors and Functional Interfaces, Sendai, Japan, August 20, 2008,
- 6. "Electron spin resonance of rubrene single-crystal transistors", N. Arai, K. Marumoto, H. Goto, Y. Tominari, J. Takeya, H. Tanaka, S. Kuroda, T. Kaji, T. Nishikawa, T. Takenobu and Y. Iwasa, International Symposium on Organic Transistors and Functional Interfaces, Sendai, Japan, August 20, 2008
- 7. "Microscopic Properties of Organic Transistors as Investigated by Electron Spin Resonance", K. Marumoto, International Symposium on Organic Transistors and Functional Interfaces, Sendai, Japan, August 21, 2008, 国際
- 8. "The dependence of open-circuit voltage on electrode interfaces in bulkheterojunction organic photovoltaic cells", Y. Yamaki, K. Marumoto, T. Fujimori and T. Mori, International Symposium on Organic Transistors and Functional Interfaces, Sendai, Japan, August 22, 2008,
- 9. "ESR Studies of Gate-Induced Ambipolar Charge Carriers in Organic Devices", K. Marumoto, N. Arai, H. Goto, T. Sakamoto, S. Watanabe, H. Ito, S. Kuroda, T. Takenobu and Y. Iwasa, International Symposium on Organic Transistors and Functional Interfaces, Sendai, Japan, August 22, 2008,

- 1 O. "The Dependence of Photovoltaic Properties on Electrode Interfaces in Organic Thinfilm Solar Cells", K. Marumoto, T. Fujimori, Y. Yamaki and T. Mori, 18th Iketani Conference, International Conference on Control of Super-Hierarchical Structures and Innovative Functions of Next-Generation Conjugated Polymers, Hyogo, Japan, October 21, 2008,
- 11. "ルブレン単結晶FETのESRによる界面分子配向評価",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、嘉治寿彦、西川尚男、竹延大志、岩佐義宏,2008年秋 季 第69回応用物理学会学術講演会,中部大学、春日井,2008年9月4日,
- 12. "ルブレン単結晶トランジスタの電子スピン共鳴による界面分子配向観測",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、嘉治寿彦、西川尚男、竹延大 志、岩佐義宏、日本物理学会2008年秋季大会,岩手大学、盛岡,2008年9月22日,
- 13. "電場誘起ESR法による有機単結晶トランジスタのミクロ特性評価",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、嘉治寿彦、西川尚男、竹延大志、岩佐 義宏,第47回電子スピンサイエンス学会年会,九州大学、福岡,2008年10月3日
- 14. "有機物を用いた新材料の研究について",丸本一弘,スーパー・サイエンス・ハイスクール、筑波大学研修講義,筑波大学、つくば,2008年12月13日
- 15. "ルブレン単結晶トランジスタの電子スピン共鳴における界面修飾効果",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、嘉治寿彦、西川尚男、竹延大志、 岩佐義宏,日本物理学会第64回年次大会,立教大学、東京,2009年3月30日,
- 16. "ルブレン単結晶FETのESRにおける界面修飾効果", 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、嘉治寿彦、西川尚男、竹延大志、岩佐義宏, 2009年春季 第56回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学、つくば, 2009年4月2日
- 17. "窒素ガス熱処理によって窒素をドープしたCZ-Si結晶に形成されるSTDの熱的挙動" 原明人、 及川拓也、 大野裕、 米永一郎 2009年春季第56回応用物理学関係連合講演会、 筑波大学、 4月2日、
- 18. "Local Control of Strain in SiGe by Ion Implantation Technique" K. Sawano, Y. Hoshi, Y. Hiraoka, N. Usami, K. Nakagawa, Y. Shiraki 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-4), 宮城県仙台市, 2008.5.21-24,
- 19. "Fabrication of thin strain-relaxed SiGe buffer layers with high-Ge composition by ion implantation method" Y. Hoshi, K. Sawano, Y. Hiraoka, N. Usami, K. Nakagawa, and Y. Shiraki 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-4), 宮城県仙台市, 2008.5.21-24,
- 2 O. "Local Strain Control of SiGe by Selective Ion Implantation Technique" K. Sawano, Y. Hoshi, Y. Hiraoka, S. Kannan, Y. Shiraki, N. Usami, and K. Nakagawa 4th International SiGe Technology and Device Meeting (ISTDM) 2008, 台湾, 2008.5.11-14
- 21. "Development of Thin SiGe Virtual Substrate with High Ge Composition by Ion Implantation Method" Yusuke Hoshi, Kentarou Sawano, Yoshiyasu Hiraoka, Yuu Satoh, Atsunori Yamada, Yuta Ogawa, Yasuhiro Shiraki, Noritaka Usami, and Kiyokazu Nakagawa 4th International SiGe Technology and Device Meeting (ISTDM) 2008, 台湾, 2008.5.11-14
- 2 2. Growth and characterization of Mn-doped AgInS2 grown by a hot-press method Yoji Akaki, Yasuhiro Shirahata, Kenji Yoshino, Yutaka Ohno and Ichiro Yonenaga 16th International Conference on Ternary and Multinary Compound, Berlin, 2008. 9. 18
- 2 3. "Effect of boundary plane on the recombination activity of Σ3 boundaries in multicrystalline silicon" Bin Chen, Jun Chen, Takashi Sekiguchi, 4th Int. Conf. On Crystal Growth and Crystal Technology, Sendai, Japan, 2008.5.21-24,
- 2 4. "Phosphorus donors and boron acceptors in silicon nanowires synthesized by laser ablation", N. Fukata, M. Seoka, N. Saito, J. Chen, T. Sekiguchi, and K. Murakami, 2008 MRS FALL Meeting, Boston, USA, 2008.12.1,
- 25. "Siイオン注入法により作製されたSiGeバッファー層の歪緩和過程"星 裕介,澤野憲太郎, 平岡良康,山田淳矩,宇佐美徳隆,中川清和,白木靖寛 第69回応用物理学会学術講演会、中 部大学、2008.9
- 26. "選択的イオン注入により作製したSiGe層における一軸性歪みの観測"山田淳矩,澤野憲太郎,星 裕介,平岡良康,宇佐美徳隆,中川清和,白木靖寛 第69回応用物理学会学術講演会、中部大学、2008.9
- 27. "選択的イオン注入法によりSiGe層に導入される一軸性歪み状態の線幅依存性" 星 裕介, 澤野憲太郎,平岡良康,山田淳矩,有元圭介,宇佐美徳隆,中川清和,白木靖寛 第56回応用 物理学関係連合講演会、筑波大学、2009.3

超伝導体

- "補強材の配置の異なるNb₃Sn超電導線の3次元歪解析",延原 正彦,岡田 一星,村瀬 暁, 七戸 希,淡路 智,小黒 英俊,西島 元,渡辺 和雄,和気 正芳,2008年度秋季低温工学・超 電導学会,高知市,2008.11.12-14
- "Numerically Exact Diagonalization Study of Ni impurity effects in Cuprates", K. Tsutsui, A. Toyama, T. Tohyama, and S. Maekawa, 次世代スーパーコンピュータプロジェクト・ナノ分野グランドチャレンジ研究開発第1回国際会議, 2008.6.5
- 3. "Josephson Effect in Chiral p-wave Superconductors",
 Y. Asano
 Spin Helicity and Chirality in Superconductor and Semiconductor Nanostructures Karlsurhe, Germany (2008.7)
- 4. "Vortex Phase Transition in La2-x-ySrxCeyCu04 Single Crystals under Magnetic Fields Parallel and Perpendicular to the ab Plane", T. Naito, T. Konno, M. Mikami, H. Fujishiro, T. Nishizaki, and N. Kobayashi, 25th International Conference on Low Temperature Physics (LT25), アムステルダム (オランダ), 2008.8.12,
- 5. "Vortex Pinning Properties of (Y1-xLax)-Ba-Cu-O and (Y1-x Prx)-Ba-Cu-O Superconducting Bulks", T. Naito, K. Sato, D. Yamaguchi, and H. Fujishiro, 21st International Symposium on Superconductivity (ISS2008), 茨城県つくば市 (エポカルつくば), 2008.10.29
- 6. "銅酸化物の不純物効果に対するクラスター計算", K. Tsutsui, JAEA利用報告会, 兵庫県佐 用郡佐用町, 2008.9.9
- 7. "Conductance Spectroscopy of Spin-triplet Superconductors", Y. Asano, Probing superconductivity at the nanoscale Alicante, Spain (2008.6).
- 8. "Odd-frequency Pairing State in Superconductor / Ferromagnet Junctions", Y. Asano,日本物理学会63回年次大会,領域3-6シンポジウム,「強磁性体・超伝導体接合の物理の新展開」,近畿大学(2008.3)
- 9. "有限要素法による混合状態の解析",加藤龍蔵、日本物理学会、東京都豊島区、2009.3.28

- 10. "(Y1-XREX)BC0 (RE=La, Pr)超伝導バルクの作製と評価",佐藤清知,山口大吾,内藤智之, 藤代博之,2008年度春季低温工学・超電導学会,東京都日野市(明星大学日野キャンパス), 2008.5.26
- 11. "(Y1-XREX)BCO (RE=La, Pr)超伝導バルクの作製と評価Ⅱ",佐藤清知,山口大吾,内藤智 之,藤代博之,2008年度秋季低温工学・超電導学会,高知県高知市(高知文化プラザ), 2008.11.12,
- 12. "UCoGeにおける強磁性と超伝導の共存・競合II",坂聖光,出口和彦,佐藤憲昭,佐藤伊佐務、日本物理学会, 岩手大学,平成20年9月20日,
- 13. "UCoGeにおける強磁性と超伝導の共存:⁵⁹Co NMR/NQR",大田哲也,石田憲二,中井祐介,出 口和彦,佐藤憲昭,佐藤伊佐務,日本物理学会,岩手大学,平成20年9月20日
- 14. "強磁性超伝導体UGe₂およびUCoGeにおける物性研究", 尾崎英祐, 壁谷典幸, 坂聖光, 飯島 柳人, 出口和彦, 佐藤憲昭, 日本物理学会年次大会, 立教大学, 平成21年3月27日
- 15. "強磁性超伝導体UCoGeにおける⁵⁹Co-NMR/NQRによる研究",大田哲也,石田憲二,中井祐介, 坂聖光,出口和彦,佐藤憲昭,佐藤伊佐務,日本物理学会,立教大学,平成21年3月28日

磁性、磁性材料

- "Magnetic Properties and Exchange Couplings of One-Dimensionally Arrayed 4f-3d Heterometallic [Ln₂Cu₂]_n Comounds," A. Okazawa, R. Watanabe, H. Nojiri, T. Nogami, and T. Ishida, 11th International Conference on Molecule-based Magnets, Florence, Italy, Sept. 21-24, 2008
- 2. 「サレン型のコンパートメント配位子を利用したランタノイド(III)とバナジウム(IV)を組 み合せた錯体の研究」渡邊 亮、岡澤 厚、石田尚行、野上 隆、野尻浩之、日本化学会第8 9春季年会、船橋(日大)、2009年3月27-30日
- 3. 「4f-3dヘテロスピン系錯体におけるランタノイドイオン種と交換相互作用との相関」 岡澤 厚、渡邊 亮、野尻浩之、野上 隆、石田尚行、、日本化学会第89春季年会、船橋(日 大)、2009年3月27-30日
- 4. 「希土類イオンと遷移金属イオンを用いた単分子磁石を目指して」渡邉 亮、岡澤 厚、野尻 浩之、野上 隆、石田尚行、東京農工大学・電気通信大学21世紀COEプログラム、第五回合同 シンポジウム「ナノ未来材料とコヒーレント光科学」、調布(電通大)、2008年12月13日
- "Ferromagnetically Coupled Chiral Cyanide-bridged Ni₆Fe₄ Cage", T. Shiga, H. Oshio, 11th International Conference on Molecule-based Magnets, Florence, Italy, 2008. 9. 23,
- 6. "A Single Chain Magnet with Chiral Metal Centers", N. Hoshino, T. Shiga, M. Nihei, H. Oshio, 11th International Conference on Molecule-based Magnets, Florence, Italy, 2008. 9. 23
- 7. "Chiral High-spin Molecules", T. Shiga, H. Oshio, 7th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Sapporo, 2008. 10.22,
- 8. "Selective Syntheses of a Chiral Single Chain Magnet and an Achiral Single Molecule Magnet", N. Hoshino, T. Shiga, M. Nihei, H. Oshio, The Second International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2009), Tsukuba, 3/9-3/10, 2009. 3.9

- 9. "Structural Motifs of Pyrazolato Bridged Cobalt Complexes", T. Onuki, M. Noguchi, T. Shiga, H. Oshio, The Second International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2009), Tsukuba, 3/9-3/10, 2009. 3.9,
- 1 O. "Selective Syntheses of a Chiral Single Chain Magnet and an Achiral Single Molecule Magnet", N. Hoshino, T. Shiga, M. Nihei, H. Oshio, University of Tsukuba Joint Symposia Pre-Strategic Initiative Symposium in Creation of Functional Molecules, Tsukuba, 2009. 3. 16
- "Structural Motifs of Pyrazolato Bridged Cobalt Complexes ", T. Onuki, M. Noguchi, T. Shiga, H. Oshio, University of Tsukuba Joint Symposia Pre-Strategic Initiative Symposium in Creation of Functional Molecules, Tsukuba, 2009.3.16
- 1 2. "Magnetic Properties of Structure-Disordered Heavy Fermion Ce-Ru alloys", Y. Amakai, S. Murayama, Y. Obi, H. Takano, N. Momono, K. Takanashi, 25th international conference on Low Temperature Physics, Amsterdam, Netherlands, 8 August 2008,
- 1 3. Spin Hall and Nernst-Ettingshausen effects in FePt/Au lateral structures, T. Seki, Y. Hasegawa, S. Mitani, I. Sugai, K. Takanashi, S. Takahashi and S. Maekawa, 53rd Annual Conference on Magnetism and Magnetic materials, Austin, Texas, USA, 2008年11 月13日
- 1 4. M Shiraishi, "MoIecular spintronics using p-electron molecules", (invited), Spin transport in condensed matter (STCM) 2008, (Kyoto, Japan, 2008/11)
- 1 5. M Shiraishi, D Hatanaka, H. Kusai, R. Nouchi, T. Nozaki, T. Shinjo, Y;Suzuki, M Yoshida and M. Takigawa, "A study on an orign of a large magnetoresistance ratio in rubrene-Co nano-composites", ICSM2008 (Porto de Garinhas, Brazil, 2008/07)
- 16. "フッ化物一次元量子sine-Gordonスピン系における素励起",梅垣いづみ,小野俊雄,田中 秀数,野尻浩之,日本物理学会2008年秋期大会,岩手大学,2008年9月20日-23日
- 17. "一次元量子sine-Gordonスピン系鎖KCuGaF₆の物性",梅垣いづみ,小野俊雄,田中秀数,野 尻浩之,日本物理学会第64回年次大会,立教大学,2009年3月27日-30日
- 18. "反強磁性三角格子磁性体TNN系有機ラジカルの磁性",細越裕子,中治光晶,西原禎文,野尻浩 之,日本物理学会第64回年次大会,立教学院,2009.3.27
- 19. "ピリジン系補助配位子を有するシアン架橋集積型金属錯体の合成と性質",志賀拓也,大塩 寛紀,第58回錯体化学討論会,金沢大学,2008.9.20
- 20. "有機ビラジカルを配位子にもつコバルト(II)錯体の磁場誘起単一次元鎖磁石的挙動",三ッ 元清孝,志賀拓也,大塩寛紀,第58回錯体化学討論会,金沢大学,2008.9.21,
- 21. "キラル二次元錯体の合成と性質",武尾まゆみ,星野哲久,志賀拓也,大塩寛紀,第58回錯 体化学討論会,金沢大学,2008.9.21,
- 22. "グリッド型Co9核錯体の単分子磁石挙動",大貫達也,野口真央,志賀拓也,大塩寛紀,第 58回錯体化学討論会,金沢大学,2008.9.21,
- 23. "ポリピリジン系多座配位子で架橋されたらせん型、リング型およびグリッド型多核錯体の合成・構造と性質",志賀拓也,野口真央,大貫達也,大塩寛紀,電子スピンサイエンス学会(SEST) 2008,九州大学、2008.10.1

- 24. "単分子磁石と単一次元磁石のスピンダイナミクス",大塩寛紀,ナノ磁性体の化学・物理・応用,筑波大学,2008.11.28,
- 25. "キラル2座配位子をもちいたシアン架橋集積型錯体の合成と物性",志賀拓也,大塩寛紀, ナノ磁性体の化学・物理・応用,筑波大学,2008.11.28
- 26. "キラル金属中心を持つ単一次元鎖磁石",星野哲久,志賀拓也,二瓶雅之,大塩寛紀,ナノ磁性体の化学・物理・応用,筑波大学,2008.11.28
- 27. "グリッド型Co9核錯体の単分子磁石挙動",大貫達也,野口真央,志賀拓也,大塩寛紀,ナノ磁性体の化学・物理・応用,筑波大学,2008.11.28
- 28. 坂井徹、スピンナノチューブ:最近の理論的発展,日本物理学会,東京, 2009/3
- 29. "FePt (001) 合金薄膜のSTM観察"、川越 毅・金城泰司・水口将輝・三谷誠司・高梨弘毅、 第32回 日本磁気学会学術講演会、東北学院大学多賀城キャンパス、平成20年9月15日
- 30. "アモルファスSm_xRu_{100-x}合金の磁気的性質",太田新,雨海有佑,村山茂幸,高野英明,桃野 直樹,小尾俶久,高梨弘毅,日本物理学会2008秋季大会,岩手大学上田キャンパス, 2008.9.21
- 31. "構造不規則型強相関Ce系合金のNMRⅡ",真保栄蘭,福吉那奈,奥田博之,與儀護,二木治 雄,雨海有佑,高野英明,村山茂幸,小尾俶久,日本物理学会2008秋季大会,岩手大学上田 キャンパス
- 32. "構造不規則型Ce-Ru合金の超伝導と磁性",雨海有佑,村山茂幸,小尾俶久,高野英明,桃 野直樹,高梨弘毅,日本物理学会第64回年次大会,立教大学,立教池袋中学・高校, 2009.3.27
- 33. "軟X線吸収分光法を用いたCo₂MnSi/障壁層の界面状態観察", 桜庭裕弥, 常木澄人, Telling Neil, Keatley Paul, Arenholz Elke, Laan Gerrit, Hicken Robert, 大兼幹彦, 高梨弘毅, 安藤康夫, 第69回応用物理学会学術講演会, 愛知, 2008.9.4,
- 34. "超伝導/非磁性/強磁性接合系におけるAndreev反射に関する理論的研究"、大鳥博之, 今村裕志,日本物理学会 2008年秋期大会, 岩手大学上田キャンパス, 2008年09月22日
- 35. "強磁性/非磁性/超伝導接合系でのアンドレーエフ反射におけるトンネル障壁効果",大鳥博 之,松下勝義,余越伸彦,今村裕志,日本物理学会 第64回年次大会,立教学院池袋キャンパ ス,2009年03月27日
- 36. 白石誠司 "Molecular spintronics using nano-carbon and p-electron molecules",2008日本 磁気学会第32回学術講演会,(2008年9月・東北学院大学)
- 37. 白石誠司, "ナノチューブのスピントロニクス応用", 2008年日本物理学会年次大会・領域 7シンポジウム(2008年3月・近畿大学)
- 3 8. 「Spin-driven ferroelectricity in themultiferroic compounds of RMn₂0₅」, 「H. Kimura」「Moscow International Symposium on Magnetism」, 「Moscow, Russia」, 「June 20-25, 2008」

- 3 9. 「Magnetic and dielectric phase transitions induced by external fields in multiferroics of RMn₂0₅」, 「H. Kimura」, 「The 7th Korea-Japan Conference on Ferroelectricity」, 「Jeju, Korea」, 「Aug. 06-09, 2008」
- 4 O. 「Possibility of polarization flop by magnetic field in TmMn₂O₅」, 「Yukio Noda, M. Fukunaga, H. Kimura」, 「The 7th Korea-Japan Conference on Ferroelectricity」, 「Jeju, Korea」, 「Aug. 06-09, 2008」
- 4 1. 「Magnetoc-field induced polarization flop and magnetic phase transition in TmMn₂O₅」, 「H. Kimura, Y. Sakamoto, M. Fukunaga, Y. Noda, N. Abe, K. Taniguchi, T. Arima, S. Wakimoto, K. Kakurai, and K. Kohn」, 「The 9th Japan-Korea Meeting on Neutron Science」, 「Busan, Korea」, 「February 9-10」
- 4 2. "Hall effect in CeAl₂ under high pressure", Hidenori Miyagawa, Masashi Ohashi, Tomohito Nakano, Gendo Oomi, Isamu Satoh, Takemi Komatsubara, 25th international conference on Low Temperature Physics (LT25), Amsterdam, Nl, August 6-13, 2008
- 43. 「マルチフェロイック物質HoMn₂0₅の強誘電性と磁気秩序の中性子による研究(若手奨励賞受賞 記念講演)」,「木村宏之」,「日本物理学会」,「近畿大学」,「2008.3.23」,
- 44. 「TmMn₂0₅における磁場誘起分極フロップと磁気相転移」,「木村宏之,坂本勇馬,福永守,野田幸男,阿部伸行,谷口耕治,有馬孝尚,脇本秀一,加倉井和久,近桂一郎」,「日本 中性子科学会」,「名古屋大学」,「2008.12.1」
- 45. 「マルチフェロイック物質RMn₂0₅の磁場誘起分極フロップ」,「福永守,坂本勇馬,木村宏之,野田幸男,阿部伸行,谷口耕治,有馬孝尚,脇本秀一,加倉井和久,近桂一郎」,「日本物理学会」,「立教大学」,「2009.3.29」
- 46. 「マルチフェロイック物質HoMn₂0₅における圧力誘起磁気相転移と結晶構造」,「木村宏之,西畑敬介,山崎但,野田幸男,阿曽尚文,松林和幸,上床美也,藤原哲也,近桂一郎」,「日本物理学会」,「立教大学」,「2009.3.29」
- 47. 「マルチフェロイック物質(1-x)BiFeO3-xBaTiO3の結晶と磁気構造」,「山崎但,坂本勇馬,鬼 柳亮嗣,木村宏之,野田幸男,大山研司」,「日本物理学会」,「立教大学」, 「2009.3.29」
- 48. "強磁性体GdA1₂の磁気体積効果",大石貴之,大橋政司,鈴木治彦,堀川高志,町田憲一, 佐藤伊佐努,日本物理学会秋期大会,岩手大学,2008年9月21-24日,
- 49. "強磁性体GdA1₂の磁気体積効果II",大石貴之,大橋政司,鈴木治彦,堀川高志,町田憲 一,佐藤伊佐努,日本物理学会第64回年次大会,立教大学,2009年3月27-30日,

複合材料

- "Ab-initio Molecular Dynamics Study on Crystal Structure of Beta-Dicalcium Silicate", Ryoji Sakurada, Abhishek Kumar Singh, Boris I. Yakobson, and Yoshiyuki Kawazoe, 33rd Conference on Our World in Concrete and Structures, Singapore, Vol.27, pp. 415-420, 2008.
- 2. "Crystal Structure of Beta-Form Belite Substituted with Trace Impurities", Ryoji Sakurada, Abhishek Kumar Singh, Masami Uzawa, and Yoshiyuki Kawazoe, Asian Consortium on Computational Materials Science Virtual Organization, Sendai, Poster-19, 2009.

- 3. "Effect of Particle Size of Mo Solid Solution on Fracture Toughness of Eutectic Mo5SiB2/Mo In-Situ Composites", K. Yoshimi, Y. Kondo and K. Maruyama, MRS 2008 Fall Meeting, Boston, 2008.12.3
- 4. "Mo5SiB2/Mo基in-situ複合材の高靭化に及ぼすMo粒子径の効果", 吉見享祐, 近藤祐介, 丸 山公一, 耐熱金属材料123委員会7月期研究会, 2008.7.15
- 5. "モノマー含浸・重合法を応用した多孔質純チタンと生分解性ポリマーの複合化",石井大 輔,新家光雄,仲井正昭,赤堀俊和,堤晴美,伊藤芳典,大西隆,日本金属学会,東京工業大 学,2009年3月28-30日

非晶質、準結晶、液体状態

- "Liquid Structures of Metallic Glass-forming Binary Zr Alloys", A. Mizuno, T. Akimoto, M. Watanabe, S. Kohara and M. Takata, 2008 MRS Fall Meeting, Boston, MA, 2008. 12. 1
- "Uniform Plastic Deformation of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloys",
 T. Yamasaki, M. Sonobe and H. Yokoyama, The 9th Int. Conf. On Technology Plasticity, (ICTP 2008), P1148, September 2008, Gyeongju, Korea
- 3. "アモルファスCe-Ruの価数と局所構造",李英杰,服部晃大,大西直幸,雨海有佑,村山茂幸,中井生央,日本物理学会第64回年次大会,立教大学,立教池袋中学・高校,2009.3.27
- 4. "金属ガラスを形成する2元系Zr合金の液相構造",水野章敏,秋元俊彦,渡邉匡人,小原真司, 高田昌樹,物理学会,立教大学(東京),2009.3.30
- 「ナノ結晶Ni-W電析合金の高温塑性変形挙動」 横山 仁、山崎 徹、菊池丈幸(査読無)(ポスター発表) 日本金属学会秋期(141回)講演概要, p. 474 (2007/9/19-21, 岐阜).
- 「Zr-Cu-A1-Pd系合金の過冷却液体領域における粘度測定」 (修士)
 谷本陽佑、山崎 徹、深見 武、横山嘉彦、木村久道、井上明久(ポスター発表)
 日本金属学会秋期(141回)講演概要, p. 476 (2007/9/19-21, 岐阜).
- 「高速加熱雰囲気下でのZr55Cu30A110Ni5過冷却合金液体の粘度測定」
 山崎 徹、前田 悟、深見 武、横山嘉彦、木村久道、井上明久、
 日本金属学会秋期(140回)講演概要, S12-36 (2007/3/27-29, 津田沼).
- 8. 「高速加熱雰囲気下でのZr-Cu-Al-NiおよびZr-Cu-Al-Pd系過冷却合金液体の粘度測定」 山崎 徹、前田 悟、深見 武、横山嘉彦、木村久道、井上明久、 粉体粉末冶金協会講演概要集H19年度春期大会,3-17A (2007/6/5-6/7,東京)
- 9. 「Zr-Cu-Al-NiおよびZr-Cu-Al-Pd系過冷却合金液体の粘度測定」
 山崎 徹、谷本陽佑、深見 武、横山嘉彦、木村久道、井上明久、
 日本金属学会秋期(141回)講演概要, p. 282 (2007/9/19-21, 岐阜).

薄膜、超微粒子

- "TiO₂ film formation by electron cyclotron resonance plasma oxidation", Y. Orii, H. Masumoto, T. Goto, Y. Honda, T. Anada, K. Sasaki, O. Suzuki, The International Association for Dental Research General Session, カナダ, Toronto, 2008年7月2日
- "TiO₂ Coating on the Titanium Implant Surface by ECR Plasma Oxidation", Y. Orii, H. Masumoto, T. Goto, Y. Honda, T. Anada, K. Sasaki, O. Suzuki, 4th Scientific Meeting of The Asian Academy of Osseointegration, 日本国, Hiroshima, 2008年7月18日
- 3. "ECR 酸化した金属チタン上へのOCP の析出挙動", 増本 博、後藤 孝、折居 雄介、本田 義知、鈴木 治、佐々木 啓一, 日本セラミックス協会第21 回秋季シンポジウム, 日本国, 北九州, 2008年9月17日
- 4. "ECR プラズマにより酸化した金属チタンの表面構造と石灰化特性", 増本 博、後藤 孝、 折居 雄介、本田 義知、鈴木 治、佐々木 啓一, 日本セラミックス協会2009 年年会, 日 本国, 野田, 2009年3月16日
- 5. "電子サイクロトロン共鳴プラズマにより酸化した金属チタンのOCP 析出挙動", 増本 博、 後藤 孝、折居 雄介、本田 義知、鈴木 治、佐々木 啓一, 日本金属学会2009 年春期大 会, 日本国, 東京, 2009年3月27日
- 6. "Proximity induced supercurrent in multilayer graphene", A. Kanda, H. Goto, S. Tanaka, Y. Nagai, Y. Ootuka, S. Odaka, H. Miyazaki, K Tsukagoshi, 2009 APS March Meeting, Pittsburg (USA), Mar. 16, 2009
- 7. "Spin and Cooper-pair transport in multilayer graphene", A. Kanda, Okazaki Conference 2009, From Aromatic Molecules to Graphene: Chemistry, Physics and Device Applications, Okazaki, Feb. 21-23, 2009,
- 8. "Spin and charge transport in multilayer graphene", Akinobu Kanda, Hidenori Goto, Sho Tanaka, Yukitoshi Nagai, Youiti Ootuka, Hisao Miyazaki, Shunsuke Odaka, Yoshinobu Aoyagi, Kazuhito Tsukagoshi, 13th Advanced Heterostructures and Nanostructures Workshop (AHNW), Hawaii, Dec. 7-12, 2008
- 9. "Electron transport in single and multilayer graphene" A. Kanda, K. Tsukagoshi, H. Miyazaki, H. Goto, S. Odaka, S. Tanaka, Y. Nagai, Y. Ootuka, Y. Aoyagi, 2008 International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2008), Fukuoka, Oct. 27-30, 2008
- 1 O. "Temperature dependence of critical supercurrent in superconducting proximity effect of multilayer graphene", S. Tanaka, H. Goto, Y. Nagai, A. Kanda, Y. Ootuka, H. Miyazaki, S. Odaka, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, 21st International Symposium on Superconductivity (ISS2008), Tsukuba, Oct. 27-29, 2008,
- 1 1. "Coherent spin conduction in multilayer graphene", H. Goto, A. Kanda, T. Sato, S. Tanaka, Y. Ootuka, S. Odaka, H. Miyazaki, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, 2008 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2008), Tsukuba, Sep. 23-26, 2008,
- 1 2. "Long spin coherence length in multilayer graphene", H. Goto, A. Kanda, S. Tanaka, Y. Nagai, Y. Ootuka, S. Odaka, H. Miyazaki, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, ICTP Conference Graphene Week 2008, Trieste (Italy), Aug. 27, 2008
- 1 3. "Theory of superconducting proximity effect in graphene films", M. Hayashi, H. Yoshioka, A. Kanda, 25th International Conference on Low Temperature Physics, Amsterdam (Netherlands), Aug. 8, 2008

- 1 4. "Experimental study of Cooper-pair transport in multilayer graphene", A. Kanda, H. Goto, S. Tanaka, T. Sato, Y. Ootuka, H. Miyazaki, S. Odaka, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, 25th International Conference on Low Temperature Physics, Amsterdam (Netherlands), Aug. 12, 2008
- 1 5. "Spin and charge transport in multilayer graphene", H. Goto, A. Kanda, T. Sato, S. Tanaka, Y. Ootuka, S. Odaka, H. Miyazaki, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, 25th International Conference on Low Temperature Physics, Amsterdam (Netherlands), Aug. 12, 2008
- 1 6. Yoichi Tadokoro, Kaoru Ohno, Soh Ishii, and Yoshifumi Noguchi, "Hartree-Fock calculations by the all-electron mixed basis approach", The Third General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization (ACCMS-VO) (Sendai, Feb. 16-18, 2009)
- 1 7. Momoko Nagaokoa, Yoshifumi Noguchi, Soh Ishii, and Kaoru Ohno, "First-Principles GW + Bethe-Salpeter Calculations of Photoemission and Photoabsorption Spectra of Small CdSe Clusters", The Third General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization (ACCMS-VO) (Sendai, Feb. 16-18, 2009)
- 18. Riichi Kuwahara, Tsuguo Morisato, Soh Ishii, and Kaoru Ohno, "First-principles calculation of $C_{10}H_n@SWCNT$ (n = 0, 1, 2): Analysis of the stability and encapsulation mechanism", The Third General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science Virtual Organization (ACCMS-VO) (Sendai, Feb. 16-18, 2009)
- 1 9. Natsuko Nakagawa and Kaoru Ohno, "Volume-fraction dependence of patterns and shear viscosity in a water/oil/ABA block copolymer system: A Monte Carlo simulation", The Third General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science -Virtual Organization (ACCMS-VO) (Sendai, Feb. 16-18, 2009)
- 2 O. Reduction of dinitrogen at room temperature, mediated by supported tungsten nanoclusters, 村上 純一、山口 渡, XIV International symposium on small particles and inorganiclusters, バヤドリッド、スペイン、2008/09/16
- 2 1. Trimer precursor during the formation process of Al magic cluster', Hongjun Liu, Runwei Li, Kazushi Miki, the 5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, Waseda University, Tokyo, 2008. 12. 10,
- 2 2. 'Photoemission and scanning tunneling microscopy studies on the Si(110)-(16 × 2) surface, Kazushi Miki, Kazuyuki Sakamoto, Martin Setvin, Kenji Mawatari, P. E. J. Eriksson, and R. I. G. Uhrberg, The Symposium on Surface and Nano Science 2009 (SSNS' 09), Shizukuishi, 2009. 01 28,
- 2 3. Toshiaki Iitaka, First Principles Calculation of Lithium Hydride up to 200 GPa, The 2008 Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology (AsiaNAN02008), 2008年11月6日, Singapore,
- 24. Toshiaki Iitaka, Large-scale quantum molecular dynamics simulation of -dimensional C60 polymers, The Third General Meeting of ACCMS-VO Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization) 2009年2月18日, Sendai
- 2 5. Toshiaki Iitaka, Hydrogen quantum pressure and hydrogen bond symmetrization in compressed ice, The 11th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations (ASIAN11), 2008年11月3日, Kaohsiung, Taiwan
- 2 6. Toshiaki Iitaka, Large-scale quantum molecular dynamics simulation of 3-dimensional C60 polymers, The 11th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations (ASIAN11) 2008年11月3日, Kaohsiung, Taiwan

- 27. Toshiaki Iitaka, Large-scale simulation of time-evolving qubits, ITAMP Workshop on Topical Group: Quantum Computing, 2008年10月6日—17日, Cambridge, USA
- 28. Toshiaki Iitaka, Post-perovskite Transition Revisited, Mini-Workshop on Structure Pprediction Using First Principles Simulations, 2008年8月21日, Osaka, Japan
- 29. Synthesis, atomic structures and properties of boron nitride nanotubes and nanohorns, T. Oku, N. Koi, M. Inoue, K. Suganuma, R. V. Belosludov, Y. Kawazoe, M. Nishijima, 4th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Nano-Advanced Materials and Devices - From Nano-fabrication to Nano-Application, 大阪, 2008.9.29
- 3 O. Atomic structures and properties of boron nitride nanomaterials, T. Oku, N. Koi, K. Suganuma, R. V. Belosludov, Y.Kawazoe, The Third General Meeting of ACCMS-VO (Asian Consortium on Computational Materials Science Virtual Organization), 仙台市, 2009. 2. 16,
- 3 1. Control of light emission from an individual molecule by restricting the light emitting space, K. Funaba and H. Nejo, The Third General Meeting of ACCMS-VO (Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization), 仙台市, 2009.2.16
- 3 2. "Electronic and Geometric Structures of Monatomic-Layered Platinum Clusters on Silicon(111) Surface Studied by STM Observation and Ab Initio Calculation", H. Yasumatsu, T. Hayakawa, P. Murugan, Y. Kawazoe and T. Kondow, XIV International Symposium of Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC), Valladolid, Spain, 2008. 9. 17,
- 3 3. "Infrared Photodissociation of Molecule-Adsorbed Cobalt Cluster Ions -Optical Absorption by Vibrational and Electronic Transitions", S. Hirabayashi, M. Ichihashi and T. Kondow, XIV International Symposium of Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC), Valladolid, Spain, 2008.9.17,
- 3 4. "Impact of Strain Modulation on Two Instabilities in (100)-epitaxial SrTiO₃ Thin Films", T.Yamada, A.K.Tagantsev, T.Kiguchi, T.Iijima, M.Osada, J.Trodahl, H.Morioka, N.Setter, and H.Funakubo, IMF-ISAF-2009, China Xian, 2009.8
- 35. "グラフェンの伝導機構",神田晶申,科学技術未来戦略ワークショップ「次世代を拓くナノエ レクトロニクス~2030年の先を求めて~」,科学技術振興機構研究開発戦略センター、 2009.3.9.,
- 36. "劈開法で得たグラフェンの電気伝導",神田晶申,「第1回 炭素系ナノ構造に関する基礎研 究」研究会,福岡,2009年1月23日,
- 37. "グラフェンのスピンデバイス",神田晶申,日本学術振興会ナノプローブテクノロジー第167 委員会第53回研究会,京都、2009年1月8日
- 38. "劈開法で得た単層・多層グラフェンの電気伝導特性",神田晶申,(財)新機能素子研究開発 協会新技術探索会議分科会,東京,2008年12月25日
- 39. "多層グラフェンにおける電気伝導の層数効果",田中翔,後藤秀徳,長井超星,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2008年秋季大会,岩手大 学、2008年9月22日
- 40. "グラフェンにおける超伝導近接効果の理論",林正彦,神田晶申,吉岡英生,日本物理学会 2008年秋季大会,岩手大学、2008年9月21日,

- 41. "多層グラフェンにおける超伝導近接効果",神田晶申,研究会「不均一超伝導超流動状態と量子物理」,京都大学基礎物理学研究所、2008年7月31日
- 42. "超伝導-グラフェン-超伝導接合の実験的研究",神田晶申,超伝導・グラフェン・強磁性等 接合系に関する研究会,秋田,2008年4月16日
- 43. 担持タングステンナノクラスターによる室温での窒素分子還元,村上 純一、山口 渡,ナノ学 会,福岡、2008/05/09
- 44. 担持ナノクラスターによる窒素分子の室温還元,村上 純一、山口 渡,第2回 分子科学討論 会,福岡、2008/09/27
- 45. 飯高 敏晃, 氷高圧相の状態方程式と水素結合対称化, 日本物理学会2008年秋季大会, 2008年 9月22日, 盛岡,
- 46. 飯高 敏晃, H20氷の圧縮と水素結合対称化, 平成20年度低温科学研究所共同利用研究集会, 2008年9月11日, 札幌
- 47. 飯高 敏晃, Large-scale quantum molecular dynamics simulation of 3-dimensional C60 polymers, 特定領域研究「配列ナノ空間を利用した新物質科学 ユビキタス元素戦略」第3回 領域会議, 2009年1月8日, 東京,
- 48. 飯高 敏晃, C60ポリマーの分子動力学, 第11回「プラズマと物質科学」研究討論会, 2009年1 月14日, 多治見
- 49. 飯高 敏晃, 3次元C60ポリマーの有限温度ダイナミクス, 日本物理学会 第64回年次大会, 2009年3月27日, 2009年3月27日, 東京
- 50. 5CB液晶分子配位パラジムナノ粒子の動的挙動観察,根城均,西田直人,戸嶋直樹,ナノ学会 第6回大会,福岡,2008.5.7
- 51. "分子付着コバルトクラスターイオンの赤外光解離分光 -振動および電子遷移による光吸 収", 平林慎一、市橋正彦、近藤 保、日本物理学会第63回年次大会、大阪府東大阪市、 2008.3.26,
- 52. Murugan, Palanichamy、安松久登、早川鉄一郎、近藤 保、川添良幸、「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観 測」、日本化学会第88春季年会、東京都豊島区、2008.3.29,
- 53. "分子吸着コバルトクラスターイオンの光解離スペクトル –近赤外および中間赤外領域",平 林慎一、市橋正彦、近藤 保、日本化学会第88春季年会、東京都豊島区、2008.3.29,
- 54. "赤外領域での分子吸着-金属クラスターイオンの光吸収", 平林慎一、市橋正彦、近藤 保、ナノ学会第6回大会、福岡県福岡市、2008.5.7,
- 55. "固体表面に担持されたサイズ選別金属クラスターの幾何構造と電子構造", 安松久登、早川 鉄一郎、冬木正紀、Murugan, Palanichamy、川添良幸、近藤 保、ナノ学会第6回大会、福岡県 福岡市、2008.5.8,
- 56. "赤外領域での分子吸着金属クラスターの電子遷移", 平林慎一、市橋正彦、近藤 保、分子 科学討論会、福岡県福岡市、2008.9.26,

- 57. "「レーザー加熱MOCVD法によるMgZnO薄膜の作製」"、伊藤清太郎、角谷正友、三重野正寛、 丸山伸吾、松本祐司、鯉沼秀臣、第56回応用物理学関係連合講演会、筑波大学、平成21年4月2 日
- 58. "「レーザー加熱MOCVD法によるZnO薄膜の光学・電気特性向上」"、角谷正友、藤本英司、渡 邊賢司、小泉聡、伊藤清太郎、鯉沼秀臣、第56回応用物理学関係連合講演会、筑波大学、平成 21年4月2日
- 59. "面内圧縮歪みチタン酸ストロンチウム薄膜におけるAFD相転移と強誘電相転移", T. Yamada, A. K. Tagantsev, T. Kiguchi, H. Ohsumi, S. Kimura, T. Iijima, H. Morioka, and H. Funakubo, 第56回応用物理学関連連合講演会,茨城県つくば市, 2009.3.30, 国内

熱力学的性質、相図

- "Systhesis of Ca(AlH₄)₂ and its decomposition reactions", N. Morisaku, I. Nakaya, H. Sawai, H. Hirate, H. Yukawa, M. Morinaga, S. Orimo and K. Ikeda. International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2008).. Reykjavík, Iceland, 2008.6.24-28
- 2. "In-situ Raman spectra during the decomposition of MAlH₄ (M = Li, Na, K)", Y. Z. Li, N. Morisaku, I. Nakaya, H. Hirate, H. Sawai, H. Yakawa and M. Morinaga. International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2008), Reykjavík, Iceland, 2008. 6. 24-28
- 3. "原子化エネルギーによるペロブスカイト類似構造の酸化物の化学結合の解析",齋藤由樹, 新里喜文,湯川宏,森永正彦,馬場健,中井浩巳,日本金属学会,熊本大学,2008,9.25,
- 4. "MgH₂の脱水素化反応に及ぼす酸化物の触媒効果と原子化エネルギーの関係",澤井寛,中矢 一平,平手博,齋藤由樹,湯川宏,森永正彦,馬場健,中井浩巳,日本金属学会,熊本大学, 2008.9.23,
- 5. "NaAlH₄の脱水素化反応に対する金属塩化物の触媒効果と原子化エネルギーとの関係",平 手博,中矢一平,澤井寛,齋藤由樹,湯川宏,森永正彦,馬場健,中井浩巳,日本金属学会, 熊本大学,2008.9.24,国内
- "種々の水素圧力下で時効したCu-3 at.% Ti 合金の硬さ、導電率および組織",千星聡,西 田智哉,沼倉宏,日本金属 学会,東京工業大学,2009/3/30,

結晶成長、欠陥

- "Growth of Si epitaxial layer by dropping-type liquid phase epitaxy from the pure Si melt", Z. M. Wang, K. Kutsukake, H. Kodama, N. Usami, K. Fujiwara, Y. Nose and K. Nakajima, The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, Sendai Miyagi Japan, 2008.5.24
- 2. "Electrical properties of dislocations inGaN", Y.Kamimura, T.Yokoyama, H.Oiwa, K.Edagawa and I.Yonenaga, dislocations 2008, Hong-Kong, 2008.10.14

- 3. "Langataite (La₃Ta_{0.5}Ga_{5.5}O₁₄) crystal growth by the vertical Bridgman (VB) method",
 T. Taishi, N. Bamba, K. Hoshikawa, I. Yonenaga, The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, P-23EV-I-2-7, May 2008, Sendai, Japan
- 4. "Solidification of bulk metallic glass-forming alloys observed by time-resolved x-ray diffraction combined with levitation technique", T. Akimoto, A. Mizuno, M. Watanabe, S. Kohara, M. Takata and Y. Yokoyama, 2008 MRS Fall Meeting, Boston, MA, 2008. 12. 1
- 5. "Study of crystal/glass phase selection mechanism by in-situ high-energy x-ray diffraction combined with levitation technique", T. Akimoto, A. Mizuno, C. Koyama, S. Kohara, M. Watanabe, 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology(CGCT4), Sendai, 2008. 5. 23
- 6. "In-situ observation of oxide crystal growth from its supercooled liquid by using high energy x-ray diffraction combined with containerless levitation technique", C. Koyama, A. Mizuno, T. Akimoto, S. Kohara, M. Watanabe, 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT4), Sendai, 2008.5.23
- 7. "In-situ observation of structure and properties of supercooled liquids by using high energy x-ray diffraction combined with containerless levitation technique" (invited), M. Watanabe, A. Mizuno, T. Akimoto, C. Koyama, K. Higuchi, M. Li, K. Kuribayashi, K. Nagashio, S. Kohara, 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT4), Sendai, 2008.5.23
- 8. "STRUCTURE AND PROPERTIES OF SUPERCOOLED LIQUID, AND IN-SITU DIFFRACTION STUDIES OF CRYSTAL GROWTH FROM SUPERCOOLED MELTS" (invited), M. Watanabe, 4th International Workshop on Crystal Growth & Technology (IWCGT4), Beatenberg, Switzerland, 2008. 5. 20
- 9. "Effect of crucible rotation on oxygen concentration in the melt during crystallization of silicon for solar cells", S. Nakano,
 L. J. Liu, X. J. Chen, H. Matsuo, K. Kakimoto, The 5th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials, Hawaii, USA, 2008.11.10-14
- 1 O. "Numerical analysis of dislocations and residual stress in silicon ingot during a unidirectional solidification process", Xuejiang Chen, Satoshi Nakano, Lijun Liu, Koichi Kakimoto, The 5th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials, Hawaii, USA, 11.10-14
- 1 1. "Numerical analysis of Si3N4 and Si2N2O distributions in multicrystalline silicon for solar cells", Sho Hisamatsu, Hitoshi Matsuo, Satoshi Nakano, Koichi Kakimoto, The 5th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials, Hawaii, USA, 11.10-14,
- 1 2. "A porous layer: An evidence for the deterioration of MOVPE InN grown at a high temperature (~650 °C) ", K. Sugita, A. Hashimoto, and A. Yamamoto, International Workshop on Nitride Semiconductors 2008, Oct. 6-10, 2008
- 1 3. "Effect on oxygen supply on MOVPE InN", K. Sugita, A. Hashimoto, and A. Yamamoto, International Workshop on Nitride Semiconductors 2008, Oct. 6-10, 2008
- 1 4. "Elucidation of obstracting factors in improving MOVPE-grown InN quality", A. Yamamoto, K. Sugita, and A. Hashimoto, International Workshop on Nitride Semiconductors 2008, Oct. 6-10, 2008,
- 15. "GaN中転位の電気伝導",横山卓史,大岩弘和,上村祥史,枝川圭一,米永一郎,日本物理学会, 岩手県盛岡市,2008.9.22

- 16. "GaN 中転位の走査拡がり抵抗顕微鏡観察",上村祥史,横山卓史,大岩弘和,枝川圭一,米永一郎,日本金属学会,熊本県熊本市,2008.9.25
- 17. "GaP 単結晶中転位の電気的性質", 横山卓史, 上村祥史, 枝川圭一, 米永一郎, 日本金属学会, 東京都目黒区, 2009.3.29
- 18. "三元系 Zr 基金属ガラス形成合金の凝固過程における時分割 X 線回折" 秋元俊彦,水野章 敏,渡邉匡人,横山嘉彦,小原真司,高田昌樹,金属学会,東京工業大学 大岡山キャンパス(東 京), 2009.3.29
- 19. "ガスジェット浮遊法を用いた過冷却液体からの酸化物結晶成長その場観察"小山千尋,水野 章敏,渡辺匡人,小原真司,日本マイクログラビティ応用学会第23回学術講演会(JASMAC23), 京都大学(京都),20008.11.24
- 20. "バルク金属ガラス形成 Zr 基合金の凝固時 X 線回折",水野章敏,秋元俊彦,渡邉匡人,小 原慎司,高田昌樹,横山嘉彦,日本金属学会2008年秋期大会,熊本大学(熊本),20008.9.28
- 21. "数値解析による太陽電池用多結晶Si中のSi2N20析出領域の検討", 久松翔, 松尾整, 中野 智, 寒川義裕, 柿本浩一, 第38回結晶成長国内会議, 仙台市戦災復興記念館, 2008.11.4-6
- 22. "太陽電池用多結晶シリコン中の軽元素および析出物の分布に関する考察",松尾整、久松 翔、寒川義裕、新船幸二、大下祥雄、山口真史、柿本浩一,第38回結晶成長国内会議,仙台市 戦災復興記念館,2008.11.4-6
- 23. "多結晶シリコン育成過程におけるシリコンインゴット中転位の数値解析",陳 雪江、中野 智、劉 立軍、柿本 浩一,第38回結晶成長国内会議,仙台市戦災復興記念館,2008.11.4-6
- 24. "乾燥雰囲気中での非線形光学結晶CsLiB₆0₁₀の育成", Y. Shimizu, M. Nishioka, M. Yoshimura, T. Kawamura, Z. Wang, Y. Kitaoka, Y. Mori and T. Sasaki, 第69回応用物理学 会学術講演会, 愛知県春日井市, 2008. 9. 3,
- 25. "非線形光学結晶CsLiB₆O₁₀の育成溶液組成の検討と結晶欠陥評価", T. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Kitaoa, Y. Mori and T. Sasaki, 第38回結晶成長国内会議, 宮城県仙台市, 2008. 11. 4,
- 26. "乾燥雰囲気中での非線形光学結晶CsLiB₆0₁₀の育成の検討", Y. Shimizu, M. Nishioka, M. Yoshimura, T. Kawamura, Z. Wang, Y. Kitaoka, Y. Mori and T. Sasaki, 第38回結晶成長国 内会議, 宮城県仙台市, 2008. 11. 6
- 27. "急冷処理を用いたCsB₃O₅の育成", H. Shimatani, D. Rajesh, Z. Wang, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, T. Sasaki and R. Jayavel, 第56回応用物理学関係連合講演会, 茨城県つ くば市, 2009.4.1,
- 28. "定比組成融液からのCsLiB₆O₁₀結晶成長", T. Kawamura, M. Nishioka, Y. Shimizu, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori and T. Sasaki, 第56回応用物理学関係連合講演会, 茨城県 つくば市, 2009.4.1
- 29. "アモルファスSiの固相結晶成長に与える酸化膜基板形状の影響",板山泰裕他,第55回応用物 理学関係連合講演会,日本大学(船橋市),2008.3.29
- 30. "非晶質Siの細線加工による固相成長多結晶Si内部の応力分布の制御",板山泰裕他,第69回応 用物理学会学術講演会,中部大学(春日井市),2008.9.3

超高温、プラズマ

- "Effects of high heat flux hydrogen and helium mixture beam irradiation on surface modification and hydrogen retention in tungsten materials", K. Tokunaga, T. Fujiwara, K. Ezato, S. Suzuki, M. Akiba, H. Kurishita, S. Nagata, B. Tsuchiya, A. Tonegawa, N. Yoshida, 18th International Conference on Plasma Surface Interactions, Toledo, Spain, May 26-30, 2008
- 2. "Ellipsometry measurement on metallic mirror materials irradiation with low energy helium ion", K. Tokunaga, T. Fujiwara, N. Yoshida, A. Ebihara, M. Tokitani, A. Sagara, S. Nagata, B. Tsushiya, International Congress on Plasma Physics 2008, Fukuoka, Japan, Sep. 8-12, 2008,

照射、原子力関連(アクチノイト等)

- 1. "Ion-induced Self-organized Ripple Patterns on Graphite and Diamond Surfaces", K. Takahiro, K. Ozaki, K. Kawatsura, S. Nagata, S. Yamamoto, K. Narumi, H. Naramoto, 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia, 島根県松江市, 2008.10.28,
- 2. "Fabrication and characterization of magnetic tunnel junctions using Co₂MnSi electrode and MgO tunneling barrier", S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, K. Takanashi and Y. Ando, Intermag Europe 2008, Madrid Spain, 2008.5.5,
- 3. "Tunnel Magneto-resistance Effect in Magnetic Tunnel Junctions using Half-metallic Heusler Alloy Electrodes and a MgO Tunneling Barrier." M. Oogane, S. Tsunegi, T. Kubota, Y. Sakuraba, K. Takanashi, Y. Ando, 2008 MRS Fall Meeting, Boston America, 2008. 12. 2,
- 4. "Structural changes of amorphous SiC during post-implantation thermal annealing (invited)", M. Ishimaru, A. Hirata, M. Naito, I.-T. Bae, Y. Zhang, and W. J. Weber, 16th Int'l Conf. Ion Beam Modification of Materials, Dresden, Germany, 2008.8.31-9.5,
- "Formation of metastable iron silicides in the Fe implanted Si", M. Naito and M. Ishimaru, 16th Int' 1 Conf. Ion Beam Modification of Materials, Dresden, Germany, 2008. 8, 31-9.5,
- 6. "Structural relaxation in amorphous SiC studied by in situ transmission electron microscopy", M. Ishimaru, A. Hirata, M. Naito, I.-T. Bae, Y. Zhang, W. J. Weber, 9th Asia-Pacific Microscopy Conf., Jeju, Korea, 2008.11.2-7,
- 7. "Structural characterization of metastable iron silicides formed in the Fe ion implanted Si", M. Naito and M. Ishimaru, 9th Asia-Pacific Microscopy Conf., Jeju, Korea, 2008.11.2-7,
- 8. "Co₂MnSi電極を用いた トンネル磁気抵抗効果の温度依存性",常木澄人,桜庭裕弥,大兼幹 彦,高梨弘毅,安藤康夫,第32回日本磁気学会学術講演会,宮城県多賀城市,2008.9.13
- 9. "ホイスラー合金系ハーフメタルCo₂MnSiを用いた高感度磁気抵抗素子の開発", 桜庭裕弥, 岩瀬拓, 斉藤今朝美, 常木澄人, 大兼幹彦, 佐久間昭正, 安藤康夫, 高梨弘毅, 磁気記録・情 報ストレージ研究会, 東京, 2008.11.21,

- 10. "Co₂MnSi電極とMgO障壁層を用いた トンネル接合における TMR効果への界面材料挿入の影響",常木澄人,桜庭裕弥,大兼幹彦,高梨弘毅,安藤康夫,第63 回応用物理学会東北支部 学術講演会,宮城県仙台市,2008.12.4,
- 11. "強磁性トンネル接合における磁気抵抗効果と界面制御",安藤康夫,常木澄人,桜庭裕弥, 大兼幹彦,高梨弘毅,第1回界面科学研究会,岡山,2008.12.19,
- 12. "Co₂MnSi電極とMgO障壁層を用いたトンネル磁気抵抗効果",常木澄人,桜庭裕弥,大兼幹 彦,高梨弘毅,安藤康夫,第3回スピントロニクス研究会,宮城蔵王,2009.2.20,
- 13. "Co₂MnSi/Mg0界面へのCoFeB挿入によるTMR比の向上",常木澄人,桜庭裕弥,大兼幹彦,井 波暢人,永沼博,高梨弘毅,安藤康夫,第56回応用物理学関係連合講演会,茨城県つくば市, 2009.4.1
- 14. "炭酸を含む超臨界水におけるステンレス鋼、ニッケル基合金の靭性評価",近大原研 杉山 亘,東北大金研 山村朝雄,東北大金研 森知紀,東北大学金研 佐藤伊佐務,日本原子力学 会「2008年秋の大会」,高知工科大学,2008.9.6
- 15. "炭酸を含む超臨界水におけるステンレス鋼、ニッケル基合金の靭性評価(2) インコネルの 検討",近大原研 杉山亘,東北大金研 山村朝雄,東北大金研 森知紀,東北大学金研 佐 藤伊佐務,日本原子力学会「2009年春の年会」,東京工業大学,2009.3.25,国内
- 16. "使用済み核燃料に含まれる有用元素(アクチニド、白金族)の触媒としての利用に向け て",中井英隆,第58回錯体化学討論会ミニシンポジウム、石川県金沢市,2008.9.20,

結晶構造(回折)

- 佐藤 成男: X線をプローブとした合金材料のナノ構造解析(依頼講演)"、日本鉄鋼協会第 156回秋季講演大会、熊本、9/23-9/25,2008
- 才田 淳二、真田 貴志、<u>佐藤 成男</u>、今福 宗行、井上 明久:"ナノ準結晶生成Zr-(Pd, Pt)2 元金属ガラスの局所構造"、日本金属学会2008年度秋期大会、熊本、9/23-9/25, 2008
- 3. CRYTAL STRUCTURE AND SITE OCCUPANCY OF BORON IN SYNTHETIC HIGH-PRESSURE SPINEL MgAl2-xBx04 (x = 0.11 and 0.13) Shunsuke Sakai, Kazumasa Sugiyama, Akira Yoshiasa, Akihiko Nakatsuka, Maki Okube, Satoshi Sasaki, and Eiji Ito, IUCr (国際結晶学連合 2008年会) 2008.8.25
- 4. "X-ray fluorescence hologram of In1-xGaxSb mixed crystal", S. Hosokawa, T. Ozaki, N. Takata, H. Ikemoto, N.Happo, T. Shishido, and K. Hayashi, 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, 宮城県 仙台市, 2008.5.24,
- 5. "Structural analysis of Ti50Ni44Fe6 single crystal by X-ray fluorescence holography", W. Hu, K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, T. Terai, T. Fukuda, T. Kakeshita, H. Xie, and T. Xiao, 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, 宮城県仙台市, 2008.5.24,
- 6. "Atomic image around Mn atoms in diluted magnetic semiconductor Cd0.6Mn0.4Te obtained from X-ray fluorescence holography", N. Happo, K. Hayashi, and S. Hosokawa, 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, 宮城県仙台市, 2008.5.24,

- CrystalGrowth, Structural and Optical Characterizations of Ce-doped Gd9. 33 (Si04) 602 Single Crystals." , Y. Ohgi, H. Kagi, K. Kamada, T. Yanagida, A. Yoshikawa and K. Sugiyama, CGCT4. The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, Sendai 21-24th May 2008
- 8. "Ce:Gd6.33(Si04)602単結晶の合成、構造特性および光学特性"、扇歴史,鍵裕之(東大院・ 理),鎌田圭,柳田健之(東北大・多元研),太田充恒(産総研),有馬寛(東大院・理), 吉川彰(東北大・多元研),杉山和正(東北大・金研)、日本鉱物科学会2008年年会、秋田、 20-22th, September, 2008
- 9. "Crystal structure and physical properties of new boride Ca_{1+ε}Co₄B₄", Yukari Katsura, Hiraku Ogino, Yutaka Matsumura, Shigeru Horii, Jun-ichi Shimoyama, Kohji Kishio, 16th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials, Shimane, 2008/9/9
- 1 O. "Ca_{1+ε} Co₄B₄ and Ca_{1+ε} Ru₄B₄: New Borides with One-Dimensional Channel Structures", Yukari Katsura, Hiraku Ogino, Yutaka Matsumura, Kazumasa Sugiyama, Toetsu Shishido, Shigeru Horii, Jun-ichi Shimoyama, Kohji Kishio, American Physical Society March Meeting, 3009/3/19
- 1 1. E. Miura-Fujiwara, et al.: Effect of microstructure on wear properties of Ti-6Al-7Nb wear surface, 2008 TMS Annual Meeting & Exhibition, New Orleans, LA, USA, 3/8~3/13, 2008
- 12. 三浦永理,他: Ti-6A1-7Nb合金の摩擦摩耗挙動と表面のX線回折による調査,平成20年度歯科 理工学会九州支部夏期セミナー,福岡県福間市,8/25/2008.
- 13. 三浦永理,他:マイクロビームX線回折を用いたTi-6A1-7Nb合金摩耗表面に関する研究,第52 回日本歯科理工学会学術講演会,大阪,9/20~9/21,2008.
- 14. 三浦永理,他: Ti-6Al-7Nb合金の摩擦摩耗挙動および摩耗表面近傍への熱処理の影響,日本金 属学会 秋期大会,熊本,9/23~9/25,2008.

電気的、光学的性質

- "Time evolution of excited state in the system with first-order metal-insulator transition", W. Koshibae, N. Furukawa and N. Nagaosa, 2009 APS March Meeting, Pittsburgh, Pennsylvania, March 16-20, 2009,
- 2. "Relaxation dynamics of excited states in the double-exchange model", W. Koshibae, N. Furukawa and N. Nagaosa, AIST-RIKEN Joint WS on "Emergent Phenomena of Correlated Materials", Okinawa, Japan March 4-7, 2009,
- 3. "Time evolution of excited state in the system with first-order metalinsulator transition", W. Koshibae, N. Furukawa and N. Nagaosa, The 2nd International Symposium on Anomalous Quantum Materials (ISAQM2008) and the 7th Asia-Pacific Workshop, Tokyo, Japan, November 7 (Fri.) 10 (Mon.), 2008,
- 4. "Theory of thermoelectric and thermomagnetic response in strongly correlated electron systems", W. Koshibae, E-MRS 2008 Spring Meeting, Congress Center, Strasbourg, France, May 26 - May 30, 2008,

- 5. "Dynamical DMRG study of one-dimensional Hubbard-Holstein model", T. Tohyama, International Workshop on "Supercomputing in Solid State Physics 2009" (SciSSP2009), Kashiwa (JAPAN), 2009.2.18
- 6. "Improved FET Characteristics of an n-Type Semiconducting Thiophene/Phenylene Co-Oligomer," T. Yamao, Y. Shimizu, H. Kuriki, T. Katagiri, and S. Hotta, Fifth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, Miyazaki International Conference Hall, Phoenix Seagaia Resort, Miyazaki, Japan, March 17, 2009,
- 7. "Optoelectronic Properties of Organic Single-Crystals Ambipolar Light-Emitting Transistor," S. Z. Bisri, Y. Yomogida, S. Tsuda, T. Takenobu, T. Yamao, C. Adachi, S. Hotta, and Y. Iwasa, IMR Workshop on Organic Light Emitting Devices, Institute for Materials Research, Tohoku University and Iwanumaya Hotel, Sendai, Japan, January 24, 2009,
- 8. "Light Emission from Organic Field-Effect Transistors Enhanced by Alternating-Current Gate Voltages," T. Yamao, K. Terasaki, Y. Shimizu, and S. Hotta, IMR Workshop on Organic Light Emitting Devices, Institute for Materials Research, Tohoku University, and Iwanumaya Hotel, Sendai, Japan, January 24, 2009,
- 9. "Ambipolar Light Emitting Transistor based on Highly Photo luminescent Organic Single Crystals," Y. Yomogida, T. Takenobu, S. Z. Bisri, H. Nakanotani, M. Yahiro, C. Adachi, T. Yamao, S. Hotta, and Y. Iwasa, IMR Workshop on Organic Light Emitting Devices, Institute for Materials Research, Tohoku University, and Iwanumaya Hotel, Sendai, Japan, January 23, 2009,
- 1 O. "Light Emitting Transistors of Highly Luminescent Organic Single Crystals," Y. Iwasa, S. Z. Bisri, Y. Yomogida, H. Nakanotani, T. Yamao, M. Yahiro, S. Hotta, C. Adachi, and T. Takenobu, Materials Research Society Fall Meetings 2008, Boston, MA, USA, December 2, 2008,
- "Electrically-driven Spectral Evolution and Self-waveguided Edge Emission from Organic Single Crystals," S. Z. Bisri, T. Takenobu, Y. Yomogida, T. Yamao, S. Hotta, and Y. Iwasa, Materials Research Society Fall Meetings 2008, Boston, MA, USA, December 2, 2008,
- 1 2. "Enhanced Light Emission from Organic Field-Effect Transistors Operated by Alternating-Current Gate Voltages," T. Yamao, Y. Shimizu, K. Terasaki, and S. Hotta, International Conference on Science and technology of Synthetic Metals, Porto de Galinhas, Pernambuco, Brazil, July 8, 2008,
- "Ambipolar Light Emitting Transistor based on High Photoluminescent Organic Single Crystal," S. Z. Bisri, T. Takenobu, Y. Yomogida, S. Hotta, and Y. Iwasa, SPIE Europe: Photonics Europe Symposium, Strasbourg, France, April 9, 2008,
- 1 4. "Ambipolar Field Effect Transistor of High Photoluminescent Materials, AC4 and TPPy Single Crystals," Y. Yomogida, S. Z. Bisri, T. Takenobu, C. Adachi, S. Hotta, and Y. Iwasa, SPIE Europe: Photonics Europe Symposium, April 9, 2008, Strasbourg, France,
- 1 5. Physical Poperties of fullerene materials found by chemical doping and field-effect doping, Yoshihiro.Kubozono, International Workshop on Supersonductivity in Diamond and Related Materials, (IWSDRM) 2008,TsukubaUapan),July 7 - 9 (2008).
- 1 6. C haractreistic and trap states of field-effect transistor with thin films of 'old' aromatic hydrocarbon picene, Yoshihiro Kubozono, International Symposium on Organic Transistors and Functional Interface, Iwanuma (japan), August 19-23 (2008).

- 1 7. "Electric breakdown of individual Si nanochains", Takafumi NOGAMI, Hideo KOHNO, Yutaka OHNO, Satoshi ICHIKAWA, Ichiro YONENAGA, and Seiji TAKEDA, International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, International Conference Center, Waseda University, Tokyo, Japan, November 9-13, 2008
- 18. "強相関電子系の熱電効果におけるスピンと軌道の役割",小椎八重 航,次世代スーパーコン ピュータプロジェクトナノ統合拠点の物性科学ワーキンググループ連続研究会 一新しい概念 に基づく熱電材料とその物理-,東北大学金属材料研究所,
- 19. "金属から絶縁体への一次相転移を含む系における励起状態の時間発展",小椎八重 航,永 長 直人,古川 信夫,日本物理学会 2008年秋季大会,岩手大学上田キャンパス,2008 年9 月 20 日(土)~9 月23 日(火),
- 20. "層状Co酸化物[Bi₂Ca₂O₄]_qCoO₂における面間誘電特性", T. Mori, K. Machida, M. Maki, T. Nishizaki and N. Kobayashi, 日本物理学会, 岩手大学, 2008.9.20,
- 21. "有機半導体結晶トランジスタからの電流注入狭線化発光,"山雄健史,寺崎皓平,清水康 弘,堀田収,応用物理学会 第56回応用物理学関係連合講演会,筑波大学 筑波キャンパス, 2009年4月1日,
- 22. "フッ素系絶縁膜を用いた両極性単結晶トランジスタ," 蓬田陽平,竹延大志, S. Z. Bisri,山雄健史,堀田収,八尋正幸,安達千波矢,岩佐義宏,日本物理学会 第64回年次大 会,立教大学 池袋キャンパス,2009年3月30日,
- 23. "有機単結晶発光トランジスタ,"竹延大志,ビスリ・サトリア,蓬田陽平,山雄健史,堀田 収,八尋正幸,安達千波矢,岩佐義宏,薄膜材料デバイス研究会第5回研究集会,なら100 年会館,2008年10月31日,
- 24. "有機単結晶発光トランジスタ"竹延大志,ビスリ・サトリア,蓬田陽平,山雄健史,堀田 収,八尋正幸,安達千波矢,岩佐義宏,高分子学会 第57回高分子討論会,大阪市立大学 杉本 キャンパス,2008年9月25日
- 25. "高移動度n型有機結晶トランジスタ,"清水康弘,山雄健史,堀田収,阿澄玲子,高分子学会第57回高分子討論会,大阪市立大学 杉本キャンパス,2008年9月25日,
- 26. "有機半導体薄膜を用いた発光トランジスターの高性能化," 寺崎皓平,清水康弘,山雄健 史,堀田 収,高分子学会 第57回高分子討論会,大阪市立大学 杉本キャンパス,2008年9月25 日
- 27. "有機単結晶を用いた両極性発光トランジスタ,"蓬田陽平,竹延大志, S. Z. Bisri,山雄 健史,堀田収,八尋正幸,安達千波矢,岩佐義宏,日本物理学会 2008年秋季大会,岩手大学 上田キャンパス,2008年9月22日,
- 28. "交流ゲート電圧駆動による有機発光トランジスターの発光性能の向上,"山雄健史, 寺崎皓 平, 清水康弘, 堀田収, 応用物理学会 2008年秋季学術講演会, 中部大学, 2008年9月3日,
- 29. 多環縮合炭化水素分子系への電界効果ドーピングと化学ドーピングー高性能薄膜トランジ スタ勤作 と超伝導,久保園芳博,有機物性科学の将来展望を語る会,つくばグランドホテル,2008年12 月11-12日.
- 30. "個々のナノチェインの電気的ブレイクダウン",野上隆文、河野日出夫、大野裕、竹田精治, 応用物理学会2008年秋季大会、岩手大学、2008年9月,
- 31. "Electrical Properties of Fluorite Oxide Thin Films on Silicon Substrate", Kazuo Shinozaki, Liu Yanyi, Yuji Ishikura, Tomohiko Yoshioka, Osamu Sakurai, Jeffrey S. Cross, Junzo Tanaka, Takanori Kiguchi, Naoki Wakiya, The 6th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-6), 茨城県つくば市、2008.10.22-24

- 32. "Sm₂O₃, Gd₂O₃を添加したCeO₂固溶体の作製と電気的性質"、植竹敦、吉岡朋彦、桜井修、木口 賢紀、田中順三、篠崎和夫,第24回日本セラミックス協会関東支部研究発表会、箱根町、 2008.7.24、
- 33. "蛍石型薄膜による低温駆動酸素センサの可能性"、篠崎和夫,LIU Yanyi,石倉裕司,吉岡 朋彦,田中順三,櫻井修,木口賢紀,脇谷尚樹,日本セラミックス協会第21回秋季シンポジ ウム,小倉市、2008.9.18、
- 3 4. "Photoluminescence from Silicon Microring Resonators with Ge Self-Assembled Quantum Dots", Jinsong Xia, the Fourth International SiGe Technology and Device Meeting (ISTDM' 08), Hsinchu Taiwan, 2008.5.13
- 3 5. "Ge Dots in Optical Microcavities--a Possible Direction for Silicon-based Light Emitting Devices" (Invited) Jinsong Xia, Ryuichiro Tominaga, S. Iwamoto, Noritaka Usami, Y. Aragawa, and Yasuhiro Shiraki, the Third International SiGe, Ge, & Related Compounds Symposium, Honolulu Hawaii USA, 2008. 10. 16
- 36. "微小共振器を用いたSi系電流注入型発光デバイスの作製", 冨永隆一朗, 夏 金松, 深水聖 司, 宇佐美徳隆, 白木靖寛, 2008年秋季第69回応用物理学会学術講演会, 愛知県春日井市, 2008.9.2,
- 37. "Ge量子ドットを有するマイクロディスク共振器からのエレクトロルミネッセンス", 深水聖 司,夏 金松,冨永隆一朗,宇佐美徳隆,白木靖寛,2009年春季 第56回応用物理学関係連合 講演会,茨城県つくば市,2009.3.31
- 38. "シリコンフォトニック結晶ナノ共振器導入Si系電流注入型発光デバイス",夏 金松,富永 隆一郎,宇佐美徳隆,白木靖寛,2009年春季 第56回応用物理学関係連合講演会,茨城県つく ば市,2009.3.31

NMR、メスバウアー

- "Heavy-Fermion Like Behavior in Amorphous Ce_xMn_{100-x} System Studied by ⁵⁵Mn NMR", H. Niki, K. Okamura, R. Mahoe, M. Yogi, Y. Amakai, H. Takano, S. Murayama, Y. Obi, 25th international conference on Low Temperature Physics, Amsterdam, Netherlands, 9 August 2008,
- 2. "構造不規則型Ce合金における重い電子的振る舞いⅡ",雨海有佑,村山茂幸,小尾俶久,高 野英明,桃野直樹,高梨弘毅,日本物理学会2008秋季大会,岩手大学上田キャンパス, 2008.9.22
- 3. "構造不規則型強相関CeMn系合金の⁵⁵Mn NMR",真保栄蘭,福吉那奈,奥田博之,與儀護,二 木治雄,雨海有佑,高野英明,村山茂幸,小尾俶久,日本物理学会第64回年次大会,立教大 学,立教池袋中学・高校,2009.3.27,

表面、界面、トンネル現象、触媒

- K. Omori, <u>S. Sato</u>, <u>K. Wagatsuma</u>: "XPS Observation of nitriding layers produced with an Ar-N2 gas glow discharge plasma ", The 14th International Symposium on Advanced Techniques and Applications: Masan, Korea: Nov. 23-25, 2008.
- S. Sato, Y. Takahashi, T. Sanada, K. Shinoda, <u>K. Wagatsuma</u>, S. Suzuki: "X-ray probe analyses of complicated precipitates formed in copper-base alloys ", Denver X-ray Conference 2008: Denver, USA: Aug. 4-8, 2008.

- 3. "XPS Study on Au and Pt Clusters Deposited on Graphite with and without Ion Irradiation", K. Morimoto, S. Yasuda, K. Takahiro, S. Nagata, International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, 東京都, 2008.11.11
- 4. "イオン照射炭素表面上へのAuおよびPtナノ粒子生成",森本圭一,安田賢司,高廣克己,永田 晋二,第56回応用物理学関係連合講演会,茨城県つくば市,2009.3.30
- 5. "イオン注入によるAuナノ粒子生成とX線光電子分光を用いた粒径測定",高廣克己,森本圭 ー,大泉信之助,一色俊之,西尾弘司,永田晋二,第56回応用物理学関係連合講演会,茨城県つく ば市,2009.3.30
- 6. "X線光電子分光法によるTiO₂表面吸着炭素および水酸基のUV照射反応の解析",大津直史、 正橋直哉、水越克彰、我妻和明,第28回表面科学学術講演会,東京,2008.11.15,
- 7. "その場処理を利用したXPSによる表面反応の精密解析",大津直史、児玉憲治、我妻和明, 東北大学金属材料研究所ワークショップ,仙台,2008.12.1,

電気化学的性質、腐食

- EXAFS Studies of Uranium Ions in Calcium Chloride Hydrate Melts, <u>A. Uehara</u>, Y. Okamoto, T. Fujii, H. Matsuura, N. Sato and H. Yamana, Actinide-XAS-2008 Saint-Aubin, France 15-17 July, 2008
- NaC1-CsC1共晶塩中におけるNpの分光電気化学研究 ;○上原章寬、藤井俊行、金 澤震、白井 理、山名 元、永井崇之;日本原子力学会 2008年秋の年会、高知工科大(2008.9/4-6)
- 3. 京都大学原子炉実験所におけるアクチニド化合物化学研究(1)濃厚溶融体中でのアクチニドイ オンの化学状態 ; 上原章寬, 価数不安定性をもつアクチノイド化合物に特有の新奇量子状態 に関する研究会(2008/9/26, 東北大学金属材料研究所)
- 京大炉のアクティビティ紹介(濃厚溶融体中でのアクチニドイオンの分光電気化学研究);上原 <u>章寛</u>,東北大 大洗研究会(アクチノイド分野)合同J-ACTINET2008 (2008/10/2東北大学東京 公室
- 5. 塩化カルシウム水和物溶融体中でのウランイオンの電極反応 〇<u>上原章寛</u>、藤井俊行、永井崇 之、岡本芳浩、白井理、松浦治明、山名元;第54回ポーラログラフィーおよび電気分析化学 討論会 2008年11月22,23日、熊本大学
- 6. 水和物溶融体中のウランイオンの電気化学分析とXAFSによる構造解析 ○上原章寬、岡本芳浩、松浦治明、藤井俊行、白井理、永井崇之、山名元、第43回 京都大学原子炉実験所学術 講演会 2009年1月22日 京都大学原子炉実験所
- 水和物溶融体中におけるウラニルイオンのXAFS解析 ;○上原章寬、藤井俊行、山名 元、永 井崇之、岡本芳浩、松浦治明;日本原子力学会 2009年春の年会(2009.3.23-25)東工 大、
- 8. "A1-Mg 合金上に水蒸気酸化で形成される皮膜の性状変化",黒崎友仁,山内啓,黒川一哉,日本 金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部 夏期講演大会,北海道札幌市,2008.7.24
- 9. "A1-Mg合金に形成される酸化皮膜性状と酸化温度の影響",山内啓,黒崎友仁,塗溶,後藤孝, 黒川一哉,日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部 冬期講演大会,北海道室蘭 市,2009.1.22,
- 10. "Al-Mg合金に形成される酸化皮膜に及ぼす酸化温度の影響",山内啓,黒崎友仁,塗溶,後藤 孝,谷口滋次,黒川一哉,日本金属学会春期講演大会,東京都目黒区,2009.3.29,

機械的性質

- "Effect of Composition and Heat Treatment on Fracture Toughness", <u>Kazutaka Fujita,</u> <u>Tohru Yamasaki, Yoshihiko Yokoyama and Akihisa Inoue</u>, THE JAPAN-KOREA BASIC SCIENTIFIC COOPERATION PROGRAM FOR 2007-2009, Yonsei Univ. Seoul, Korea, 2008. 9. 12
- 2. "Strength and Fracture Mechanism in Fatigue of High Strength Bulk Metallic Glasses", <u>Kazutaka Fujita, Hitoo Tokunaga</u>, Nobuyuki Nishiyama, Chaoli Ma, Baolong Shen, Kenji Amiya, <u>Hisamichi Kimura and Akihisa Inoue</u>, Abstract of The 6th International Conference on Bulk Metallic Glasses, p. 177, Xi'an Int. Conf. Center, Xi'an China, 2008.5.10
- 3. "EVALUATION OF FRACTURE TOUGHNESS OF Fe-BASED BULK METALLIC GLASS BY INDENTATION FRACTURE METHOD", <u>Hitoo Tokunaga, Kazutaka Fujita</u>, Nobuyuki Nishiyama, Kenji Amiya, Osami Haruyama, <u>Voshihiko Yokoyama, Hisamichi Kimura, Akihisa Inoue</u>, Abstract of The 6th International Conference on Bulk Metallic Glasses, p. 206, Xi'an Int. Conf. Center, Xi'an China, 2008. 5. 10
- 4. "TENSILE BEHAVIOR OF HYPOEUTECTIC ZR-BASED BULK METALLIC GLASSES", Akinori Shirota, <u>Hitoo Tokunaga, Kazutaka Fujita, Yoshihiko Yokoyama, Hisamichi Kimura and</u> <u>Akihisa Inoue</u>, Abstract of The 6th International Conference on Bulk Metallic Glasses, p. 86, Xi'an Int. Conf. Center, Xi'an China, 2008. 5. 10
- 5. "FRACTURE TOUGHNESS IN Cu-Zr-Ag-Al BULK METALLIC GLASS", Yuuki Sakamoto, <u>Hitoo</u> <u>Tokunaga, Kazutaka Fujita</u>, Wei Zhang, Qingsheng Zhang, <u>Hisamichi Kimura and Akihisa</u> <u>Inoue</u>, Abstract of The 6th International Conference on Bulk Metallic Glasses, p. 87, Xi'an Int. Conf. Center, Xi'an China, 2008.5.10
- 6. "FATIGUE CHARACTERISTICS OF Cu-Zr-Ag-Al BULK METALLIC GLASS", Daisuke Matsuo, <u>Hitoo Tokunaga, Kazutaka Fujita</u>, Wei Zhang, Qingsheng Zhang, <u>Hisamichi Kimura and</u> <u>Akihisa Inoue</u>, Abstract of The 6th International Conference on Bulk Metallic Glasses, p. 90, Xi'an Int. Conf. Center, Xi'an China, 2008. 5. 10
- 7. "EFFECT OF SPECIMEN THICKNESS ON FRACTURE TOUGHNESS IN BULK METALLIC GLASS", Nobuyuki Yoshida, <u>Hitoo Tokunaga, Kazutaka Fujita, Yoshihiko Yokoyama, Hisamichi</u> <u>Kimura and Akihisa Inoue</u>, Abstract of The 6th International Conference on Bulk Metallic Glasses, p. 93, Xi'an Int. Conf. Center, Xi'an China, 2008. 5. 10
- 8. "Zr 基およびCu 基バルク金属ガラスの疲労特性と寸法効果",三隅孝祐(学), <u>徳永仁夫,藤</u> <u>田和孝,横山嘉彦</u>,張偉,<u>木村久道,井上明久</u>,日本金属学会2008年度春期大会講演概要, p. 452,東京工業大学大岡山キャンパス,2009.3.28
- 9. "亜共晶組成Zr 基バルク金属ガラスにおける引張変形挙動と合金組成の関係",新田勇平 (学),城田明典(学), <u>徳永仁夫,藤田和孝,横山嘉彦,木村久道,山崎徹,井上明久</u>,日 本金属学会2008年度春期大会講演概要, p. 452,東京工業大学大岡山キャンパス, 2009. 3. 28
- 10. "低温下における亜共晶Zr-Ni-Cu-Al バルク金属ガラスの引張塑性変形挙動",<u>徳永仁夫</u>,新 田勇平(学),城田明典(学),<u>藤田和孝,横山嘉彦,木村久道,山崎徹,井上明久</u>,日本金 属学会2008年度春期大会講演概要,p.345,東京工業大学大岡山キャンパス
- 11. "高延性Zr基バルク金属ガラスの引張塑性変形挙動",<u>横山嘉彦,井上明久</u>,川又透,杉山和 正,<u>藤田和孝,徳永仁夫</u>,日本金属学会2008年度秋期大会講演概要,p.155,熊本大学黒髪 キャンパス,2008.9.23
- 12. "亜共晶組成Zr 基バルク金属ガラスの引張塑性変形挙動",城田明典(学),<u>徳永仁夫,藤田</u> <u>和孝,横山嘉彦,木村久道,井上明久</u>,日本金属学会2008年度秋期大会講演概要,p.156,熊 本大学黒髪キャンパス,2008.9.23

- 13. "Zr-Cu-Ni-Al バルク金属ガラスの破壊靱性と板厚の関係",坂本有卯幾(学),吉田展之 (学),<u>徳永仁夫,藤田和孝,横山嘉彦,木村久道,井上明久</u>,日本金属学会2008年度秋期大会 講演概要, p. 157,熊本大学黒髪キャンパス,2008.9.23
- 1 4. Mechanical Properties and Phase Stability of Ti-Cr System Alloys Y. Murayama, S. Sasaki, S. Rajanapolan, D. Huber, H. Kimura, A. Chiba and H. L. Fraser TMS 138th Annual Meeting & Exhibition, San Francisco, March 16, 2009,
- 15. Ti-Cr系合金の機械的性質 村山洋之介、佐々木秀一、木村久道、千葉晶彦、R. Srinivasan、H. L. Frase 日本金属学会秋期大会、熊本大学、2008年9月25日、
- 16. Ti-Cr-Sn-Zr系合金の機械的性質 村山洋之介、佐々木秀一、木村久道、千葉晶彦、R. Srinivasan、H. L. Frase 日本金属学会春期大会、東京工業大学、2009年3月29日
- 1 7. "Effective utilization of space between particles in porous titanium for improving mechanical properties and biofunctionalities using medical polymer filling technique", M. Nakai, M. Niinomi, T. Akahori, H. Yamanoi, S. Itsuno, N. Haraguchi, Y. Itoh, T. Ogasawara, T. Onishi and T. Shindoh, 8th world biomaterials congress (WBC), Amsterdam, Netherlands, May 28-Jun. 1, 2008,
- 18. "Improvement of mechanical biofunctionality of porous titanium by filling medical polymer", M. Niinomi, M. Nakai, T. Akahori, S. Itsuno, N. Haraguchi, T. Ogasawara, T. Onishi and T. Shindoh, 2nd PNU-IMR joint workshop on advanced and bio materials, Busan, Korea, Jun. 7-8, 2008,
- 1 9. "Improvement in mechanical functionality of porous titanium by biopolymer filling", M. Niinomi, M. Nakai, T. Akahori, H. Yamanoi, S. Itsuno, N. Haraguchi, Y. Itoh, T. Ogasawara, T. Onishi and T. Shindoh, Materials Science and Technology 2008 conference and exhibition (MS&T'08), Pittsburgh, Pennsylvania, USA, Oct. 5-9, 2008
- 2 O. "Effect of silane coupling treatment on mechanical properties of biomedical titanium/polymer composite", M. Nakai, M. Niinomi, T. Akahori, H. Tsutsumi, H. Yamanoi, S. Itsuno, N. Haraguchi, Y. Itoh, T. Ogasawara, T. Onishi and T. Shindoh, 17th international symposium on processing and fabrication of advanced materials (PFAM17), New Delhi, India, Dec. 15-17, 2008,
- 21. "医療用高分子を充填した多孔質純チタンの力学的特性に及ぼすシランカップリング処理の影響",仲井正昭,新家光雄,赤堀俊和,山野井秀明,伊津野真,原口直樹,伊藤芳典,小笠原 忠司,大西隆,進藤拓,軽金属学会,愛媛大学,2008年5月9-11日,

分光、分析

- <u>K. Wagatsuma</u>: "High-sensitivity measurement of emission signal from a pulsed radiofrequency glow discharge plasma by using FFT analyzer ", 2009 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry: Graz, Austria: Feb. 15-20, 2009.
- 2. <u>K. Wagatsuma</u>: "High-sensitivity detection of emission signal from a radio-frequency glow discharge plasma by using FFT analyzer (keynote lecture) ", The 14th International Symposium on Advanced Techniques and Applications: Masan, Korea: Nov. 23-25, 2008

- 3. S. Morimoto, <u>T. Ashino</u>, <u>K. Wagatsuma</u>: "Observation of the atmosphere gas temperature when using different types of graphite furnaces in graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS) ", The 14th International Symposium on Advanced Techniques and Applications: Masan, Korea: Nov. 23-25, 2008
- 4. <u>K. Wagatsuma</u>: "Introduction of pulsed bias-current to radio-frequency glow discharge plasma for atomic emission analysis (invited lecture) ", 2008 3rd Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry: Tsukuba, Japan: Nov. 16-21, 2008.
- 5. <u>T. Ashino</u>, H. Shimabukuro, S. Morimoto, <u>K. Wagatsuma</u>: "In-situ measurement of gas temperature at atomization in a graphite furnace for atomic absorption spectrometry by using two-line method ", 2008 3rd Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry: Tsukuba, Japan: Nov. 16-21, 2008
- 6. C. Kitaoka, <u>K. Wagatsuma</u>: "Comparison in spatially-resolved emission image excited from low-pressure laser-induced plasmas using helium, argon, and krypton (keynote lecture) ", International Conference and Exhibition on Analysis and Testing of Materials 2008: Beijing, Chaina: Nov. 4-7, 2008
- 7. <u>我妻 和明</u>: "FFTアナライザを応用したパルスグロー放電プラズマ発光分光分析":日本学術 振興会、製鋼第19委員会製鋼計測化学研究会第43回会議、福岡、1/30, 2009.
- 8. <u>芦野 哲也</u>、島袋 治樹、森本 峻、<u>我妻 和明</u>:"二線法を用いた黒鉛炉原子吸光法における原 子化段階の原子蒸気温度測定"、日本鉄鋼協会第156回秋季講演大会、熊本、9/23-9/25, 2008
- 9. 大森 恒嗣、<u>我妻 和明</u>: "Ar-N2混合ガスグロー放電プラズマより生成した窒化層の光電子X線 分光法による観察"、日本分析化学会第57年会、福岡、9/10-9/12, 2008.
- 10. 森本 峻、<u>我妻 和明、芦野 哲也</u>: "黒鉛炉原子吸光法におけるガス温度測定のための分析線 の検討"、日本分析化学会第57年会、福岡、9/10-9/12, 2008
- 11. <u>我妻 和明</u>: "高周波グロー放電プラズマにおける鉄発光線の励起機構 直流グロー放電との比較"、日本分析化学会第57年会、福岡、9/10-9/12,2008
- 12. 島袋 治樹、森本 峻、<u>芦野 哲也</u>、<u>我妻 和明</u>:"黒鉛炉原子吸光法における、ガス温度によ るCd, Teの原子化挙動の解析"、日本分析化学会第69回討論会、名古屋、5/15-5/16, 2008
- 13. 大津 直史、正橋 直哉、水越 克彰、<u>我妻 和明</u>:"陽極酸化Ti02表面およびUV照射反応のXPS 分析"、日本金属学会2008年度春期大会、東京、3/26-3/28, 2008
- 14. 阿部 千景、坂本 冬樹、大津 直史、芦野 哲也、我妻 和明: " 蛍光X線分析法を用いたチタン表面におけるリン酸カルシウム析出量の評価"、日本金属学会2008年度春期大会、東京、3/26-3/28, 2008
- 15. 北岡 千鶴、<u>我妻 和明</u>:"2次元イメージ分光器を用いたレーザー誘起プラズマの最適分析条 件の検討"、日本鉄鋼協会第155回春季講演大会、東京、3/26-3/28,2008
- 1 6. "Terahertz birefringence of β-BaB204 (BBO) Crystal" E. Estacio, S. Saito, T. Nakazato, Y. Furukawa, T. Tatsumi, M. Pham, M. Cadatal, C. Ponseca, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, and N. Sarukura, The Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) 2008, San Jose, California, USA, 2008/05/06
- 17. "Observation of Birefringence in BBO Crystal in the Terahertz Region", E. Estacio, S. Saito, T. Nakazato, Y. Furukawa, T. Tatsumi, M. Pham, M. Cadatal, C. Ponseca, H. Mizuseki, Y. Kawazoe and N. Sarukura, The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal, 宮城県仙台市, 2008/05/24

- 18. "Birefringence and Phonon-mode Absorption of a β-BaB204 (BBO) Crystal in the Terahertz Region", Elmer Estacio, Shigeki Saitol, Tomoharu Nakazato, Minh Hong Pham, Marilou Cadatal, Hiroshi Mizuseki, Yoshiyuki Kawazoe, and Nobuhiko Sarukura, International Workshop on Photonics and Applications, Nha Trang, Vietnam, 2008/09/12
- 19. "固液平衡系でのストロンチウムの同位体分別に関する研究", 藤井俊行, 福谷 哲, 芳川 雅子, 柴田知之, 山名 元, 同位体科学研究会, 神奈川県横浜市, 2009.3.6,
- 2 O. "High-sensitivity measurement of emission signal from a pulsed radio-frequency glow discharge plasma by using FFT analyzer", K. Wagatsuma, 2009 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Graz, Austria: Feb. 15-20, 2009
- 2 1. "Introduction of pulsed bias-current to radio-frequency glow discharge plasma for atomic emission analysis (invited lecture) ", K. Wagatsuma, 2008 3rd Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry: Tsukuba, Japan: Nov. 16-21, 2008,
- 22. "バイアス電流パルス変調法を用いた高周波グロー放電発光分析法の高感度化"、 我妻 和明、日本鉄鋼協会第157回春季講演大会、東京、3/28-3/30, 2009

電子、光学顕微鏡

- "Coalescence between pentacene molecules and Au electrodes observed by real-time PEEM measurement during growth process" Y. Tsuruma, S. Ikeda, K. Saiki, A. Al-Mahboob, G. Yoshikawa, J. T. Sadowski, Y. Fujikawa and T. Sakurai, 2008 MRS fall meeting, USA MA, 2008.12.1
- 2. "Thermally induced structural changes of amorphous SiC", M. Ishimaru, 16th Int' 1 Conf. Microscopy of Semiconductig Materials, Oxford, UK, 2009.3.17-20,
- 3. "Nanostructural evaluation of Cu- 1at.% Ti alloy aged in a deuterium atmosphere by means of FIM and TAP methods", S. Semboshi, R. Gemma, T. Al-Kassab and R. Kirchheim, The 51st International Field Emission Symposium (51st IFES), Rouen, France, 2008/6/30,
- "ボトムコンタクトFETにおける電極 ペンタセン界面の接合形態と輸送特性-" 霍間勇輝, 池田進, A. Al-Mahboob, 吉川元起, J. T. Sadowski, 藤川 安仁, 櫻井 利夫, 斉木 幸一朗, 日本物理学会, 岩手県盛岡市, 2008.9.22
- 5. "ペンタセンFETにおける電極近傍の薄膜形態と輸送特性" 霍間勇輝,池田進,斉木幸一朗, A. Al-Mahboob,吉川元起,J. T. Sadowski,藤川安仁,櫻井利夫,有機デバイス院生研究 会,愛知県名古屋市 2008.6.26

中性子、電子、イオン、X線散乱

 Crystal Structure Refinement of Fluorine-Free LnFeAsO1-y (Ln=lanthanide) by Neutron Diffraction, 李 哲虎、伊豫 彰、永崎 洋、鬼頭 聖、Maria Teresa Fernandez-Diaz (ILL)、伊藤 利充、木方 邦宏、松畑 洋文、Markus Braden (Ko¨ln Univ.)、山田 和芳 (東北大金研), 25th International Conference on Low Temperature Physics, アムステル ダム (オランダ)、2008/08/08

- Crystal Structure Refinement of a Fluorine-Free Oxygen-Deficient RFeAsO1-y by Neutron Diffraction, 李 哲虎、伊豫 彰、永崎 洋、鬼頭 聖、Maria Teresa Fernandez-Diaz (ILL)、木方 邦宏、松畑 洋文、Markus Braden (Ko¨ln Univ.)、山田 和芳(東北大金 研), International Symposium on Fe-Oxipnictide Superconductors, 東京都、2008/06/28,
- 3. "Application of X-ray Photoelectron Spectroscopy to Characterization of Au Nanoparticles Formed by Ion Implantation into SiO₂", K. Takahiro, S. Oizumi, K. Kawatsura, T. Isshiki, K. Nishio, S. Nagata, S. Yamamoto, K. Narumi, H. Naramoto, 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia, 島根県松江市, 2008.10.28
- 4. "ドープされた二次元ニッケル酸化物の共鳴非弾性X線散乱と励起状態II", Kenji Tsutsui, Wataru Koshibae, Takami Tohyama, and Sadamichi. Maekawa, 日本物理学会2008年秋季大会, 岩手大学上田キャンパス, 2008.9.27
- "ニッケル酸化物の電荷励起と共鳴非弾性X線散乱", Kenji Tsutsui, Wataru Koshibae, Takami Tohyama, and Sadamichi Maekawa, 日本物理学会年次大会, 立教大学池袋キャンパス, 2009.3.28
- オキシニクタイド超伝導体LnFeAsO1-y (Ln=lanthanide)の結晶構造と超伝導の相関, 李 哲 虎、伊豫 彰、永崎 洋、鬼頭 聖、Maria Teresa Fernandez-Diaz (ILL)、木方 邦宏、宮沢 喜一、松畑 洋文、Markus Braden (Ko¨ln Univ.)、山田 和芳(東北大WPI),日本中性子 科学会第8回年会,名古屋市、2008/12/02,
- 中性子回折によるLnFeAs01-yの結晶構造解析,李 哲虎、伊豫 彰、永崎 洋、鬼頭 聖、Maria Teresa Fernandez-Diaz (ILL)、伊藤 利充、木方 邦宏、松畑 洋文、Markus Braden (Ko¨ln Univ.)、山田 和芳(東北大金研),日本物理学会2008年秋季大会,盛岡市、2008/09/22,
- 8. "JRR-3 装置群でのモノクロメータ高度化への物性研の取り組み", M. Matsuura, T. J. Sato, K. Hirota, H. Hiraka, Y. Yamaguchi, Y. Miyake, K. Ohoyama, K. Yamada, T. Shishido, S. Tozawa, N. Metoki, and M. Matsuda, 日本中性子科学会、愛知県名古屋市、2008.12.1
- 9. "JRR-3 装置群でのモノクロメータ高度化への金研の取り組み", H. Hiraka, Y. Yamaguchi, Y. Miyake, K. Ohoyama, K. Yamada, T. Shishido, S. Tozawa, M. Matsuura, T. J. Sato, K. Hirota, N. Metoki, and M. Matsuda, 日本中性子科学会、愛知県名古屋市、2008.12.1
- 10. "JRR-3 における三軸分光器の高度化", N. Metoki, M. Matsuda, H. Hiraka, Y. Yamaguchi, Y. Miyake, K. Ohoyama, K. Yamada, T. Shishido, S. Tozawa, M. Matsuura, T. J. Sato, and K. Hirota, , 日本中性子科学会、愛知県名古屋市、2008.12.1
- 1 1. "Charge excitations in high- T_c superconducting copper oxides studied by resonant inelastic x-ray scattering", Kenji Ishii, 6th International Conference on Synchrotron Radiation in Materials Science, Campinas, (Brazil), 2009.7.22
- 1 2. "New development in resonant inelastic x-ray scattering", Kenji Ishii, International Workshop on "Inelastic Neutron and X-Ray Scattering in Strongly Correlated Electron Systems", 宮城県仙台市, 2008.10.2,
- 13. "Momentum-resolved and element-selective spectroscopy by resonant inelastic x-ray scattering", Kenji Ishii, International Symposium on Anomalous Quantum Materials (ISAQM2008), 東京都文京区, 2008.11.9
- 14. "La_{1-x}Sr_xMnO₃の共鳴非弾性X線散乱における偏光依存性",石井賢司、前川禎通他,日本物 理学会秋季大会,岩手県盛岡市,2008.9.21,
- 15. "Sr₁₄Cu₂₄O₄₁の共鳴非弾性X線散乱:電荷励起スペクトルの温度変化",吉田雅洋、石井賢 司、前川禎通他,日本物理学会秋季大会,岩手県盛岡市,2008.9.22

 16. "共鳴非弾性X線散乱を用いたSr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁(x=0, 6)の電荷励起スペクトルの温度変化の観 測",吉田雅洋、石井賢司、前川禎通他,日本物理学会第64回年次大会,東京都豊島区, 2009.3.27

計算機

- "FEMTECKを用いたLiBH₄における高Liイオン伝導機構の解明"池庄司民夫,土田英二,川添良 幸,松尾元彰,李海文,折茂慎一,金属学会2009年春期(第144回)大会),東京,2009.3.29, 国内,
- 2. "MD/continuum hybrid method", Yasuhiro Senda, Janne Blomqvist and Risto Nieminen, TRNM08 Workshop, Levi, Finland, Dec. 4 2008.
- 3. "MD/continuum hybrid method: Application to coarse-grained polymer model", Yasuhiro Senda, Janne Blomqvist and Risto Nieminen, The 43rd annual meeting of the Finnish Physical Society, Espoo, Finland, March 12-14, 2009.
- 4. "Optimization of Thermal and Mechanical Properties in Nanoporous Materials", Iwan Sumirat, Noriyuki Yamamoto and S. Shimamura, The IUMRS International Conference in Asia 2008, Nagoya, Japan, December 9-13, 2008.
- "Band structure and thermoelectric properties of type-I and type-VIII Ba8Ga16Sn30 clathrates", Y. Kono et al, Program & Abstract of ACCMS-VO, Sendai, February 16-18, 2009.
- 6. "Thermoelectric Properties of CoSb₃ Compounds in the High Temperature Region", H. Takagi, K. Koga, K. Akai, M. Matsuura, Program & Abstract of ACCMS-VO, Sendai, February 16-18, 2009.
- 7. "Guest-order tuning in dual-guest semiconducting clathrates", M. Kakita et al, Program & Abstract of ACCMS-VO, Sendai, February 16-18, 2009.

 発行日
 2009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