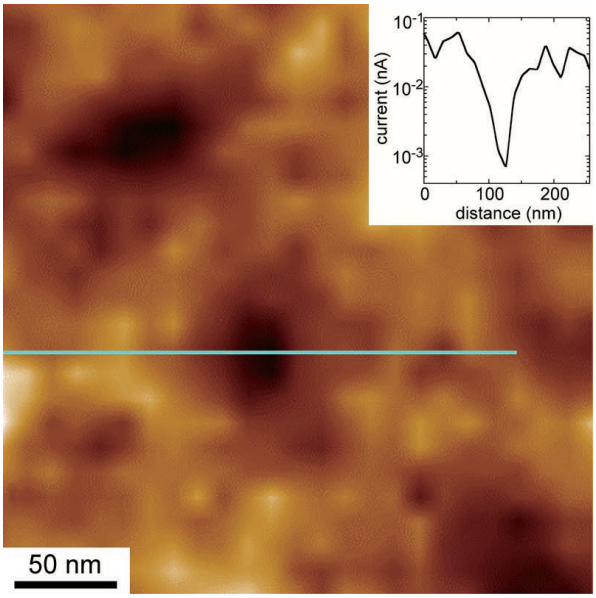
TOHOKU UNIVERSITY

Research

平成21年度

東北大学金属材料研究所
研究部共同研究報告

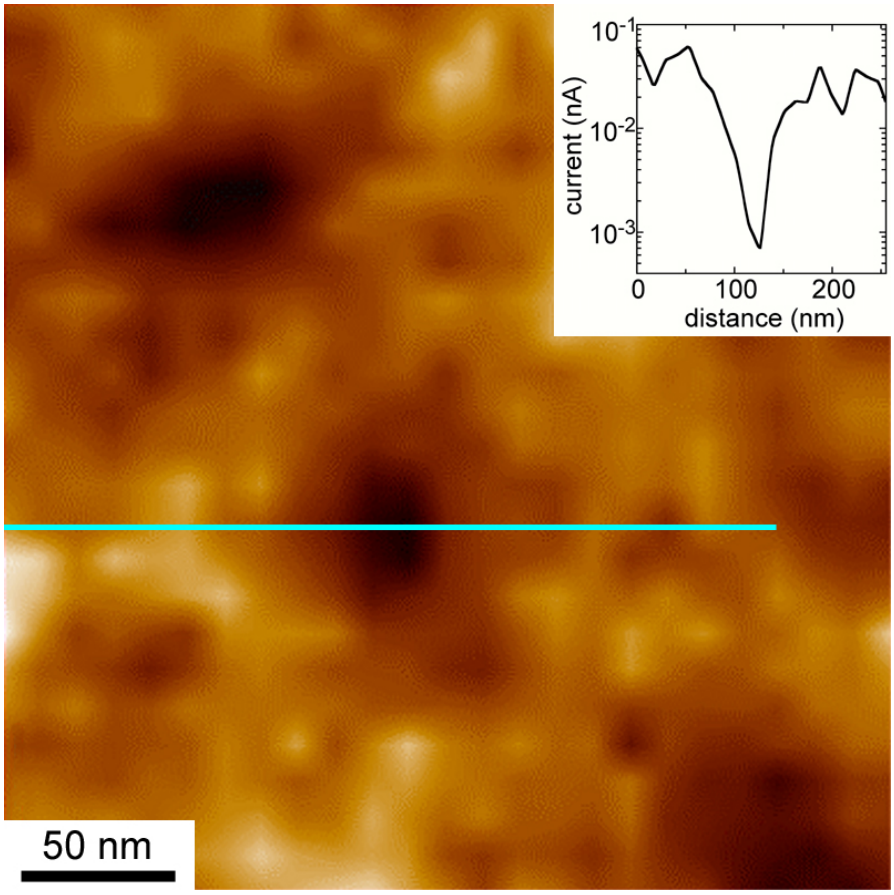


2010.6

Carrier depletion around a charged dislocation in GaP

Takafumi Yokoyama, Rie Takenaka, Yasushi Kamimura and Keiichi Edagawa, IIS, University of Tokyo.
Ichiro Yonenaga, IMR, Tohoku University

Charged dislocations in semiconductors have attracted considerable attention because they could affect seriously the electrical properties of semiconductors. The electric field around a charged dislocation should expel carriers to form a cylindrical carrier depletion region with high resistivity around the dislocation. In this study, we have succeeded in the direct observation of the carrier depletion around individual dislocations in GaP by scanning spreading resistance microscopy (SSRM). The black spots in the SSRM image correspond to the carrier depletion regions. The line scan across a spot indicates high-resistivity at the center of the spot.



は　じ　め　に

研究部共同利用委員会　委員長　　米　永　一　郎

平成 21 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、全国的な共同研究体制が検討され、本所は平成 22 年 4 月より材料科学分野における世界的な中核的研究拠点として採択されました。これまでの全国共同利用・共同研究を推進する使命がますます大きくなりました。今後とも皆様のご支援をお願い致します。

平成 21 年度の研究部の共同研究では、国立大学法人 81 件（35 大学)、公立大学 8 件（3 大学)、私立大学 15 件（13 大学)、国立共同利用機関 1 件、独立行政法人 10 件（5 機関)、高等専門学校 5 件（5 高専)、その他 1 機関の合計で 121 件が採択・実施されました。

本報告は平成21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、第 2 部にワークショップ開催、第 3 部に一般研究報告、第 4 部に若手萌芽研究報告、第 5 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（64 件)、金属ガラス総合研究センター（106 件)、強磁場超伝導材料研究センター（80 件）および計算材料科学センター（24 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ようお願いいたします。また本所ホームページの共同利用欄では研究部共同研究での特筆される成果を紹介しております。これらから、本所における共同研究および共同利用の全体像を理解していただけるものと存じます。

平成２２年　６月

平成２１年度　研究部共同研究 採択一覧（機関別件数）

国立大学法人	
北海道大学	2
室蘭工業大学	1
北見工業大学	1
秋田大学	1
岩手大学	1
東北大学	14
筑波大学	3
東京大学	7
東京工業大学	2
東京医科歯科大学	2
横浜国立大学	1
電気通信大学	1
静岡大学	1
福井大学	2
金沢大学	3
信州大学	2
北陸先端科学技術大学院大学	1
山梨大学	1
名古屋大学	4
名古屋工業大学	2
三重大学	1
豊橋技術科学大学	1
京都大学	5
京都工芸繊維大学	2
大阪大学	8
大阪教育大学	1
岡山大学	2
島根大学	1
山口大学	1
九州大学	2
九州工業大学	1
長崎大学	1
佐賀大学	1
熊本大学	1
鹿児島大学	1
小　計	81 件

公立大学	
滋賀県立大学	1
大阪府立大学	5
兵庫県立大学	2
小　計	8 件
私立大学	
東北学院大学	1
学習院大学	1
武蔵工業大学	2
青山学院大学	1
東京歯科大学	1
上智大学	1
慶應義塾大学	2
東洋大学	1
新潟工科大学	1
愛知学院大学	1
豊田工業大学	1
近畿大学	1
広島工業大学	1
小　計	15 件
国立共同利用機関	
核融合科学研究所	1
小　計	1 件
独立行政法人	
物質・材料研究機構	2
宇宙航空研究開発機構	1
理化学研究所	1
産業技術総合研究所	2
日本原子力研究開発機構	4
小　計	10 件
高等専門学校	
秋田工業高等専門学校	1
一ノ関工業高等専門学校	1
仙台高等専門学校	1
宇部工業高等専門学校	1
都城工業高等専門学校	1
小　計	5 件
その他	
ファインセラミックスセンター	1
小　計	1 件
合　計	**121 件**

研究部共同研究等件数調

・平成17年度～21年度

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

	重点研究		一般研究		若手萌芽研究		計	
	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数
平成19年度	(7) 14	(7) 14	66	57	25	23	(7) 105	(7) 94
平成20年度	(8) 12	(8) 12	77	75	16	16	(8) 105	(8) 103

	重点研究		一般研究		若手萌芽研究		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	申請件数	採択件数
平成21年度	(4) 6	(4) 6	88	88	21	21	(6) 6	(6) 6	(10) 121	(10) 121

＊（　　）はワークショップで内数

目　　次

第１部　研究部　重点研究

磁性、磁性材料

1. 分子単結晶へのスピン注入とスピン操作
白石 誠司 …… 1
2. 金属系ナノ構造・物質のスピンホール効果および関連する磁気伝導現象の研究
三谷 誠司 …… 2
3. 希土類イオンを含む多核錯体における磁気的相互作用の系統的調査と磁性材料開発
石田 尚行 …… 7

結晶成長、欠陥

4. 窒化物半導体の高品質結晶成長とその素子応用
福山 博之 …… 11

機械的性質

5. 加工硬化するバルク金属ガラスの開発とそのメカニズムの検討
藤田 和孝 …… 16

計算材料科学

6. ガス吸蔵材料における安定性評価に関する研究
池庄司 民夫 …… 21

第２部　研究部　ワークショップ開催

金属・合金

1. 金属系バイオマテリアルの生体機能化
新家 光雄 …… 23

超伝導材料

2.遷移金属を含んだ超伝導体の電子状態と物性
森 道康 …… 27

強磁場、高圧

3.強磁場の物質・材料研究への応用と展開
金道 浩一 …… 32

中性子、電子、イオン、X 線散乱

4.新素材開発と工程制御・品質管理に向けた分析・解析技術
佐藤 成男 …… 37
5.中性子粉末回折研究会「中性子回折による構造物性研究最前線」
大山 研司 …… 43
6.イオンビームを用いた高機能材料の創製
永田 晋二 …… 46

第３部　研究部　一般研究

金属・合金

1. 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 …… 51
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 …… 52
3. 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
森戸 茂一 …… 53
4. 生体用チタン合金の開発
村山 洋之介 …… 54
5. 炭素鋼のマルテンサイトを出発組織とした温間加工に伴う動的再結晶の発現
辻 伸泰 …… 55
6. 高クロム高窒素含有 Ni フリーCo-Cr-Mo 合金の義歯床への応用
野村 直之 …… 57
7. LHD プラズマ対向材料表面に形成されたミックスマテリアル堆積層中の水素同位体の定量評価
時谷 政行 …… 58
8. 高強度 Ni-W ナノ結晶電析合金の塑性変形挙動
山崎 徹 …… 59

9. 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 聡 …… 61
10. ウラン系強磁性超伝導体における核磁気共鳴(NMR)の研究
石田 憲二 …… 63
11. 高容量 $CaLi_2$-$LaNi_5$ 系新規水素吸蔵合金の作製
牧原 義一 …… 64
12. アルミニウム系水素化物における微細構造と反応機構
武藤 俊介 …… 65
13. 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 …… 67
14. 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研究
堀 史説 …… 69
15. 単純熱処理による歯科用銀合金の特異強化メカニズムの発現
福井 壽男 …… 70
16. 非磁性金属中に形成された Co,Fe 微粒子の構造と磁気特性の関係
竹田 真帆人 …… 71

半導体

17. シリコン結晶中のナノ構造体ドナーの物性と制御
原 明人 …… 72
18. 半導体欠陥・ナノ構造体の電気的・光学的特性その場評価
河野 日出夫 …… 73
19. シリコン系ナノ材料の構造安定化と機能付与
関口 隆史 …… 74
20. MOVPE 成長 InN 薄膜の高品質化に関する研究
山本 暠勇 …… 76
21. 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 …… 78

セラミックス

22. 分子およびイオン交換機能を有するセメント関連鉱物の合成
大嶋 江利子 …… 80
23. 多元系スズ酸塩セラミックスの誘電特性評価
山根 久典 …… 82

24. レーザーCVD 法による切削工具用アルミナコーティングの合成と微細構造観察
木村 禎一 …… 84
25. 両極性遷移金属酸化物の高温輸送特性評価
高橋 純一 …… 86
26. 衝撃波により誘起されるセラミックスの壊れ方機能
阿藤 敏行 …… 87

超伝導材料

27. 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 …… 88
28. 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 …… 89
29. 事前曲げ歪効果の Nb_3Sn, MgB_2 および Y 系複合超伝導線への適用性に関する研究
村瀬 暁 …… 90
30. 鉄オキシニクタイド超伝導体の電子状態と組成依存性
遠山 貴巳 …… 93
31. ナノ構造超伝導体における渦糸構造とダイナミクス
加藤 勝 …… 94
32. 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 …… 96
33. 芳香族超伝導体の物性研究
久保園 芳博 …… 97

磁性、磁性材料

34. $L1_0$FePt 系規則合金薄膜を用いた強磁性－反強磁性ドットアレイの作製と磁気特性
石尾 俊二 …… 99
35. 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 …… 101
36. 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 …… 102
37. 走査型トンネル顕微鏡で探る高スピン偏極磁性合金薄膜の表面状態とスピン依存伝導
川越 毅 …… 104
38. スピンナノチューブの量子相転移に関する研究
坂井 徹 …… 106
39. S=1 種を含む有機磁性体における量子効果
細越 裕子 …… 107

40. 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 …… 108
41. 磁気冷凍用メタ磁性型化合物の回転電極法による形状制御性の評価
藤田 麻哉 …… 110
42. コバルト酸化物の金属・絶縁体転移：コバルトサイトへの元素置換効果
内藤 智之 …… 111
43. 強磁場軟 X 線 MCD の要素技術開発
松田 康弘 …… 112
44. Co_2MnSi 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
安藤 康夫 …… 113
45. 熱電及び熱スピン変換現象の系統的研究
的場 正憲 …… 114
46. スピン注入を利用した金属スピングラスの基礎的研究
佐藤 徹哉 …… 116

複合材料

47. 第一原理計算によるビーライト（C_2S）の結晶構造解析
桜田 良治 …… 118
48. 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 …… 120
49. Mo-Si-B 基超高温材料の一方向凝固による組織制御
吉見 享祐 …… 121
50. 再使用型宇宙往還機の耐熱材料の酸化現象に関する研究
八田 博志 …… 123

非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

51. 非ブロッホ系希土類合金における重い電子と超電導に関する研究
村山 茂幸 …… 125
52. Zr 基金属ガラスの機械的特性と過冷却液体粘度の合金組成依存性
山崎 徹 …… 127

薄膜、超微粒子

53. 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
寺嵜 亨 …… 129
54. 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 …… 130
55. 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 …… 133
56. 無機酸化物ナノ周期構造体の創製および組織制御に関する研究
内田 寛 …… 134
57. ZnO 基板を利用した高品質 III 族窒化物薄膜の作製
藤岡 洋 …… 136

精製、溶解、凝固、接合、相図

58. 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
番場 教子 …… 137
59. 無転位ゲルマニウム結晶成長と結晶中の酸素挙動解析
干川 圭吾 …… 138

結晶成長、欠陥

60. 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
渡邉 匡人 …… 139
61. 点欠陥制御による一方向性結晶育成法の創成
柿本 浩一 …… 140
62. 半導体中転位の光学的・電気的性質
枝川 圭一 …… 141
63. 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
森 勇介 …… 143

表面、界面

64. リチウム電池電極反応における合金負極材料の電子構造解析
中山 将伸 …… 145

結晶構造（X 線、電子線回折）

65. 先端的電子顕微鏡技術による低次元ナノ構造体の極微構造解析
石丸 学 …… 147
66. 熱電材料物質 TlInSe2 の３次元原子イメージ

細川 伸也 …… 148
67. 隕石中に見られる Ca_2SiO_4－$Ca_3(PO_4)_2$ 固溶体の構造
三河内 岳 …… 150
68. B-Al-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 …… 151

電気的、光学的性質

69. 液相析出法と電気化学的手法を用いるアルミニウム上への高誘電体皮膜の形成
坂入 正敏 …… 152
70. 有機半導体における大気中安定な電子伝導層形成
藤原 明比古 …… 154
71. 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 …… 155
72. グラファイト超薄膜の電気伝導特性に関する実験的研究
神田 晶申 …… 156
73. 電場変調法による有機・無機複合型遷移金属酸化物のショットキー構造の電子的物性の研究
穂坂 紀子 …… 158
74. 擬一次元 CDW 物質 $K_{0.3}MoO_3$ の低温 STM/STS 観察
真木 一 …… 160

超高温、プラズマ

75. 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 …… 161

照射、原子力（アクチノイド）

76. 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
上原 章寛 …… 162
77. 原子炉構造材料の照射劣化挙動の解明に資する模擬手法開発に関する研究
関村 直人 …… 163
78. バナジウム合金の照射硬化とミクロ組織の相関に関する研究
福元 謙一 …… 165

分光、分析、NMR、メスバウアー

79. 光ガルバノ分光法による鉄鋼中の窒素、酸素分析
北川 邦行 …… 166
80. 新規プラズマ表面窒化処理法の開発と形成される窒化膜の解析
岡本 幸雄 …… 167
81. 光電子分光および光吸収分光の原子スケール分析への応用
高廣 克己 …… 169
82. 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 …… 170
83. 有機酸存在下で生成した 4 価アクチノイド水酸化物固相の状態分析
佐々木 隆之 …… 171

中性子、電子、イオン、X 線散乱

84. 中性子散乱用 Cu モノクロメーターの開発
松浦 直人 …… 173
85. 銅酸化物超伝導体低ドープ領域における磁気励起
松田 雅昌 …… 174
86. 電荷秩序系の共鳴非弾性X線散乱
石井 賢司 …… 175

計算材料科学

87. ナノケージ物質の構造と物性に関する研究
奥 健夫 …… 177
88. 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
赤井 光治 …… 178

第４部　研究部　若手萌芽研究

金属・合金

1. 生分解性ポリマー充填型多孔質チタンの作製と評価
堤 祐介 …… 179
2. 熱処理プロセスによる歯科鋳造用 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の高機能化
武本 真治 …… 180
3. ネプツニウム系列核種の内用放射療法への応用
鷲山 幸信 …… 181
4. 高圧下巨大ひずみ加工による高圧安定相を利用した純 Ti・Ti 合金の高力学機能化

戸高 義一 …… 182
5. 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
市坪 哲 …… 183

半導体

6. シリコン・カーボン混晶の熱的安定性への格子歪みの影響
有元 圭介 …… 185
7. 電子スピン共鳴による I-III-VI_2族化合物半導体の欠陥構造の解明
赤木 洋二 …… 186
8. 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 …… 187
9. 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
夏 金松 …… 189

セラミックス

10. フラワー状構造窒化インジウムの結晶成長に関する研究
坂元 尚紀 …… 190
11. 新規機能性複合層状化合物の作製及び構造・物性評価
荻野 拓 …… 191

超伝導材料

12. $Fe(Se_1-xTex)y$ の磁気揺らぎと Te-Fe-Te 角の関係
飯久保 智 …… 193

磁性、磁性材料

13. ラーベス相金属間化合物磁性体の磁気体積効果
大橋 政司 …… 194
14. 中空構造を有する磁性ナノ粒子の磁気特性
仲村 龍介 …… 195

複合材料

15. RF マグネトロンスパッタリング法によるシリコン徐放型リン酸カルシウムコーティング膜の作製とその評価
上田 恭介 …… 197

電気的、光学的性質

16. 新規低原子価ウラン錯体の光化学的性質の解明
中井 英隆 …… 199

電気化学的性質、腐食、触媒

17. 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 …… 200

分光、分析、NMR、メスバウアー

18. 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 …… 201
19. 変調バイアス電流導入法を用いた高周波グロー放電発光分析法の高感度化
児玉 憲治 …… 203

中性子、電子、イオン、X 線散乱

20. マルチフェロイック物質 RMn_2O_5 における圧力誘起磁気秩序と誘電性
木村 宏之 …… 205
21. 電荷揺らぎを持つ幾何学的スピンフラストレーション系のスピン励起と格子振動の中性子散乱研究
富安 啓輔 …… 206

第５部　研究発表リスト

1. 平成２１年度研究部共同研究 分野別研究発表一覧 …… 207
2. 発表論文 …… 208
3. 国際会議・国内学会・シンポジウム等における発表 …… 217

第　1　部

研究部　重点研究

【研究部】

分子単結晶へのスピン注入とスピン操作

研究代表者
大阪大学大学院・基礎工学研究科・准教授・白石誠司

研究分担者
大阪大学大学院・基礎工学研究科・大学院修士課程
畑中大樹、小椋裕介、唐振尭

１．はじめに

ここ数年、申請者のグループを含めた幾つかの研究グループの努力により分子材料を用いたスピントロニクスの研究が漸く本格的に議論できる基盤が構築されてきた。特に申請者の研究グループでは、分子ナノコンポジットにおける最大 300-500%の巨大磁気抵抗効果とスピン依存トンネル伝導の詳細や、グラフェンスピンバルブを用いた世界初の室温スピン注入とスピンカレント測定の達成、他のスピン素子のそれを凌駕するスピン偏極率の安定性などを報告してきた。

さて特にグラフェンでは室温におけるスピンコヒーレンスが観測され、分子系の有する実力や問題点が申請者の研究により明らかになってきた。そこでこれらの成果をより発展させ、広範な分子材料におけるスピン物性を精密に測定・評価し、分子スピン素子に求められる μsec オーダーのスピンコヒーレンスの達成に向けた基盤構築のために、グラフェンのような well organized な分子系を対象にしたスピン注入の達成とスピン輸送物性を検討しなければならない。申請者は過去数年、竹延准教授（金研受け入れ教員・岩佐義宏教授研究室）と緊密な連携関係を築き、分子/強磁性体界面酸化の重要性を明らかにし、酸化を避けるために必要なプロセス開拓を推進してきた。本重点研究では、岩佐研の有する卓越した分子単結晶成長技術・プロセス技術と、申請者の有するスピン素子作製プロセス・微小信号測定技術・分子スピントロニクスの学理を融合させることで、バンド伝導が可能な有機分子単結晶系におけるスピン注入とスピン伝導を実現し、そのスピンコヒーレンスを正しく評価することで分子スピン素子構築のためのマイルストーンの達成を目指すことを目的とした。

２．研究経過

ルブレン単結晶を用いたスピンバルブ素子を試作し、非局所 4 端子法や局所 2 端子法を用いてスピン注入を試みた。しかしながら依然、界面の高抵抗層の完全な除去が困難であり、スピン信号を得ることは出来なかった。その原因を究明するために Co/ルブレン単結晶/Au という非対称電極構造を有するトランジスタを作製し、その素子で発現するダイオード効果の起源を探りながら、逆にそのダイオード特性を生じさせるショットキー障壁を生かした新構造を有する分子単結晶スピン素子の検討を行った。

また、分子材料へのスピン注入や分子材料系で現れる巨大磁気抵抗効果、さらに分子（炭素原子をベースとする）同様に小さなスピン軌道相互作用が期待されるシリコンにおける磁気抵抗効果など、IV 族元素系材料で広範に現れるスピン依存伝導現象の学理を議論･検討する場として国際ワークショップ”Group IV Spintronics”を企画し 2009 年 10 月 5 日・6 日の 2 日間、国内海外から優れた speaker を招待して実りある議論を行うとともに、日本発のこの IV 族スピントロニクスというコンセプトを広めることに成功した。

３．研究成果

Co/ルブレン単結晶/Au という非対称電極構造を有するトランジスタで観測されるダイオード特性を検討した。その結果、ダイオード特性は conventional な Bethe のダイオード理論で説明できることを明らかにし、Co とルブレン単結晶界面のショットキーバリア高さが 0.3 eV であることを明らかにした。このショットキー障壁を積極的に利用した新しい分子単結晶スピン素子構造を考案し、考察を行った。また、Co/Alq3 薄膜/LaSrMnO からなる縦型スピンバルブ素子における磁気抵抗効果の検討を行い、従来報告されていた負の磁気抵抗効果だけでなく、正の磁気抵抗効果が表れることを発見した。さらに磁気抵抗効果のバイアス電圧依存性を調べ、グラフェンやシリコンで観測されるいわゆるスピン偏極率の robustness はこの系では観測されないこと、さらにスピンを Co から伝導させる場合と LaSrMnO から伝導させる場合でバイアス電圧依存性が異なることを見出した。しかしながらスピンが確実に Alq3 に注入されている、という証拠までは得るには至らず、スピン依存トンネリングの可能性を排除するまでには至らなかった。

４．ま と め

本研究では分子単結晶と強磁性体界面のショットキー障壁の定量的見積もりを行い、スピン注入を実現する上で必要なデバイス構造設計のための物理量を明らかにすることができた。また分子性薄膜における磁気抵抗効果について新たな知見を得た。さらに国際ワークショップを開催し分子におけるスピン伝導の学理を議論するとともに IV 族スピントロニクスというコンセプトを広めていくことに成功した。

金属系ナノ構造・物質のスピンホール効果および関連する磁気伝導現象の研究

研究代表者
物質・材料研究機構・磁性材料センター・三谷誠司

研究分担者
物質・材料研究機構・磁性材料センター・高橋有紀子、介川裕章、新関智彦
産業技術総合研究所・ナノテクノロジー部門・今村裕志、松下勝義
東北大学・金属材料研究所・高梨弘毅、水口将輝、櫻庭裕弥、菅井勇、
前川禎通、高橋三郎
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・谷口知大
大阪大学・大学院基礎工学研究科・関剛斎

1. はじめに

巨大磁気抵抗効果の発見とその後の磁気ヘッドでの実用化を経て、スピントロニクスと呼ばれる分野が発展しつつある。エレクトロニクス分野の中心がシリコンをベースにした集積回路技術にあることに変化はないが、多種多様な新規エレクトロニクスへの期待も大きくなっており、スピントロニクスもその一つである。その背景には、一層の高機能化のために材料、素子ともに新しい可能性を試す必要があることに加えて、環境問題への対応として、近年急速に低消費電力化の重要性が増していることが挙げられる。スピントロニクスは、スピンを用いたこれまでにない演算や、スピンの不揮発性を利用した低消費電力素子という観点で優位性が見込まれており、期待感が大きい。より具体的は、高速低消費電力の可能性を有するスピン RAM や、不揮発ロジック素子等の次世代高機能デバイスの実用化を目指して、スピントロニクス関連の研究開発が推進されている。

そのような背景のもと、種々の金属系ナノ構造・物質における磁気伝導現象が注目を集めている。その好例は、電流をスピン流に、若しくはスピン流を電流に変換する機能として利用できるスピンホール効果などのスピン流が直接的に関与する現象である。本研究では、スピンホール効果をはじめとする種々の磁気伝導現象に関する研究を推進し、更に新規磁気伝導現象（特にスピンホール効果とスピンフィルター効果）に関するワークショップを開催した。

2. 研究経過

理論グループとのディスカッションに基づいて、主にスピンホール効果に関する研究を行った。まず、Au のスピンホールに関する理解を深めるために、Fe や Pt 等の添加元素が及ぼす影響について調べた。Au はフェルミレベル付近にバンド縮退を持たないため、スピンホール効果のメカニズムとして、内因的なメカニズムの寄与は小さいはずであり、外因的な効果である不純物や欠陥による散乱が議論されているためである。特に共鳴散乱の理論は複数のグループが提案しており、実験との対比が興味を持たれている。

また、スピンフィルター効果の実験結果に関して、その解釈を進めることも行った。ワークショップでの議論が中心であるが、$CoFe_2O_4$ をはじめとする種々の強磁性絶縁体を用いたスピンフィルター効果について、理論との対応関係を検討した。スピンフィルター効果による磁気抵抗効果の測定において、スピンフィルター効果に特有のバイアス電圧依存性、具体的にはバイアス電圧の増加に伴う磁気抵抗比の顕著な増加が見いだされており、最近の注目すべき結果となっているが、ゼロバイアス近傍での磁気抵抗比の大きさが理論と一致しないという問題も残されている。この点に関して種々の観点から考究した。

この他にも、ナノ粒子のスピン蓄積に起因するトンネル磁気抵抗効果や超薄膜の異常磁気抵抗効果など、金属系ナノ構造・物質における磁気伝導現象に関して、多岐にわたる研究を行った。３０名を越える参加者を集めた２日間のワークショップでは、上記のスピンホール効果、

スピンフィルター効果を中心に最新の研究成果をもちより、密な討論を行った。ワークショップの内容は、以下のとおりである。

「スピンフィルター＆スピンホール効果に関する研究会」
はじめに　物材機構　三谷誠司
強磁性絶縁体を用いたスピンフィルター素子のスピン伝導
　　産総研　長浜太郎、湯浅新治
Co フェライトを用いたスピンフィルター素子の作製
　　物材機構　高橋有紀子、葛西伸哉、古林孝夫、三谷誠司、猪俣浩一郎、宝野和博
強磁性絶縁体 La2NiMnO6 を用いたトンネル素子のスピンフィルター効果
　　名工大　田中雅章，壬生　攻
スピンフィルター型 MTJ 用障壁材料としてのγ-Fe_2O_3単結晶薄膜
　　筑波大　柳原英人、喜多英治
遷移金属におけるスピンホール効果の電気的検出
　　九大　木村崇
$Pt_{1-x}M_x$(M=Cu, Au)におけるスピンポンプ誘起逆スピンホール効果
　　東北大金研　中山裕康、齋藤英治
FePt/Au面内構造素子におけるスピンホール効果のAu膜厚依存性
　　東北大金研・物材機構　関剛斎、菅井勇、長谷川裕、三谷誠司、高梨弘毅
Au のスピンホール効果に対する Fe 及び Pt 不純物濃度依存性
　　東北大金研・物材機構　菅井　勇、高梨弘毅、三谷誠司
Ni 系多層膜の異常ホール効果
　　物材機構　三谷誠司
Cr 微粒子中におけるスピン依存単電子トンネル効果の結晶方位依存性
　　東北大金研・物材機構　神田哲典、三谷誠司、高梨弘毅
総合討論（含ポストデッドライン）

3. 研究成果

スピンホール効果は Fig. 1 に示すような電流をスピン流に、若しくはスピン流を電流に変換する現象であり、膜面垂直方向を量子化軸とする素子構造において検出が容易となる。このため、FePt 垂直磁化膜をスピン注入源とし、 Au および Au 合金の逆スピンホール効果を測定した。FePt をスピン検出に用いる正スピンホール効果の観測も可能であるが、熱流からのスピン流の生成が重畳することが分かっており、測定精度を求める場合にはやや難がある。Fig. 2 は、測定に用いた試料の模式図であり、スピン注入源とホールクロスの間隔は数 10nm から数 100nm の間で変化させ、信号強度の減衰よりスピン拡散長などの値を求めた。解析には 1 次元モデルを用い、スピンホール角などを見積もった。解析方法の詳細は、T. Seki et al. Nature Mater. 7, 125 (2008)に記述のとおりである。

Fig. 3 は、実験によって得られたスピンホール効果の生データである。ドリフト等の影響があるものの、スピン注入源である FePt 垂直磁化膜の明瞭な磁化反転が確認できる。Au のホールクロスのデータとともに、Fe および Pt を不純物元素として加えた場合のデータを示してある。元素添加によって、スピン拡散長や比抵抗が変化するため、このデータからすぐにスピンホール角の不純物添加効果を見て取ることはできない。

Table 1 に、解析により得られた Au または Au 合金の比抵抗、スピン拡散長、注入された電子のネットのスピン分極率、スピンホール角をまとめた。比抵抗やスピン拡散長に元素添加の効果が現れており、スピン輸送に影響を及ぼしていることが分かるが、スピンホール角には大きな変化はない。Pt を添加した場合に、その大きなスピン軌道相互作用によりスピンホール角がやや増大しているようにも見られるが、エラーバーの大きさを考慮して慎重に解釈する必要がある。

Guo らの理論（Phys. Rev. Lett. 102, 036401 (2009)）によると、Au 中の Fe 不純物は共鳴散乱による大きなスピンホール効果の起源となり得ることが示されており、スパッタ法で作製し

た本試料では Fe を添加していない場合にも Fe の不純物が存在している可能性を否定できない。外因的なスキュー散乱によるスピンホール効果の場合には、スピンホール角は不純物濃度に依存しないため、得られた結果と理論との間に矛盾はない。また、最近 Gradhand ら（Phys. Rev. Lett. 104, 186403 (2010)）は、炭素や窒素といった不純物も大きなスピンホール効果の原因となり得ることを第一原理計算によって示しており、不純物がスピンホール効果に及ぼす影響についてより詳しい研究が必要であると思われる。

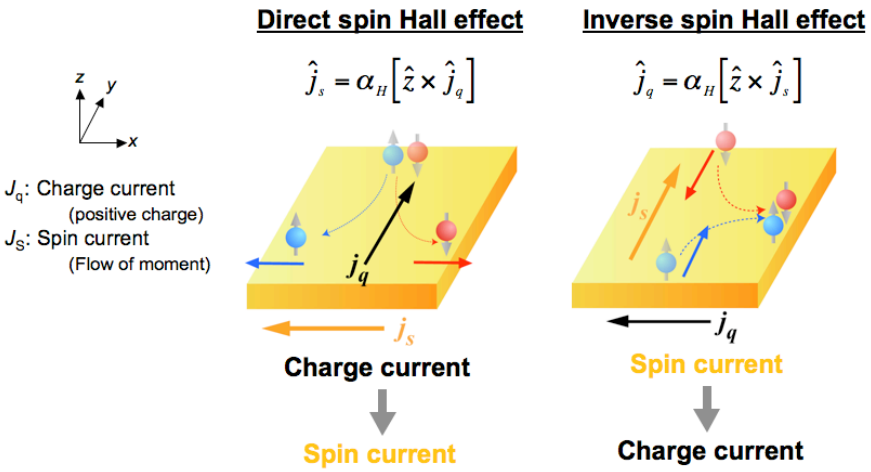


Fig.1. Schematic illustration for explaining normal and inverse spin Hall effects.

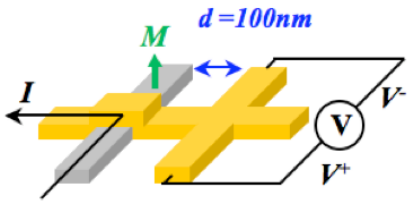


Fig. 2. Schematic illustration of the measurement geometry.

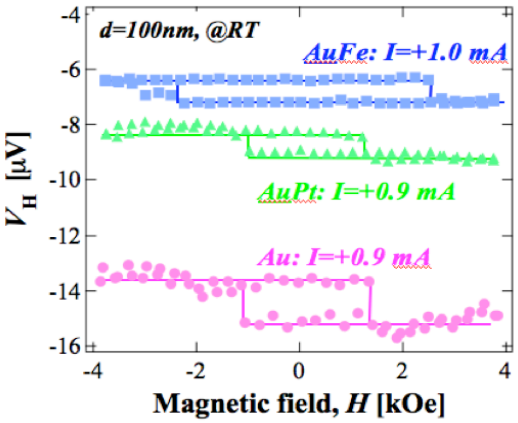


Fig. 3. Spin Hall effect in Au, AuFe and AuPt.

Table 1. Transport properties obtained from the measurements of spin Hall effects in Au, AuFe and AuPt.

	ρ_N [μΩcm]	λ_N [nm]	P	α_H
Non-doped Au	3.6	35 ±4	0.038	0.07 ±0.02
$Au_{99.6}Fe_{0.4}$	4.3	33 ±3	0.034	0.07 ±0.01
$Au_{99.0}Fe_{1.0}$	7.0	27 ±3	0.027	0.07 ±0.03
$Au_{99.6}Pt_{0.4}$	4.1	33 ±6	0.035	0.05 ±0.03
$Au_{98.6}Pt_{1.4}$	6.9	25 ±4	0.029	0.12 ±0.03
$Au_{97.0}Pt_{3.0}$	9.9	18 ±3	0.028	0.14 ±0.04

スピンフィルター効果に関しては、$CoFe_2O_4$ を用いた実験を中心に議論を行った。Fig. 4 は、Takahashi ら（Appl. Phys. Lett. 96, 042508 (2010)）によるスピンフィルター効果の結果である。試料は CoFe 合金の熱酸化によって作製されており、Pt からのトンネル電流がスピンフィルター効果によってスピン偏極され、そのスピン偏極を Co 電極によって検出する構造となっている。CoFe 層の下地が酸化されにくい Pt であることが一つの重要なポイントになっており、CoFe 層を十分酸化した場合においても、その酸化反応は CoFe 層の下端以下には進行しない。

Fig.4 の左側の図は 10 K および室温での磁気抵抗曲線であり、スピンフィルター効果に特有の、通常と逆符号の抵抗変化が現れている。10 K での抵抗変化率は 30.5%であり、そのときのスピンフィルター効率は Co のスピン分極率より、約 44%と見積もられる。この値は、室温での応用が期待されるフェライトを用いたスピンフィルター素子としては最高である。大きさは低温と比べてかなり小さくなっているが、室温においても確かにスピンフィルターによる磁気抵抗効果が現れている。

Fig. 4 の右側の図は、スピンフィルター効果による磁気抵抗効果のバイアス電圧依存性である。高バイアスの印加により、価電子帯の寄与が現れている様子を見て取れる。スピンフィルター素子に特有の振舞である。ここには示していないが、多くのスピンフィルター効果のデータにおいて、低バイアス部の測定が十分ではない。素子抵抗が大きく、また、そのためリーク電流の影響を受けやすいことから、精度の良い測定が困難であることによる。理論的には、ゼロバイアス近傍でも比較的大きな磁気抵抗比が観測されるはずであるが、現時点では更なる実験的検証が望まれるところである。

また、温度依存性も重要な問題となっている。実用化を目指す場合には、室温での特性（磁気抵抗比など）が重要であるが、室温においては数%の変化量に留まっている。Takahashi らの詳しい解析によれば、室温では欠陥準位を介した伝導が支配的になり、そこでのスピン緩和が室温での磁気抵抗比が小さいことの原因であることが示唆されている。今後、より高品位のスピンフィルター層の作製を試み、室温での大きなスピンフィルター効果を実現することが望まれる。

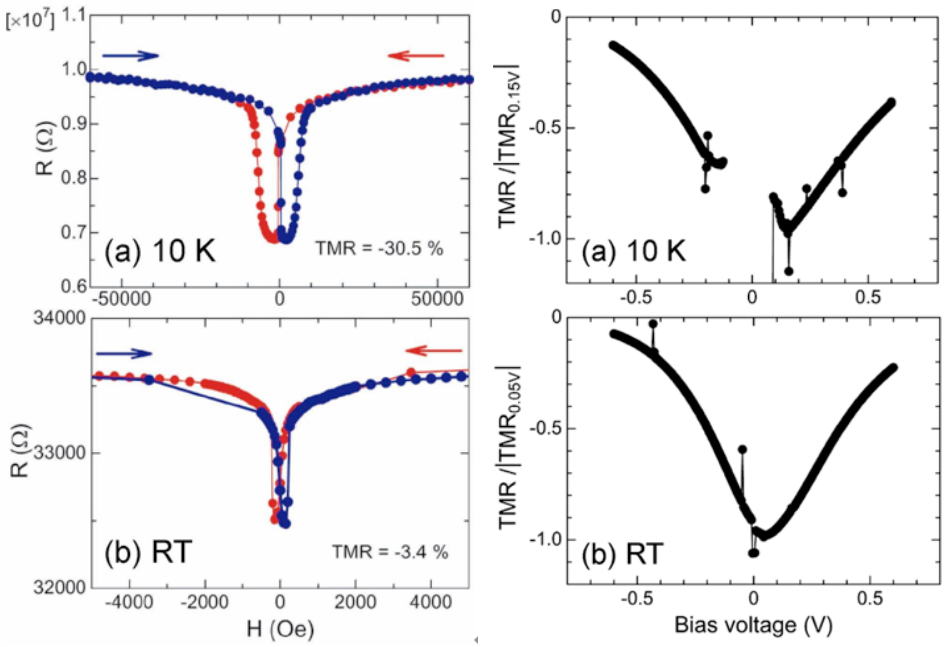


Fig. 4. Spin filter effect in a $Pt/CoFe_2O_4/MgO/Co$ junction

本共同研究に係る論文や外部発表等の成果は以下のとおりである。

原著論文および会議プロシーディングス：

(1) T. Seki, I. Sugai, Y. Hasegawa, S. Mitani and K. Takanashi
Spin Hall effect and Nernst effect in FePt/Au multi-terminal devices with different Au thicknesses
Sol. Sta. Commun. 150, 496 (2010)

(2) I. Sugai, S. Mitani and K. Takanashi
Influence of Fe impurity on spin Hall effect in Au
IEEE Trans. Magn., in press.

(3) Y. K. Takahashi, S. Kasai, T. Furubayashi, S. Mitani, K. Inomata and K. Hono
High spin-filter efficiency in a Co ferrite fabricated by a thermal oxidation
Appl. Phys. Lett. 96, 072512 (2010).

国際会議発表等：

(1) S. Mitani (invited)
NanoKorea Conference, Seoul, Korea, 18 – 20 Aug. 2010.

(2) K. Takanashi (invited)
Symposium on Metallic Multilayers, Berkeley CA, USA, 19 - 24 Sept 2010.

4. まとめ

スピントロニクス分野は現在急速に発展しつつあり、不揮発メモリ等の応用に向けて、産学官においていろいろな取り組みが為されており、また、上にも述べたように新しい機能性の発掘のためのスピン輸送に関する基礎研究も活発である。

本共同利用研究では、スピンホール効果に関する研究を集中的に行った他、スピンフィルター効果に関しても展望を得た。スピンフィルター効果の研究は日本と日本人研究者による寄与が大きく、ワークショップに主要な研究者を招き、詳細な議論を持てたことはたいへん有意義であった。

希土類イオンを含む多核錯体における磁気的相互作用の系統的調査と磁性材料開発

研究代表者
電通大量子物質・石田尚行

研究分担者
東北大学金属材料研究所、東北大学ナノテク支援センター・野尻浩之
東大院総合文化・岡澤 厚、電通大量子物質・渡邉 亮、藤原 慶

１．はじめに

我々はこれまでに希土類（特に重希土類）Ln (4f) イオンと遷移金属 (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 (EF-)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、HF-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 HF-EPR が有効であることを示してきたことは、我々の研究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 [1-6]。(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。(4f 金属と Cu の間に反強磁性的相互作用が働く場合)。(2) そのカップリング定数を磁化測定により定めて 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。(3) HF-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 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した。今回は V イオンを用いて 3d イオン側の磁性軌道の違いに起因する交換相互作用の系統的変化を調べた。また、4f イオン側も様々なアナログを開発できるので、重希土類および軽希土類すべてにわたって、交換相互の系統的元素依存性を調べることができる。そして、本研究の推進を通じて、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。4f-3d ヘテロスピン系単分子磁石の合成開発においては、分子設計指針を得ることができる。

２．研究経過

単分子磁石の候補の一つとして 4f-3d 系錯体が用いられる。この錯体において 4f イオンと 3d イオンとの間の相互作用を求めることが難しかったが、我々は、4f-3d 間の相互作用を測定する研究手法を開発してきた。本研究の目的のひとつは、この研究手法の一般性を示すことである。図１は [4f-3d] 二核系で、4f イオンを Ising 的に取り扱い、3d イオンは $S = 1/2$ のものとしたときの Zeeman ダイヤグラムの模式図である。Ln イオンの J^z 基底に対応する J^z 励起準位は通常この測定温度領域では十分に高いとみなされる、すなわち Ln イオンは $\pm J^z$ だけの状態が許される。したがって、強磁性的カップル [↑ ↑] と [↓ ↓]、および 反強磁性的カップル [↑ ↓] と [↓ ↑] の 4 つの準位を想定するだけでよい。図１左は前者が基底、右は後者が基底であるから、図中矢印で示した EPR 遷移を精査して、交差磁場 Hc を求めれば、ゼロ磁場におけるギャップが分かり、したがって、交換相互作用が求められる。

反強磁性基底の場合、交差磁場は磁化曲線のジャンプでも検出できる。しかし、強磁性基底の場合、磁化は単純な上に凸の曲線となるので交差磁場を簡単には求めることができない。注目すべき点は、EPR 測定はどちらが基底の場合でも Hc を精密に求めることができることである。HF-EPR はもともと高感度であり、遷移シグナルはシャープに現れる。さらに周波数をいろいろに変えて測定することにより、データは統計的に処理されて実験誤差もそれだけ小さくなる。

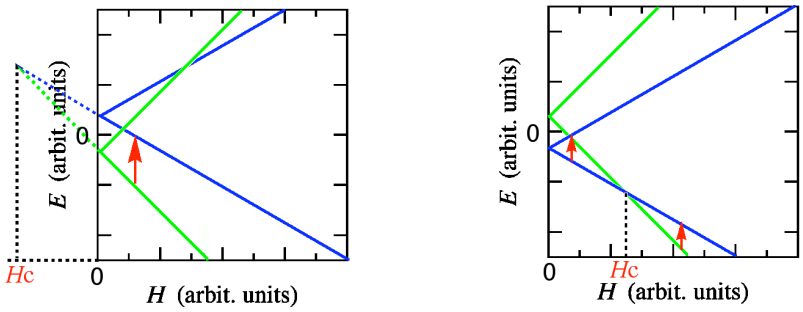


図１．[Ln-M] 系のスピンによるエネルギー準位の交差磁場 *Hc* の概念図。
（左）強磁性的カップリングの場合。（右）反強磁性的カップリングの場合。

３．研究成果

研究対象として、図２に示す 4f-3d の二核系を選んだ。4f/3d が 1/1 となるコンパートメント配位子（salpn 型配位子）を利用することにより、相互作用が一種類に限定されて解析が容易になる。Cu^{2+} ($3d^1$) と V^{4+} ($3d^9$) はともに S = 1/2 であるが、その磁性軌道は $d_{x^2-y^2}$ と d_{xy} で互いに 45° ねじれた関係にある（図３）。そこで、遷移金属イオンを Cu^{2+} または V^{4+} にして、Gd、Tb、Dy、Ho、Er と組み合わせた 4f-3d 錯体を合成して、その磁性を調べた。10 通りの物質の同定は X 線結晶構造解析により行われた。4f-3d の間は、フェノラート酸素原子 1 個で二重に架橋されている。M = V, Cu の両者で、構造はほぼ同形である。これまでの骨格、$[Ln_2Cu]$[1]、$[Ln_4Cu]$[2]、$[Ln_2Cu_2]$[3]、$[Ln_2Ni]$[4]、$[Ln_2Cu_2]_n$[5,6] では 2 原子架橋であったので、今回の系は比較的強い相互作用が見込まれる。なお、V^{4+} はオキソバナジウム（VO^{2+}）イオンの形で与えられている。

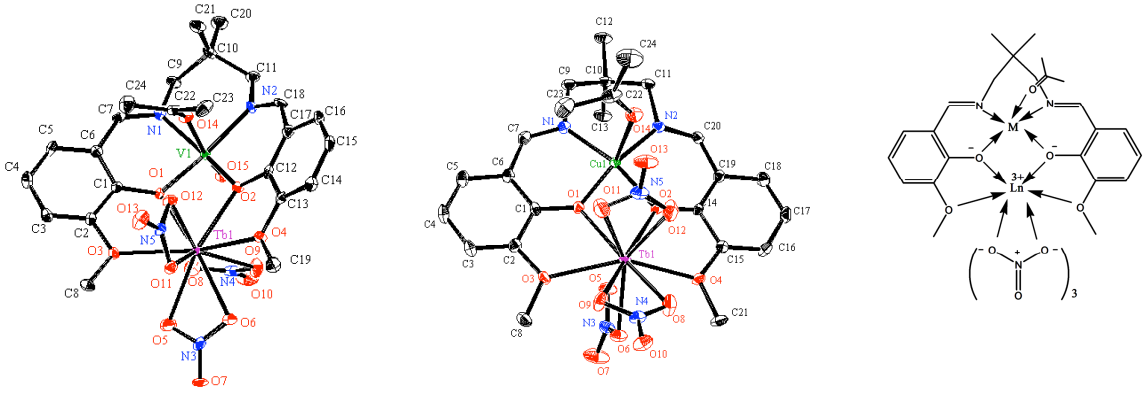


図２．[LnM] 錯体の結晶構造 (M = VO^{2+}（左）, Cu^{2+}（中）; 右は構造式)

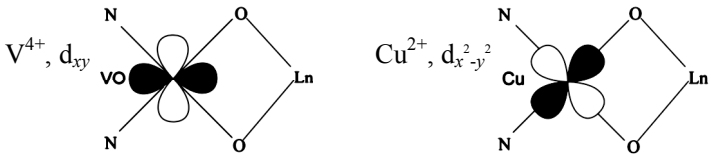


図３．V^{4+} と Cu^{2+} の磁性軌道

一例として、 [DyV] の HF-EPR 測定結果を図４左に示す。図４右のような解析によると、磁場を増加させるにつれ、シグナルは高周波数へシフトする。この比例関係は通常のゼーマン効果である。詳細に見ると磁場軸との切片がゼロにならない。このシフトは交換相互作用によって起こされたと考えられる。図１の取り扱いにおいて、磁場軸切片はフェリ状態とフェロ状態の交差磁場である。α, β, γ, δ は g 値の大きさから Dy 由来の禁制遷移である。ε ,ξ, はその g 値 1.76(1) から V^{4+}に由来する遷移に帰属できる。これらの交差磁場はそれぞれ –1.80(8), 1.80(8) T であった。2 本のうち、低磁場側のシグナルが強いので、こちらが基底状態からのものに帰属できる。負の交差磁場は 4f-3d 間のカップリングが強磁性的であることを意味する。基底強磁性か反強磁性であるかは、磁化曲線の測定や SQUID による磁化率測定などからも明らかにすることができた。

交換相互作用パラメーター $J_{Ln\text{-}M}$ は次のハミルトニアンで定められる。

$$H = -J_{Ln\text{-}M}(S^z_{Ln} \cdot S_M) + \mu_B H^z(g_{Ln} J^z_{Ln} + g_M S_M)$$

ここで Ln イオンの磁気モーメントは Ising スピンとして取り扱った。図４右の解析によって *Hc* から $J_{Dy\text{-}V}$ に変換して、$J_{Dy\text{-}V}/k_B$ = +0.28(1) K と求められた。Ln-V の交換相互作用パラメーターを

元素依存性で表したものが図５左である。[Gd-V] に関してはパルス磁化測定により求めた。[Ln-Cu] についても同様の EPR 測定を行い、周波数－磁場ダイアグラムを描いて、図５右を得た。

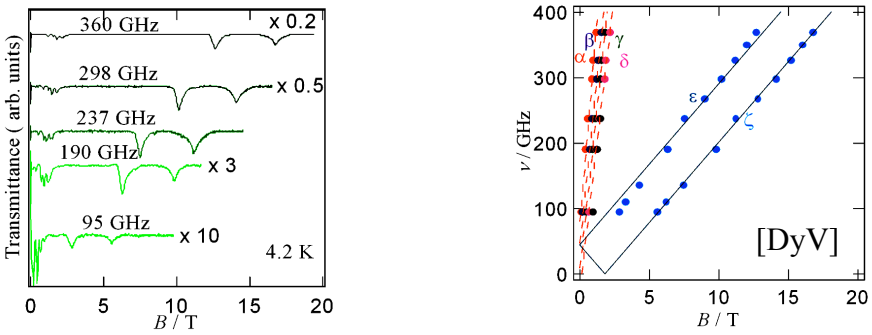


図４．(左) [DyV] の HF-EPR。いくつかの周波数を選んだ。(右) [DyV] の周波数－磁場ダイアグラム。

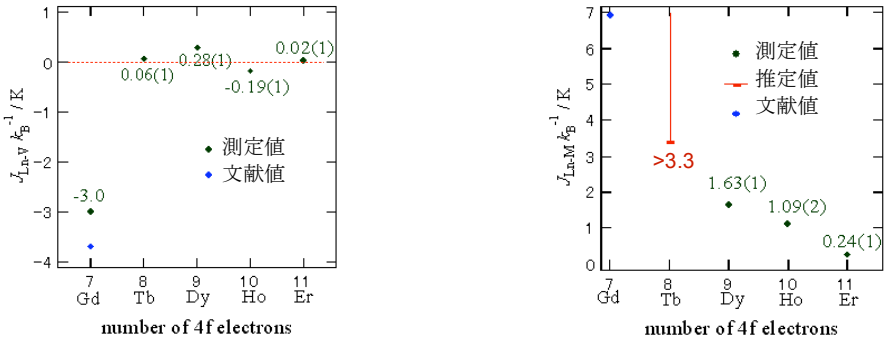


図５．交換相互作用パラメーター $J_{\text{Ln-M}}$ の元素依存性。(左) [Ln-V] 、(右) [Ln-Cu]。

[TbCu] 錯体で HF-ESR 測定を行ったが 20 T まで有意なシグナルを得ることができなかった。これは相互作用の大きさが本測定のスペクトル窓の外であったためと考えられ、$J_{\text{Tb-Cu}}/k_{\text{B}}$ > 3.3 K であると示唆される。Dy-Cu 間と Dy-V 間に働く相互作用パラメーターはそれぞれ $J_{\text{Dy-Cu}}/k_{\text{B}}$ = +1.63(1) K と $J_{\text{Dy-V}}/k_{\text{B}}$ = +0.28(1) K と求められた。これはどちらも強磁性的であり、V の d_{xy} 軌道よりも Cu の $d_{x^2-y^2}$ 軌道のほうが Dy との相互作用が大きいということを意味する。他の Ln の場合も V よりも Cu の方が Ln との相互作用の絶対値は大きかった。このことから配位子方向に磁性軌道が向く Cu の方が相互作用が強いことがわかった。概して、Gd イオンを用いた場合に相互作用は比較的強いものであったが、V 錯体系では、Dy～Tm においては議論できるほど大きな相互作用は働いていなかった。

図 5 右に示す Cu 錯体系では、交換パラメーターの元素依存性について原子番号が大きくなるに従って単調に減少した。Gd^{3+} から Er^{3+} に向けて 4f 電子数が多くなるにつれて 4f スピン数は 7 個から 3 個と減ずる。交換相互作用が 4f 磁性軌道と 3d 磁性軌道との重なりの有無に大きく依存している。$[Ln_2Cu_2]_n$[5,6] の場合では、反強磁性的カップリングではあったが、Gd から Er に向けて同様に磁気カップリングの大きさが単調な減少傾向にあったこととは、関連が深いことと考えられる。

強い相互作用を獲得するには、重希土類においては、Gd に近いイオンを選ぶ必要がある。相互作用が大きくなれば、エネルギー準位交差はより高い磁場で起こるゆえ、磁化の反転の活性化エネルギーが高くなる。また、量子トンネル効果によって磁化を失う経路もエネルギー的に高いところに位置するようになり、トンネルが起こりにくくなる。すなわち、大きな $J_{\text{Ln-M}}$ の獲得は単分子磁石の開発に有利である。そのような観点から、単分子磁石を探索して、[TbCu] と [DyCu] の場合に 0.5 K において磁気ヒステリシスが描かれる、すなわち、単分子磁石挙動を示すことがわかった（図６）。

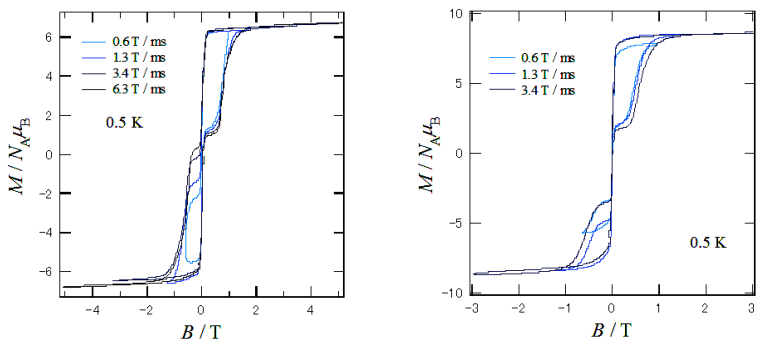
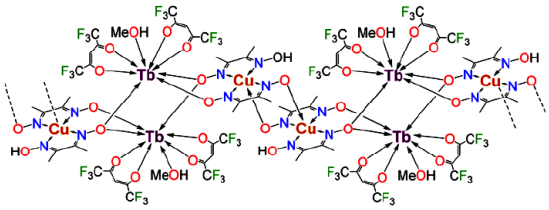


図６．磁気ヒステリシス。
（左）[TbCu]、(右) [DyCu]。

以上のように、[Ln-M] 系において、酸素架橋原子を通した交換相互作用を系統的に調査し、3d や 4f 金属イオンの置換により、交換相互作用の傾向について重要な知見を得た。ここに詳述した二核錯体は一例であって、先年度より研究推進している対象 $[Ln_2Cu]$、$[Ln_4Cu]$、$[Ln_2Cu_2]$、$[Ln_2Ni]$、$[Ln_2Cu_2]_n$ も継続して検討されている。合金を基調とした永久磁石には軽希土類イオンである Nd^{3+} や Sm^{3+} 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。$[Ln_2Cu_2]_n$ の系においては、Ln = Pr, Nd, Sm を調査し、4f-3d 間に強磁性的カップリングが観測された。これは、これまでの調査において 4f に重希土類を用いた場合に反強磁性的カップリングが見られたこと[5,6] と対照的である(図 7)。しかも、原子番号に対してプロットすると、明瞭な 4f 電子数依存性を見せた。このような 4f-3d ヘテロスピン系において、本研究のような明瞭な相関を示した研究は我々の研究を除いて前例がない。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。

一連の研究を通じて、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全ての $[Ln_xM_y]$ に対して広く一般的に適用することができた。



4．ま と め

磁気カップリングは、磁性体において最も重要なパラメータの一つであり、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。実際、[TbCu] と [DyCu] の場合に単分子磁石挙動が認められた。このような研究成果の先に、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。

昨今、希土類イオンが磁性材料としてさらに重要性を増していることをかんがみると、本研究成果は、今後の磁性材料開発研究において大きな意義を持つと言えよう。

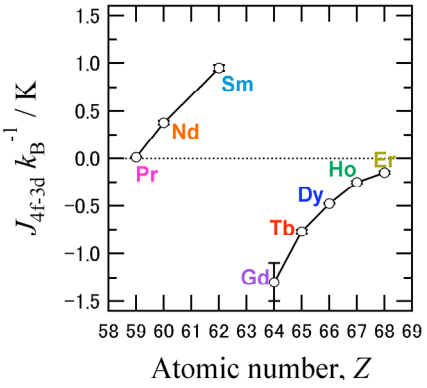


図 7．$[Ln_2Cu_2]_n$ における交換相互作用パラメーター $J_{4f\text{-}3d}$ の元素依存性。
上は分子構造図。

5．謝辞

本研究は、田中豪学士、吉居俊輔博士（東北大学ナノテク支援センター (CINTS)）の援助を得て行なわれた。感謝申し上げます。

参考文献

1) "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).
2) "Quantum Tunneling of Magnetization via Well-Defined Dy-Cu Exchange Coupling in a Ferrimagnetic High-Spin [Dy_4Cu] Single-Molecule Magnet," S. Ueki, T. Ishida, T. Nogami, K.-Y. Choi, and H. Nojiri, *Chem. Phys. Lett.*, **440**, 263-267 (2007).
3) "Tetranuclear Heterometallic Cycle Dy_2Cu_2 and the Corresponding Polymer Showing Slow Relaxation of Magnetization Reorientation," S. Ueki, A. Okazawa, T. Ishida, T. Nogami, and H. Nojiri, *Polyhedron,* **26**, 1970-1976 (2007).
4) "Ferromagnetic Dy-Ni and Antiferromagnetic Dy-Cu Couplings in Single-Molecule Magnets [Dy_2Ni] and [Dy_2Cu]," A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, and T. Ishida, *Inorg. Chem.,* **47**, 9763-9765 (2008); Correction: *Inorg. Chem.*, **48**, 3292 (2009).
5) "Exchange Coupling and Energy-Level Crossing in a Magnetic Chain $[Dy_2Cu_2]_n$ Evaluated by High-Frequency Electron Paramagnetic Resonance," A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, and T. Ishida, *Chem. Mater.*, **20**, 3110-3119 (2008).
6) "Magnetic Properties and Exchange Couplings of One-Dimensionally Arrayed 4f-3d Heterometallic $[Ln_2Cu_2]_n$ Compounds," A. Okazawa, R. Watanabe, H. Nojiri, T. Nogami, and T. Ishida, *Polyhedron,* **28**, 1808-1813 (2009).

研　究　課　題　名
窒化物半導体の高品質結晶成長とその素子応用

研究代表者名
東北大学・多元物質科学研究所・福山博之

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・松岡隆志，東京大学・生産技術研究所・藤岡　洋
千葉大学・工学研究科・石谷善博，東京農工大学大学院・共生科学技術研究院・熊谷義直，
三重大学・工学研究科・伊藤智徳，立命館大学・ｸﾞﾛｰﾊﾞﾙ･ｲﾉﾍﾞｰｼｮﾝ研究機構・武内道一，
弘前大学大学院・理工学研究科・岡本　浩，三重大学大学院・工学研究科・三宅秀人，
福井大学・工学研究科・山本あき勇，京都工芸繊維大学・基盤科学部門・播磨　弘，
東北大学・多元物質科学研究所・秩父重英，東北大学・金属材料研究所・片山竜二，
東北大学・金属材料研究所・劉　玉懐，東北大学・金属材料研究所・花田　貴

１．はじめに

本共同研究は，III 族窒化物の結晶成長に起因する課題を克服し，素子としての潜在的な可能性を顕在化させるため，金研の松岡隆志教授と窒化物研究を担う気鋭の研究分担者との間で共同研究体制を構築し，窒化物半導体の結晶成長，物性評価及び素子利用の観点から多元的な研究を進める．窒化物半導体分野で多元研と金研が協力して研究拠点となることを目指す．
H21 年度には，下記の研究会を開催した．第 1 回のキックオフミーティングでは，松岡隆志教授から共同研究の趣旨説明があり，その後，最新の窒化物研究に関する 8 件の講演があった．第 2 回の研究会では，2 日間にわたり，14 件の講演があり，活発な議論がなされた．

(1)　第 1 回　窒化物半導体の高品質結晶成長とその素子応用　キックオフミーティング
日時：平成 21 年 7 月 31 日（金）13：00-18：00
会場：東北大学金属材料研究所　４号館５Ｆ５０８－５０９号室
(2)　第 2 回　窒化物半導体の高品質結晶成長とその素子応用
日時：平成 21 年 12 月 22 日（火）13：00-16：30
12 月 23 日（水）9：00-12：00
会場：東北大学金属材料研究所　４号館５Ｆ５０８－５０９号室

２．研究会概要

第 1 回　窒化物半導体の高品質結晶成長とその素子応用　キックオフミーティング
日時：平成 21 年 7 月 31 日（金）13：00-18：00
会場：東北大学金属材料研究所　４号館５Ｆ５０８－５０９号室

松岡隆志（東北大金研）：はじめに
松岡教授より，本共同研究の趣旨説明があり，窒化物半導体の結晶成長に起因する課題克服に向けた研究者コミュニティーの形成と共同研究体制のあり方について説明があった．

熊谷義直（東京農工大学）：ハイドライド気相成長法による InGaN 厚膜結晶の成長と評価
HVPE 法による III 族窒化物結晶成長に関する熱力学的考察に基づいて，InN および InGaN の結晶成長について説明があった．まだ HVPE 法による InN の結晶成長に関する報告例は少なく，In-Cl_2-NH_3 系のによる InN 結晶成長法に関する貴重な講演であった．

三宅秀人（三重大学）：MOVPE 法による窒化物半導体成長のその場観察
AlN／サファイアテンプレート上の MOVPE 法による AlGaN 成長に関して，成長中の反射率と曲率のその場観察を行なった．サファイア基板は周囲より中央が 11μm 程度凹んでいる．また，電子線励起で紫外線発光素子を作製する方がよいとの報告がなされた．

武内道一（立命館大学）：AlN～AlGaN 系窒化物半導体による大面積縦型発光素子のための結晶成長技術の確立

レーザーリフトオフを用いた縦型深紫外 LED の作製について紹介があった．また，200nm 台の紫外発光を実現するためには，AlN テンプレートが必要であり，同時供給と交互供給を組み合わせた流量変調 MOVPE 法による AlGaN 成長について説明があった．また，極性制御による結晶の反りと表面モフォロジーの改善法について新たな提案があった．

岡本　浩（弘前大学）：結晶の光学的・電気的手法による欠陥評価，光学定数評価
電気的手法により，InN とその混晶における結晶欠陥の性質と結晶成長条件の関連を明らかにすると共に，分光エリプソメトリーや PL，FTIR などの手法により，InN とその混晶の光学的性質を明らかにすることを目的とした共同研究提案があった．

片山竜二（東北大金研）：窒化物半導体ヘテロ構造の電場変調分光
発光素子を構成する半導体ヘテロ構造に電場変調分光評価手法を適用し，バンドプロファイルの検証を行うことで素子性能の向上に貢献できることが紹介された．また，InGaN 系窒化物半導体による電流注入型発光素子に関し，本来内蔵電場強度に敏感な電場変調分光測定を行うことで，本材料系とそのヘテロ構造に特有の界面電子縮退層や分極電場の評価を行い，素子設計へとフィードバックするという提案がなされた．

劉　玉懐（東北大金研）：MOVPE 法による InN 結晶の成長と評価
縦型炉と横型炉を用いた MOVPE 法による InN 結晶成長に関する比較検討が Re 数の観点からなされ，検討の結果，横型炉が好ましいことが提示された．また，炉内を加圧（1200Torr，1600Torr）すると，InN の結晶性が向上することを報告した．

花田　貴（東北大金研）：InGaN の歪エネルギーと相分離
InGaN の混合のエンタルピーを Keating model による原子モデルの歪みエネルギーとして評価した．その際，Keating エネルギーが最小になるように各原子位置を決めた．歪みエネルギーが大きくなると，InGaN の相分離を抑制できることを示した．

福山博之（東北大多元研）：窒化アルミニウム結晶の作製
サファイア窒化法による AlN 膜の成長速度，結晶性，表面モフォロジーに及ぼす窒化条件の系統的な実験結果について報告があった．CBED 測定の結果，AlN 膜は N 極性であること，また，AlN 膜の断面 TEM 像から AlN／サファイア界面に空孔が観察されることから，窒化は，Al と O の外方拡散によって進行するものと結論付けた．

山根久典（東北大多元研）：終わりに
最後に，東北大多元研窒化物センター長の山根先生からセンターの活動内容について紹介があり，今後も，多元研と金研が協力して窒化物研究のコアとなることを期待する旨の言葉で締めくくられた．

第 2 回　窒化物半導体の高品質結晶成長とその素子応用
日時：平成 21 年 12 月 22 日（火）13：00-16：30
　　12 月 23 日（水）9：00-12：00
会場：東北大学金属材料研究所　４号館５Ｆ５０８－５０９号室

藤岡　洋（東大生研）：PSD 法を用いた大面積窒化物素子作製の可能性
パルススパッター堆積（PSD）法は，III 族窒化物半導体のエピタキシャル成長温度を室温まで低減することのできる新しい窒化物素子の結晶成長法である．パルスレーザー堆積法（PLD）に比べて，PSD 法は，大面積素子の量産に適しており，SiC 基板上に高品質 AlN を成長させることに成功している．

石谷善博（千葉大学）：FT-IR を用いた InN の光学特性
InN に関して，赤外分光による広い波長範囲で屈折率分散を利用してキャリア密度・移動度の深さ情報を得た．InN では，表面蓄積電子の移動度は極めて小さいこと，また，電子，正孔ともに刃状転位による散乱が大きいことが報告された．

伊藤智徳（三重大学）：窒化物半導体結晶成長への量子論的アプローチ
第１原理に基づいた計算手法による極性，反極性，非極性 GaN の表面構造や表面への Mg の吸着挙動に関する研究について紹介があった．また，本手法の InP ナノワイヤーへの応用についても紹介があった．

播磨　弘（京都工芸繊維大学）：InN のラマン散乱分光 - 表層評価へ向けて
ラマン散乱分光によって，InN のフォノンスペクトルを解析した結果について説明があった．プラズモン－LO フォノン結合モードおよび A1(LO)モードについて説明がなされた後，侵入深さの異なるプローブ光を用いた InN の表層評価を目指した取り組みについて説明がなされた．

杉田憲一（福井大学）：InN のアンモニア分解触媒援用 MOVPE 成長
福井大学の山本研究室から，MOVPE 法による InN 成長の現状について MBE 法と対比させながら説明があった．MBE 法では，N ラジカルによって比較的高品質な InN が得られている半面，現状の MOVPE 法では，NH_3 を N 源とするも InN の結晶品質は劣っているとの報告があった．Pt 触媒を用いて NH_3 の分解効率を高めた MOVPE 法を開発中である．

秩父重英（東北大多元研）：AlN の時間分解フォトルミネッセンス
刃状転位密度が 10^8 から $10^{10}cm^{-2}$ にわたる AlN のエピレイヤーについて，フェムト秒（Al_2O_3:Ti）レーザーを用いた時間分解フォトルミネッセンスを行い，自由励起子ポラリトン発光のふく射寿命が，7K において 10ps，300K では，180ps と他の化合物半導体に比べて最も短いことを示した．

金廷坤（京都工芸繊維大学 D2）：Phonon and electronic Raman spectra of InN - Basics and application
ラマン分光の基礎では，ラマン分光のフォノンシグナルと電子的シグナルについて GaN を例に説明がなされた．また，InN へのラマン分光の応用について説明があった．高圧力下および低圧力化で成長させた InN の結晶性についてラマン分光を用いて比較した．その結果，高圧力下の方が結晶性がよいことを示した．また，低い成長温度および低い V／III 比の方が結晶性がよいことが分かった．

熊谷義直（東京農工大学）：HVPE 法による InN 成長の成長温度，V/III 比依存性
InN 成長条件に関するこれまでの熱力学的な検討を踏まえ，塩素ガスを用い，$InCl_3$ を生成する HVPE 手法によって，InN の高速高温成長を可能にした．GaN 基板を用いて極性を制御し，Ga 極性 GaN 基板上に In 極性 InN を成長させた．また，N 極性 GaN 基板上に N 極性 InN を成長させた．

三宅秀人（三重大学）：MOVPE 成長 AlGaN を用いた 250nm 帯の光源開発
AlN／サファイア上への AlGaN 成長について，成長温度による成長速度と Al 濃度の変化を調べた結果，温度が高いほど高 Al 組成となることが分かった．また，Al 組成が低いと AlN との格子不整合が大きくなるため，結晶性が悪化する．また，電子線励起による Si ドープ AlGaN による紫外発光素子に関する紹介があった．

武内道一（立命館大学）：Si ドープ AlGaN の反りと結晶成長
AlGaN 結晶成長時に生じるクラック発生機構を解明することを目的として，結晶成長中の反りをその場観察した．Si ドープレベル，アンモニア流量，成長温度をパラメータにして検討した結果，Si ドープ AlGaN の成長条件の窓は狭いことが分かった．Si ドーピングレベルを高めるためには結晶の反りを抑制することが必要である．

片山竜二（東北大金研）：極性ワイドギャップ半導体による極性反転ヘテロ構造の素子応用
複数のヘテロ界面を持つ積層構造に対して，変調分光測定においてバイアス光照射やバイアス電界印加，励起波長・周波数の選択を行うことで，内蔵電場強度やその方向，ダイナミクスなど特定の界面だけの物性の抽出に成功した．また，内蔵電場の向きによりスペクトル位相が反転することを利用した非接触で簡便な走査型プローブ顕微鏡による極性判定手法を提案し，これを初めて実証した．

平田雅貴（東北大金研M２）：加圧 MOVPE 成長 InN の FT-IR によるキャリア密度評価
InN 結晶のキャリア密度を指標として，加圧 MOVPE による成長条件の最適化を行なった．2400Torr 下において InN 単結晶が成長する条件を，温度－TMIn 流量図にマッピングした．

花田　貴（東北大金研）：m 面 GaN 基板上での InGaN 薄膜の歪緩和
m 面 GaN 基板に c 軸方向のオフ角をつけて，InGaN の成長実験を行なった結果，InGaN の m 面成長が得られた．基板のオフ角と In 組成と歪み緩和の関係について考察した．

福山博之（東北大多元研）：サファイア窒化の反応機構と結晶欠陥－AlN 膜中の拡散－
サファイアを窒化した場合に生成する AlN 膜の成長機構について，AlN 中の点欠陥をショットキー型およびフレンケル型に分類して考察した．欠陥の生成エネルギーの観点から最も確からしい欠陥反応式を考察した結果，AlN 結晶中のショットキー型欠陥とサファイアから解離した Al と O が反応し，置換型の酸素と Al 空孔が生成するモデルを提案した．

３．共同研究進捗状況
（１）高品質 N 極性 GaN 膜の成長（松岡研究室－福山研究室）
福山研究室が，サファイア窒化法 [1), 2)]により，a 面サファイア基板上に高品質 AlN 薄膜を作製した（図 1 参照）．この AlN 膜は，c 軸配向単結晶膜で N 極性である．この AlN 膜を松岡研究室に供給し，有機金属気相成長法（MOVPE 法）によって AlN 膜上に GaN 成長を試みた．その結果を図 2 に示す．GaN は不連続な膜となって成長し，均一な膜になっていないことが分かる．これは，AlN 膜表面に存在する酸化膜に

よって横方向成長が妨げられた結果であると考えられる．今後，AlN 膜にダメージを与えないで，表面の酸化層を除去する予備処理を検討する必要がある．

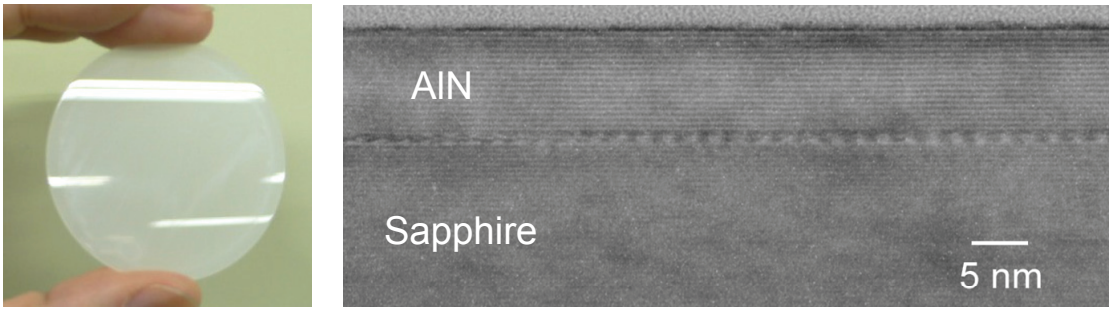


図 1　サファイア窒化法によって得られた AlN 膜

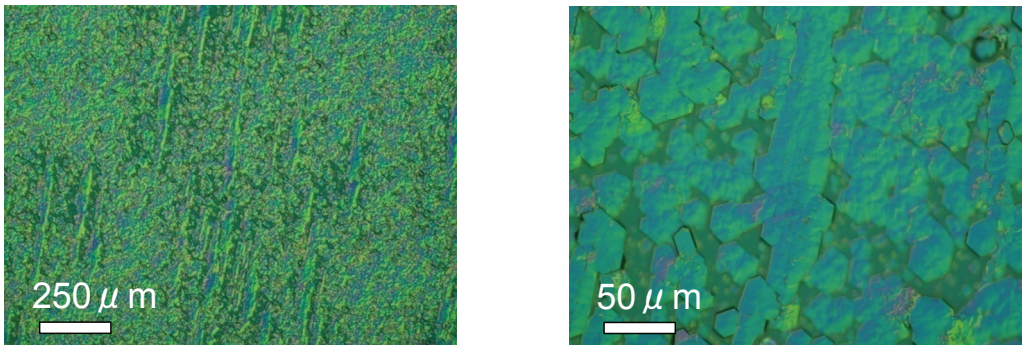


図 2　AlN 膜上に MOVPE 法で成長を試みた GaN の光学顕微鏡像

（2）Al 極性 AlN 窒化膜の作製（三宅研究室－福山研究室）
福山研究室で開発されたサファイア窒化法 [1),2)]では，本質的に N 極性の AlN 膜しかできないが，以下の方法で Al 極性膜の成長を試みた．まず，三重大において MOVPE 法でサファイア基板上に Al 極性 AlN 膜を成長させる．その後，福山研究室の窒化処理炉で窒化アニール（1500℃）を行なった．現在，作製した結晶の評価を行っている．

（3）高品質 N 極性 AlN 膜成長 [3)]（藤岡研究室—福山研究室）
本研究では，福山研究室でサファイア窒化法 [1),2)]により作製した高品質 AlN 薄膜を藤岡研究室へ提供し，AlN 膜上へパルス励起堆積（PXD）法を用いて AlN 結晶成長を試み，その構造特性を評価した．基板にはサファイア窒化法により作製された 2 インチ *c* 面窒化サファイア基板を使用した．超高真空チャンバー内で表面清浄化処理を施した後に，PXD 法により AlN 薄膜を 900℃において成長させた．ターゲット材料には多結晶 AlN を用い，1×10^{-5} Torr の窒素雰囲気下で成長を行った．結晶成長の様子は RHEED でモニターし，作製した薄膜の構造特性は HRXRD，SEM，AFM 等によって評価した．
図 3 には表面清浄化処理後の窒化サファイア基板の RHEED パターンを示す．図 3 からは，試料のチャージアップのため不鮮明であるものの *c* 面サファイア基板とは異なる周期をもった *c* 面 AlN 表面からの回折パターンが得られ，基板表面は単結晶 AlN であることが確認された．この基板上に AlN を 900℃において約 300 nm 成長し，その結晶性を X 線ロッキングカーブ測定により評価した．X 線ロッキングカーブの半値幅は 0002 回折で 27 arcsec，10-12 回折で 590 arcsec（図 4 参照）と極めて狭く，基板の結晶性を引き継いだ高品質な AlN 薄膜であることが分かった．

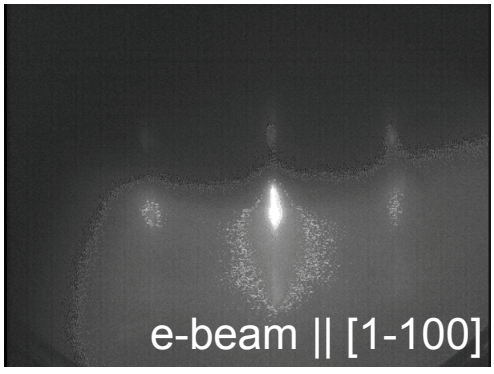


図 3　サファイア窒化法で作製した AlN 膜の RHEED パターン

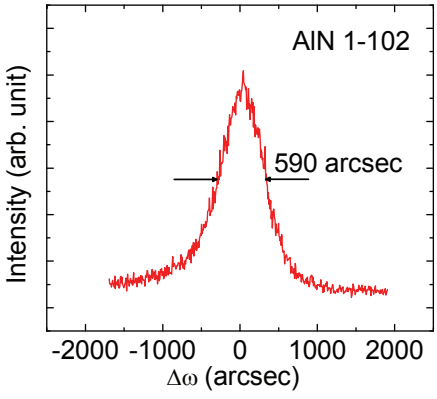
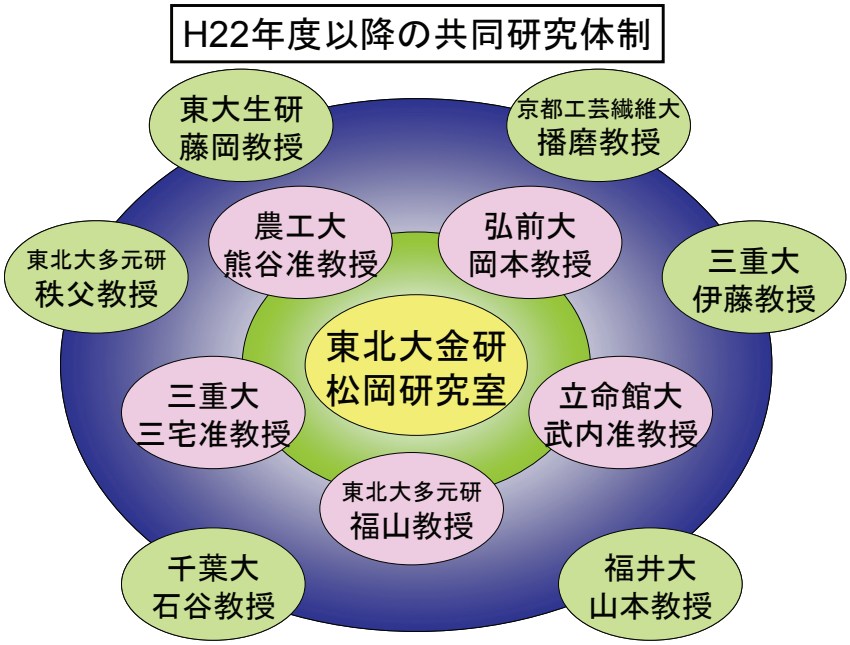


図 4　PXD 法による AlN 結晶の(1-102)回折の X 線ロッキングカーブ

４．ま と め

本共同研究では，III 族窒化物の結晶成長に起因する課題を克服し，素子としての潜在的な可能性を顕在化させるため，金研の松岡隆志教授を中心に下図に示すように研究分担者との間で共同研究コミュニティーを形成し，窒化物半導体の結晶成長，物性評価及び素子利用の観点から多元的な研究を進める．H21 年度には，2 回の研究会を開催し，共同研究の枠組みを作り，幾つかの共同研究がスタートした．今後の展開が期待される．



参考文献

（1）H. Fukuyama *et al.*, J. Appl. Phys., **100**, (2006) 024905.

（2）H. Fukuyama *et al.*, J. Appl. Phys., **107**, (2010) 043502.

（3）上野，太田，藤岡，福山，第 57 回応用物理学関係連合講演会　講演予稿集（2010 春　東海大学）18p-TC-12，15-204.

【研究部】

研　究　課　題　名
加工硬化す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、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・大学院工学研究科・園部昌子、兵庫県立大学・大学院工学研究科院生・治井拓弥、山田昌弘、森　毅、荻野洋行、宇部工業高等専門学校・生産システム工学専攻科生・坂本有卯幾、城田明典、新田勇平、三隅孝祐、木村真嗣、前原啓人

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SiO_2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Vitreloy 1においてひずみ速度が速い場合に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．

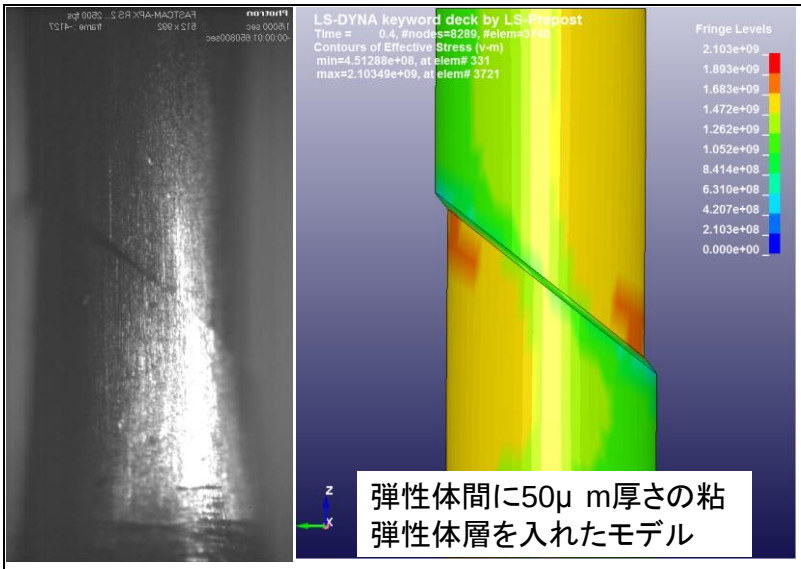
申請者らもこの問題を解決するべく，数年来，BMGにおいて引張塑性変形を出すための種々の研究を行い，また大きな破壊靭性を生じる組成を調べてきている．その結果，極最近，研究分担者の横山准教授と山崎教授によって組成を共晶から亜共晶側に僅かに振ったBMGが開発され，これは破壊靭性が極めて大きくなることを見出した[11]．この場合の試験片表面における疲労き裂先端に形成されたせん断帯の長さは共晶組成の場合と比べて桁違いに大きくなり，破面様相も共晶組成の場合とは大きく異なり，あたかも延性の大きな軟鋼の引張破面を思わせるような滑らかさと柔らかさを感じさせ,疲労き裂先端ではネッキングが見られ，さらに板厚中央部には大きなディンプルも形成されていた．そこで，昨年度は亜共晶度を高めた組成の単相BMG（$Zr_{70}Ni_{16}Cu_6Al_8$）を作製し，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[12]．また、この塑性変形は主に過冷却液体を介した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[13]．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と見られる試験片においても加工硬化は生じなかった。さらに、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[14]．

以上の経過を踏まえ、本年度は加工硬化するバルク金属ガラスの開発とその機構の検討を目指した。せん断帯が入り易く、せん断帯の数が増えて一つひとつのせん断帯中の温度低下が生じ高粘度化を期待できる低 T_g 化と、結晶化しにくいので長くすべれ大きな塑性変形が期待できる高 T_x 化を同時に図った組成探査を行い、その効果を検証する。平行して有限要素シミュレーションにより貫通した一つのせん断帯中の過冷却液体を介したせん断すべりによっても加工硬化が生ずるか粘度を変えて検討する。さらに粘度を強制的に上げるため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．

３．研究成果

３－１．引張有限要素シミュレーション

現在、単層バルク金属ガラスにおいて生じている塑性変形は、上述したように、一つの貫通したせん断帯が過冷却液体を介してすべることにより生じている。そこで、ここでは、50μm厚さの粘弾性体層を最大荷重時にせん断帯として挿入したモデルを作り、その粘度を変えることによって応力ひずみ線図を求め



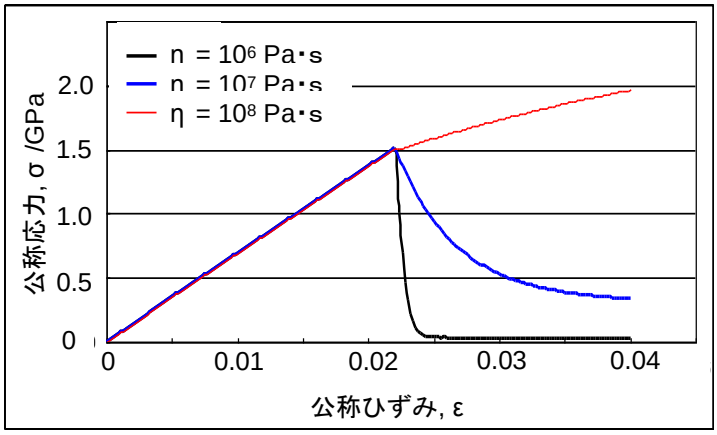


Fig.1 Stress-strain curve on the different viscosity caluculated by FEM.

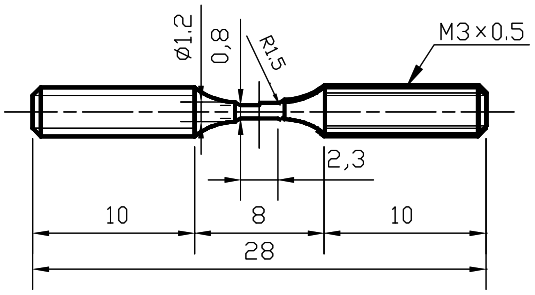


Fig.2 Specimen shape and sizes.

た。その結果を Fig. 1 に示す。現状の応力ひずみ線図は $\eta = 10^7$ Pa･s の場合に近い形状をしている [12]が、$\eta = 10^8$ Pa･s と一桁上がると加工硬化している。このことは、実験においても一桁程度粘度が上昇すれば加工硬化する可能性があることを示唆している。

３－２．液体窒素を用いた低温雰囲気中の引張試験

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、雰囲気温度を下げて粘度を上げることにより検証する。過冷却液体の粘度は 40℃の低下で１桁上がるとされている [15]。材料は昨年度、約 2％の引張塑性変形を発現した $Zr_{70}Ni_{16}Cu_6Al_8$ とした。試験片形状と大きさを **Fig. 2** に示す。液体窒素を用いた自作の低温槽は真空断熱層を有する筒型（内径 30㎜）であり、SUS304 鋼製のジグに固定された試験片の温度は低温槽の雰囲気を介して 140℃まで低下した [16]。引張ひずみ速度が約 $1\times10^{-5}s^{-1}$ の場合の公称応力－公称ひずみ線図例を **Fig. 3** に示す。応力はほぼゼロにまで低下し、約 10%もの大きな塑性ひずみを生じている。塑性変形途中の試験片表面を撮影した写真を **Fig. 4** に、また破断後の破面写真を

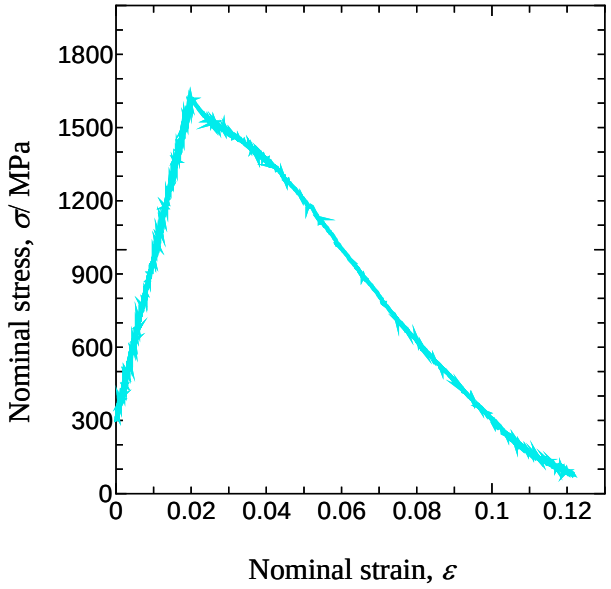


Fig.3 Stress-strain curve in $Zr_{70}Ni_{16}Cu_6Al_8$ BMG at 133 K.

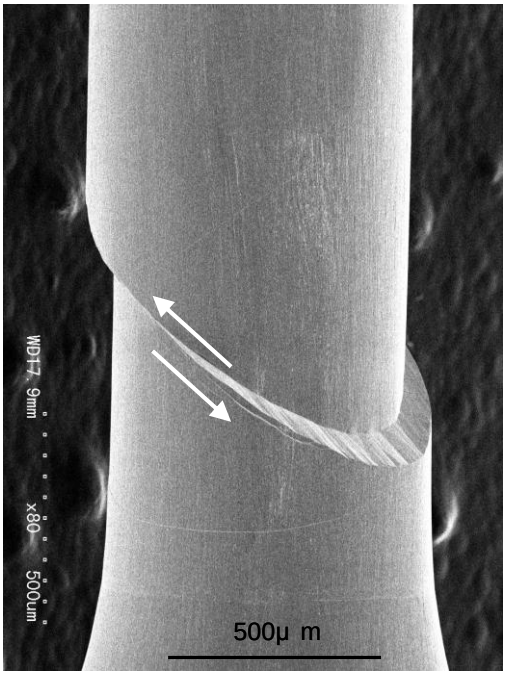


Fig.4 Surface morphology of the specimen stopped the plastic deformation on the tensile test in $Zr_{70}Ni_{16}Cu_6Al_8$ BMG at 133 K.

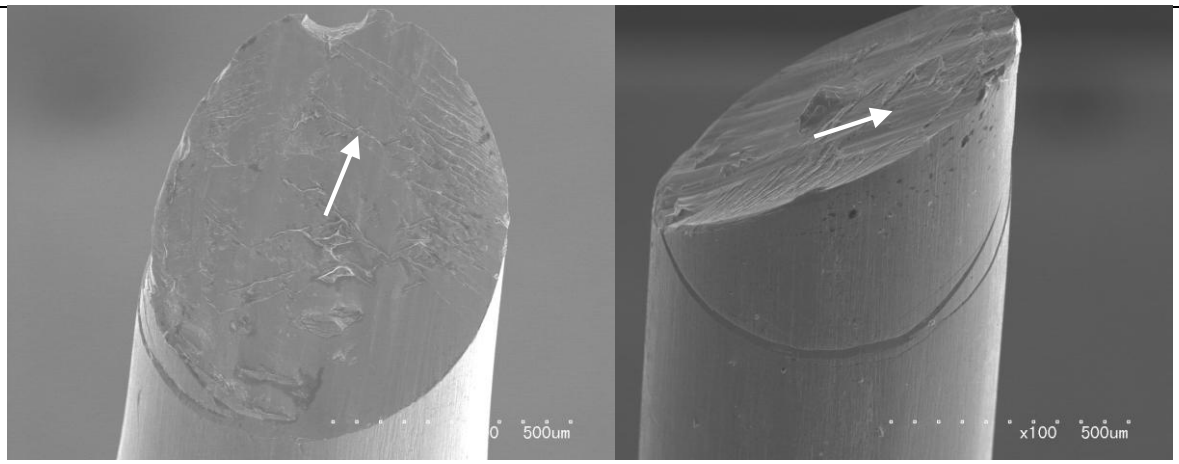


Fig.5 Fracture surface morphology of the specimen on the tensile test in $Zr_{70}Ni_{16}Cu_6Al_8$ BMG at 133 K.

Fig.5 にそれぞれ示す。塑性変形途中の写真の破面部および破面写真上にはベイン模様は見られないことから、応力ひずみ線図で見られた極めて大きな塑性変形は、主せん断帯に沿ってすべり、途中で急激に開口することなく，ほぼ最後まですべり切り生じたものと推測される。常温ではひずみ速度がこの試験のように遅い場合、せん断帯は極少数に限られ、それにすべり変形が集中するためわずかに滑った後、せん断帯は一挙に粘度の低い過冷却液体となり引張分離して塑性変形を生じなかった。しかし、低温下ではわずかに滑った後も粘度は高く、またひずみ速度が遅いのですべり途中においても熱伝導による放熱が進み、粘度の低下が抑えられ、このような現象が生じたものと考えられる。ひずみ速度が速い場合は，常温下と同様，せん断帯の発生数は多いが１％以下の塑性ひずみしか生じなかった。これは低温下では引張強さが常温下よりも約 20%大きくなり [16]，破壊時に主せん断帯に供給されるエネルギーが大きくて，その分粘度の低下が大きくなったためと考えられる．

３－３．組成によるガラス遷移温度（T_g）過冷却温度範囲（ΔT_x）、粘度（η）と塑性変形の関係

Zr-Cu-Ni-Al 四元系の BMG において共晶組成の $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ と、これから Zr を増やし Cu を減らして亜共晶組成にした $Zr_{60}Cu_{25}Ni_5Al_{10}$ 、$Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ における η と温度の関係および DSC 測定結果を Fig.6 に示す。η と T_g は亜共晶側の組成になるとともに低下し、結晶化温度（T_x）は特に $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ において上昇し、$\Delta T_x = T_x - T_g$ は約 170 ℃と非常に広くなっている。

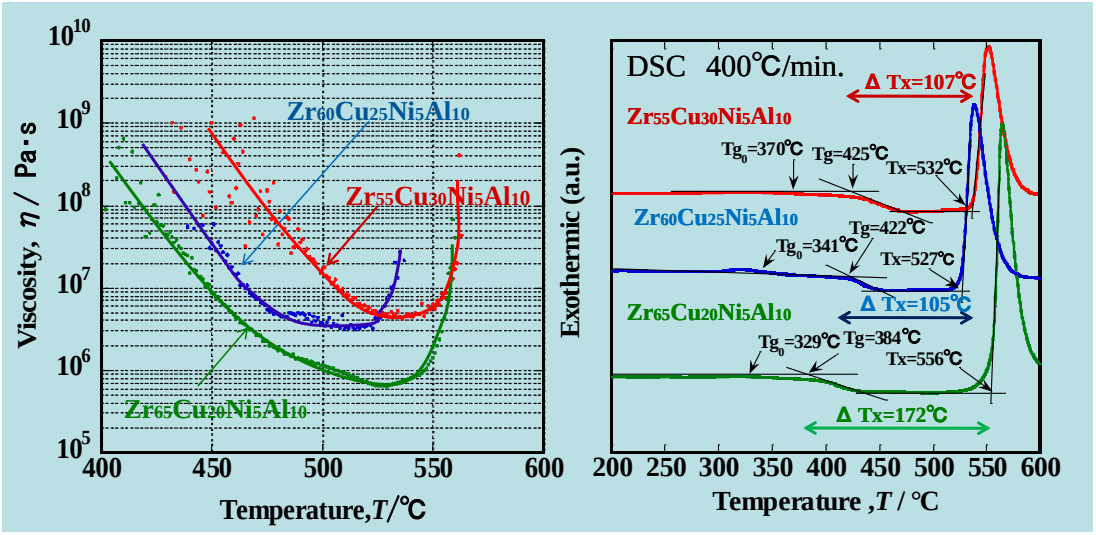


Fig.6 Viscosity and DSC curve in Zr-Cu-Ni-Al BMG.

この T_g が低下し、ΔT_x が最も広くなった $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ における引張応力ひずみ線図を Fig.7 に示す。引張応力下の応力ひずみ線図は Fig.3 のように一般に最大値を示した点で急激に折曲がり、加工軟化するが、本組成の合金では最大値近傍は丸くなっており、わずかに加工硬化しているように見受けられる。その場合の試験片表面および破面写真を Fig.8 に示す。試験片表面には多くのせん断帯が見られるとともに、破面は 3 つの領域からなっており、破壊に直接関係した主せん断帯が 3 つ同時に作動し切合ったことを示している．このため若干の硬化が生じたものと思われる [16]．これは、この合金の T_g が低いのでせん断帯が

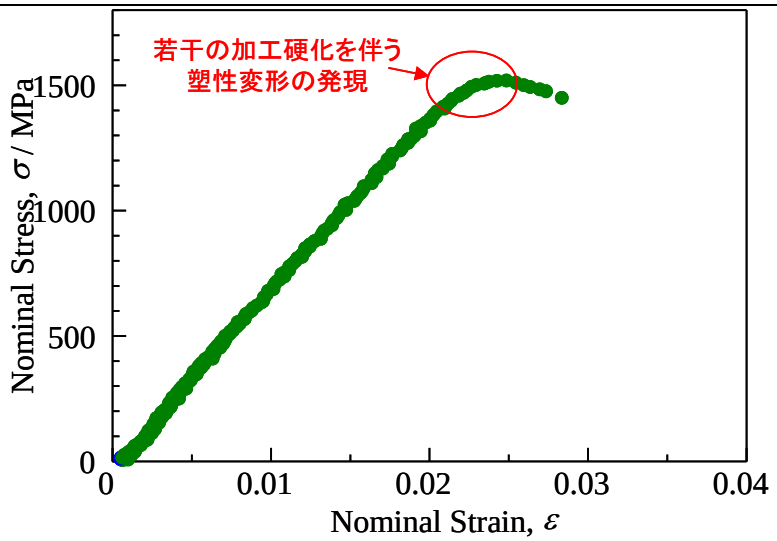


Fig.7　Stress-strain curve in $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$　BMG.

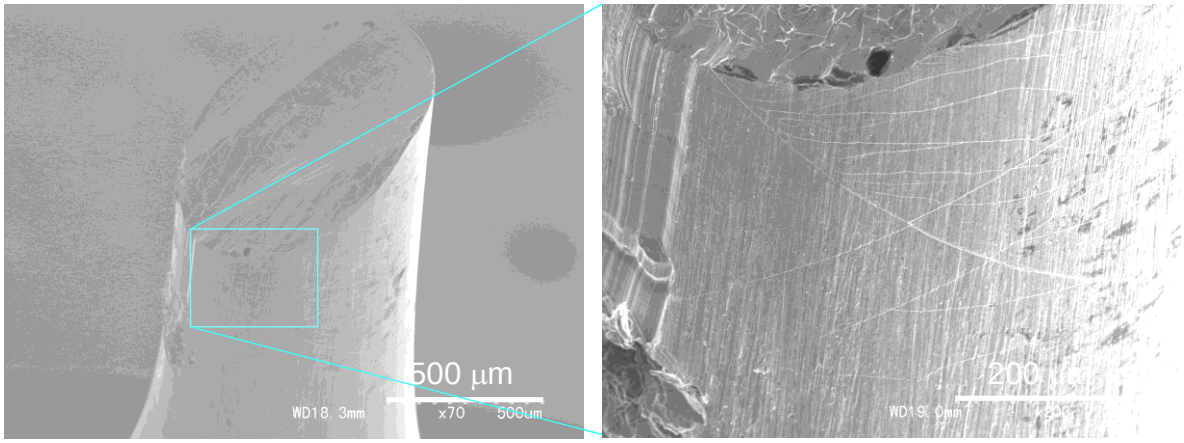


Fig.8　Specimen surface morphology of shear bands in Zr65Cu20Ni5Al10 BMG.

発生しやすいこと、また T_x が高く ΔT_x が広いことから，より長く滑れたためと推定している．

次に，**Fig. 9** に **Fig. 6** の Zr-Cu-Ni-Al 四元系の BMG の①$Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$、②$Zr_{60}Cu_{25}Ni_5Al_{10}$ 、および③$Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ に加え，③の Cu を僅かに減らし，その分 Ni を増やした④$Zr_{65}Cu_{18}Ni_7Al_{10}$ における η と温度の関係およびそれらの圧縮試験の応力ひずみ線図を **Fig. 9** に示す。η と T_g は亜共晶側の組成になるのに伴い低下し、T_x は特に③$Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ において上昇するのは上述した通りであるが、④の $Zr_{65}Cu_{18}Ni_7Al_{10}$ の T_g は③よ

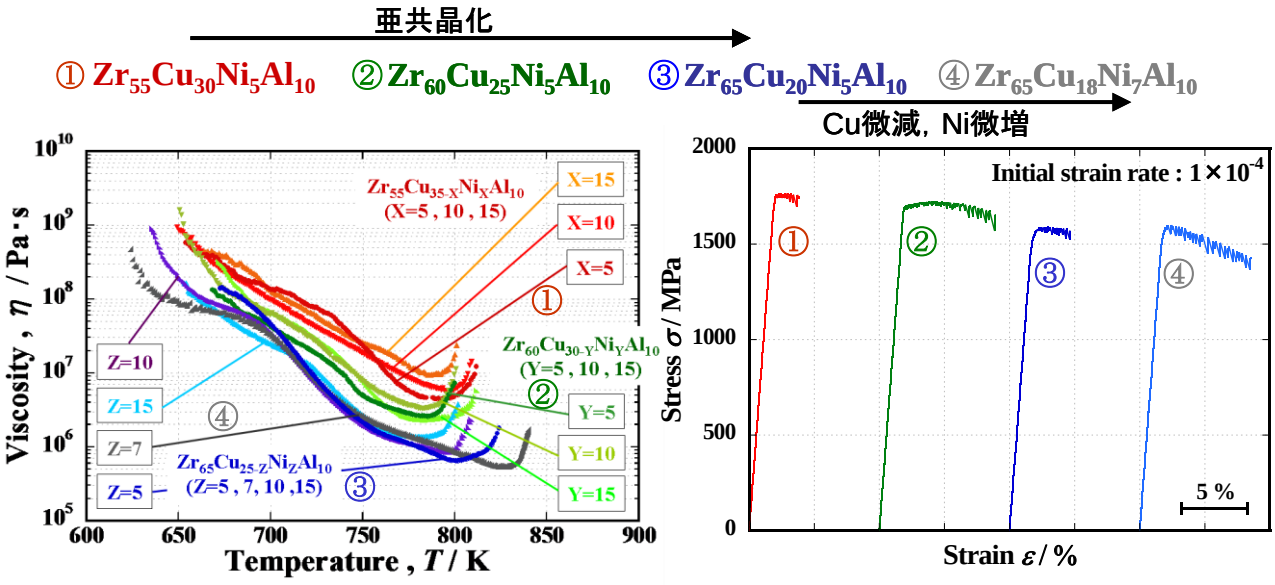


Fig.9　Viscosity and compressive tests in Zr-Cu-Ni-Al BMGs.

りもさらに低下し，ΔT_x は③よりもさらに広くなっている。同図の圧縮試験結果の③と④を比べると，強度には明瞭な差はないが，④はより大きな軟化を伴う塑性変形を生じている．この結果からも広ΔTx 化でより長くすべれ，結果として大きな塑性変形を生じるものと考えられる．

４．まとめ

バルク金属ガラスは，引張破壊において，一つの貫通した主せん断帯ですべる極めて不均一な変形により塑性変形を生じる．ここで，せん断帯中の過冷却液体の粘度が上がると有限要素シミュレーションでは加工硬化が生じ，133K 中で試験を行い過冷却液体粘度を上げると 10%程度の極めて大きな塑性変形が生じ，破面上にベインは観察されなった．しかし，この大きな塑性変形は未だ加工軟化を示した．組成を変えて低 Tg 化し，広ΔTx 化すると強度は低化したが，せん断帯は入り易くなり，複数の主せん断帯が同時に作動し，僅かではあるが加工硬化を伴う塑性変形を生じた．さらに組成を変えてより低 Tg 化，広ΔTx 化すると圧縮試験ではあるが，より大きな塑性変形を生じた．ただこの場合も，塑性変形の増加とともにより明瞭な軟化を示した．今後の課題は，低 Tg 化，広ΔTx 化すると同時に高粘性化できる組成を見出すことであり，現在，この方向で検討中である．

参考文献

1) Function & Materials 22(2002).
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) Y. Yokoyama, K. Fujita, A. R. Yavari and A. Inoue: Philosophical Magazine Letters, **89**(2009) 322-334.
13) 城田明典，徳永仁夫，藤田和孝，横山嘉彦，山崎徹，井上明久: 材料，**59**(2010)118-123.
14) 水津泰士(学)，中野浩樹，徳永仁夫，藤田和孝，横山嘉彦，園部昌子，山崎徹: 日本金属学会 2008 年度春期大会講演概要，p.452.
15) T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue: Intermetallics, **14**(2006)1102-1106.
16) 徳永仁夫，新田勇平，　城田明典，藤田和孝，横山嘉彦，山崎　徹，井上明久: 日本金属学会誌，**73**(2009)919-923.

研 究 課 題 名

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・手 塚 明 則
物質・材料研究機構・計算科学センター・片 桐 昌 彦、斎藤繁喜
東北大学・学金属材料研究所・佐 原 亮 二

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–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)

第一原理計算により最適なポア形状､および大きさをもつMOMの設計を進めた結果､MOM-5よりもMOM-505の構造の方が吸着エネルギーが大きいことが明らかになった。さらに金属元素の影響を検討するため、Fe, Cu, Co, Ni, Znを含むMOMにLiをドープした系の構造を調べた。Znを除く金属ではLiをドープすると大きな体積変化を示した。MOMに水素分子を１個から３個吸着させた系では、Liをドープすることにより水素分子間吸着エネルギーは約0.2eVと大きく向上した。これらの結果よりMOM-5では金属としてZnを使った系がガス貯蔵材料として好ましいことが明らかになった。

（2）ハイドレート

ゲスト分子が複数占有する可能性を取り入れた定式化を行い、クラスレート構造の力学的特性と熱力学特性を予測した。まず、この手法を最も信頼のおける実験データと比較するためにアルゴン、クリプトンハイドレート（sI, sIIの２種類）の熱力学特性計算に適用し、プログラムの検証を行った、その後、水素ハイドレート構造へ適用した。sI, sIIのハイドレート構造には大小２種類のケージが存在し、小さいケージには１個、大きなケージには複数個入れた系を考えた。クラスレートハイドレート構造は２つの主要な要因、ゲスト分子とホスト分子間の相互作用と配位エントロピーにより決定されることが明らかになった。アルゴン、クリプトンのような希ガス元素も水分子のネットワークに影響を及ぼしていること、エントロピーの寄与の無いホスト格子の自由エネルギーがクラスレートハイドレートの構造決定因子であることが明らかになった。

（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　ワークショップ開催

金属系バイオマテリアルの生体機能化

東北大学金属材料研究所　新家光雄

１．はじめに

生体機能性金属系バイオマテリアルの創製にあたって、無毒性・非アレルギー元素で構成されたチタン合金、ステンレス鋼あるいはコバルト合金の研究・開発が進められてきた。さらには、力学的生体適合性の向上も要求されるようになり、骨の弾性率（10～30GPa）と類似な弾性率を有する無毒性・非アレルギー元素で構成された低弾性率β型チタン合金の研究・開発が精力的に推進されてきている。この例として、本研究代表者らのグループにより開発された Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金（TNTZ）があり、その弾性率は、約 60GPa で、これまで実用されてきている Ti-6Al-4V ELI 合金のそれ（約 110GPa）に比べて極めて低い。しかし、骨の弾性率に比べると依然として大きな弾性率であることから、さらに低弾性率である金属系バイオマテリアルが要求されている。一方、TNTZ のような高力学的生体適合性チタン合金であっても生体活性機能を持たない。このため、ハイドロキシアパタイトを中心とする生体活性セラミックス表面修飾が種々のプロセスによって検討されてきており、金属系バイオマテリアルの生体活性機能化が進められている。しかし、表面修飾層と基盤金属系バイオマテリアル界面の傾斜機能性が不十分であるため強固な接着が達成されていないことから、傾斜機能性生体活性層の形成が必要とされている。さらには、表面修飾層の骨伝導性を向上させるための叙放剤を組み込むことも要求される。極めて最近では、金属系バイオマテリアルと生体機能性ポリマーとの複合化により金属系バイオマテリアルに生体と類似の生体機能を付与することまでもが要求されるようになっている。そこで、骨類似の力学的機能を有する金属系バイオマテリアルの生体機能化のために、関連異分野生体材料研究者が研究・開発成果を持ち寄り討論する場を提供する。

２．研究経過

金属系バイオマテリアル研究者（骨類似弾性率金属系バイオマテリアルの設計・開発、力学機能性評価、加工プロセス制御による高力学機能化、表面処理による高力学機能化、金属系バイオマテリアル・生体機能高分子融合化、金属系バイオマテリアルの生体活性セラミックス表面修飾、超弾性・形状記憶機能化、金属系バイオマテリアルの歯根機能化)、セラミックス系バイオマテリアル研究者（CVD やスパッタリングによる生体活性セラミックス表面修飾、生体ガラスディップコーティング法に生体活性表面修飾、骨伝導性促進叙放剤機能性生体活性セラミックス表面修飾)、高分子系バイオマテリアル研究者（血液適合性ポリマー修飾、生体機能類似ポリマー修飾)、歯学研究者（生体組織適合機能性評価、歯科用金属系材料の設計・製造）および医工学研究者（動物を用いた力学的生体適合性評価）のエキスパートおよび若手を一同に会したワークショップあるいは若手を中心としたワークショップを開催した。

３．研究成果

2009 年 7 月 28 日および 29 日に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および日本バイオマテリアル学会東北地域講演会
「金属系バイオマテリアルの生体機能化―バイオメタルサイエンスの創製に向けて―」
共催：日本学術振興会第 176 委員会
東北大学グローバル COE プログラム「材料インテグレーション国際教育研究拠点」

同ワークショップにおいて、図 1 に示す表紙および裏表紙を示す概要集が配布された。また、参加者数は以下のとおりであった。

7 月 28 日
東北大学（教員）22 名、東北大学（学生）21 名、他大学（教員） 18 名、他大学（学生）3 名、
独立行政法人 1 名、財団法人 1 名、岩手県職員 1 名および民間 3 名

7 月 29 日
東北大学（教員）21 名、東北大学（学生）20 名、他大学（教員） 14 名、他大学（学生）3 名、
独立行政法人 1 名、財団法人 2 名および民間 2 名

二日間の合計：133 名

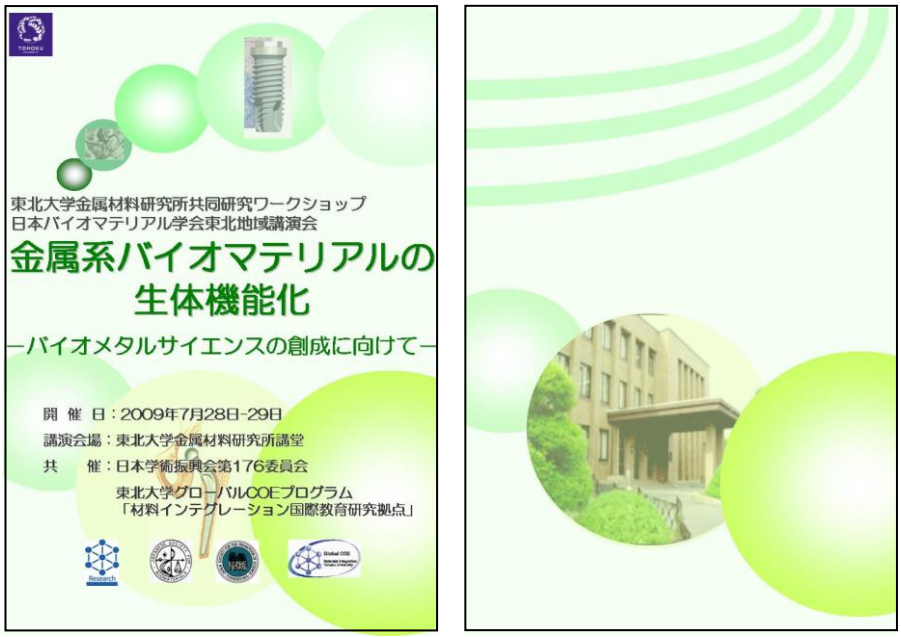


図 1　東北大学金属材料研究所ワークショップで配布された概要集の表紙および裏表紙

ワークショップのプログラムを以下に示す。また、図 2 にワークショップの講演風景および集合写真を示す。

7 月 28 日(火)

東北大学金属研究所共同研究ワークショップ

9:30-10:00　医療用ポリマーを含浸した多孔質チタンの開発
仲井正昭、新家光雄、赤堀俊和、堤晴美、石井大輔
東北大学　金属材料研究所

10:00-10:30　パックセメンテーション法によるチタンの骨適合化表面改質
上田恭介、須藤　初、成島尚之
東北大学大学院　工学研究科

10:30-11:00　口腔内で高耐食性を有するチタン合金の創製
武本真治、服部雅之、吉成正雄、河田英司、小田豊
東京歯科大学　歯科理工学講座

日本バイオマテリアル学会東北地域講演会

11:10-11:40　チタン表面へのコラーゲン／HA コーティングおよび化学処理による生体機能化
鵜沼英郎、川井貴裕
山形大学大学院　理工学研究科

11:40-12:10　MRI における金属材料：課題と期待
山本徹
北海道大学大学院　保健科学研究院

13:40-14:30　基調講演　アルカリ加熱処理チタンの基礎と臨床応用
中村孝志
京都大学大学院　医学研究科

14:30-15:00　Zr-Nb 系合金および多孔質チタンの生体親和性動物実験における骨組織の反応について

服部友一[1]、森川圭造[2]，佐藤啓二[2]、新家光雄[3]、赤堀俊和[3]
[1]名城大学　理工学部、[2]愛知医科大学　整形外科、[3]東北大学　金属材料研究所

15:00-15:30　高圧下巨大ひずみ加工を利用した機能性格子欠陥導入による Ti 材料の相変態組織制御と高力学機能化

戸高義一
豊橋技術科学大学　生産システム工学系

15:40-16:10　Ni フリー生体用超弾性合金の開発

細田秀樹
東京工業大学　精密工学研究所

16:10-16:40　Zr-Nb 合金の相構成と熱処理挙動に及ぼす第 3 元素添加の影響

池田勝彦
関西大学　化学生命工学部

7 月 29 日(水)

東北大学金属研究所共同研究ワークショップ

9:30-10:20　基調講演　PEG 分子鎖を介した細胞接着性ペプチドの固定化

塙隆夫
東京医科歯科大学　生体材料工学研究所

10:20-10:50　ポリマー超複合による人工細胞膜表面金属の創製と機能

石原一彦、崔 志連
東京大学大学院　工学系研究科

10:50-11:20　材料科学と生物学の 2 つのベクトルで考えるバイオインターフェイス

岸田晶夫
東京医科歯科大学　生体材料工学研究所

11:30-12:00　骨質から見たバイオマテリアルの生体機能化

中野貴由
大阪大学大学院　工学研究科

12:00-12:30　生体機能化のための表面設計

小幡亜希子、春日敏宏
名古屋工業大学大学院　工学研究科

14:00-14:30　生体用 Co-Cr-Mo 合金の動的再結晶挙動と Processing map の構築

千葉晶彦
東北大学　金属材料研究所

14:30-15:00　生体吸収性金属材料としてのマグネシウム合金

山本玲子
材料研究機構　生体材料センター

15:00-15:30　歯科修復用金属材料の力学的特性

福井壽男
愛知学院大学　歯学部

図２　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

４．ま と め

本ワークショップでは、工学研究者だけでなく、医学研究者および歯学研究者も一同に介して、それぞれの立場から、金属系バイオマテリアルを議論した。さらに、金属は、元来、生体機能を有さないことから、セラミックあるいはポリマーとの融合も重要な課題となっており、本ワークショップでは、金属を専門とする材料研究者だけでなく、セラミックやポリマーを専門とする材料研究者からも、医科・歯科分野での金属の有効利用の観点から最新の研究内容が紹介された。ワークショップという形で、このような議論の場を提供することは、金属系バイオマテリアルの発展に重要な役割を果たすと考えられ、次年度以降の継続開催の望む声も多く寄せられた。

研　究　課　題
遷移金属を含んだ超伝導体の電子状態と物性

研究代表者
東北大学・金属材料研究所・森 道康

研究分担者
京都大学・基礎物理学研究所・遠山 貴己
東北大学・金属材料研究所・藤田 全基

１．はじめに

高い臨界温度をもつ超伝導体の発見は、物性の新概念を生み出し、基礎科学の発展に重要な寄与をしてきた。銅酸化物超伝導体の発見はその良い例である。この物質は単に超伝導転移温度(Tc)が高いだけでなく、モット絶縁体を母物質とした強相関電子系であり、それまでのバンド絶縁体や単純な金属とは異なった電子状態と物性が知られている。例えば、電荷ストライプなどの電荷不均一性や、特定の格子振動の特異なソフトニングなどが挙げられる。これら未解決の問題は強相関電子系の電荷ダイナミクス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。

一方、最近発見された鉄系超伝導体は、それまで磁性のシンボルであった鉄元素が超伝導の担い手になりうることを示した。銅酸化物同様に層状構造を持つが、多様な積層パターンと元素の組み合わせの多さから新物質としての広がりが極めて大きい。Fe の d軌道が砒素の p軌道と強い混成をしつつ 50K 以上の高い臨界温度を持つメカニズムは現時点では不明である。この物質の超伝導発現機構が解明されれば、その先にはより高い臨界温度の実現を含め、多くの基礎科学の発展が待ち受けていると期待される。

銅酸化物および鉄系超伝導体の研究の進展はきわめて速く多岐に渡っており、プレプリントサーバーなどに投稿される論文の数も毎月平均約 150 報以上と膨大な数になっている。また、大型放射光施設（SPring-8）や大強度陽子加速器施設（J-PARC）など、世界トップレベルの実験施設が整えられ、電子状態を明らかにするための各種スペクトロスコピーが急速に発展してきている。そして、これまでの実験データを質的にも量的にも遥かに上回る結果が次々と得られている。このような研究の進展の速さと数に追随し、それを越えていくため、各種スペクトロスコピーを用いた実験研究者および理論研究者が一堂に会し、最新の成果について情報交換するワークショップを開催することとなった。

２．研究経過

このワークショップでは、X線散乱、中性子散乱、角度分解光電子分光(ARPES)、光吸収・ラマン散乱など各種分光法や走査型トンネル顕微鏡（STM)、核磁気共鳴（NMR）などの専門家がお互いのデータの整合性を議論した。これまではそれぞれ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する機会が少なかった。このワークショップを通じて、強相関電子系の異なる手法を持つ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探った。このような試みは、今後の強相関電子系の研究に新しい方向性を示すものと期待される。

ワークショップを開催するにあたり、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とし、海外から 4 名の講演者を招待した。また、研究内容で密接な関係を持っている科学研究費特別推進「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：日本原子力研究機構　新井正敏）と共催し、海外からの講演者１名に対する財政的支援を受けた。

講演者の選定に当たっては、研究の最前線に立つ若手および中堅からの発表を中心に構成し、議論する時間も十分取れるように考慮した。

３．研究成果

ワークショップは、金属材料研究所の講堂において２００９年６月２４日(水)～２６日(金)の日程で開催した。プログラムは口頭発表３８件で構成し、うち７件が海外からの発表であった。講演内容で大まかに分類すると、鉄系超伝導体が２２件、高温超伝導体が１６件、また、実験３０件、理論８件という構成であった。参加者は７０名、うち１２名が海外からの参加者で、活発な議論がなされた。

以下にプログラムの詳細を掲載する。

June 24 (Wed)

13:20-13:30 Opening

Chair: S. Maekawa (Tohoku)

13:30-13:55 H. Eisaki (AIST)
Transport properties of $LnFeAsO_{1-y}$ superconductors

13:55-14:20 M. Sato (Nagoya)
Various kinds of studies on the superconducting symmetry of Fe-As systems

14:20-14:45 Y. Takano (NIMS)
Superconductivity in FeSe and FeTe

Break

Chair: H. Eisaki (AIST)

15:00-15:25 N. L. Wang (Institute of Physics, China)
Optical spectroscopy study on Fe- and Ni-based pnictide superconductors

15:25-15:50 A. Fujimori (Tokyo)
Angle-resolved photoemission spectroscopy of Fe pnictide superconductors

15:50-16:15 S. Shin (ISSP)
Laser-ARPES on $(Ba_{1-x}K_x)Fe_2As_2$

Break

Chair: T. Tohyama (Kyoto)

16:30-16:55 T. Fukuda (JAEA/Spring-8)
Phonon properties on iron-based new superconductors

16:55-17:20 R. Arita (Tokyo)
Does Fermi surface nesting favor an s±- pairing in iron-based superconductors ?

17:20-17:45 J. A. Riera (Rosario, Argentina)
Correlated multi-orbital models for superconducting Fe-pnictices

18:00-20:00 Banquet

June 25 (Thu)

Chair: J. Mizuki (JAEA)

9:00-9:25 P. C. Dai (ORNL, USA)
Neutron scattering studies of iron arsenide superconductors

9:25-9:50 D. Reznik (Karlsruhe, Germany)
Effect of magnetism on phonons in 122 pnictides

9:50-10:15 S. Shamoto (JAEA)
Magnetic excitation spectrum in $LaFeAsO_{1-x}F_x$ system

Break

Chair: M. Fujita (Tohoku)

10:30-10:55 T. J. Sato (ISSP)
Neutron inelastic scattering study on the $BaFe_2As_2$ and related superconducting phases

10:55-11:20 D. Louca (Virginia, USA)
The local atomic structure of superconducting Fe-Se-Te

11:20-11:45 M. Ogata (Tokyo)
'Unscreening' effect on superconductivity in Fe-Pnictides

11:45-12:10 T. Morinari (Kyoto)
Fermi surface topology effect on inter-layer magnetoresistance in layered multi-band systems: Application to $LaFeAsO_{1-x}F_x$

Lunch

Chair: M. Sato (Nagoya)

13:30-13:55 K. Ishida (Kyoto)
NMR Studies on $LaFeAs(O_{1-x}F_x)$

13:55-14:20 H. Mukuda (Osaka)
^{57}Fe-NMR study on Fe pnictide superconductors $LaFeAsO_{1-y}$ and $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$

14:20-14:45 H. Kotegawa (Kobe)
NMR and reisitivity studies under pressure in Fe-based superconductor FeSe and $SrFe_2As_2$

Break

Chair: N. L. Wang (Institute of Physics, China)

15:00-15:25 Y. K. Bang (ACTP, Korea)
Resonant impurity scattering on the ±s-wave state of the iron-based superconductors

15:25-15:50 T. Hanaguri (RIKEN)
Spectroscopic-imaging STM studies on iron-based superconductors

15:50-16:15 N. Miyakawa (Tokyo University of Science)
Point-contact tunneling spectroscopy of $NdFeAsO_{1-y}$ with T_C～51K

Break

Chair: M. Sigrist (ETH, Switzerland)

16:30-16:55 S. Uchida (Tokyo)
Coherence and incoherence in high-T_c cuprates

16:55-17:20 Y. J. Kim (Toronto, Canada)
X-ray scattering study of charge stripes in cuprates

17:20-17:45 K. Ishii (JAEA)
Charge excitations associated with charge order in cuprates

June 26

Chair: T. Hanaguri (RIKEN)

9:00-9:25 S. Tajima (Osaka)
High T_c cuprates as a multi-ordered system

9:25-9:50 Y. Kohsaka (RIKEN)
Visualizing formation of symmetry breaking excitations in lightly-doped $Ca_{2-x}Na_xCuO_2Cl_2$

9:50-10:15 K. Kudo (Tohoku)
Magnetic field effects on the local electronic states of Pb-substituted $Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}$ studied by the scanning tunneling microscopy/spectroscopy

Break

Chair: K. Yamada (Tohoku)

10:30-10:55 A. Fujimori (Tokyo)
Pseudogap, Fermi arc, and kink in cuprate superconductors

10:55-11:20 A. Ino (Hiroshima)
Low-energy ARPES study of doping-dependent gap structure in high-Tc cuprates

11:20-11:45 H. Mukuda (Osaka)
NMR in multilayered cuprate - Phase diagram of CuO_2 plane -

11:45-12:10 M. Mori (Tohoku)
Apical site and electronic states in multi-layered cuprates

Lunch

Chair: Y. Koike (Tohoku)

13:30-13:55 M. Fujita (Tohoku)
Incommensurate spin correlations in single-layered high-T_c cuprates $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ and $(Bi,Pb)_{2+x}(Sr,La)_{2-x}CuO_{6+\delta}$

13:55-14:20 Y. Tanabe (Tohoku)
Crossover between hole-trapping and Kondo effect in Ni-substituted $La_{2-x}Sr_xCu_{1-y}Ni_yO_4$

14:20-14:45 K. Tsutsui (JAEA)
Exact diagonalization study for Ni substitution effect in d-p Model

Break

Chair: M. Arai (JAEA)

15:00-15:25 D. Reznik (Karlsruhe, Germany)
Photoemission kinks and phonons in cuprates

15:25-15:50 P. C. Dai (ORNL, USA)
Dynamic stripes and incommensurate spin excitations in $YBa_2Cu_3O_{6+x}$

15:50-16:15 H. Yamase (NIMS)
Pomeranchuk instability in cuprate superconductors

16:15-16:30 Closing

ワークショップの前半は鉄系超伝導体、後半は銅酸化物超伝導体の講演で構成した。

まず、新たに発見された鉄系超伝導について総合的に議論が行われた。鉄系超伝導体は、多様な積層パターンと多くの元素の組み合わせのため、全体像を捕らえるのが困難な現状となっている。そのため、多様な研究手法を持つ専門家が一堂に会し、様々な角度から膨大な種類の物質およびそれらの実験データに関して比較検討を行うことが不可欠である。今回のワークショップでは、フェルミ面のネスティングと超伝導秩序パラメータの対称性、あるいはスピン密度波状態で観測されている磁気モーメントの大きさとの関係が議論された。鉄系超伝導体はΓ点周りとM点周りをそれぞれ囲むようなフェルミ面を持つことがARPES を用いて明らかになってきている。これら繋がっていないフェルミ面間のスピン揺らぎにより $s_{\pm}$-波超伝導状態が安定化するという理論研究がある。鉄とカルコゲン元素で構成された 11 系と呼ばれる系に対してＳＴＭを用いた実験研究は、超伝導の対称性が $s_{\pm}$波であることを示した。一方、1111 系や 122 系と呼ばれる系の磁気秩序相に関して、実験で観測されている磁気秩序とは異なるパターンが安定化しうることが理論研究で指摘された。このことから、繋がっていないフェルミ面間のスピン揺らぎが超伝導の起源であるかどうかには議論の余地が残った。実際、超伝導状態は通常の s 波超伝導状態であり、様々な乱れの効果が従来型の超伝導物質とは異なった物性の起源になっているという報告もあった。また、鉄元素の周りに四面体を構成しているニクトゲン元素やカルコゲン元素の原子位置と超伝導やスピン密度波状態との関連が議論された。磁気秩序相に関して、円偏向した入射光を用いた ARPES の実験研究の報告があり、磁気秩序相においても依然としてフェルミ面が存在しており、ある特定の *d* 軌道の電子で構成されていることが報告された。中性子散乱による実験では、金属状態であるにも関わらずスピン波の分散関係が見事に観測されていた。また、フォノンモードが理論的な予測に一致しない点が問題となった。

銅酸化物超伝導体については、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や、超伝導ギャップと擬ギャップの関係、ギャップの空間的不均一性と Tc との相関などが議論された。電荷ダイナミクスに関しては、特にストライプ相に関してX線散乱、中性子散乱の実験結果を相互に比較検討する議論が行われた。ARPES を用いた観測では、(π/2, π/2)周りは超伝導転移以下にならないとギャップが現れないのに対して、(π,0)周りは T_c 以上でもギャップが残っていることが分かってきた。この結果は、(π/2, π/2)周りの超伝導ギャップと(π,0)周りの擬ギャップという異なる 2 種類のギャップの存在を示唆している。STM を用いた研究でも同様な結果が報告された。しかし、異なるギャップがフェルミ面上に発達する電子状態が可能であるのか疑問が残る。Resonating Valence Bond 状態を仮定すると、この二つのギャップは共に磁気的交換相互作用という同一の起源に持つギャップと考えることもでき、2 種類のギャップという仮定は不要なのかもしれない。しかし、結論は今後の研究の進展を待つこととなった。ギャップの空間的不均一性と T_c との相関については、CuO_2 面内の不均一性のみならず、面間の不均一性に関しても検討された。多層系銅酸化物と呼ばれる系では、T_c が単位胞に含まれる CuO_2 面の数に依存する。超伝導と反強磁性の共存が NMR を用いた研究で明らかになっており、ワークショップではその最新データが示された。また、同じ多層系銅酸化物に対する ARPES の最新データも報告された。NMR と ARPES では、CuO_2 面のキャリア密度を見積もることが可能である。しかし、多層系銅酸化物に対するこれらの測定結果には異なる部分があり、今後同一のサンプルを用いて比較する必要が出てきた。

４．ま と め

このワークショップでは、各種分光法の専門家や理論家が、お互いのデータや計算結果の整合性を議論した。鉄系超伝導体と銅酸化物超伝導体に関する最新の研究成果が報告された。鉄系超伝導体では、多様な結晶構造に加え、電子の軌道自由度があるため、電子状態の全体像を捕らえるのが困難な現状となっていたが、多様な研究手法を持つ専門家が一堂に会し、様々な角度から膨大な実験データに関して比較検討をすることで幾つかの問題点を解決することが出来た。銅酸化物超伝導体に関しても、異なる測定手法によって得られた実験データを比較検討することで、より正確な理解と新たな問題を見出すことが出来た。本ワークショップと関連するシンポジウムが日本物理学会第 65 回年次大会で開催されるなど、超伝導研究を切り口としたスペクトロスコピーの研究が急速に進展している。金属材料研究所は、各種スペクトロスコピーを用いた強相関電子系の研究で世界をリードしており、この分野で研究の方向性を世界に向け発信していくことが重要であると考える。

研　究　課　題　名
強磁場の物質・材料研究への応用と展開

研究代表者名
東京大学・物性研究所・金道浩一

共同研究対応者名
東北大学・金属材料研究所・小林典男

１．はじめに

強磁場環境は、超伝導材料はもとより、広範な物質科学・材料科学研究に必要不可欠なものとなっており、金研でも強磁場センターを中心に活発な研究が行われている。研究体制としては、金研、東大、阪大、物材機構の４拠点を核として研究が進められているが、平成２０年度から進められている大学共同利用体制の見直しなどもあり、今後の国内における共同・連携体制をどのように進めていくべきか、検討が必要な時期に来ている。このような現状を踏まえて、わが国と諸外国の置ける強磁場の物質・材料研究への応用と発展に関して広く現状報告と意見交換を行い、学術的な到達点と今後発展方向を見定めるために表記のワークショップを金研で開催した。

また、最近の研究の展開により従来の共同利用・共同研究の枠に当てはまらない部分も出てきている。たとえば、放射光、中性子等の量子ビームと強磁場を組み合わせた研究は、これまでの共同利用体制の外にあり、それぞれのコミュニティーが連携して進めていく必要がある。本研究会では、こういった狭い意味での強磁場分野以外の研究者も広く集めて忌憚のない議論を行なった。

ワークショップ風景

２．研究経過

強磁場研究の分野に関して、わが国では「強磁場フォーラム」がコミュニティーの中心となって共同利用体制や連携のあり方について議論を重ねてきた。また、強磁場環境下における具体的な研究については特定領域研究「１００テスラ領域の強磁場スピン科学」（代表者：野尻浩之）が進められている。そこで、本研究会では、純粋に強磁場研究の成果を議論する部分と共同利用・連携体制を議論する部分とを独立して討論するために２部構成とした。また、上記特定領域研究の国際シンポジウムと連携することで海外の強磁場設備を有する施設からの著名研究者を招待し、国内における研究成果の報告と合わせる事によって、内外の研究動向が把握できるように企画した。

本ワークショップが特定領域研究と本所共同利用ワークショップの共催であることを明確にするため、ワークショップの英語名を” Joint IMR International Symposium: High Magnetic Field Spin Science in 100T VI, Application of High Magnetic Field for Condensed Matter and Material Science”とした。

本ワークショップ経費からは、強磁場フォーラム関係者および国内若手研究者を中心に選択し、２６名分の旅費を支給した。

３．研究成果

ワークショップは 2009 年 12 月７日から９日の３日間にかけて東北大学片平さくらホールで開催した。参加者は学生を含めて１３５名、内７名は海外からの参加者であった。ワークショップでは３７件の口頭発表と４１件のポスター発表が行なわれた。以下に、プログラムを掲載する。

Mon, Dec 7
Chair Person：I. Harada
10:30-10:50 Welcome　H. Nojiri
10:50-11:15　X-ray and Neutron Experiments in High Magnetic Fields　H. Nojiri

11:15-11:40 X-ray Spectroscopy on Valence Fluctuating States in High Magnetic Fields
Y. H. Matsuda
11:40-12:05 Theory of High-Magnetic-Field XMCD and RIXS Spectra at Yb L and M Edges of $YbInCu_4$ A. Kotani
12:05-12:30 Unusual Transport and Magnetic Properties of a Topological Insulator Bi-Sb
Y. Ando
12:30-13:40 Lunch
Chair Person : N. Kobayashi
13:40-14:20 Extremely Large Upper Critical Field and the Field-Induced Quantum Critical Point in Ferromagnetic Superconductors (Invited) D. Aoki
14:20-14:45 Generic First Order Orientation Transition of Vortex Lattices in Type II Superconductors K. Machida
14:45-15:10 Sign-Reversing s-Wave Superconductivity Probed by High-Field STM T. Hanaguri
15:10-15:35 Magnetic-Field Effects on the Local Electronic States of Pb-Substituted Bi2Sr2CuO6+d Studied by the Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy
K. Kudo
15:35-15:55 Break
Chair Person : S. Takeyama
15:55-16:35 Research at the new Dresden High Magnetic Field Laboratory (Invited)
J. Wosnitza
16:35-17:00 High Field Magnetoresistance in $(Ba,K)Fe_2As_2$ M. Tokunaga
17:00-17:25 Effects of Pressure on Incommensurate-Commensurate Magnetic Phase Transitions of the 5f-Electron System UPd_2Si_2 H. Amitsuka
17:25-17:50 Anisotropic Collapse of the Energy Gap in Kondo Semiconductor $Yb_{1-x}Lu_xB_{12}$ by using a Pulse Magnetic Field up to 68 T F. Iga
17:50-18:30 Time-resolve ESR under Adiabatic Changes with Sweeping Fields(Invited)
S. Miyashita

Tue, Dec 8
Chair Person : M. Tokunaga
9:00-9:40 Understanding the Multiferroic Behavior of $RMnO_3$ and $BiFeO_3$(Invited)
J.-G. Park
9:40-10:05 Spin-state Transition and Phase Separation in Correlated Electron Systems
S. Ishihara
10:05-10:30 Dielectric Polarization Study of MnWO4 in Pulsed High Magnetic Fields
H. Mitamura
10:30-10:50 Break
Chair Person : K. Kumagai
10:50-11:30 High-field NMR as a Powerful Tool to Study Plateaus, BEC and other "Exotic" Phases in Quantum Spin Systems(Invited) M. Horvatic
11:30-11:55 NMR Study on Transition-Metal-Oxide and Fe-Pnictide Superconductors under Static and Pulsed High Magnetic-Fields G. –q. Zheng
11:55-12:20 Effect of Fermi Surface Topology on Inter-Layer Magnetoresistance in Layered Multiband Systems: Application to Iron Pnictides T. Tohyama
12:20-13:40 Lunch
13:40-14:40 High Magnetic Field Forum- Present and Future of High Magnetic Field Community
14:40-16:10 Poster

懇親会において

ポスターセッション

Chair Person : T. Takamasu

16:10-16:50	High-Field Electronic Properties of Graphene (Invited)	U. Zeitler
16:50-17:15	High Field NIR Absorption Study of Exciton States in Single-Walled Carbon Nanotubes to 100 T	H. Yokoi
17:15-17:40	Intra-band Magnetic Breakdown Phenomena under Strong Magnetic Fields	T. Osada
17:40-18:05	Imaging of Local Filling Factor near v=1 Quantum Hall State by Scanning Kerr Microscope in High Magnetic Fields	K. Oto
18:05-18:30	Successive bi-Stable Quantum Phases in HMTSF-TCNQ Induced by Field-Sweep in High Magnetic Field	K. Murata

Wed, Dec 9

Chair Person : Y. H. Matsuda

9:00-9:40	Optical Spectroscopy of Magnetic Semiconductors and Carbon Nanotubes in Pulsed Magnetic Fields to 89 Tesla(Invited)	S. A. Crooker
9:40-10:05	Investigation of Yb Trap States in GaAs/AlAs:Yb in High Magnetic Fields	T. Takamasu
10:05-10:30	Universal Magnetic Structure of the Half-Magnetization Phase in Cr-based Spinels	M. Matsuda
10:30-10:55	ESR Measurements on the Chromium Spinel Compound $HgCr_2O_4$ in High Magnetic Fields	S. Kimura
10:55-11:15	Break	

Chair Person : K. Kindo

11:15-11:55	Towards the 100T Non-destructive Magnetic Fields(Invited)	L. Li
11:55-12:20	The Electro-Magnetic Flux Compression for the Solid State Science up to 600 T	S. Takeyama
12:20-12:45	Soft X-ray MCD Measurement in Pulsed High Magnetic Fields	Y. Narumi
12:45-14:00	Lunch	

Chair Person : H. Nojiri

14:00-14:25	Irreversible Magnetic Properties of Fe-Pnictides and Fe-Chalcogenides	T. Tamegai
14:25-14:50	Development of Scanning Tunneling Microscope for Cryogen-free Superconducting Magnet and Hybrid Magnet	T. Nishizaki
14:50-15:15	Magnetic Resonance Investigation for Competed Antiferromagnetic Phases in Quasi-One-dimensional Organic Conductors, $(TMTTF)_2X$	T. Nakamura
15:15-15:40	High-Field Multi-Frequency ESR in the S=5/2 Jarosite Compound $KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$	M. Hagiwara
15:40-16:05	Experimental Study on the Long Pulse Magnet for Non-destructive 100 T Field	K. Kindo
16:05-16:30	Closing	H. Nojiri

Poster Session (Dec, 8)

1	Transport Properties of Iron-based Superconductors $FeSe_{1-x}Te_x$ in High Magnetic Fields	T. Kida
2	Field-Induced Ferroelectricity in the Frustrated Antiferromagnet $CuFe_{1-x}Ga_xO_2$ (x=0~0.02) in Pulsed High Magnetic Fields	T. Kotetsu
3	High-Field and Multi-Frequency ESR in the Quasi Two-Dimensional Triangular-Lattice Antiferromagnet $CuCrO_2$	H. Yamaguchi
4	Development of a Sensitive High-Field ESR Technique using a Microcantilever	E. Ohmichi
5	NMR Study of Magnetic and Superconducting Order of $CeCoIn_5$ in a High Field and Low Temperature Phase	K. Kumagai
6	11B-NMR study on Shastry-Sutherland system TbB_4	K. Kobayashi
7	High Field Magnetism of $Sr_{0.78}Y_{0.22}CoO_{3-\delta}$ under High Pressure	T. Matsunaga
8	Thermal Conductivity in the Bose-Einstein Condensed State of Triplons in the Bond-Alternating Spin-Chain System $Pb_2V_3O_9$	M. Sato
9	Resonant Magnetic X-ray Diffraction Study on the Successive Metamagnetic Transitions of TbB_4	T. Inami
10	Fermi Surface of La doped $CeIn_3$	T. Ebihara
11	Spin transport, Magnetic Field and Surface Effects	K. Akabli
12	Thermal Conductivity of the Quasi One-Dimensional Spin System $Sr_2V_3O_9$	M. Uesaka
13	Magnetization Process of the S=1/2 Distorted Diamond Spin Chain	T. Sakai
14	Theoretical Study of XMCD Spectra for Field-Induced Valence Transition in Eu Compounds	M. Oko

15	Cu/Si-NMR Study on S=1/2 Low-Dimensional Antiferromagnet Dioptase	K. Hagiwara
16	NMR Study on Field-Induced Magnetic order in Quantum Spin Ladder System $(CH_3)_2CHNH_3Cu(Cl_xBr_{1-x})_3$	S. Nakajima
17	Magnetic-Field effects on the Local Electronic States of Pb-Substituted $Bi_2Sr_2CuO_{6+d}$ Studied by the Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy	K. Kudo
18	High-Field Magnetization of a Distorted Kagome Spin Frustration System $Ni_5(TeO_3)_4X_2$ (X = Br and Cl)	J. L. Her
19	High-Field Magnetization of Ferrimagneism in Na-K Clusters Incorporated into Low-Silica X Zeolite	T. Nakano
20	Terahertz Wave Transmission for II-VI Quantum Hall Systems at High Magnetic Field	Y. Imanaka
21	Quantum Spin Systems Studied by Multi-Extreme High-Field ESR	H. Ohta
22	Effect of Charge Controlled Quantum Dots on 2DES in the Quantum Hall Regime	K. Takehana
23	11B & 195Pt NMR Study of the Superconductor $Li_2(Pd_{1-x}Pt_x)_3B$ without Inversion Symmetry	S. Harada
24	Full Magnetization Process of $ZnCr_2O_4$ Observed by Faraday Rotation Measurements up to 580 T	A. Miyata
25	Development of the Neutron Diffraction Technique with a Compact Pulsed Magnetic System - a Complementary Use of Reactors and J-PARC -	K. Ohoyama
26	Investigation of exchange and Quadrupole Interaction Effects on Metamagnetism in DyCu	M. Yasui
27	Compact Portable Pulsed Magnetic Field System for Neutron Diffraction	S. Yoshii
28	Generating Long Pulse Magnetic Fields by using the Flywheel Generator	A. Matsuo
29	Quantum Chaos of a Hydrogen-Like Atom in Solid-State Environment: an Anisotropic Diamagnetic Kepler Problem	Z. Chen
30	A High Field/High Frequency EPR Study of Photo System II	H. Matsuoka
31	Magneto-Absorption Spectra of PFO-Single-Walled Carbon Nanotubes in High Magnetic Fields	H. Suzuki
32	Kerr Rotation Spectra of 2D Electrons in GaAs/AlGaAs Quantum Well	H. Ito
33	Magneto-transport near Dirac Point in Monolayer Graphene	T. Yoshida
34	Development for Magnetization Measurements in Ultra-High Magnetic Fields over 100 T with a Vertical Single-Turn Coil System	R. Sakakura
35	The Magnetic Properties of an Organic One-Dimensional Compound BIP-V2	M. Tada
36	Spin-Flop Phase Diagram of the Quasi-One-Dimensional Classical XXZ Model	K. Okunishi
37	Studies of High-Field Magnetization and Inelastic Neutron Scattering in the Clathrate Compounds $R_3Pd_{20}Si_6$ (R = Ce and Pr)	H. Kitazawa
38	High-Field NMR with a Newly Designed Hybrid Magnet	K. Hashi
39	Neutron Diffraction in Pulsed Magnetic Field at J-PARC	K. Okada
40	Observation of Spin Splitting Effect in Monolayer Graphene under High Magnetic Fields	D. Nakahara
41	High Field ESR Measurements of Highly Frustrated Systems: S=1/2 Kagome Antiferromagnets	S. Okubo

初日午前は、X線・中性子の実験で野尻、松田、小谷各氏が強磁場中のX線・中性子実験の現状と課題に関して報告し、引き続き安藤氏からトポロジカル絶縁体の輸送現象が報告された。午後のセッションでは、強磁性超伝導体に関する青木氏の招待講演に続き、町田、花栗、工藤各氏が超伝導体の対称性や磁場効果に関する講演を行った。ブレークの後は、DresdenのWosnitza氏による強磁場施設の紹介とナノチューブの磁場中輸送現象の報告、徳永、網塚、伊賀各氏による、鉄系超伝導、U系の相転移、近藤絶縁体に関する講演が行われ、最後に宮下氏から巨大スピン状態の応答に関する理論の立場からの招待講演が行われた。

２日目の午前前半は、SuwonのPark氏によって磁気的基底状態とマルチフェロイック挙動との関係が紹介され、石原氏から遷移金属酸化物における電子状態の安定性に関する理論、三田村氏によるパルス磁場中の$MnWO_4$の相転移に関する報告が行なわれた。後半には、GrenobleのHorvatic氏の強磁場NMRについての招待講演の後、鄭氏の鉄系および銅酸化物超伝導体のNMR、遠山氏による磁気抵抗に対するフェルミ面の形状効果に関する講演が行なわれた。午後には強磁場フォーラムの総会が開催され、萩原委員長から国内強磁場施設の現状について紹介があった後、海外の４施設の紹介がそれぞれの関係者から行なわれた。その後ポスター発表が行なわれた。午後後半には、NijmegenのZeitler氏からグラフェンにおける強磁場輸送現象に関する招待講演があり、その後、横井、長田、音、村田各氏が低次元物質における輸送現象やスピン分極イメージングの講演を行った。

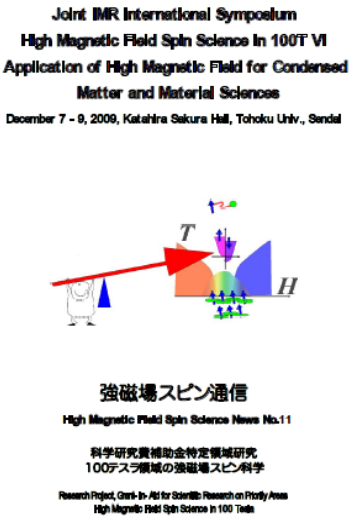
３日目午前前半のセッションは、Los AlamosのCrooker氏による８９テスラ多段パルスマグネットとそこで行なわれた物性測定の紹介に始まり、高増氏の希土類添加半導体中のルミネッセンスの研究、松田、木村氏によるスピネル化合物の磁気構造に関する研究の紹介が行われた。午前後半にはWuhanのLi氏から

中国における１００テスラ多段パルスマグネット計画の紹介があり、引き続いて嶽山氏から磁場濃縮法による７３０テスラの発生、鳴海氏による強磁場中X線MCDに関する現状について報告があった。午後には、鉄系超伝導体の磁気的性質のイメージング、ハイブリッドマグネット中のSTM装置開発、低次元有機導体の磁気共鳴、K-Fe-Jarosite化合物のESRの報告が、それぞれ為ヶ井、西嵜、中村、萩原各氏からあり、最後にフライホイールを使った長時間パルスマグネットによる１００テスラ多段パルスマグネットの開発に関する現状報告が金道氏によって行なわれた。

４．ま と め

強磁場科学の研究推進において、最近の研究に関する情報交換と討論が行なわれ、これにより諸外国と国内の最新の動向を知ることができた。また、量子ビームと強磁場あるいは強磁場中イメージングなど学際的な研究交流が推進され、今後の展開が期待される。さらに、研究の展望を踏まえて共同利用体制のあり方や拠点間の連携のあり方が議論され、大型プロジェクトなどの研究推進に役立つことが期待される。

講演の発表内容はアブストラクト集として出版され、Web上(http://spin100.imr.tohoku.ac.jp/)で公開されている。


Joint IMR International Symposium
High Magnetic Field Spin Science in 100T VI
Application of High Magnetic Field for Condensed Matter and Material Sciences
December 7 - 9, 2009, Katahira Sakura Hall, Tohoku Univ., Sendai
T
H
強磁場スピン通信
High Magnetic Field Spin Science News No.11
科学研究費補助金特定領域研究
100テスラ領域の強磁場スピン科学
Research Project, Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas
High Magnetic Field Spin Science in 100 Tesla

アブストラクト集表紙

新素材開発と工程制御・品質管理に向けた分析・解析技術

研究代表者名
東北大学・金属材料研究所・佐藤　成男

研究分担者名
東北大学・多元物質科学研究所・鈴木　茂
東北大学・金属材料研究所・我妻　和明

１．はじめに

金属材料をはじめとする多くの素材産業において、新素材開発、工程制御や品質管理、さらには循環型社会に向けた分析・解析技術の進展が要求されている。背景には、

１）材料開発プロセスの高度化による材料機能向上のメカニズムを従来の材料分析技術では十分に追求できないこと

２）素材生産の場においては各工程における分析効率化による消費エネルギー・コスト削減が要求されていること

３）元素戦略に対応するリサイクルに向けた分析法の開発が要求されていること

がある。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には生産効率の向上が望まれるが、各工程での分析プロセスがネックとなっているのが現状である。この問題に対しては、新しいオンライン分析手法の開発、同時に分析精度向上も同時に念頭に入れることがコスト削減の鍵となる。また、近年ではレアメタルのみならず、ベースメタルにおいても、その確保は困難となることが予測されており、効率的なリサイクル技術の確立が要求されている。そのためには、不定型なリサイクル品をオンラインで高精度に分析する新しい手法の確立が必要となる。今後、素材開発における国際競争優位を保つには、このような社会情勢を踏まえた分析技術の開発を積極的に推進していく必要がある。

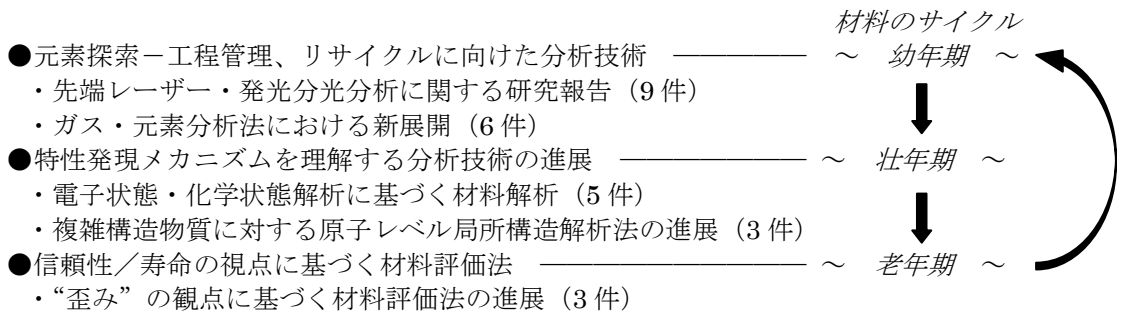
本申請課題は、金属材料研究所研究部共同研究の場を最大限活用して、“金属素材産業に資する分析・解析法の研究”に携わっている研究者が一同に会する機会を提供し、研究討論ができるワークショップを開催することを目的とする。ワークショップ開催を通じて研究者コミュニテイの維持拡大を図ると共に、国内の素材産業において日常分析を担当している分析技術者に対して有益な情報発信を行う。

２．研究経過

平成２０年１２月２１－２２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２６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１２０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１５名の参加があった。

３．研究成果

来るべき循環型社会の構築に向け、材料の「*ゆりかごから墓場まで。再び、ゆりかごへ*」の視点に基づく分析法の研究開発を図る必要がある。それぞれのフィールドで要求される分析テーマを別に次のセッションで研究報告が行われた。



３．１　先端レーザー・発光分光分析に関する研究報告

1）北川　邦行（名古屋大・エコトピア研）“高温場と材料劣化の二次元分光分析”

高温プラズマ中で起こる耐熱材料の劣化現象をその場測定するための分光測定装置の開発と、炭素繊維強化炭素複合材料の解析に応用した研究が紹介された。炭素複合材料は、スペースシャトル等の保護タイルに用いられている素材であり、耐熱実用材料として期待されているが、700K 以上の酸化性雰囲気下で劣化していく欠点がある。このため、その表面を炭化ケイ素や窒化ケイ素等の耐火物で保護しているが、このような材料を高温場中でその場計測を行った研究例は少ない。本報告では、高温場としてＩＣＰプラズマを用い、その中で起こる炭素複合材料の劣化現象を、spectroCCD カメラを用いて測定された研究成果が示された。分光像を用いて試料周辺部の温度変化を２次元イメージにて計測したところ、燃焼熱により試料の特定部位が高温となることがわかり、温度の空間分解計測法が試料劣化について有用な情報を与えることを明らかにした。

2）　沖野　晃俊（東京工業大・総合理工学研究科）“大気圧マイクロプラズマを用いたガスクロマトグラフ用高感度検出器の開発”

ガスクロマトグラフ法の検出器として新たに開発された、小型直流放電ヘリウムプラズマ励起源の装置開発および分析応用に関する研究が報告された。市販ガスクロマトグラフ装置の検出器としては、熱伝導度検出器のように元素選択性がないものが一般的に使用されているが、これは分析元素に依存して検出感度の大小があり分析感度を制限する要因となっていた。一方、ＩＣＰやＭＩＰ等のプラズマ励起源を検出器として使用するガスクロマトグラフ装置も市販されているが、こちらは装置の大型化が避けられず、汎用型のガスクロマトグラフ分析装置には採用が難しいものとされてきた。このような、検出器の問題点を克服するため、新たに、直流放電ヘリウムプラズマ励起源を開発した。このプラズマ励起源は、ハロゲン元素等の高いイオン化エネルギーを有する元素を含めて高感度で検出することができた。また、直流放電を用いることにより、時間的に揺らぎの少ない安定プラズマを長時間維持することができた。

3）若井田　育夫（日本原子力研究開発機構・遠隔・分光分析研究グループ）“レーザー遠隔分析法を用いた次世代核燃料物質の迅速分析法の開発”

非接触リモートセンシング測定ができるレーザ誘起プラズマ発光法を用いて、核燃料物質の組成や同位体濃縮度を評価するため研究が報告された。レーザアブレーションを試料サンプリング手段として用い、同時に生起するプラズマでの発光分析は多元素同時定量法として有用である。また、特定の同位体のみが吸収する波長のレーザ光を追加して照射し、得られる原子蛍光を測定するレーザ励起共鳴蛍光法は、核燃料物質の同位体構成を明らかにするために有用である。

4）赤岡　克昭（日本原子力研究開発機構・遠隔・分光分析研究グループ）“レーザーブレークダウン発光の自己吸収特性”

レーザ誘起プラズマ発光法を用いて、核燃料物質の組成決定の信頼性を高めるため、測定時に分析精度低下の要因となり得る、発光線の自己吸収について系統的な検討を行った。レーザ照射の焦点位置やプラズマの観測部位、測定に係る遅延時間等の実験因子により、自己吸収の程度は大きく異なり、実際分析においては、これらのパラメータの最適化は不可欠であることが明らかとなった。

5）吉川　典彦（名古屋大・工学研究科）“LIBS による粉体中微量元素の濃度計測とステンレス鋼の識別”

レーザ誘起発光分析法を用いた実際試料への分析応用についての研究が紹介された。土壌試料中の Cd,Pb,B,Cr は汚染物質に認定されている元素群であり、環境基準に適合することを示すためには、レーザ誘起プラズマ発光分析法における分析精度の改善が必要とされる。このための試料処理法、測定条件の最適化等の実験結果が報告された。また、ステンレス鋼の鋼種判定では、合金元素の含有量の差異から判断する方法についての信頼性について示された。

6）葛谷　幹夫（中部大・工学部）“レーザマイクロプローブアナライザの表面分析への応用”

レーザプローブマイクロアナライザの装置特性、測定条件の最適化、および実際分析への応用例について報告が行われた。レーザプローブマイクロアナライザはレーザ誘導プラズマ発光分析法の１形態であり、試料が導体・絶縁体を問わず前処理を殆ど必要としない固体試料の直接分析ほうである。レーザの照射径を絞ることにより局所分析ができ、レーザのラスターリングにより面方向分析も可能である。実際分析への応用例として、Ni メッキ中の含有元素の定量結果が示された。

7）吉川　孝三（北海道大・工学研究科）“深海熱水鉱床探査に係る LIBS の適用性について”

レーザ誘起プラズマ発光分析法のリモートセンシング計測の応用例が報告された。深海海洋資源の分布状態や資源生成メカニズムの解明に関しては、有価金属元素を高精度で検出分析できる測定装置が不可欠であり、この分析装置は現場で簡便に運用できるものであるものが必要とされる。レーザ誘起プラズマ発光分析法はこのような特性要求を満たすものであり、レーザ等の進歩がより実用的な装置開発を促進していることが示された。

8）岡本　幸雄（東洋大・理工学部）“He-MIP AES 微粒子分析法の開発”

ヘリウム大気圧マイクロ波誘導プラズマを励起源とした発光分光分析法を用いて、微粒子の直接導入法による測定装置の開発とその分析応用に関する研究が紹介された。Okamoto-cavity を用いたマイクロ波誘導プラズマは、水溶液試料の直接導入による発光分析の励起源として使用することができる。この特性を利用して微粒子を懸濁させた試料を導入し、粒子毎の化学組成や粒径分布を発光パルスの波高分析より行うことができる。本法は、微粒子の物性をリアルタイムで解析することができ、電子材料、医薬品、化粧品等の分野の工業分析への応用が期待できる。

9）我妻　和明（東北大・金研）“アルゴン減圧レーザー発光分析法において 2 元合金試料について得られる検量線の金相学的考察”

レーザ誘起プラズマ発光分析法を用いて合金試料を定量分析する際に用いられる検量線に関して、試料の金相学的特徴より解釈を行った研究が紹介された。Ni-Zn 二元系合金を試料とした場合のサンプリング挙動、発光強度の時間分解測定、および定量分析を行う場合の検量線について検討を行った。Ni と Zn では熱的性質（融点、蒸気圧等）が大きく異なるが、その合金相ではいくつかの安定な金属間化合物が生成する。このような合金試料に対してレーザを照射した場合に起こるサンプリングが、構成元素の熱物性に支配されるのか、あるいは合金化により新たに生成する金属間化合物の特性により決まるのかを考察した。

3．2　ガス・元素分析法における新展開

1）津越　敬寿（産業技術総合研究所・計測標準研究部門）“新コンセプトの発生気体分析－質量分析装置の開発とその応用”

発生気体分析に用いられる、新設計の質量分析装置の装置構成および性能が紹介された。加熱に伴う材料の変性過程のモニタリングは、材料設計や特性解明に有用な情報をもたらす。従来の分析法では発生気体が気体の導入ラインでトラップされる等、分析感度・精度の劣化させる問題が指摘されていた。このような欠点を克服するために、吸着や変性の少ないスキマーインターフェースを用い、検出部にソフトイオン化質量分析を採用した分析装置を開発した。本装置を用いて得られた PVA/PMMA の熱分解過程のモニタリング等の研究例が報告された。

2）大畑　昌輝（産業技術総合研究所・計測標準研究部門）“Gas-converter/ICP-TOFMS による気体試料の直接多元素同時分析”

ICP 質量分析法により大気中浮遊粒子状物質を直接導入して定量分析するために開発された、ガス交換器によるサンプリングシステムに関する研究が報告された。大気中浮遊粒子状物質は人体影響が大きく様々な疾病の原因となるものであり、その排出規制が行われている。この分析を高感度で行うため ICP 質量分析法は有効な手段であるが、プラズマガスとしては Ar を用いることが不可欠で大気試料の直接導入は難しいため、大気をアルゴンに置換するための装置改良が必要となる。本研究では、ガス交換器を用いることにより大気試料を直接導入できる ICP 質量分析装置を製作して、生活環境大気や燃焼煙の多元素同時定量を行った。

3）上原　伸夫(宇都宮大・工学研究科）“鉄鋼分解液中の微量元素の分離濃縮と高感度測定 －溶かしてから測る事例紹介－”

高純度鉄等に含まれる微量合金元素や不純物元素の高感度・高精度定量を行うための化学分析法の研究が紹介された。鉄鋼試料においては、鉄マトリックスの除去が不可欠であり、環境負荷が低く迅速かつ簡便な分離法として、イオン交換吸着－イオン対溶離法を用いた、新たな化学処理方法を開発し鉄鋼中のビスマスの定量分析に適用した。この方法では、鉄鋼中の微量ビスマスを定量的に回収することが可能であり、かつ 99.99%以上の鉄を分離除去することができた。

4）石黒　三岐雄（東北大・金研）“$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 金属ガラス中に分散させた ZrC の抽出分離定量”

金属ガラス母相に分散させた微粒子析出物を分離定量する分析方法が報告された。一般に金属ガラスは弾性が小さく圧縮・引張り変形に対して可塑性を示さない。この欠点を改善するために、金属ガラス複合材料として、母相中にさまざまな強化物を分散させる素材の研究開発が進められている。ZrAlNiCu 系金属ガラスでは ZrC 微粒子を分散させることにより、材料強度の向上を実現している。このような特性発現のメカニズムを解明するためには、分散粒子の存在量を高精度で定量することが必要とされ、母相の Zr と識別するため、ZrC のみを抽出して定量する分析手法の開発が求められてきた。本研究では、新たに考案された化学分離法を用いて ZrC の抽出および定量を実現した。

5）渡辺　充（株式会社リガク・応用技術センター）“蛍光 X 線分析法による金属材料（銅合金／Al 合金／Ni メッキ）中の Pb,Cd 分析等の分析例”

蛍光 X 線分析は素材、原料のスクリーニングに対し、簡便かつ強力なツールとなる。この一方、定量性、マトリックス効果、表面感度には課題が残されており、その解決が望まれている。本講演では、定

量性を向上するための各種補正法の提案、さらに、一般的に用いられるK線、L線などの高エネルギーX線の代わりに低エネルギーのM線利用にて、表面感度を飛躍的に向上し、表面選択蛍光X線分析が実用できることを立証するデータが報告された。

6）辻　幸一（大阪市立大・大学院工学研究科）“微小部（３D）蛍光X線分析装置の開発”
ポリキャピラリーX線レンズを用いた共焦点型三次元蛍光X線分析装置を新規に開発した。この装置の特徴は、実験室系装置としては世界トップレベルの空間分解能：15μmを有していること、同時に三次元での評価が可能であることにある。また、測定例としてプラスチック表面の塗装について、環境負荷物質であるPb, Cr等の高感度分析に成功した事例が報告された。さらに今後の装置開発に対するロードマップが示された。

３．３　電子状態・化学状態解析に基づく材料解析

1）佐藤　眞直（JASRI・産業利用推進室）“硬 X 線光電子分光による高温高圧水中で生成するステンレス鋼不働態皮膜分析”
SPring-8の高輝度X線により可能となった硬X線光電子分光法（HAX-PES）の紹介とその応用による材料解析について報告がなされた。従来の軟X線を用いたXPS測定が数nm以下であるが、HAX-PESは数十nmの深部からのXPS測定が可能となる。この手法により、スパッタなどの表面処理なしで材料本来の化学組成情報（元素分布、価数等）を得ることができる。測定事例として、ステンレス鋼不働態皮膜の解析が紹介された。ステンレス鋼に対し、高温高圧水処理を行うことで不働態皮膜が約10nmまで成長させることが明らかとされた。ステンレス鋼の表面状態について、非破壊に化学状態の情報も加え評価した事例は世界初の結果である。

2）大津　直史（北見工業大・機器分析センター）“その場処理XPSを利用した光触媒TiO_2表面のUV照射反応の解析”
二酸化チタンの紫外線照射による光触媒の酸化還元分解作用のメカニズムを探るため、その場処理XPSによる現象解析を行った。この現象は触媒（TiO_2）表面で起きる現象であるが、大気中にさらされた試料にはハイドロカーボンが吸着するため触媒作用の素過程を観察することは困難となる。一方、高真空中での試料前処理～触媒反応を生じさせ、XPS測定を行うことにより清浄表面での解析が可能となる。この報告から、UV 照射に伴う吸着元素の分解を明確に捉えることに成功し、あわせて、この試料の超親水性が発現するメカニズムについても考察することに成功した。

3）藤岡　裕二（新日本製鐵株式会社・先端研）“高温赤外分光法による製鐵原材料の解析”
製鐵プロセスにおける高温プロセスにおいて、その化学状態をその場観察することを目的として、顕微赤外分光計に高温ステージを取り付けた赤外分光分析装置を新たに開発した。この分析装置を用い、製鉄用コークス製造に供される石炭の溶融時の化学挙動を解析した事例について報告がなされた。この結果から、石炭種の違いによる有機化合物の熱分解・縮重合の過程を解析することが可能となった。今後、鉄鉱石、石炭中の粘土鉱物の構造変化の解析への展開、さらに圧延時の潤滑油の変質など、高温下の挙動解析への展開が示唆された。

4）大野　智也（北見工業大・マテリアル工学科）“ラマン分光法による強誘電体ナノ粒子の量子サイズ効果の評価”
薄膜・ナノ粒子材料のサイズ効果による諸特性への影響をラマン分析より評価した。事例として$Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$（以下PZT30）のナノ粒子について評価した事例が報告された。PZT30ナノ粒子のラマンスペクトルには、粒子サイズの変化に伴う各ピーク強度の変化が観測された。フォノンモードの分離と帰属から粒子サイズの変化に伴う格子振動モードの変化を解析し、誘電率を予測した。この結果、ラマンスペクトルか解析される誘電率は実測とおおよそ一致した。つまり、サイズ効果に伴うフォノンモードの変化が誘電率変化につながったことが明らかとされた。

5）篠田　弘造（東北大・多元研）“出射角分解蛍光収量 XAFS を利用した金属表面酸化層の化学状態分析”
XAFS 分析は元素種毎の構造・化学状態に関する情報を得る手法として現在の産業・研究開発には必須のツールとなっている。この手法の進展が今後の材料開発の飛躍には必要不可欠と言って差し支えがない。この背景に基づき、新しいXAFS分析法として出射角分解蛍光収量XAFSを考案、開発した。この新しいXAFS測定法はXAFSシグナルとなる蛍光X線を試料表面に対する取り出し角をその全反射臨界角近傍のいくつかの角度で測定することにより、nm～数百nmの深さ方向情報を選択的に抽出する手法である。本発表では、鉄鋼材料の表面腐食に関する評価事例が報告され、表面腐食に伴う元素種毎の深さ方向分布と化学状態の変化について報告がなされた。

３．４　複雑構造物質に対する原子レベル局所構造解析法の進展

１）杉山　和正（東北大・金研）“環境構造 RMC 法によるランダム系物質の構造解析”

材料素材の研究は、多成分系あるいは複雑構造を持つ領域へと拡大している。この分野における一つの例として金属ガラスに代表されるランダム系物質が挙げられる。この構造を正確に理解するには着目する元素周囲の環境動径分布関数を導出し、さらにリバースモンテカルロ（RMC）法などによる 3 次元構造の視覚化が有効である。本講演では ZrCu 系、ZrNi 系、さらに ZrPt 系などの金属ガラスに対し、X 線異常散乱（AXS）法により解析し、得られた構造モデルを RMC 法により復元した結果について報告がなされた。この解析より、これら合金系においては shell による優先元素分布と優先クラスター構造の存在が指摘され、中距離領域における構造化学的特性が初めて明らかにされた。

２）金橋　康二（新日本製鐵株式会社・先端研）“^{27}Al NMR による高温ガラス融体の構造とダイナミクス解析”

アルミノシリケートは鉄鋼業におけるスラグの主要成分であり、粘性等の高温物性の発現メカニズムを明らかにすることが要求されている。この場合、高温下で局所的な構造、ダイナミクスの情報を得る必要があるが容易ではない。この背景に対し、高温 in-situ 固体 NMR を開発し、本材料に適用した。その結果、Tg 温度点以上の低粘性は Al-O 結合および開裂を伴った Si^{4+}あるいは Al^{3+}イオンとの交換反応によって、粘性流動が発現していることが明らかとなった。また、温度上昇に伴い、この結合・開裂の頻度増加、さらに 5 配位 Al の割合の増加も確認された。以上のように高温 in-situ NMR は固体～融体にかけての分子レベルの化学構造・ダイナミクス変化を捉えるのに有効であることが示された。

３）上口　憲陽（株式会社日産アーク・研究部）“X線散乱法および PFG-NMR 法を用いた水－イオン液体混合系の局所構造と分子拡散挙動の研究”

固体高分子燃料電池用電解質として期待されるイオン液体は電池駆動時に発生する水がイオン液体に混入することで物性が大きく変容する。このメカニズムを理解するため、X 線散乱法による局所構造解析と磁場勾配 NMR 法を用いて水－イオン液体（EI-HSO_4）混合系における局所構造とイオン液体分子の拡散挙動について解析を行った。X 線散乱法から、水混合に伴いイオン液体クラスター間の中距離ネットワーク構造に乱れが生じることが明らかにされた。また、NMR よりそのネットワーク構造の乱れが HSO^{4-}基に対する H_2O 分子の配位が原因となっていることが明らかとされた。以上のように X 線散乱法と NMR のカップリングがイオン液体の短中長距離構造の変化を追跡することに極めて有効なツールとなりうることが立証された。

３．５　“歪み”の観点に基づく材料評価法の進展

１）菖蒲　敬久（日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門）“高エネルギー放射光を用いた鉄鋼材料内部残留応力／ひずみ分布測定”

材料の寿命を計る上で、材料内部の応力分布状態を知ることは不可欠となる。これは破断、クラック、疲労といった現象が使用環境に基づく残留応力分布の変化が密接に関わるためである。本講演では SPring-8 の高輝度－高エネルギーX 線を用い、金属材料内部の 3 次元組織イメージングとそれに対応する 3 次元応力分布について評価した結果が報告された。また、海外の放射光施設で先端的に進められている X 線応力測定システムでの測定事例についてもあわせて報告がなされ、今後 SPring-8 等を活かした新しい応力解析システムの構築の必要性について講演がなされた。

２）柴野　純一（北見工業大・機械工学科）“放射光白色 X 線による材料強度特性評価の可能性と適用例”

材料の破壊、寿命予測手法の一つとして放射光白色 X 線による高輝度、高エネルギーX 線による歪み解析を行った事例について報告がなされた。白色 X 線による X 線回折法では回折角のスキャニングが必要ないため、ゲージボリュームの変化がない利点がある。この手法を亀裂が発生した鋼棒に適用し、亀裂に対する材料内部の応力分布を解析した。亀裂先端に沿って大きな引張応力の分布を捉えることに成功した。あわせて回折プロファイルの拡がりから、転位による結晶の歪み分布に関する情報を得ることにも成功した。今後、材料損傷評価法として、多様な材料への展開の可能性が示唆された。

３）佐藤　成男（東北大・金研）“高エネルギーX 線散乱法を用いた金属ガラスの歪み解析”

金属ガラスの実用化を狙う上で、その変形挙動とそのメカニズムの理解は必須である。特に金属ガラスは多元系からなるため、その変形メカニズムの理解は元素毎の特徴を得る必要がある。本講演では引張負荷下で高エネルギーを利用した X 線散乱測定を行い、それより導かれた動径分布解析から元素ペア毎に異なる歪みを捉えた事例について報告がなされた。また、マクロ歪みに対し、ナノ領域で生じる歪み、さらに最近接原子レベルで生じる歪みの違いが存在することが示唆され、そのメカニズムに free volume の役割、さらには weakly-bonded region での優先変形など、多様な変形様式が金属ガラスの変形に関わることが示唆された。

４．ま と め

本ワークショップは素材開発・製造技術の高度化に対応する新たな分析・解析を主題とした最新の研究について、意見の交換と情報発信を目的としました。講演は、資源探索から工程管理に至るオンライン・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、化学分析、さらには素材特性の発現メカニズムの理解のための電子線、X 線等を利用した先端的な表面分析・構造解析に関する研究報告がなされました。参加者（120 名）は大学および研究機関以外に、素材開発に関わる企業からも多数の参加をいただきました。広範な分析分野の研究者が集うことで従来とは異なる視点から質疑応答がなされました。今後、この討論を活かし、それぞれの研究分野の新展開が図られることを期待しております。

研　究　課　題　名

中性子粉末回折研究会「中性子回折による構造物性研究最前線」

研究代表者名

東北大学・金属材料研究所・大山研司

1．はじめに

本研究会は、J-PARCの本格稼働をうけ、材料科学を飛躍させる研究テーマ、斬新な実験手法を検討することを目的する。2007年より同じ目的の研究会を継続しており、次回は通算で5回目に相当する。

中性子散乱は、X線とならび物質科学にとって不可欠の測定手法であり、軽元素の観測、金属ガラスの構造決定、原子核とスピンのダイナミクス観測などが容易・正確という重要な利点がある。従って、金研が世界的競争力をもつ先端的材料科学や高温超伝導に代表される強相関電子系の研究において重要な役割をはたす。実際、金研は2台の特徴ある中性子散乱装置を所有しており、中性子は金研のひとつの重要な特徴となっている。さらに、金研の得意とするパルス磁場技術との組み合わせによる超強磁場下でのスピン物性研究もすすめられている。

2008 年 5 月に稼働を開始した J-PARC/MLF（右写真）では、現在 110kW 出力の中性子線が安定に発生しており、稼働 1 何班にしてすでに世界トップの施設と肩を並べている。また、多数の独創的な中性子散乱装置が稼働を開始しており、昨年度から一般ユーザー実験もはじまっている。しかも、数年後には世界最強強度の 1MW 施設となることが確実であり、ごく近い将来、世界を圧倒する成果が J-PARC から生まれることが期待できる。すなわち、J-PARC と三号炉の両方が安定して運転されるようになったことから、中性子による物質科学研究は飛躍の時を迎えつつあるといえる。この物質科学のターニングポイントにあたり、東北大中性子グループは、すでに三号炉に所有する既存装置に加え、J-PARC に東北大での物質科学の飛躍につながる装置の建設をめざしている。このような状況のなか、金研と東北大の物質科学研究を飛躍させ、その国際的競争力を強化するためには、今後中性子をいかに活用していくかの集中的議論が必要であると考えている。とくに J-APRC の完成により、これまでとは質的に異なるまったく新しい研究が展開できるかもしれない。これまで、金研が原子炉 JRR3 に所有する構造解析装置を用いた物質科学研究の現状討論に軸をおいた比較的小規模の研究会シリーズを 4 回おこなってきたが、J-PARC 強度の順調な増強をみすえて、視点を未来志向に広げることにした。すなわち、研究シーズを見つけ新しいサイエンスを切開くためには、J-PARC をどのようにもちいていくべきか、という視点での集中的な議論の場が必要と考え、本研究会シリーズを開催した。

2．概要

研究会は、11 月 8 日、および 2 月 8，9 日の二回、金研インテグレーション棟において開催した。二回にわけたのは、新しいサイエンスのシーズ探しは一朝一夕にゴールに到達できるものではなく、継続して議論する必要があると考えたためためである。申請時には、金研所有の構造解析装置の成果を軸とした研究会を想定したが、上述したように視点を J-PARC 時代にふさわしい未来志向に拡大し、研究会テーマを「中性子を用いた新しいマテリアルサイエンスの検討」-- J-PARC 時代のマテリアルサイエンス -とした。2 回とも、学内外から約 40 人の参加者をむかえ、合計 25 人の方の講演をもとに、中性子によるマテリアルサイエンスの未来の展開について活発な議論が行われた。以下にプログラムをしめす。

平成 21 年度　第 1 回研究会

11 月 11 日（水）
講演：20 分+議論 10 分
10:00-10:10 大山研司（金研）　「趣旨説明」
10:10-10:30 大山研司（金研）　「東北大 J-PARC 装置計画説明」
10:30-11:00　小坂昌史（埼玉大学）
「2 次元三角格子を持つ $YbAl_3C_3$ におけるスピンダイマー形成の可能性」
11:00-11:30　伊賀文俊「多段プラトー系 RB_4 の複雑な磁気構造”」
11:30-12:00　陰山　洋（京都大学）「直交ダイマー系：3dー4f の比較の視点から」
13:30-14:00　藤田全基（金研）「中性子散乱による高温超伝導研究の今とこれから（仮）」
14:00-14:30　工藤一貴（金研）
「STM/STS による Bi 系高温超伝導体の局所電子状態と周期構造の観察」
14:30-15:00　西島　元（金研）「超伝導線での残留応力、歪み測定（仮）」
15:00-15:30　林　好一（金研）「中性子線ホログラフィーによる磁気構造イメージング」
15:50-16:15　富安啓輔（東北大院理）「幾何学的フラストレーション（仮）」
16:15-16:40　廣井善二（物性研）「ラットリング気体ー液体相転移」
16:40-17:05　古府麻衣子（物性研）「中性子でみたβパイロクロア酸化物の新奇相転移」
17:05-17:30　全体討論、Closing

第 2 回プログラム
2 月 8 日
講演：20 分+議論 10 分
13:30-13:35　opening
座長：小池洋二（東北大院工）
13:35-14:05　大山研司（金研）「40T 級パルス磁場での中性子回折」
14:05-14:35　長壁豊隆（JAEA）「原子力機構における高圧力下中性子散乱の現状と計画」
14:35-15:05　水木純一郎(JAEA)「中性子線と放射光Ｘ線の相補利用による動的電荷相関関数の観測」
15:05-15:35　遠藤康夫（KEK）「金属磁性の本質に迫る中性子散乱実験を考える」

座長：松田雅昌(JAEA)
15:50-16:20　有馬孝尚（東北大多元研）「電気分極を伴うカイラルなスピン励起」
16:20-16:50　篠原武尚（JAEA）「偏極イメージング」
16:50-17:05　山田和芳（東北大 WPI）「偏極イメージングへの期待」
17:05-17:35　岩佐和晃（東北大理）「電子多極子自由度と偏極中性子」
17:35-18:00　全体議論

2 月 9 日
講演：20 分+議論 10 分
座長：大山研司（金研）
9:00-9:30　鈴谷 賢太郎（JAEA)）「J-PARC 高強度全散乱装置 NOVA の現状」
9:30-10:00　折茂慎一（東北大金研）「水素機能材料における新物質探索」
10:00-10:30　佐藤豊人（東北大 WPI）「水素化物の構造とダイナミクス」
10:45-11:15　横山嘉彦（東北大金研）「高延性バルク金属ガラスの開発」
11:15-11:45　福原幹夫（東北大金研）「Ni-Nb-Zr-H系金属ガラスのミリサイズ常温量子ドット現象-常温３極トランジスタと常温弾道伝導-」
11:45-12:00　議論、Closing

３．成果

11 月の研究会では、まずスピンダイマーの視点から 4f-3d 系の磁性の統一的理解の可能性について、両者のスピンダイナミクスを軸に、4f 系ダイマーの意味と、3d 系との類似について議論をおこなった。続いて、金研での先端物質科学での中性子の役割についてのセッションをもち、主に高温超伝導を中心に議論した。とくに基礎的な視点だけでなく、超伝導線の開発での中性子のはたす役割について、最新の J-PARC データをもとに議論をおこなった。第 3 セッションは要のセッションで、今は研究が困難でも J-PARC フルパワー時代には可能になるエポックメーキングな研究テーマを複数の方から提案いただいた。例えば偏極中性子ホログラフィーは、中性子ｎおもつ特賞を最大限

に生かした実験手法であり、J-PARC 時代の新しい測定法として、磁性体だけでなく、ひろく物質科学全体でおもしろい研究が期待できることが指摘された。

2 月の研究会では、まず高圧、超高磁場など極端条件下での物性現象研究についての最近の結果やこれからの可能性について議論をおこなった。これらの特殊極端条件は、その重要性とおもしろさにもかかわらず強度の絶対的不足のため適応範囲が限定されていたが、J -PARC 稼働によりいよいよ研究が実現できるようになる期待のジャンルである。次に、散乱実験として中性子と双璧をなす放射光との相補利用の可能性について、最近の SPring-8 の成果をもとに議論をおこなった。とくに放射光でのスピン励起測定の例は衝撃的であり、今後の中性子の役割について重大な指摘となった。続いて偏極中性子の新しい使い方について様々な角度から議論した。偏極中性子を用いた散乱実験では、日偏極ビームでの散乱強度測定だけでは本質的に失われてしまうスピンの向きの情報を正確に、場合によってはモデルなしに得られることから、中性子の究極の実験手法である。しかしこれも強度の不足から国内ではあまり成功例がなく、J -PARC の完成がまたれていた。様々な視点での偏極の利用が検討され、まずマルチフェロイクス系での磁気励起はどのようなものがあるかについての議論と、それを観測するには偏極中性子が必須であることが議論された。しかし、それには偏極非弾性散乱が必要で、これは現在の J-PARC 装置でも困難で、J-PARC に専用装置をつける必要がある。このセッションではとくに J-PARC で行われた偏極中性子での物質中磁場分布イメージング実験について活発な議論が行われた。偏極中性子は物質内部の磁場を関知するので、物質内部の磁場の強さの分布を測定できる画期的な技術で、これをいかに使うかの議論を通じて、材料科学の分野 J-PARC 時代ならではの新しい可能性がみえてきたのが重要であった。第 3 セッションでは世界最大強度をもつ回折装置NOVAの可能性について講演をいただいた上で、水素化合物、金属ガラスの物性研究について議論をおこなった。NOVA は金属ガラス、水素化合物、液体などの構造研究において世界トップの性能をもつ装置であり、J-PARC の中でもとくに材料科学の視点から重要となる装置である。金研での金属ガラス、水素化合物の研究成果の報告をもとに、中性子によりどんな新しい展開が期待できるかが議論された。特に、物質中での水素の物性を理解するには、静的な構造の理解では不十分であり、水素のダイナミクスの理解が不可欠であるとの重要な指摘があった。これは中性子のもっとも得意とする方向性であり、NOVA のような回折装置だけでなく、J-PARC や三号炉の分光器を複眼的に用いることが、新しいサイエンスを切開くきっかけとなることが示された。

4．ま と め

本研究会の大きな成果として、以下のことがあげられる。まず第 1 に、J-PARC の大強度ビームにより、これまでとは質的に異なる物質科学研究が可能になること、偏極ホログラフィー、偏極イメージングなど具体的な提案をベースに議論できた点である。J-PARC を利用したエポックメーキングな研究提案も多数あり、未来志向の議論ができたことも重要であった。第 2 に、金研での物質科学研究に視点をおき、いかに中性子を役立てるか、という議論を行うことができた。ここでは、マテリアル研究者と中性子研究者とが議論した点が重要であり、この点に金研で開催する意味があった。第 3 に、東北大学が中心となって建設をめざしている J-PARC 装置がめざすべき方向について、様々な視点から議論ができた。ここでの議論は、J-PARC での装置建設申請の内容に生かされている。

J-PARC の大強度ビーム実験で試料が小さくできる、測定時間が圧倒的に短くなる、といった量的なグレードアップも現実には重要だが、研究の質的変化により、これまで開かれることのなかった扉の向こう側をみる事ができるようになれば、我が国の物質科学はより豊かなものになっていくに違いない。これこそ J-PARC のような大型施設を作る意義である。
巨額を投じて建設した J-PARC を最大限生かすにはなにをすべきなのか、J-PARC で質的に異なる研究を生みだすにはどうしたらいいのか、といった議論は、単発で終わらせることはできず、継続した議論が必要である。幸い平成 22 年度にも金研ワークショップの開催を認められたので、本研究会をより大規模にした形で開催したいと考えている。

イオンビームを用いた高機能材料の創製

研究代表者名
東北大学・金属材料研究所　　永田　晋二

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所　　土屋　文、四竈　樹男

１．はじめに

イオンビームによる材料改質は、原子衝突によるエネルギー付与と異種原子の埋め込み効果によって、電気的・機械的特性に変化が起こることを利用する。半導体素子へのドーピングと工作機械金属の表面処理を２本の柱として発展してきたイオンビーム応用技術も、他の表面プロセシング技術同様、近年その対象となる材料が多様化するとともに、微小な空間領域における制御が要求されている。本ワークショップは、ナノ粒子生成に代表される微細構造・微細組織の制御をはじめとして、絶縁材料、高分子、生体材料、発光体への応用、多価・クラスタイオンの利用など、イオンビームと固体の相互作用を活用した機能材料創製に関する研究について、第一線で活躍する若手研究者を中心に最先端の研究成果の発表と討論をおこなうものである。これまでに同タイトルのワークショップを２回（２００４年、２００６年）開き、イオンビームと固体の相互作用を活用した機能材料創製に関する最先端の研究成果を報告するとともに、研究者同士のコミュニケーションを図る場として成功を収めている。本年は第３回目として、これまでの参加者を中心とした継続的な研究の進展状況を把握するとともに、とくに今回は最新のマイクロビーム技術の進展と材料研究への応用をトピックとしてとりあげ、イオンビーム用いた材料研究の新しい方向を探ることを目的とした。

２．研究経過

ワークショップを１２月２４、２５の二日間にわたり東北大学金属材料研究所２号館講堂および会議室において開催し、全国１５の大学および研究機関の研究者による２３件の口頭発表を行った。以下にプログラム概要を記す。

１．Modification of the surface morphology and electrical proterties of Pd film by low energy ion irradiation　*Zhao Ming（東北大金研）*

２．イオン照射による SiO2 基板上の Ag ナノ粒子の形態変化　*川口 和弘（京都工繊大）*

３．Zn および ZnO ナノ粒子への 200 MeV 重イオン照射効果　*雨倉 宏（物材機構ナノマテリアル研）*

４．TIARA におけるイオンマイクロビーム技術とその応用　*神谷富裕（原子力機構ビーム技術開発）*

５．イオンマイクロビームによる酸化物の 3 次元加工を目指した SiO2 における
イオンハンマリング挙動に関する研究　*井上 愛知（原子力機構ビーム技術開発）*

６．TIARA におけるイオンビームリソグラフィー技術の開発　*高野 勝昌（原子力機構放射線高度利用）*

７．軽イオンマイクロビームを用いた微小試料の三次元微量元素分析
佐藤 隆博（原子力機構放射線高度利用）

８．LHD ヘリウムおよび水素プラズマ暴露後のタングステンにおける微細構造変化と粒子捕捉特性
時谷 政行（核融合研）

９．ＲＢＳによるイオン液体表面構造の研究　*大野敦史（京大工マイクロエンジニアリング）*

１０．イオンビームを用いた Au/Cu 膜中の原子拡散への遠心力印加効果の評価
Hao Ting（原子力機構先端基礎研）

１１．ダイヤモンド状カーボン膜への窒素イオン注入　*中尾 節男（産総研中部センター）*

１２．ガラスキャピラリー集束イオンビームの生成とその応用　*小林 知洋（理研基幹研究所）*

１３．スパッタ蒸着で作製したAuナノ粒子のX線光電子分光　*高廣　克己（京都繊維大）*
１４．イオンビームによる光デバイス創製への基礎検討　*三浦 健太（群馬大工）*
１５．PETおよびPEN高分子膜のMeVイオンおよびUVレーザー誘起発光　*永田 晋二（東北大金研）*
１６.ゲルマニウム負イオン注入による酸化シリコン薄膜からの低電圧青色発光　*辻 博司(京大工電子)*
１７．IBSD-β-FeSi2薄膜内に生成した規則性を持つ欠陥　*笹瀬 雅人(若狭湾研究センター)*
１８．斜め蒸着ーイオンビームエッチング法による薄膜のナノ形態制御
森若大貴（京大工マイクロエンジニアリング）
１９．ヘリウムイオン照射によるタングステン表面における繊維状ナノ構造の創製
徳永和俊（九大応力研）
２０．集束イオンビームによるガラス基板上へのマイクロ流路形成　*柳沢 淳一（滋賀県立工学）*
２１．液相析出法/陽極酸化によるアルミニウム上への高誘電体酸化物形成の試み　*坂入正敏（北大工）*
２２．量子ビームを駆使したポリカルボシランへの機能性付与　*吉村公男(原子力機構量子ビーム応用)*
２３．マイクロ燃料電池用フッ素樹脂系イオン交換高分子電解質膜のプロトン伝導機構の改良
土屋 文（東北大金研）

３．研究成果

本ワークショップで扱う研究はイオンビームを用いたさまざまな材料に結びついているため内容は多岐にわたり単純な分類は意味を成さないが、以下に（A）ナノ粒子形成（B）表面微細組織・表面形態の改質および膜形成（C）マイクロビーム形成とその応用（D）イオンビーム分析、の４つにわけてその概要を紹介する。

（A）固体内ナノ粒子形成（２，３，１３、６）

固体媒質中に分散させたナノ粒子は元のバルク材料とは異なる性質を示すことから、イオン注入による光学的、磁気的、電気的材料・素子への応用可能性が検討されている。これまでは球形のナノ粒子に対する研究が主流であったが、むしろ球形なナノ粒子よりもより対称性の低い楕円形やロッド状の粒子を用いることで、現状以上の機能やこれまで報告されていない機能の発現が期待される。物材機構ではシリカ中のZnナノ粒子、高速重イオン照射を用いた楕円変形により誘起される非等方性を評価し、明瞭な偏光面角度依存性がを観測することに成功している。

金属ナノ粒子ではその量子効果によりプラズモンと光子が結合して光吸収を誘発する局在プラズモン共鳴(LSPR)が起こる。京都工繊大では金属ナノ粒子近傍に水素化物が存在するとLSPRの共鳴吸収ピークが変化する現象を利用し、光学的に水素化物を検知するナノ材料の創製を目指しており、とくにMeV領域のイオンビーム照射によるAgナノ粒子の形態制御の可能性を検討している。また、固体内の埋め込みではなく、ナノ粒子が基板上に生成される場合，その成長過程は基板表面の欠陥に大きく影響される。したがって，表面の欠陥密度は，ナノ粒子のサイズや形状を制御するためのパラメータとなり得る。グラファイト表面の欠陥密度とナノ粒子サイズとの関係、さらにスパッタ蒸着により作製した広いサイズ範囲のAuナノ粒子に対するXPS内殻準位結合エネルギーと価電子帯幅の関係から，Auナノ粒子サイズに対する価電子帯幅の経験式を求め、絶縁体中に埋め込まれたAuナノ粒子のサイズ評価が可能であることが示された。

ナノ粒子などのナノ構造を有する材料では、ナノサイズ効果や酸素欠陥による発光が見られる。ゲルマニウム添加二酸化シリコンの発光では、紫外から青色領域のカソードルミネッセンスCLやホトルミネッセンスPLがこれまでに多く報告されているがEL印加電圧も数100Vと高く、低電圧でのEL発光が求められている。京都大では絶縁物でも深さ制御が良い負イオン注入法により、二酸化シリコン薄膜にゲルマニウムを導入して、これまで400 nmの波長領域でCLやPL発光を観測しており、さらに極薄酸化シリコン膜へのGe注入と各種の熱処理による注入Ge原子の酸化状態制御により、AC20VでのEL発光に成功した。

我々の身近にある紙や衣類には増泊剤として蛍光物質が含まれている場合があるが、我々の身近にある飲料容器や電子部品用の絶縁フィルムとして広範に用いられているポリエチレンテレフタラート(PET)やポリエチレンナフタレート（PEN）も光誘起発光特性を有する。東北大では近年セラミックス材料における放射線誘起発光やプロトン伝導性高分子膜の照射効果に関す

る研究を進めてきたが、PET や PEN のイオン誘起発光強度は照射量に対し指数関数的に減少し、また、室温での発光強度の回復はほとんど起こらないことを見出している。現在、このような高分子膜の光誘起発光および光吸収特性の放射線照射による変化を利用した安価な二次元放射線イメージングシステムへの応用を模索中である。

(B) 表面微細組織・表面改質（１，１１、１５、１７，１８，２２、２３）

特異なナノ形態を有する薄膜がさまざまな光学特性を持つことが期待されるが、配向配列した金属扁長ナノ粒子は近赤外領域でプラズマ共鳴や表面増強ラマン散乱（SERS）を起こす。京都大では局所表面プラズモン共鳴（LSPR）を利用したバイオセンサや、偏光板への応用を目的として、蒸着薄膜のイオンビームを斜め方向から照射することで、ばらつきの小さな、表面形態の整った構造の作製に取り組んでいる。また、パラジウムは触媒をはじめさまざまな分野で活躍する金属であるが、水素暴露にる電気伝導度の変化から水素センサになりうることが知られている。原子力機構と東北大では蒸着されたパラジウムの形態を低エネルギーイオン照射によって制御することできわめて感度のよい表面層を得ることが可能である結果を得ている。ところで、蒸着薄膜の結晶成長においては、イオンビームによる基板の表面処理が薄膜の質に大きく影響する。もっとも良い条件では原子層レベルで急峻な界面が得られる。若狭湾エネルギー研究センターでは高分解能透過型電子顕微鏡による微細構造観察を通して欠陥種の同定や基板の処理条件との関係について詳細に検討した結果、これまで良質だと思われていた薄膜内において界面に平行にならんだ規則性のあるパターンが観察された。また、欠陥が現れる位置および欠陥サイズについてはイオンのエネルギーに伴って変化する傾向が認められた。

マイクロビームを用いた微細加工については（C）で述べるが、実はマイクロオーダーに収束したビームを形成しなくとも、入射イオン１個１個の飛跡（トラック）を用いることでナノ構造を作り出すことができる。ポリカルボシラン（PCS）は焼成によって炭化ケイ素（SiC）セラミックスへと無機転換可能なユニークな高分子であり、これまでに高強度、高耐熱の SiC 繊維やコンポジット材料などが実用化されている。原子力機構ではいわゆる単一粒子ナノ加工技術を用いることによって優れた耐熱性、耐酸化性を有する SiC ナノファイバーを作成することに成功している。このように高分子膜はイオンビームによって容易に改質されるが、東北大ではイオンをはじめとする放射線照射による化学反応(ホットアトム反応)を利用してフッ素樹脂系イオン交換高分子膜の材料改質を行い、放射線との相互作用による相分離構造の改良、またはスルホン酸基以外の新しい水素イオン交換基の作成を試み、イオン交換膜のプロトン伝導度を増加させることに成功するとともに、改良されたイオン交換膜のプロトン伝導機構を明らかにしつつある。

我々の身近にある紙や衣類には増泊剤として蛍光物質が含まれている場合があるが、我々の身近にある飲料容器や電子部品用の絶縁フィルムとして広範に用いられているポリエチレンテレフタラート(PET)やポリエチレンナフタレート（PEN）も光誘起発光特性を有する。東北大では近年セラミックス材料における放射線誘起発光やプロトン伝導性高分子膜の照射効果に関する研究を進めてきたが、PET や PEN のイオン誘起発光強度は照射量に対し指数関数的に減少し、また、室温での発光強度の回復はほとんど起こらないことを見出している。現在、このような高分子膜の光誘起発光および光吸収特性の放射線照射による変化を利用した安価な二次元放射線イメージングシステムへの応用を進めている。

(C) マイクロビーム形成とその応用（４，５，６，７、１２、１４、２０）

バイオあるいは医療の分野、イオンビーム育種、粒子線治療技術などの分野では、核子当たり MeV 以上の高エネルギーイオンビームがすでに利用されている。一方、材料あるいはデバイス等の新奇な「ものづくり」という領域では、実用的な放射線プロセス技術が確立した電子線やガンマ線利用のように、本格的なモノづくりに利用できるレベルにはまだ到達しているとは言えない。高エネルギーイオンの物質との相互作用における LET の高さ、飛跡の直進性、入射エネルギーによる加工深さの制御性といった大きな特徴を最大限に活かした新しいツールとなりうるのではないかという期待は大きい。原子力機構ではマイクロビームの形成技術の向上と

ともに材料加工プロセスとしてのイオンビーム応用についても意欲的に研究を進めている。たとえば、イオンビームリソグラフィーによる高分子膜の高アスペクト比 3 次元微細加工技術の研究開発を行っており、1 ・m 程度のサイズに集束したプロトンビームを用いてすでに橋脚構造や自由に回転が可能な歯車構造をつくる技術を確立している。このようなプロトンビーム描画(Proton Beam Writing: PBW)は、次世代の微細加工技術として注目されているが、新たな光導波路描画技術としても知られている。例えば、PMMA へのプロトン照射による屈折率向上効果を利用することによって、マスクレスで PMMA 導波路を直接描画する試みが行われており、可視波長でシングルモードとなるチャネル導波路も試作されている。群馬大では PMMA 薄膜への PBW による直接描画による、波長 1.5・m 帯用の光導波路デバイスの実現を目指し長さ 10mm 程度の直線導波路を作製し波長 1.55・m の光伝搬（シングルモード）を確認することができた。

比較的加工の容易な高分子材料に対し、機能性酸化物材料の三次元微細加工法へ応用するためには比較的低照射量でかつ物質中の特異な深さで顕著に現れる荷電粒子誘起構造収縮現象（イオンハンマリング）に着目した研究も行われている。SiO_2ガラスに対するイオンハンマリング過程では構造収縮ははじき出しによる欠陥生成とは異なる構造変化過程に起因していることをつきとめている。

マイクロビームは微少領域分析の分野でも期待されており、近年、大気マイクロ PIXE (Particle Induced X-ray Emission)システムは培養細胞だけでなく組織切片内の微量元素分布測定にも応用されつつあるが、このためには 10μm 以下の空間分解能を持つ三次元元素分析法が必要とされている。原子力機構ではマイクロ PIXE で得られる二次元元素分布を FBP (Filtered Back-Projection)や ML-EM (Maximum Likelihood-Expectation Maximization)といった解析技術を用いて画像再構成を行い、三次元元素分布を得ることに成功している。

ところで、このようなマイクロビーム形成のためには一般に複雑かつ高価なビーム収束装置が必要となるが、近年、巧妙な手法によって比較的簡便にマイクロビームの取出しが可能であることがわかってきた。先端を 0.1μm～100μm 程度に絞ったガラスキャピラリーにビームを通すことで集束イオンビームを生成する方法で、ガラスキャピラリー内壁の帯電による反発力によって、ガラス壁との衝突によるエネルギーなしにマイクロビームを得ることができる。理研ではキャピラリー先端に薄いガラス窓を作製する技術を開発し、キャピラリーを直接液相中に挿入して照射実験を開始しており、培養液中の任意の単一細胞へのイオン照射効果、液相中における高分子の表面改質、液相中 PIXE に関する研究などの応用研究を進めている。

超微細加工技術としては低エネルギー重イオンを使った集束イオンビーム (FIB) 装置がすでに加工プロセスとして多くの分野で取り入れられている。微量の試料・試薬で分析や反応等を可能にするバイオチップ・化学チップは、フォトリソグラフィ技術を用いて大量生産されるが、マスクを必要とせずに直接加工できる FIB は、研究・開発段階において、任意の大きさ、形状を持ったマイクロ流路を、実験室で簡単に作製する唯一の方法と考えられている。滋賀県立大では FIB による微細な流路を合流部分に導入することで逆流が防げることや、その合流部でのチャンネル幅を変えることで、合流後の 2 液の層流の流量比が変化することを見出している。

(D) イオンビーム分析（８，９、１０、１９、２１）

イオンビーム分析を材料開発に役立てることも重要なポイントの一つである。アルミニウム電解コンデンサは，安価で良好な周波数特性を持つことから，今日の電子機器に欠かせない素子である.さらに小型で大容量なアルミニウム電解コンデンサを得るためには,高い誘電率の酸化物皮膜をアルミニウム基板上に形成する必要があり､その新たな方法の一つが液相析出(LPD)法と陽極酸化の複合プロセスがある．北大と東北大はイオンビームによる非破壊組成分析によって LPD 法と陽極酸化複合プロセス化のための最適条件を検討するとともに、その酸化膜形成機構の解明を行っている。このような液相―固相界面の反応を調べるためにも、イオンビームは強力な手段となりうる。普通の液体を真空装置内に持ち込むことは難しいが、蒸気圧が非常に低いイオン液体ではそれが可能である。京都大では超高真空散乱槽にそのままイオン液体で満たした容器を設置し高分解能 RBS 測定を行い、イミダゾリウムカチオンを持つイオン液体の表面構造を観察し、表面近傍での陽イオン、陰イオンの配向、配列を調べている。

イオンビーム分析を用いた拡散現象の研究は古くから行われている。外部場による物質移動の研究として強遠心力(～106G：超重力場、G=9.8 m/s2)を利用すると、合金内部の構成原子の原子量の差によって生じる原子の再配列が実現できることが見出されている。原子力機構では、超重力場による物質移動過程を原子レベルで評価するため、物質系として相互拡散係数が大きいAu/Cu ナノ拡散対を取上げ、Au/Cu 薄膜間の原子拡散への超重力場影響について検討を行っている。

原子力分野に目を向けると、とくに水素ヘリウムなどの軽元素の分析にイオンビームは大きな役割を果たしている。核融合炉のダイバータ・第一壁の表面は、プラズマからの水素同位体や核融合反応で発生するHeの照射を受けると共に、さらに壁からプラズマ中に混入した不純物の再堆積が起こる。これらは、トリチウムのインベントリーや拡散挙動及び材料の損耗・寿命等に大きな影響を及ぼしており、そのメカニズムについての理解が急務である。たとえば、核融合科学研究所の大型ヘリカル装置(LHD)ではタングステンダイバータを使用した場合の微細構造変化と粒子捕捉の関係について研究を進めており、水素およびヘリウムプラズマによるタングステン表面の微細構造変化と粒子捕捉特性が明らかになりつつある。また九大では直線型プラズマ発生装置を用い、D-He混合プラズマをタングステン材料に照射した結果、ヘリウムイオンの入射エネルギーが原子のはじき出しを起こさないほど低いにもかかわらず、繊維状のナノ構造が現れることを見出した。この特異な構造は、He照射によるバブル形成・合体・移動に関連し形成されたものと予想されるが、タングステンのナノワイヤー形成、光吸収材料、表面での熱伝達率の向上等の表面改質に利用できることが考えられ、形成機構の解明と共に、その応用にも興味がもたれる。

４．まとめ

材料研究にイオンビームを活用するためのワークショップとして金属学会、応用物理学会、物理学会、原子力学会にまたがる広い分野の研究者にご参集頂き、イオンビームを駆使した研究について基礎から応用まで、多方面から検討することができたことは大変有意義であった。国内学会のコミュニティではそれぞれ別な分野で活躍されているため初対面の方々も多く、基本事項の確認から細部にわたる議論まで、活発な意見交換の場にすることができたことは幸いである。今回は多くのトピックスの中でもとくにマイクロビームに着目し微細構造・組織の制御・分析に関する知識を得るとともに独特なアイディアに触れる機会が得られた点でも満足の行くものであった。お互いの研究領域をこえてイオンビーム利用研究の発展に役立つワークショップとして次回の開催にも期待したい。

第　３　部

研究部　一般研究

研　究　課　題　名
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
東北大学　金属材料研究所　　佐藤　伊佐務
近畿大学　原子力研究所　　橋本　憲吾
近畿大学　原子力研究所　　伊藤　哲夫

１．はじめに

現在、日本では約 50 基の原子力発電所が運転中である。これら原子力発電所で発生する低レベル放射性廃棄物は 200 L ドラム缶に充填され保管されているが、原子力発電所内の貯蔵容量には余裕がなく、有効な減容方法の開発が求められている。

その減容方法の一つとして、我々は二酸化ルテニウム触媒超臨界水法により、難燃性低レベル放射性廃棄物が有効であると考えている。この手法により、難燃性有機物はガス化することができ、放射性元素（鉄など）は固体として回収可能であることを明らかにした。一方、核分裂生成物の放射性ヨウ素は溶液中に残存することも明らかにした。現在でも、この問題を解明することはできなかったが、化学的に安定な有機ヨウ素の生成によるものと考えている。

２．研究経過

超臨界水とは、臨界点（温度:374.2℃、圧力:22.1 MPa）を超えた高温高圧の水である。この超臨界水の特徴は、分子運動が速いことによる物理的な活性が高いこと、並びに、水にも関わらず誘電率がアルコールなどの有機溶媒と同様の値であるため難燃性有機物を分解しやすいことである。しかし、超臨界水は前述の特徴を有するため、反応容器にも影響を与えること、すなわち、反応容器の腐食が懸念されている。このことについては、様々な研究がされているが、完全な結論に至っていない。

そこで、本研究で、我々は実用化に向けた反応容器の材質について検討を実施した。超臨界水反応容器の材料として検討される鉄基合金のステンレスの SUS304 及び SUS316、ニッケル基合金のハステロイ C-22 及びハステロイ C-276 試験片を様々な超臨界水処理後、引張試験を行い、その特性を評価した。

３．研究成果

本研究では、内容積は 10 mL の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、引張部長さ 6.0 mm、引張部厚 0.5 mm である。反応温度は 450℃とし、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、炭酸水とエタノール(EtOH)の混合水溶液の 3 種類を用いた。超臨界水処理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、それぞれの荷重-歪み曲線から、これら材料の特性を評価した。

今回の研究で用いた 4 種類の材料について、超臨界水処理後の特性を評価した結果、非処理の各材料に比べ靭性が低下していることがわかった。ハステロイ C-22 について、超臨界水処理後の引張試験の結果の局所伸び並びに全伸びの非処理に対する値の比を図 1 に示す。

この結果から、ハステロイ C-22 については、局所伸び並びに全伸びが低下していることがわかる。つまり、靭性が低下しているといえる。特に、炭酸水とエタノールの混合水溶液の条件では、局所伸びがほとんど観測されなかった。

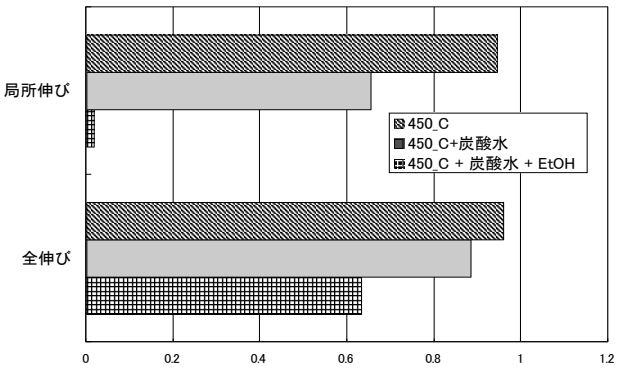


図 1 ハステロイ C-22 の局所伸び並びに全伸びの非処理に対する値の比

４．ま と め

炭酸水とエタノールの混合水溶液の処理後のハステロイ C-22 については、腐食が大きく進んでいると考察される。

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・大学院工学研究科・沼倉 宏

研究分担者名
大阪府立大学・大学院工学研究科（博士前期課程学生）・森本 肇
大阪府立大学・大学院工学研究科（博士前期課程学生）・田中 友己
東北大学・金属材料研究所・古原 忠，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γ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．前年度は，これらの処理に必要となる湿水素焼鈍装置（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（真空を保ったまま高温から 0°C に急冷する電気炉）を再構築し，市販の板状純鉄とを用いて湿水を焼鈍を試行して良好な結果を得た．

今年度は，大阪府立大学において，高純度電解鉄を素材としてアーク溶解によって純鉄および鉄-クロム希薄合金を溶製し，溝圧延と線引きによって線材を作製した．東北大学金属材料研究所において，これらに湿水素焼鈍を施した．また，浸炭・窒化装置を設計・製作して大阪府立大学に設置した．

３．研究成果

溶製した材料には 10 at. ppm 程度の濃度の炭素・窒素が残存するが，平衡固溶度測定および力学スペクトロスコピー実験に用いる線材試料においても，湿水素焼鈍によりが 1 at. ppm 程度あるいはそれ以下に提言されることが，力学スペクトロスコピー実験および電気抵抗測定により確認された．

４．まとめ

試料の前処理は想定通り可能になった．浸炭・窒化装置の製作が遅れたが，次年度は湿水素焼鈍により不純物として出発材に含まれる炭素・窒素を除去した純鉄，鉄-クロム合金，鉄-シリコン合金，鉄-アルミニウム合金を作製し，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．

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

研究分担者名
島根大学・総合理工学研究科・酒井　翔大

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。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、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/EBSD)といった結晶学的な情報と顕微鏡法を組み合わせた観察ができるようになり、様々な組織が解析されている。この様な結晶学的な解析手法が確立したことにより、今まで不明であったラスマルテンサイトの組織形成に関する研究が進展している。一つはオーステナイト粒界から現れるマルテンサイトのバリアント選択則についての研究で、もう一つはラスマルテンサイトの組織の解析である。共にラスマルテンサイトの組織形成を知る上で重要な知見であるが、ラスマルテンサイトは複雑な構造を持っており、解析も困難である場合が多い。また、粒界や組織は立体的なものであり、核生成サイトなどは三次元的に解釈する必要がある。

本研究では、セクション法と SEM/EBSD 法を併用することによりラスマルテンサイトを三次元的に観察し、組織の形成に関する知見を得ることを目的としている。

２．　研究経過

今年度は低炭素鋼ラスマルテンサイトの組織形成を調べるためにスケールの異なる二種類の組織の解析を行った。一つはブロックおよびパケットで、これらの組織とオーステナイト粒界との関係について三次元的に解析を行った。もう一つはラスマルテンサイトの最小構成単位であるラスで、ラスの形態およびその分布について解析を行った。使用した合金は Fe-0.2C-2Mn(mass%)で、三次元化は機械研磨および集束ビーム加工機(FIB)を用いたシリアルセクション法を用い、観察法は SEM および SEM/EBSD を用いた。

３．　研究成果

低炭素鋼ラスマルテンサイトの旧オーステナイト粒界とパケットについて解析を行ったところ、ほとんどのパケットは旧オーステナイト粒界と接続していることを確認した。二次元観察で旧オーステナイト粒内に存在しているように見られた微細なパケットも旧オーステナイト粒界から現れていることが明らかになった。また、旧オーステナイト粒界のエッジには複数の微細なパケットが存在しており、エッジがパケットの形成サイトであることが示唆される。ブロックは二次元観察では板状に観察されるが、個々のブロックが三次元的に入り組んだ網の目状であることが分かった。これは明らかに極低炭素鋼の場合と異なり、微量の炭素によって組織の形成が大きく変化することを示唆している。

ラスの周りに残留オーステナイトフィルムが存在していることを利用し、このフィルムを使ってラスの形状の三次元解析を行った。その結果、微細なラスの他に厚さ数μm 程度の紡錘形に近い形状の組織が観察された。これらの組織は微細なユニットを含んでいた。この様な粗大な組織は透過型電子顕微鏡観察では観察しておらず、ラスの集団がこの様な組織を形成していると考えている。この組織については、残留オーステナイトフィルムの分布を含めた詳細な検討が必要である。

４．　ま と め

本年度は低炭素鋼ラスマルテンサイトを用いた研究により以下のことが明らかになった。

１．パケットは旧オーステナイト粒界から生成している。

２．ブロックは単純な板状ではなく、パケット内でブロック同士が入り組んだ形態を持つ。

上記の研究の過程でマルテンサイトとベイナイトにおける組織の定義（パケットとブロック）が不十分であることが議論され、宮本助教によって共通の新しい組織（共通最密面グループとベイン格子対応グループ）の定義が提案された。

別紙１

【研究報告書】

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 Nb, Ta のようなβ安定化元素を添加して得られる準安定βTi 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、超弾性や低弾性といった特異な機能が発現する組成領域があることが知られている。医療への応用を考えると、生体への毒性が無く、生体適合性の良い、Ti, Nb, Ta, Zr といった合金元素で構成された準安定βチタン合金が盛んに研究されている。しかし、Nb, Ta といった開放型β安定化元素は高価である。また、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。そこで、本研究課題では共析型β安定化元素で廉価である Cr をとりあげ、Ti-Cr 系をベースとし、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

Ti-Cr 二元合金の焼き入れ材においては、Ti-Nb 系同様に、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。さらに、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。

３．　研究成果

Sn 添加の代わりに、Sn よりも資源量豊富で廉価な Al を添加し、Ti-Cr-Al 合金および Ti-Cr-Al-Zr 合金についても調査を行ったが、Ti-Cr-Sn 合金および Ti-Cr-Sn-Zr 合金同様に、相安定性の移行期とヤング率との対応関係が見いだされた。いずれの合金においても、この相安定性の移行期では、マルテンサイト組織と準安定β相組織が競合関係にあり、焼き入れ条件等により組織が決まり、ヤング率のばらつきも大きい結果となった。相安定性移行期での準安定β相組織を示す合金は、応力誘起マルテンサイト変態を示し、極めて低いヤング率を示す事がわかった。

４．　ま と め

Ti-Cr-Sn(Al)-Zr 合金は、焼き入れ組織がマルテンサイト組織から準安定β相組織へと移行する組成近傍で低弾性を示す。この相安定性移行期での準安定β相組織を示す合金は、応力誘起マルテンサイト変態を示し、極めて低いヤング率を示す事がわかった。

炭素鋼のマルテンサイトを出発組織とした温間加工に伴う動的再結晶の発現

京大工　Aries Setiawan *、寺田大将*、辻　伸泰*

Study on behavior of Severe Plastic Deformation in Ferritic Steel using Hot Torsion Test

Aries Setiawan*, Daisuke Terada* and Nobuhiro Tsuji*

Dept. of Material Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University
Yoshida Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

Key Words：severe plastic deformation, hot torsion test, IF Steel

Abstract：Severe Plastic Deformation of ferritic steel in high temperature was conducted using hot torsion test. It has been clarified that inhomogeneous deformation occurs and large number of low angle grain boundary remains in relatively high amount of strain. It is also observed that after amount of strain, the size of high angle grain boundary becomes larger.

1. はじめに

我々は以前に、炭素鋼のマルテンサイトを出発組織とした温間加工により、超微細結晶粒組織が容易に得られることを見いだした。ところで、巨大ひずみ加工による結晶粒微細化に関する研究が盛んに行われている．微細化された組織はは加工速度、変形温度（高温）のような加工因子に影響されると考えられるが、巨大ひずみ加工における加工因子の影響は未だ明確にされていない．なぜなら、ARB のような巨大ひずみ加工法は断続的な加工であり、温度・ひずみ速度を常に一定に保つことができないからである．本研究は高温ねじり試験を用い、フェライト単相鋼に対して種々の温度・ひずみ速度において連続的に巨大ひずみ加工を行い、材料の組織変化および加工因子の影響を明らかにし、マルテンサイトの温間加工による結晶粒微細化機構を明らかにするための基礎データの収集を行った。.

2. 実験方法

Ti 添加 IF 鋼を用い、右図に示すような中実試験片を作成した．試験片の寸法は全体の長さが 120mm で、平行部が 8mmφ×4mm である．この試験片に対し、熱間ねじり試験を施した．ねじり試験は温度 750℃、800℃、850℃、そしてひずみ速度 0.01/s、0.1/s、1/s の条件で、最大 10 回転まで行った. 今回の形状の試料に 10 回転のねじり試験を施すと、外周部の相当ひずみ（VonMises 条件）は 36.27 になる．ねじり試験を施した後、試験片の平行部をディスク状に切断し、横断面と外周部の縦断面に光学顕微鏡および EBSD による組織観察を行った.

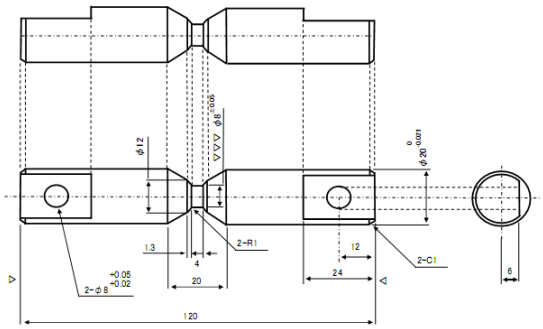


Fig.1 Shape and dimensions of torsion test specimen

3. 結果および考察

Fig.2 に試料の縦断面の組織を図示する．縦断面の組織は、せん断方向に角度を持って伸長した組織である．今回のねじり試験の結果から、低温・低ひずみ速度の試料ではより細かな組織が観察される．等軸状の結晶粒が確認されるが、いずれの試料において不均一に変形することが分かる．また、大きなひずみ量が加えられたにも関わらず縦断面の組織に小角粒界が多く現れる．

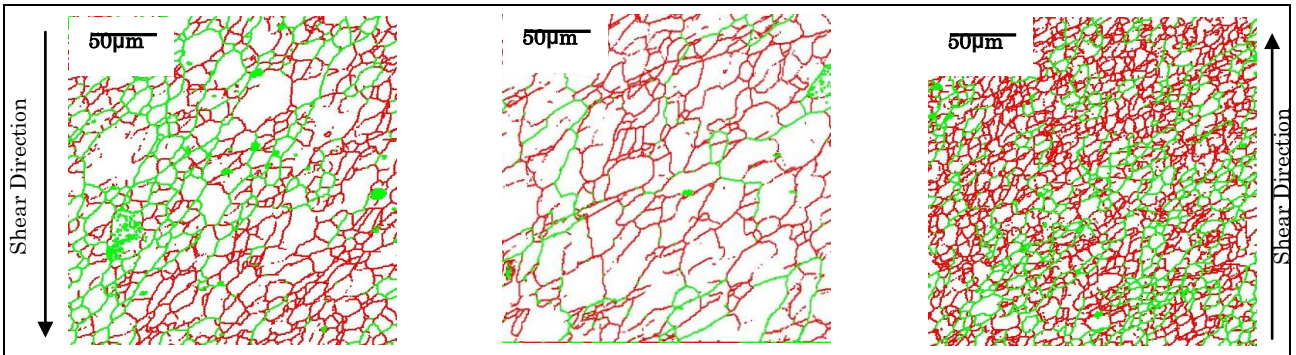


Fig.2 Grain Boundary Map of Specimen (ε =36.27)
red line and green line show low angle and high angle grain boundary respectively

組織の変化と加工温度およびひずみ速度の関係を以下の図に示す．左図に示すように、ひずみ速度が高いほど、小角粒界と大角粒界が減少することが分かる。特に、ひずみ速度 0.01/s と 0.1/s の間で、大角粒界が大きく変化する．右図では少しばらつきがあるが、変形温度が高くなると結晶粒が大きくなる傾向がみられる．

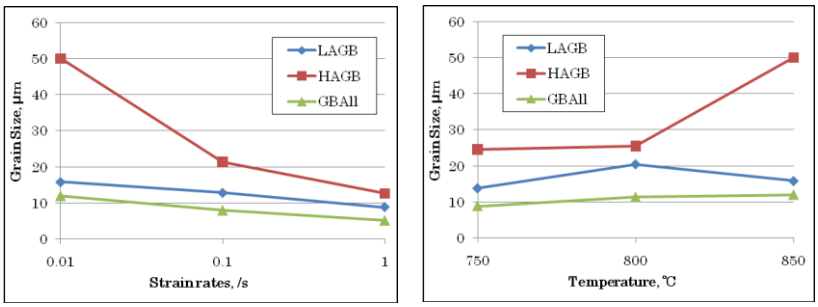


Fig.3 Relation of Grain Boundary with temperature and strain rates of deformation (ε =36.27)

4. まとめ

今回のねじり試験で以下のことが分かった．

1. ねじり試験の試料の組織から試験片が不均一に変形することが分かった．また、大きなひずみ量が加えられたにも関わらず小角粒界の多い組織が形成される．
2. 変形温度が上昇すると結晶粒径が増大する．また、ひずみ速度が大きいほど、より細かな組織が形成される．

謝辞

本研究は、東北大学金属材料研究所との共同利用研究の成果である．これらのご協力に対し、心より謝意を表する．

引用文献

1. 山下将嗣：大阪大学大学院工学研究科、修士論文

利用機器名

なし

高クロム高窒素含有 Ni フリーCo-Cr-Mo 合金の義歯床への応用

東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・野村直之

東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・土居　壽、堤　祐介、塙　隆夫
東北大学・金属材料研究所・黒須信吾、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 γ 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。著者らは Co-Cr-Mo 合金に N を添加することにより、室温においてγ相を安定化させ、ε 相の形成を抑制することを報告した。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、義歯床への鋳造を行い、その組織および機械特性の評価を行った。

２．研究経過

高周波誘導溶解により Co-33Cr-5Mo-0.3N の組成となるように Co, Cr, Mo, Cr_2N を秤量し，母合金を作製した．この母合金を用いて真空加圧式鋳造機により義歯床の鋳造を行った．光学顕微鏡（OM），透過型電子顕微鏡（TEM），X線回折装置（XRD）を用いて本合金の組織解析を行った．組織観察試料はエメリー紙を用いて鏡面まで仕上げた後，表面の加工層を除去するために電解研磨を施した．電解溶液は，硫酸メチル混合溶液（硫酸:メタノール＝1:9）を用いた．電解研磨は室温にて行い，電圧 6V，通電時間 3-5s で行った．X 線回折装置（XRD）により構成相の同定を行った．測定範囲は 2θ=40°-100°，X 線源は単色化 CuKα線を用い，40 kv-30 mA の条件にて行った．引張試験により本合金の機械的特性を評価した．引張試験片は真空加圧式鋳造機を用いて作製した．引張試験片の形状は標点間距離 15 mm，直径 3 mm の棒状とした．得られた結果と歯科鋳造した Co-Cr-Mo 合金（wirobond）の引張特性と比較した．

３．研究成果

Co-33Cr-5Mo-0.3N 合金を用いて作製した義歯床のクラスプやメッシュの部分にも金属は流れ込んでおり，鋳造性は問題ないことが判明した．また燃焼法により義歯床に含有する窒素量を分析したところ 0.30 mass%であり，母合金の窒素含有量（0.29 mass%）と変化は見られなかった．OM 観察の結果，鋳造材特有の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第二相の存在が確認された．TEM による組織観察を行ったところ，本合金内部には積層欠陥が存在しているが,そのコントラストは窒素を含まないコバルト合金の積層欠陥と比較して歪んでいることが判明した．このことは窒素の存在が積層欠陥周辺の構造に影響を与えていることを示唆している．

歯科鋳造した Co-33Cr-5Mo-0.3N 合金の機械的性質を調べたところ、本合金は約 13%の塑性伸びを示し，市販されている歯科鋳造用 Co-Cr 合金(wirobond)の伸びを大きく上回った．以上より，Co-33Cr-5Mo-0.3N 合金は義歯床に鋳造可能であり，かつ従来合金と比べて延性が大きく改善されることを示した．

表　コバルトクロム合金の機械的性質

Alloys	0.2%耐力 [MPa]	引張強さ [MPa]	伸び [%]
Co-33Cr-5Mo-0.3N	483	691	13.3
wirobond 280	574	801	1.5

４．ま と め

歯科鋳造法を用いて Co-33Cr-5Mo-0.3N 合金製義歯床を作製することに成功し、延性は従来合金を大きく上回った。今後は歯科用金属材料に要求される規格をクリアするための合金開発を検討し、クラウン・ブリッジといった歯科用補綴物への応用を検討していく予定である。

LHD プラズマ対向材料表面に形成されたミックスマテリアル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

核融合研究において重要な問題の一つが，堆積層の物性の理解である．堆積層が形成された場合，水素同位体の捕捉量が初期状態から大きく変化する可能性がある．核融合科学研究所の大型ヘリカル装置(LHD)では，第一壁にステンレス鋼，ダイバータに炭素材が使用されているため，金属と炭素の混合堆積層が形成されることがわかっている．これらの堆積層は，通常の金属壁と比較して水素同位体の捕捉率が高い可能性があり，燃料粒子リサイクリングへの影響も考えておかなければならない．高性能プラズマ実現に向け，第一壁上の堆積層の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，東北大学金属材料研究所設置のタンデム加速器を用いたイオンビーム分析 ERD より，第一壁上の堆積層の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

LHD 第一壁に形成される堆積層の採取のため，Si 試料を図 1CAD 図中(a)の真空容器第一壁位置に設置し，2008 年度のプラズマ実験に暴露させた．CAD 図中の青で示される部分は等方性黒鉛性のダイバータタイル，その周囲の大部分を占める灰色部は SUS316L 製の真空容器第一壁である．Si 試料上に形成される堆積層の構造や組成は，ダイバータタイルと真空容器壁の位置関係に依存するため，イオンビーム分析の前に透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて採取した試料の構造解析を実施した．

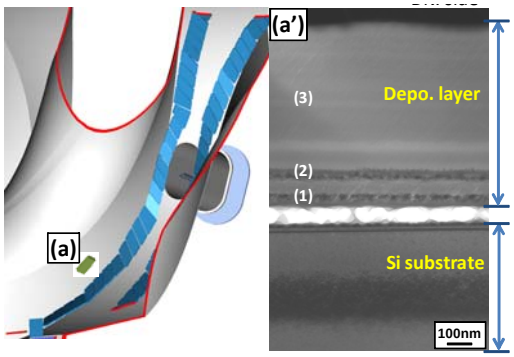


図１　LHD 真空容器中の Si 試料設置場所(a)と表面堆積層の断面 TEM 像(a')

３．研究成果

図 1(a')にその断面 TEM 像を示す．下側が Si 基盤，上側が約 1μm の厚さまで成長した不純物堆積層である．暗く見える(1)や(2)の部分は Fe など金属が主の層であり，グロー放電洗浄時に主に形成され，広い面積で比較的明るく見える領域(3)は炭素が主の層であり，主にプラズマ主放電時に形成されると考えられる．プラズマの放電や壁コンディショニング履歴を反映して，形成される堆積層の組成や構造が変化している様子が示された．

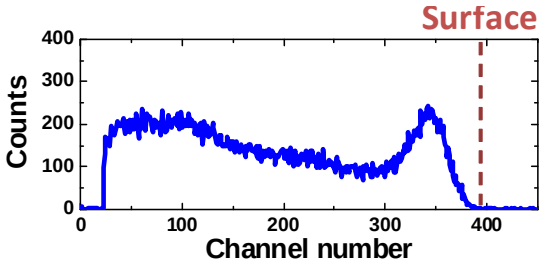


図２　図 1(a)試料表面堆積層中の捕捉水素の深さ分布

この堆積層中に捕捉された水素の深さ分布を導出する目的で，弾性反跳粒子検出法(ERD)によるイオンビーム分析を実施した．結果を図 2 に示す．横軸の Channel number は堆積層の深さ，縦軸の Counts は各深さに捕捉されている水素の量に対応する．構造と組成が複雑であるため，両方の軸を絶対値で表示することはできないが，過去の分析事例から判断して，最大検出深さは 500~700nm と予想される．スペクトルの形状を見ると，表面(Surface)近傍に鋭い捕捉ピークがあり，深さ方向に向かうに従って一旦減衰するが，再びある割合で増加する分布となっている．不純物堆積層の成長と同時に水素が捕捉され続けることで，結果として堆積層中の深さ方向に亘って連続的に分布していることが，本実験より明らかとなった．

４．ま と め

本結果より，捕捉水素の分布は堆積層表面だけでなく，深さ方向に亘って連続的に分布していることが明らかとなった．このような堆積層がもしも剥離し，ダストとして放出された場合，その中には多量の水素同位体を含んでいることとなり，プラズマ制御の観点においてだけでなく，将来の核融合炉においてはトリチウムインベントリーなど安全面の観点からも注意しておかなければならない．

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
兵庫県立大学大学院生：竹本和史，竹中敦，山田昌弘，荻野洋行
東北大学金属材料研究所：横山嘉彦，佐藤和久，今野豊彦

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。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明らかにするとともに、TEM 中での引張装置を利用して、それら合金のナノーマイクロ複合組織による塑性変形挙動の観察を行い、超高強度材料の塑性変形機構を明らかにする。

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、サブ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 2nm 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、そのサブ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。このように、超硬質のナノ結晶粒子がサブミクロンサイズの集合体を形成し、これが軟質の Ni-rich ナノ薄膜層に被われることにより、この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ていると推定される。これら変形機構が明らかになれば、より高強度・高延性のナノ結晶合金や金属ガラス等の開発設計指針を明らかにできると考えられる。

３．研究成果

図１に、走査電子顕微鏡による Ni-22at. % W 電解析出合金の表面形状写真を示す。(a)は電析基板表面が Ra=15nm の光沢銅基板を用いて電析したときの Ni-W 合金の表面写真、(b)は Ra=160nm の無光沢銅基板を用いたときの Ni-W 合金の表面写真を示す。光沢銅基板を用いた(a)では、Ni-W 合金表面も高い平滑性を有しており、透過電子顕微鏡観察の結果からも均質なアモルファス構造が観察されたが、無光沢基板を用いた(b)では、電析 Ni-W 合金の表面に、平均数μm の粒状組織が観察された。

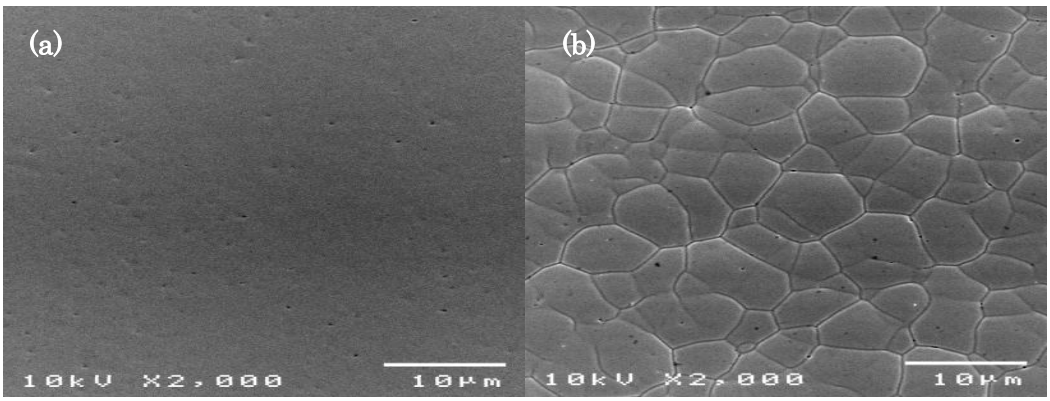


図１　走査電子顕微鏡による Ni-22at. % W 電解析出合金の表面形状写真。
(a)表面が Ra=15nm の光沢銅基板を用いたとき。
(b)表面が Ra=160nm の無光沢銅基板を用いたとき。

図２に、粒状組織が観察された図１(b)の Ni-W 合金試料を透過電子顕微鏡を用いて観察した結果を示す。粒状組織の界面部分はアモルファス組織が観察され、粒内部は、結晶粒子サイズが数 nm 程度のナノ結晶集合体組織が観察される。TEM-EDS 観察の結果、粒界面のアモルファス組織の組成は、Ni: 81 at. %, W: 19 at. %であり、粒内部の領域では、Ni: 76 at. %, W: 24 at. %となり、粒状組織の界面部分の方が Ni-rich であることが明らかとなった。

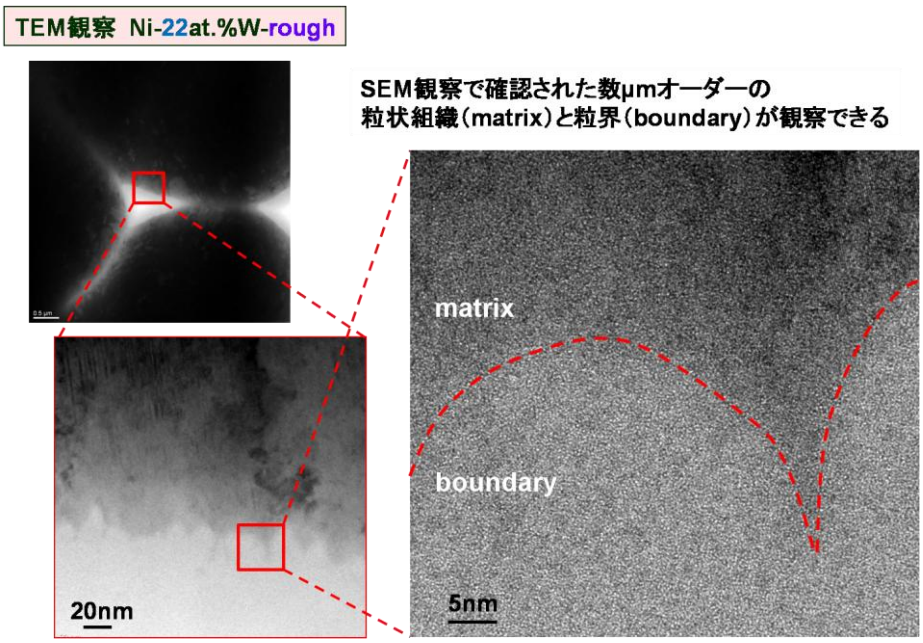


図２　無光沢銅基板を用いて作製した Ni-22at. % W 合金の透過電子顕微鏡観察結果。
粒状組織の内部はナノ結晶組織で、界面部分はアモルファス構造が観察される。

一方、これら試料を用いて引張試験を行ったところ、Ra=160nm の試料の引張破断強度は 3,347MPa であり、Ra=15nm の試料の 3,160MPa に比べ高い強度を示した。塑性歪も Ra=160nm 材では約 0.4%であり、Ra=15nm 材の 0.3%に比べて大きく増加した。加熱処理を行ったところ、300℃で 2 時間熱処理材では、いずれも引張強度の上昇が観察され、600℃で 2 時間処理すると、アモルファス相の結晶化を生じ、Ra=160nm 材では 3,371MPa，Ra=15nm 材では 2,795MPa へと強度が僅かに減少した。以上のように、均一なアモルファス構造を持つ Ra=15nm の試料は塑性変形が局所的に生じ、塑性変形伸びが小さい傾向を示したが，電析時の表面粒組織があり組成に不均一性がある Ra=160nm 材では，粒界部の Ni-rich 相がすべり塑性変形量を増加させたと考えられる．

４．ま と め

電析基板表面を制御することにより、ナノ結晶とアモルファスの複合組織を形成させることができた。均一なアモルファス単一相の場合に比べて、複合組織を有する場合は、高い引張破断強度を維持しつつ、塑性変形性能を改善することができた。今後は、このような塑性変形性能の改善に最適な複合組織の開発を行うことが重要と考える。

関連文献

1) T. Yamasaki, H. Yokoyama and T. Fukami, “Creep Tests of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloys at Elevated Temperatures”,Rev. Adv. Mater. Sci. 18, 711-715 (2008).
2) T. Yamasaki, M. Sonobe and H. Yokoyama, “Uniform Plastic Deformation of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloys”, Proc. of the 9th Int. Conf. On Technology Plasticity, 1836-1841 (ICTP 2008).
3) T. Yamasaki, N. Oda, H. Matsuoka and T. Fukami,
“Tensile Strength of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloys with Finely Dispersed Micrometer sized Array Through-Holes”, Materials Sci. & Eng. A449-451, 833-835 (2007).
4) H. Matsuoka, *T. Yamasaki, Y. J. Zheng, T. Mitamura, M. Terasawa and T. Fukami,
“Microstructure and Mechanical properties of Neutron Irradiated Ultra- fine Grained SUS316L Stainless Steels and Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloys”, Materials Sci. & Eng. A449-451, 790-793, (2007).
5) N. Oda, T. Okada, M. Sonobe, *T. Yamasaki and T. Fukami, “Formation of High-strength Nano-micro Duplex Structures in Electrodeposited Ni-based Alloys”
Journal of Alloys and Compounds, 434-435, 283-285 (2007).
6) H. Yokoyama, T. Yamasaki and T. Kikuchi, “Plastic-deformation of Electrodeposited　Nanocrystalline Ni-W Alloys at High Temperatures”, Materials Science Forum, 561-565, 1295-1298 (2007).

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

東北大学・金属材料研究所：千星聡
東北大学・金属材料研究所：今野 豊彦、佐藤 和久、大阪府立大学・工学研究科：沼倉 宏

１．はじめに

パソコンや携帯電話などに用いられているリードフレームやコネクタには導電率と強度のバランスに優れた Cu-Be 合金が汎用されている。しかし、Be は希少金属、有害物質であるため Cu-Be 合金の代替が切望されている。その候補に時効析出型 Cu-Ti 系合金が挙げられる。Cu-Ti 合金は時効硬化性が高く、ばね性、耐熱性では Cu-Be 合金を凌ぐが、導電率は Cu-Be 合金の半分以下であるため通電用部材への利用は限定的であった。近年、千星らは水素雰囲気中で熱処理した Cu-Ti 合金では従来法（真空中時効）と同様の時効硬化性を示すこと、および従来材と比べて導電率が著しく向上することを報告している [1,2]。前者は水素雰囲気中での時効でも真空中時効と同様に Cu_4Ti が析出することに由来する．後者は合金内へ拡散した水素と固溶 Ti とが反応して第三相（TiH_2）を形成し、母相中の固溶 Ti 量が減少することに起因する．今後、本技術を応用展開するためには、強度と導電性のバランスを改善するための最適な時効条件を探索することが望まれる。本研究では、時効中の水素圧力が Cu-Ti 合金の力学的・電気的特性および組織変化に及ぼす影響を系統的に調査した。

２．実験方法

純銅（純度 99.99%）と純チタン（99.99%）を溶製し、公称組成が Cu-3 at.% Ti となる合金を作製した。均質化のために合金を真空中で 800 °C, 12 h の熱処理に供した。その後、冷間圧延・切断により長さ 50 mm、幅 5 mm、厚さ 0.8 mm の板状試料を作製した。次に、溶体化のために試料を真空中にて 800 °C で 24 h 保持し、氷水中へ焼き入れた．表面酸化層の除去のため試料表面を研磨した後、真空中あるいは水素圧力 0.2～0.8 MPa の雰囲気中にて 450 °C および 500 °C で時効を行った。ビッカース硬さ試験を、試験荷重 1000 g、荷重負荷時間 10 s で測定した。直流四端子法により室温で電気抵抗率を測定し、導電率を求めた。微細組織を透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope: TEM）により観察した。TEM 観察用薄膜試料は電解研磨および低角度イオンミリングにて作製した。

３．研究成果

Fig. 1(a), (b)に、真空中、水素圧 0.2、0.5 MPa にて 500 °C で時効した試料のビッカース硬さおよび導電率の時効時間に対する変化を示す。硬さはいずれの水素圧下においても時効時間とともに増加し、約 1～3 h で最高硬さ（約 230）に達し、その後低下した．高水素圧下で時効するほど硬さが低下する傾向がある。一方、導電率は、真空中で時効した試料では時効にともない徐々に増加するが最大で 18% IACS に留まるのに対し、水素雰囲気中での時効では 48 h 後に 70% IACS に達した。Fig. 2 に 400 °C、450 °C および 500 °C で時効した試料において、時効中の水素圧に対する最高硬さでの導電率を変化を表す。時効中の水素圧を高めることにより 400～500 °C のいずれの時効温度でも最高硬さでの導電率が向上できる。

Table 1 に水素圧 0.2, 0.5 MPa の水素雰囲気下にて 500 °C で時効した Cu- 3 at.% Ti 合金の TEM 明視野像と制限視野回折図形をまとめる．各水素圧中の水素雰囲気下で時効したときの経時的な組織変化は本質的にこれまでの報告 [1,2] と同様であり、時効初期では Cu_4Ti の析出および成長、その後に TiH_2 の形成、母相中 Ti 固溶量の減少が起こる。すなわち、水素圧 0.2 MPa の水素雰囲気下にて時効した試料では、時効時間 3 h で母相中の[100]方位に配向した長さ 30 nm 程度針状 Cu_4Ti（$MoNi_4$ 型 ; I4/m、a = 0.583 nm, c = 0.362 nm）が析出分散していた。Cu_4Ti の析出形態は本合金を真空中で時効したときの組織と類似していた。時効時間 12 h の試料では、長さ約 100 nm の針状 Cu_4Ti 相に加えて、合金中に拡散していた水素が Ti と反応するため、寸法約 50 nm の角状 TiH_2（fcc、a = 0.444 nm）も形成する。時効時間 48 h の試料では部分的に長さ数 100 nm に成長した針状 Cu_4Ti がみられるが、試料全体に角状 TiH_2 が占める。これは、Cu_4Ti の一部が水素と反応・分解し、TiH_2 に置き換わったためである。一方、水素圧 0.5 MPa の水素雰囲気下にて 3 h 時効した試料では、水素圧 0.2 MPa で時効した試料と同様に

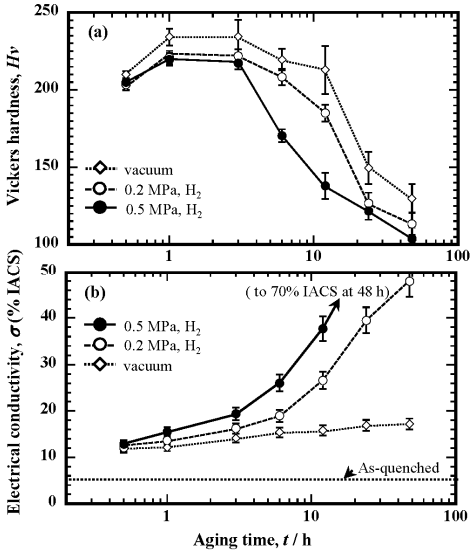


Fig. 1: Variations of Vickers hardness (a) and electrical conductivity (b) of Cu-3 at.% Ti alloy aged at 500 °C in vacuum, and in the hydrogen atmospheres of 0.2 MPa and 0.5 MPa.

Cu_4Ti が時効析出し、部分的に TiH_2 による角状コントラストもみられる。時効時間 12 h では先に形成した Cu_4Ti のほとんどは水素と反応したため消失し、全面に大きさ約 30 nm の角状 TiH_2 がみられる。時効時間 48 h では TiH_2 は大きさ約 60 nm に粗大化していた。このように、Cu_4Ti の生成は時効中の雰囲気によってほとんど影響を受けないが、高水素圧で時効すると TiH_2 の形成が促進される。

水素雰囲気中で時効した Cu-3 at.% Ti 合金では強度は主に Cu_4Ti の析出に支配され [2]、顕著な導電率の増加は TiH_2 の形成に起因する [1]。時効初期では Cu_4Ti は水素圧にあまり影響を受けずに析出するため、時効硬化曲線はいずれの雰囲気下での時効でも同様の変化を示す。一方、高水素圧下で時効するほど TiH_2 の形成が促進されるため、母相中 Ti 固溶量が減少し、導電率が向上する。結果として、高水素圧下での時効した試料では最高硬さでの導電率を向上できる。

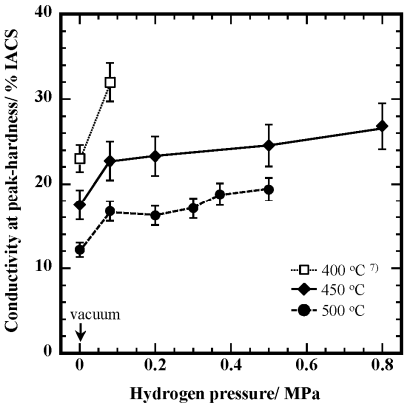
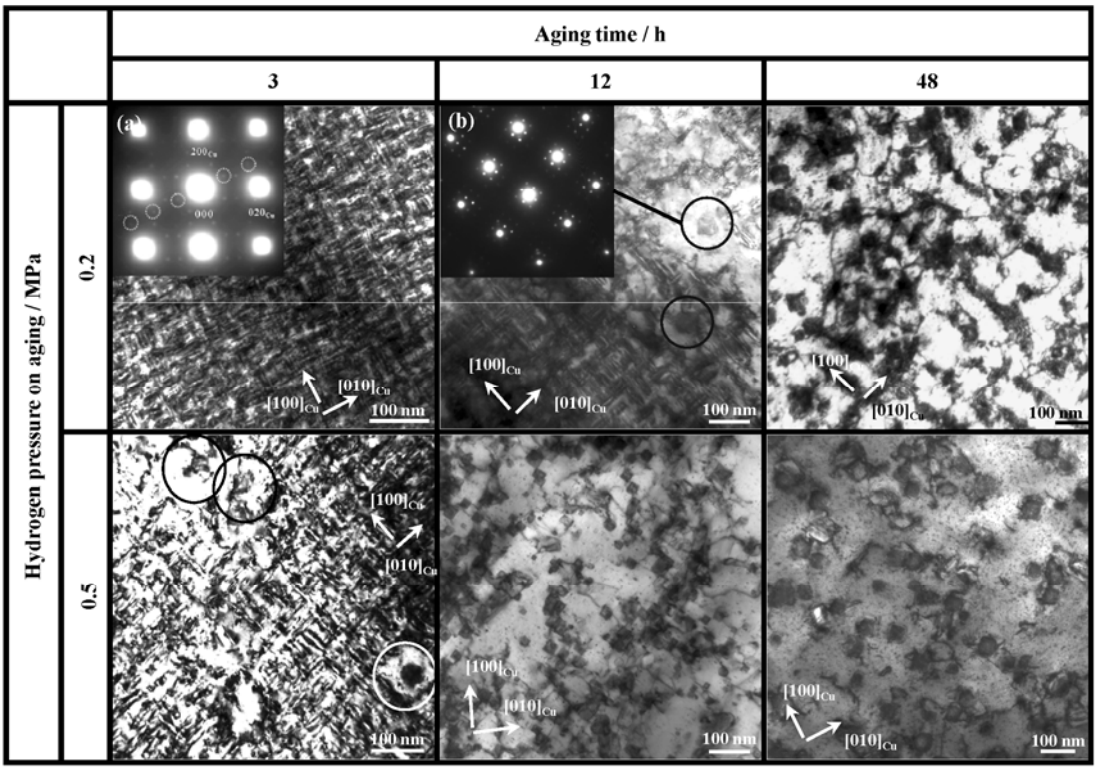


Figure 4: Variations of electrical conductivity of the peak-hardened Cu-3 at.% Ti alloy aged at 400 °C [7], 450 °C and 500 °C with hydrogen pressure on aging.

Table 1: Bright field transmission electron microscope (BFTEM) images and selected area diffraction (SAD) patterns viewed along the [001] zone axis for Cu-3 at.% Ti alloy aged at 773 K for 3, 12 and 48 h in hydrogen atmospheres of 0.2 and 0.5 MPa. The SAD patterns of (a) and (b) were taken from the needle-shaped Cu_4Ti and rhombic TiH_2 particles as marked by solid circles in the BFTEM image, respectively.



4．ま と め

溶体化した Cu-3 at.% Ti 合金を水素圧力 0.2～0.8 MPa の水素雰囲気下にて温度 400 °C、450 °C、500 °C で時効し、その硬さ、導電率および組織構造の変化を調査した。硬さはいずれの水素圧でも向上するが、高水素圧下で時効した試料ほど硬さが僅かに低い。導電率は高水素圧下で時効するほど急速に向上する。結果的に、高水素圧下で時効した試料では最高硬さでの導電性を改善される。水素雰囲気中での時効では、時効初期には Cu_4Ti が析出し、時効時間が経つと TiH_2 が形成される。Cu_4Ti の生成は時効中の雰囲気にほとんど依存しないが、TiH_2 の形成は高水素圧中で時効するほど促進され、その結果、母相中の固溶 Ti 量も急速に減少する。

[参考文献]

1) S. Semboshi, T J. Konno, *J. Mater. Res.* **23**, 473-477 (2008).
2) S. Semboshi, T. Nishida, H. Numakura, *Mater. Sci. Eng. A*, 517, 105-113 (2009).

研　究　課　題　名

ウラン系強磁性超伝導体における核磁気共鳴(NMR)の研究

研究代表者名

京都大学・大学院理学研究科・石田憲二

研究分担者名

京都大学・大学院理学研究科・服部泰祐、名古屋大学・大学院理学研究科・佐藤憲昭

１．はじめに

2000年Cambridge大のSaxenaらは、強磁性体UGe_2が加圧下で超伝導体を示すことを報告し多くの研究者を驚かせた。この物質ではUの5f電子が磁性を担い、また超伝導にも重要な役割を果たしていると考えられる。UGe_2では超伝導は加圧下でしか起こらなかったが、2006年に報告されたUCoGeでは超伝導が常圧で観測され、この超伝導状態の詳細な研究が可能となった。強磁性と共存する超伝導では、He3超流動で実現しているスピン三重項対の対状態や、He3超流動の中でも磁場中でのみ実現していると考えられているnon-unitaryの対状態が実現している可能性もある。我々は良質な単結晶を育成し、U系強磁性超伝導体で実現している超伝導状態を、微視的な測定である核磁気共鳴(NMR)実験から明らかにする。　また、この物質の強磁性状態も大変興味深い。強磁性転移温度は2.5Kと低く、またordered-momentは$0.1\mu_B$以下と小さく、量子臨界点近傍の磁気状態と考えられる。この強磁性状態もNMRや不純物効果の研究から調べ、強磁性量子臨界点と超伝導の関係も明らかにする。

２．研究経過

強磁性超伝導体 UCoGe の物性は試料の質に大変敏感であり、特に強磁性は良質な試料でしか見られない。今年度は、強磁性と超伝導の両方を示す良質な単結晶を育成し、Co 核の核四重極共鳴(NQR)を行った。本物質の Co サイトは結晶学的な対称性の悪いサイトであるため、Co-NQR の信号分裂は複雑なものとなる。Co-NQR 核の信号を観測し、信号の同定、それに基づき NQR パラメータを決定した。強磁性状態での Co 核の信号を観測し、その信号の核スピン－格子緩和率($1/T_1$)を測定することにより、強磁性と超伝導の共存状態をミクロに調べた。

３．研究成果

今回の共同実験で準備された、良質な単結晶 UCoGe の Co 核の NQR 実験から、強磁性転移後磁気モーメントの影響により Co 原子核位置に均一な内部磁場が試料全体にわたって発生していることを確認し、その強磁性の信号の核スピン－格子緩和率($1/T_1$)が、超伝導転移に伴い急激に減少することを見出した。この $1/T_1$ の急激な減少は、超伝導ギャップが開くことにより電子の励起が抑制されていることを意味し、強磁性の領域に超伝導ギャップが存在し、強磁性と超伝導が微視的に共存していることを示す結果である。

また、共存の問題以外にも強磁性超伝導体特有と考えられる以下の興味ある結果を見出した。強磁性は試料全体にわたって生じているが、超伝導状態では超伝導ギャップの開いているところとつぶれたところが存在する不均一な超伝導状態になっていることを示した。通常、第二種超伝導体が磁場中におかれると、量子化された磁束が超伝導体に進入し、この磁束内では超伝導ギャップが抑制されることが知られている。この不均一な超伝導状態は、外部磁場がない状況でも UCoGe 自身の持つ強磁性モーメントに由来して磁束が生まれている「自己誘導渦糸状態」である可能性を指摘した。この自己誘導渦糸状態は、理論的な研究からその存在が予言されている状態であるが、実験ではまだ確認されていない未知の超伝導状態である。

さらに強磁性転移の様子も大変奇妙である。通常の強磁性転移はゼロ磁場の転移は 2 次相転移であることが知られているが、この物質の強磁性転移は一次相転移的な振る舞いが見られた。

これらの結果は「Microscopic Coexistence of Ferromagnetism and Superconductivity in Single-Crystal UCoGe」のタイトルで J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 023707.に発表した。

４．ま と め

今年度の研究で、UCoGe において強磁性と超伝導がミクロに共存していることが明らかになった。またこの物質のゼロ磁場下の強磁性転移は、従来考えられていた二次相転移より一次相転移的であることが明らかになった。ただしこれらの振る舞いは、試料依存性が大きいので、今後異なる質の試料について実験をし、本質の振る舞いを見出す。また理論から指摘されているスピン三重項状態が実現しているのかどうか、超伝導状態のスピン帯磁率の測定を行う。また、強磁性超伝導特有の状態と考えられる自己誘導渦糸状態を直接観測するために、STM の実験を共同実験者と行う。

高容量 $CaLi_2$-$LaNi_5$ 系新規水素吸蔵合金の作製

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

これまでに申請者は，軽量で水素との反応性の高い C14 型ラーベス相 $CaLi_2$ に注目し，新たな擬 2 元系化合物である $Ca(LiM)_2$ 系 (M=Ni，Mg) および $(CaR)Li_2$ 系 (R=Y，La) を作製して，その構造と水素化特性を調べた。その結果，これらいずれの系も，室温において 5～6 mass%という非常に多量の水素と反応し，反応後は CaH_2，LiH などに分解することを明らかにした。

本研究では，典型的な AB5 型水素貯蔵合金である $LaNi_5$ と上述の $CaLi_2$ との合金・化合物・複合化物質を作製し，$CaLi_2$ の有する軽量性・水素との高い反応性，および AB5 型化合物との複合化・積層化による新規材料生成の可能性を探索して，新たな高容量水素吸蔵合金を開発することを目的とした。

2．研究経過

(1) 試料作製

① アーク溶解法

アーク溶解法により $CaLi_2$ と $LaNi_5$ の単相試料を作製後，両化合物のモル比を 9：1，5：5，1：9 に秤量し，それぞれをアーク溶解により溶融混合して新規材料の作製を試みた。その結果，図 1 の X 線回折結果に示すように，すべての組成で $CaLi_2$ と $LaNi_5$ の複合化物質が得られることが分かった。これらの水素化特性は今後評価する予定である。

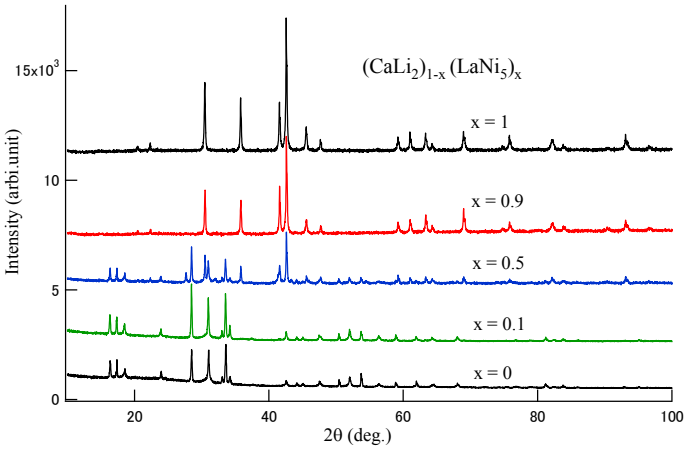


図 1. $(CaLi_2)_{1-x}(LaNi_5)_x$ の XRD パターン

② 高周波溶解法

He ガス中での高周波溶解法により，上記の組成比 x=0.1，0.5，0.9 についての試料作製を試みた。粉末化して各組成比に秤量した両母合金を乳鉢にて混合した後，直径 3 mm，厚さ 1.5 mm の形に圧縮整形したペレット状の試料を準備し，これを炭素るつぼの中にモリブデン箔を敷いてその上にセットした。これらすべての作業は He ガス雰囲気中のグローブボックス中で行った。熱処理温度を 700℃～1100℃の範囲で変化させて，各組成試料について高周波溶解を行った。その結果，アーク溶解法と同様な複合化物質が得られた。

③ 水素ガス中でのメカニカルミリング法

さらに，$CaLi_2$ をベースにした水素雰囲気下でのメカニカルミリングにより，新規材料生成の探索を進めた。その結果，$CaLi_2$ にそれぞれ等モル比の CaH_2，MgH_2，SrH_2 を添加して，水素圧 1 MPa 中で 20 時間のメカニカルミリングを行ったところ，新規水素吸蔵合金として期待できる ABH_3 型ペロブスカイト化合物の合成が可能であることを見出した。例えば，SrH_2 添加の場合は新規のペロブスカイト型 $(Ca,Sr)LiH_3$ が生成することを粉末 X 線回折測定の結果から確認した。生成した $(Ca,Sr)LiH_3$ の格子定数は $SrLiH_3$ の値より約 6%減少した。今後は，この物質の水素化特性を明らかにするとともに，添加 SrH_2 の組成変化，および，系統的に CaH_2，MgH_2，BaH_2 などの添加を行うことにより新たなペロブスカイト型水素化物を合成し，その水素化特性を解明する。

3．研究成果

(1) $CaLi_2$ と $LaNi_5$ を用いて，アーク溶解法および高周波溶解法により新規水素化物の合成を試みた。いずれの方法においても，広い組成領域で $CaLi_2$ と $LaNi_5$ の複合化物質が得られることが分かった。

(2) $CaLi_2$ を用いたメカニカルミリング法により，新規水素吸蔵合金として期待できる新たなペロブスカイト型水素化物 $(Ca,Sr)LiH_3$ を合成することができた。

アルミニウム系水素化物における微細構造と反応機構

研究代表者名
名古屋大学・大学院工学研究科・武藤俊介

研究分担者名
名古屋大学・大学院工学研究科・巽　一厳
東北大学・金属材料研究所・池田一貴
東北大学・金属材料研究所・折茂慎一

１．はじめに

アルミニウム水素化物 AlH_3 は水素体積密度と重量密度が高く、シンプルな反応（$AlH_3 \rightarrow Al + 3/2H_2$）により脱水素化反応が進行するため、水素貯蔵材料として注目されている。しかし、脱水素化反応の速度が不十分、再水素化反応が進行しない、などの課題がある。申請者らは、AlH_3 の表面および内部の微細構造に着目して、脱水素化反応の機構解明と再水素化反応の発現に関する評価を進めている。

熱力学的に不安定な AlH_3 は室温で安定に存在し得ないが、実際にはその脱水素化反応は 120℃程度で開始する。これに対して、AlH_3 の表面に存在する薄い酸化物層による脱水素化反応の抑制が示唆されているが、詳細は未解明であった。

そこで AlH_3 粉末に対して透過電子顕微鏡（TEM）を用い脱水素過程を観察するとともに、脱水素化反応における重量および熱量変化と微細構造との相関を調べることにより、脱水素化反応が促進される反応機構の解明および表面構造の変化の直接観察を目指す。さらに、この微細構造観察と電子エネルギー損失分光（EELS）測定および第一原理計算をこの Al 系水素化物に展開することにより、AlH_3 の化学結合性に関する知見をも得ることを目的とする。

２．研究経過

合成された AlH_3 粉末をマイクログリッドメッシュ上に分散させ、TEM 内に挿入した。通常の観察条件では、電子線照射によって AlH_3 試料は即座に分解してしまうため、加速電圧を 100kV まで下げ、電子照射量も通常より二桁少ない条件下で、高感度 CCD カメラで観察と同時に EELS 測定を行い、AlH_3 分解過程のその場観察・測定を行った。さらに TEM 内加熱を行い、加熱による AlH_3 分解組織と比較を行った。また第一原理計算によって、得られた EELS スペクトルと理論予測の比較を行い、構造モデルの妥当性及び化学結合性についての知見を得る試みを行った。

３．研究成果

AlH_3 の粒子を電子顕微鏡により観察して、脱水素化過程にともなう微細構造の変化を明らかにした。図 1 に示すように、100～200nm の AlH_3 粒子の内部にナノスケール（約 1nm）の粒子が析出し、それが増大していく（20～50nm）様子を観察した。同時に、AlH_3 から金属 Al への収縮にともない、粒子内部の境界空間が増大することを明らかにした。一方、表面層においては、脱水素化反応においてクラックの生成や厚さの変化などはほとんど観察されなかった（図 2 参照）。すなわち、AlH_3 粒子の表面形態は脱水素化反応において変化しないが、粒子内部の微細構造は金属 Al の析出および粒成長により劇的な変化を示すことが明らかになった。これにより、AlH_3 粒子の表面に存在する薄い非晶質アルミナ層が室温で熱力学的に不安定な AlH_3 の脱水素化反応過程において支配的な役割を果たしていることを明らかにした。電子照射による分解と加熱による分解の結果生じる微細組織に特に変化はなく、通常の熱分解でも同様の事象が起こっていると考えられる。

AlH_3 相から得られた Al-$L_{2,3}$ EELS プロファイルと α-AlH_3 構造モデルに基づく第一原理計算による理論スペクトルは良い一致を示し、Al-H 間の化学結合は主として共有結合的であることが示された。

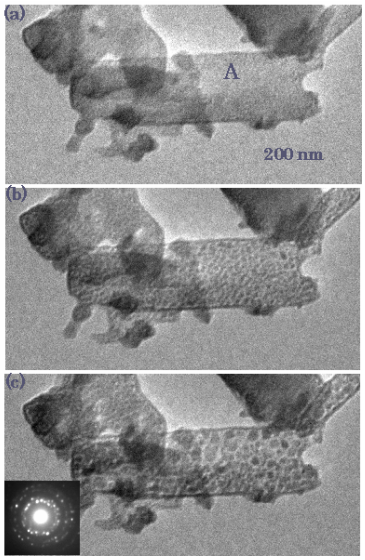


図 1　AlH_3 の電子照射による脱水素分解過程の TEM 像.

４．ま と め

透過電子顕微鏡、電子エネルギー損失分光法、及び第一原理計算を併用して、AlH_3 の脱水素による分解過程を明らかにした。特に大気中で AlH_3 を安定化させている表面酸化物層について、今後その形成過程を同様の手法で調べることが課題となる。

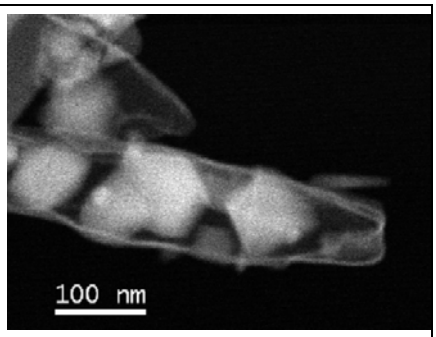


図 2　AlH_3 脱水素分解後の STEM 像．表面 Al_2O_3 層と内部の金属 Al 粒子が明瞭に観察される．

発表論文

[1] K. Ikeda, S. Muto, K. Tatsumi, M. Menjo, S. Kato, M. Bielmann, A. Züttel, C.M. Jensen, S. Orimo, Nanotechnology, **20** (2009) 204004 (4 pages).
[2] S. Muto, K. Tatsumi, K. Ikeda and S. Orimo, J. Appl. Phys. **105** (2009) 123514 (4 pages).
[3] K. Ikeda, S. Orimo, S. Muto and K. Tatsumi, Proc. Int'l Symp. On Processing and Fabrication of Advanced Materials XVIII, Vol. 1 (2009) 81-88.

学会発表

[1]池田一貴他，アルミニウム水素化物の脱水素過程の解明，日本金属学会 2010 年春期大会，2010 年 3 月 28 日，筑波大.
[2]巽一厳、武藤俊介，池田一貴，折茂慎一，α-AlH_3 水素吸蔵材料の TEM-EELS 分析，日本金属学会 2010 年春期大会，2010 年 3 月 28 日，筑波大.

生体用β チタン合金の疑似体液中での摩擦摩耗挙動

名古屋工業大学・傾斜機能材料研究所・三浦永理

１．はじめに

Ti 系合金はその軽量性と生体親和性の高さから,様々な生体材料の素材として用いられているが,一方で耐摩耗性に劣ることでも知られている.しかし，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.
申請者は,これまでに CP Ti やα+β系 Ti-6Al-7Nb 合金の人工唾液中での摩擦摩耗挙動について調査を行い,α+β系合金について多くの材料学的知見を得ている.Ti 合金では,α相とβ相で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相は特徴的な挙動を示す.更に,凝着摩耗から切削摩耗への摩耗形態の変化に,β相の関与が示唆されている.

そこで本研究では,α+β型チタン合金の摩擦摩耗特性について得られた結果を更に詳細に議論するため,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した.

２．研究経過

摩擦係数及び比摩耗量の試験荷重依存性を Fig. 1 及び Fig. 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，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．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．しかし，今の所その関係は明らかでない．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.

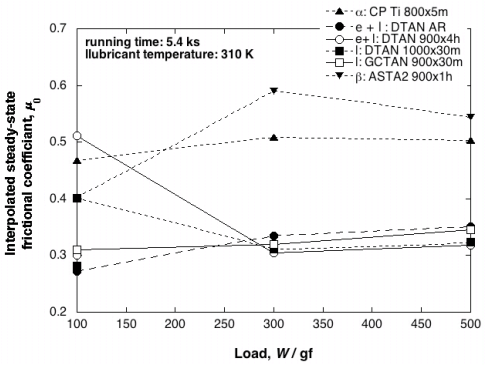


Fig. 1 摩擦係数の荷重依存性

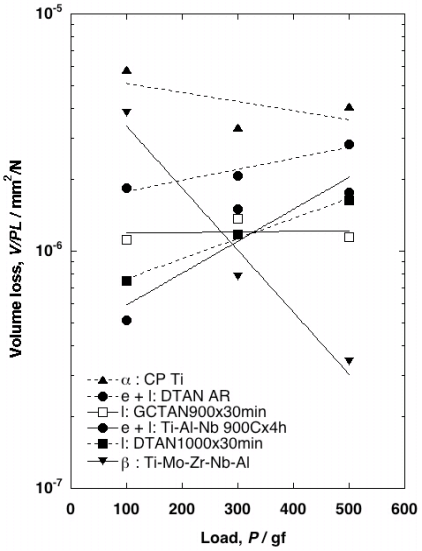


Fig. 2 比摩耗量の荷重依存性

そこで，β型 Ti 合金（β型：Ti-Mo-Zr-Nb-Al）を研究対象に，摩擦摩耗挙動を調査した．このβ型合金の硬さは，α+β型の Ti-6Al-7Nb より若干低い（それぞれ Hv = 280，Hv = 330）．これまでに，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，比摩耗量の測定，表面観察及び組成分析を SEM-EDX 及び EPMA で行った．摩擦摩耗試験の結果では，単相合金の摩擦係数は 2 相合金の Ti-6Al-7Nb に比べ高く，また摩耗量の荷重依存性に関して，2 相合金は性の依存性を示す傾向があるのに対し，単相合金は共に負の依存性を示した．これらの合金は何れも化学組成が異なり，また硬さも異なる．すなわち，Ti 合金における摩擦摩耗特性の大まかな傾向に関しては，単相か 2 相かの違いが関与していると考えられた．また，表面組織観察では，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であり，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示唆された.

本実験では，低応力域（100 gf）でのβ型合金の摩耗試験の相手材 Ti ボールの摩耗表面観察を SEM-EDX にて行った.また，表面近傍の変形挙動を調べるため，シンクロトロン放射光施設にてマイクロビーム表面 X 線回折を行い，β単相材での加工変質層における結晶回折ピークの挙動を調査した．試料は，先述のβ型 Ti 合金 Ti-Al-Mo-Zr-Nb を用い，摩耗試験後 Advanced Photon Source のビームライン 33BM-C にて低角入射粉末 X 線回折（GAXRD）を行った．入射角 5°，入射エネルギーは 15 keV 及び 17.7 keV とした.

３．研究成果

最初に，相手材の Ti ボール摩耗表面の反射電子像（BEI）を Fig. 3 に示す．ボールの試料との接触によって表面は削られ，黒く見える移着物が多数観察された．Fig. 4 に示す SEM-EDX による元素マッピングでは，これら移着物は Ti と特に O を多く含み，また，Ti-Al-Mo-Zr-Nb の成分である Al を含む物も観察された.Al を含む移着物は，Ti-Al-Mo-Zr-Nb の摩耗表面でも検出され，人工唾液中での酸化と凝着摩耗が起こる過程で合金化した移着物が生成していると考えられた.また，Ti ボール側の移着物の密度と O 濃度はβ-Ti 合金上のそれより高く，このことから少なくとも低荷重側においては，硬い移着粒子は相対的に柔らかい Ti ボール側に食い込みやすく，これら移着粒子は Ti-Al-Mo-Zr-Nb の切削摩耗を進行させる原因と考えられる．すなわち低荷重側で切削摩耗が優勢となり，結果として摩耗量が低荷重側に対して大きくなったと考えられた.

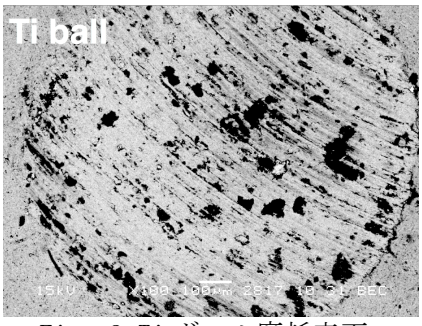
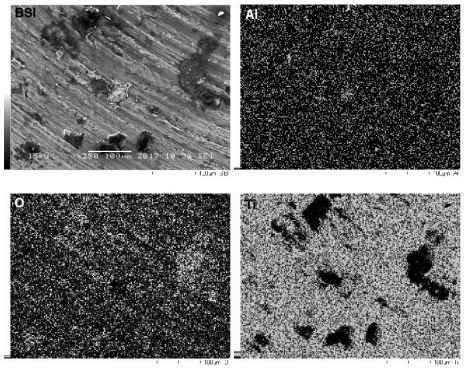
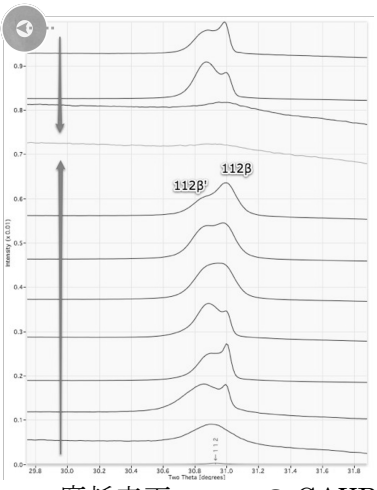


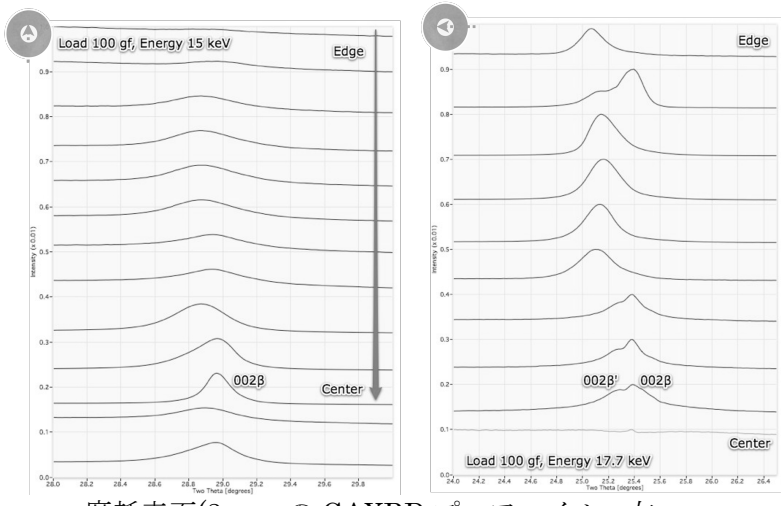
Fig. 3 Ti ボール摩耗表面



Ti ボール表面(100 gf)の元素マッピング（左上より時計回りに;BSE 像，Al,Ti,O マップ）



摩耗表面　　の GAXRD プロファイル．→の向かう方向に摩耗円の幅中心に向かう．



摩耗表面(3　　の GAXRD プロファイル．左；右

また，入射エネルギー17.7 keV における摩擦摩耗表面直下の結晶回折ピークを Fig. 5 に示す.図に見られるように，摩耗痕の円周中心に向かって比較的シャープな 112β ピークの低角側にブロードした 112β'ピークが現れ，垂直荷重状態と推測される中心付近ではβ相の 112β ピークは消失あるいはブロードピークに隠れて判別不能となった．この結果は，α + β 合金におけるβ相ピークの挙動と定性的に同じである．すなわち，摩擦摩耗によるβ相の表面直下での変形挙動は，定量的には試験荷重，すわわち接触面積や応力，おそらくは塑性変形能が関係するが，化学組成や硬さ，強度にかかわらず定性的に同じであると結論づけられる.

また，Fig. 6 に示す様に，X 線入射エネルギー15 keV では，112β ピークもブロードしており，これは X 線浸透深さがより深い 17.7 keV では，摩耗ダメージの小さい深部の影響も拾っているためである．深部でのピーク挙動から，元のβ相ピークである 112β からβ'へのピークシフトと考えるよりも，変形によってβに加えβ'相が出現したとも考えられる.

４．ま と め

β合金の摩耗挙動と内部組織の変化について調査した.また，相手材の表面組織観察を行った.その結果，相手材の Ti ボール表面には多数の O を含む移着物が観察され，柔らかい Ti 表面に付着した硬い移着物が摩耗に関与している可能性が示唆された.低角入射 X 線回折の結果からは，摩耗表面直下での加工変質層の変形挙動は定性的には結晶構造のみによって決定され，その程度は荷重，すなわち接触面積や接触応力が関与する事が示唆された.

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研究

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。また、この際の構造緩和により種々の特性が変化することも知られている。このようにガラス転移温度前後での構造変化に際して原子の緩和現象及び移動・結合については解明されていないことが多い。本研究では ZrCuAl バルク金属ガラスの結晶化および構造緩和過程における原子構造の変化を自由体積の変化を主に陽電子消滅法などの手法を用いて解明していくことを目的とする。

２．研究経過

試料は傾角鋳造法により作成した $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ バルク金属ガラスを使用した。この試料を各種測定に適した形状に切り出し、ガラス転移点(T_g=689 K)以下、及び結晶化温度(T_x=783 K)以上でそれぞれ等温焼鈍を真空中にて行い、X 線回折(XRD)、陽電子消滅寿命測定、同時計数ドップラー拡がり(CDB)測定及び EXAFS 測定による評価などを行った。EXAFS は KEK(高エネルギー研究所)BL-27 において Zr および Cu の K 吸収端を利用して透過法にて測定を行った。また、示差走査熱量測定[DSC (Differential scanning calorimetry)]により Zr 基バルク金属ガラスのガラス転移点及び結晶化温度の測定を行なった。

３．研究成果

陽電子消滅実験の結果、ガラス転移点以下での構造緩和によって自由体積周囲の元素比率に大きな変化は見られないが EXAFS 測定結果からは緩和により Zr-Zr, Zr-Cu の配位数の変化にわずかな増加は観測されたが、ピークのシフトは殆ど見られなかった。さらに、自由体積周囲の一原子層程度の領域を測定する陽電子消滅法の結果と複合的に考察すると、自由体積から離れた領域での原子拡散および再配列などが起こっている事を示していると考えられる。すなわち、不規則領域における局所的な結合が生じている事を示唆している。一方、T_x 以上では陽電子測定結果から空隙のサイズ減少とともに周囲の元素比率も大きく変化し、EXAFS 測定からは Zr の明確な第２配位が観測された。このことから、結晶化過程では Zr-Cu 等の規則構造の構築とともに自由体積の消滅が起こっていることが示唆された。

一方、自由体積のサイズ分布の変化では前年度測定した未焼鈍でのサイズ分布がおよそ 160ps の陽電子寿命の半値幅を持つ単一のピークであった。この分布の構造緩和（673K）による変化は、分布のピーク分裂などは観察されず、サイズの大きな自由体積が優先的に緩和・消滅し、半値幅が減少し先鋭化する事などがわかった。

４．ま と め

本年度は、金属ガラスに含まれる自由体積の緩和挙動についてガラス転移点以下の局所的な構造変化と結晶化における局所構造の変化を評価し、その比較検討を行なった。その結果、構造緩和過程は原子の拡散が起こる結晶化とは大きく異なり、自由体積の収縮が主に起こり、金属ガラスの局所構造に大きな変化を示さない挙動で有ることがわかった。現在、さらに組成の異なる $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$(亜共晶系)合金を作成しており、上記の共晶系との緩和挙動の違いについて今後評価して行く予定である。

単純熱処理による歯科用銀合金の特異強化メカニズムの発現
Appearance of unique strengthening mechanism of dental silver alloy by simple heat treatment

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，堤 晴 美

１．はじめに

近年、チタンおよびチタン合金が生体用および歯科用材料として多くの期待を集めているが、今日、歯科領域で最も使われている金属材料は、融点（1173K 程度）が低く、鋳造の操作性が良好な金銀パラジウム合金である。金銀パラジウム合金は日本独自の歯科材料であり、欧米ではほとんど使われていないが、本合金を用いることにより、保険診療の範囲で質の高い優れた歯科補綴物による治療を受けることができ、今後、世界に拡がっていくことが大いに期待さている材料である。

近年、金銀パラジウム合金（Au：12.0，Pd：20.0，Ag：51.0，Cu：14.5，Zn：2.0，other：0.5mass%）において、溶体化処理時による特異な力学的特性変化が報告されている。通常、溶体化時効処理後では、Pd-Cu 系金属間化合物のβ相が母相であるα相中に析出するため、強度が上昇し、逆に伸びが低下する。そのため、溶体化状態では、母相であるα相のみと考えられるため、強度は溶体化時効状態より低いことが考えられる。しかしながら、1123K にて溶体化処理を施した場合、973K のそれと比較して引張強さが急激に上昇する特異な挙動を示していた。このことは言い換えると、単純な溶体化処理のみにより、強度を制御できる新規な低カラット貴金属材料と言え、この特性を最大限利用することが出来れば、本合金製歯科補綴物等に対する新しい製造プロセスの提案が可能と考えられる。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調査・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 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 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単相組織化し，その後の時効処理にてβ相の析出が確認された。しかし，再度 1123 K で溶体化処理を行うことで，同相は消失した。この時効処理後再加熱急冷処理した LRS 材の硬さは、LRS 材のそれ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，As 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。一方，時効処理後再加熱急冷処理した AS 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。この場合，AS 材と比較してコントラストの異なる領域が部分的に確認された。これは、高温で析出した数十 nm 程度の L_{10} 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 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 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。

【研究部】

研　究　課　題　名

非磁性金属中に形成された Co,Fe 微粒子の構造と磁気特性の関係

研究代表者名
横浜国立大学･大学院・竹田真帆人

研究分担者名
横浜国立大学･大学院・姜　星
横浜国立大学･大学院・野口祐太

１．はじめに

時効処理と言われる固相相変態の手法を用いると、非磁性粒子を非磁性金属中に形成させることができる。この手法を用いると、（１）粒子の大きさや分布、粒子間距離を連続的に変化させることが可能である、また（２）人工薄膜の手法に比べると、平衡状態に近い組織発展や それに伴う物理的特性を調べることができる。電子顕微鏡を用いた一連の研究により、磁性粒子では従来の析出理論では説明の付かない現象が見られるこ とが明らかになっている。このような現象が生じるためには、通常の析出現象で見られない何らかの相互作用が働くことが必要である。本研究では、磁気的な相互作用の観点から上述の現象理解が可能かどうかを検討する。

２．研究経過

本研究課題に関連して、これまでに銅中の鉄、コバルト、鉄-コバルト、ニッケル-鉄、ニッケル-コバルト微粒子の組織形成を TEM 明 視野像観察、高分解能像観察、EDX、EELS 分析等の電子顕微鏡学的手法によって調べた。また微粒子の磁化についてはローレンツ顕微鏡法の応用も行っている。世界的には GMR 研究関連で上記の合金材料に関する多くの研究論文が出されている。微粒子磁性には組織と物性の対応関係を詳細に調べることが重要と考えられるが、必ずしもこれまで に十分な研究が行われている訳ではない。ナノ微粒子の磁性に関しては、構造敏感性が大きいと考えられている。研究の進展には、磁性物理と組織形成に関する詳細な議論が必要になっている。

３．研究成果

2009 年度の共同研究については、申請者の研究室で作製した磁性微粒子を含む Cu-Ni-Fe 合金試料に関する研究を実施することになった。この合金は、初期で均一に球状析出粒子が母相に分散するが、その後立方体形状に近づき、更に母相の 1,0,0 方向に一次元配行する。更に時効が進行すると枕木状の配行が生じる。時効条件により析出形態が大幅に変化し、相変態の観点からも興味深い合金であることが分かった。析出状態の違いによる磁気抵抗変化に興味が持たれたので、高梨教授、水口将輝准教授に対応頂き、 ナノ磁性粒子を含む熱処理材料の磁気抵抗（MR）測定を行った結果、測定温度 3.5K、磁場範囲 15kOe の条件で、約５％の MR 値が得られた。

４．

GMR 効果の研究では、多くの場合スパッタ薄膜等が利用されている。この方法では合金法で困難な種々の利点（合金組成や急冷状態の達成等）がある。しかし上記の手法では、組織への次元依存性の効果等が入り得るため、組織と物性の関連性研究ではバルク的手法が優位性を持つ面もある。本課題で用いる手法は、古典的な方法であるが、組織と物性との連続的な変化を調べる意味では価値があると考えられる。2009 年度の共同研究は、新規課題であったために、多くの研究結果を出すには至らなかったが、上記の実験結果は、この系が GMR の性質を持つことを示唆しており、更に詳細を調べることによって、実用的材料開発の方向性の指針を得る可能性を秘めていると考えられる。ナノ磁性粒子の磁性と組織的特徴の関係を明らかにすることは、この研究分野では重要な課題であり、研究の継続を予定している。

【研究部】

シリコン結晶中のナノ構造体ドナーの物性と制御

研究代表者名
東北学院大学・工学部・原明人

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・大野裕
東北大学・金属材料研究所・米永一郎

１．はじめに

Si-MOSFET は新材料やひずみ技術の導入、加えてデバイスのナノサイズ化により、従来の経験や常識からは予想されないようなナノ構造欠陥が性能・信頼性・歩留まりに影響を及ぼしている。また、Si は LSI に留まらず、太陽電池や薄膜トランジスタ(TFT)の半導体材料として重要性が増している。このような状況の中で、ナノ構造欠陥の出現機構や物性の解明、ナノ構造欠陥の発生や増殖を制御するための手法の探索、ナノ構造欠陥の消滅手法の探索など、ナノ構造欠陥に関する基礎的研究の蓄積が産業界より強く求められている。本年度は研究代表者が発見し、炭素(C)・窒素(N)・酸素(O)が共存した時に発生すると考えられた Ultrashallow Thermal Donor (USTD)の物性と発現機構の解明、さらにその制御技術の探索を目指して研究を進めた。

２．研究経過

Ultrashallow Thermal Donor は研究代表者によって発見されたドナーであり、C・N・O が共存したときに発生すると考えられた。その後、研究代表者が発表した論文中に水素(H)が関与して発生するドナーの光吸収スペクトルが存在することが指摘された。即ち、USTD が発見されたサンプル中には C・H・N・O の４種類の軽元素不純物が含まれていたことになる。そこで、C・N・O・H の異なる組み合わせの不純物を有する Si 結晶を作成し、発生するドナーを系統的に観測した。その結果、USTD は C・H・O からなるドナー[D(C,H,O)]と C・N・O からなるドナー[D(C,N,O)]の２種類のドナーからなることが明らかになった。平成 21 年度は、D(C,H,O)の対称性・電子状態・原子構造を探ることを目的として電子スピン共鳴(ESR)を利用した研究を進めた。

３．研究成果

D(C,H,O)の対称性・原子構造を観測するために、重水素(D)をドープした Si 中に発生した D(C,D,O)の ESR シグナルを D(C,H,O)と共に観測した。H と D は核スピンが異なるため、H あるいは D ドープによって発生したドナーの ESR シグナルは異なるはずである。しかし、実際にはスピン=1/2 を有するほぼ等方的なスペクトルが観測されるのみで、その形状に明瞭な差は見いだされないことが明らかになった。

この結果は以下のように説明できる。USTD は非常に浅いエネルギー準位を有するため、電子は空間的に非常に広い範囲に分布している。従って、H(D)サイトでの電子の存在確率が小さい。さらに、USTD は複合体ドナーであり、また V 族不純物のような T_d 対称性を示さない。コアでの電子密度は T_d 対称性の時に最も大きいことが知られており、このような対称性の低下はコアでの電子密度の低下を意味する。以上の２つの効果により、H と D の差が明確に観測されないと考えられる。

今後は炭素の同位体も利用し、D(^{12}C,H,O), D(^{12}C,D,O), D(^{13}C,H,O), D(^{13}C,D,O)を比較し、電子状態・原子構造の解明を試みる。

４．まとめ

研究代表者によって発見された USTD について再検討した。その結果、USTD は D(C,H,O)と D(C,N,O)の２種類のドナーからなることが明らかになった。また、D(C,H,O)の電子状態・原子構造の解明を試みるため、D(C,H,O)と D(C,D,O)に対して ESR の観測を行った。しかし、スピン=1/2 を有するほぼ等方的なスペクトルが観測されるのみで、その形状に明瞭な差が観測されないことが明らかになった。この結果は、電子の空間的な広がりとコアの低い対称性による H(D)サイトでの電子密度の低下に起因すると考えられる。

発表論文

“Structural Elements of Ultrashallow Thermal Donors Formed in Silicon Crystals” Akito Hara, Teruyoshi Awano, Yutaka Ohno and Ichiro Yonenaga: Jpn. J. Appl. Phys. (accepted for publication).

【研究部】

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･大学院理学研究科･河野日出夫

研究分担者名
大阪大学･大学院理学研究科･森 祐揮

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ですが、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ました。

2. 研究経過

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)およびシリコンカーバイドナノワイヤを大阪大学にて作成し、東北大学にてその電気伝導特性の透過型電子顕微鏡内その場測定を行いました。また、ナノワイヤのジュール加熱による構造変換の観測を行いました。

3. 研究成果

シリコンナノチェインおよびシリコンカーバイドナノワイヤを通電加熱するとにより、グラファイト化(ナノチューブ形成)することを見出しました。成果の一部を論文(二本)で発表しました。また、国際会議、国内学会にて発表しました。新聞発表も行いました。

4. まとめ

ナノワイヤのグラファイト化という新しい現象を発見することができ、順調に研究が進展しています。今後は、グラファイト化のコントロールを行い、また、ナノワイヤの個性が及ぼす影響を、透過型電子顕微鏡その場観察に基づいて解明していきたいと考えています。

シリコン系ナノ材料の構造安定化と機能付与

関口隆史
物質・材料研究機構･半導体材料センター･グループリーダー

小野寺尚志、李　雄
筑波大学･数理物質科学研究科･大学院生

伊藤　俊、高田九二雄
東北大学･金属材料研究所・

１．はじめに

シリコンナノ細線は、FINFET や surrounded gate など、3 次元構造を有する次世代半導体素子の構成要素として研究が進んでいる。我々はこれまで、シリコンナノ細線の成長と評価で実績をあげてきた。現在、ナノ細線の電気的特性を向上させるため、ドーピングに取り組んでいるが、添加したドーパント不純物の活性化率が十分でない、ナノ細線を合成する時に触媒として使用している金属不純物の影響が懸念されるなどの問題がある。ナノ細線の高品質化には、熱処理など成長後の特性制御法を確立しなければならない。あるいは、不純物をより制御した成長法を考案する必要がある。
そこで、次世代半導体材料として実用可能なシリコンナノ細線をめざして、ナノ材料の構造安定化と不純物制御法を検討する。具体的には、触媒成長時の金属触媒の有無による構造･電気的特性の違い成長後熱処理による構造変化、不純物の活性化を検討し、シリコンナノ細線の実用化に必要な電気的特性制御技術を確立する。

２．研究経過

東北大学工学部機械工学科闇准教授より、ダイヤモンド旋盤を用いて加工された Si ナノ構造を入手し、SEM, TEM を用いた構造解析を行ない、さらに発光特性をカソードルミネッセンス（CL）によって評価した。
この発光の特徴を明らかにし、発光の起源を探るために、熱処理、表面エッチングを行い、CL の変化を調べた。

３．研究成果

図 1 に切削 Si ナノ構造の二次電子像を示す。この評価した試料は、リボン状あるいはフラグメント状であり、脆性モードで研削されていた。図 2 にこの試料から得られた室温の CL スペクトルを示す。発光は 800nm から 2μm 程度と広範囲に伸びていたため、Si-CCD と赤外 PMT で測定したデータを較正して接続している。この図から明らかなように、発光は、約 0.6eV から立ち上がり、1.0eV から Si のバンド端を超えて 1.5eV 程度まで広帯域にわたって一様であり、特別な構造は見られなかった。また、CL は室温で強く、冷却するに従って強度が減少した。
SiO_2 が CL を生じることは知られているが、Si 系材料で室温発光が観察されることは少なく、今回観察された発光強度が高く、電子線照射による劣化も少ないことから、この発光を応用することも考えられる。

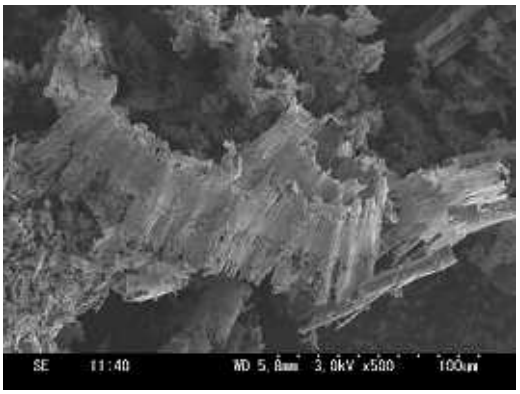


図 1．切削 Si のナノ構造。

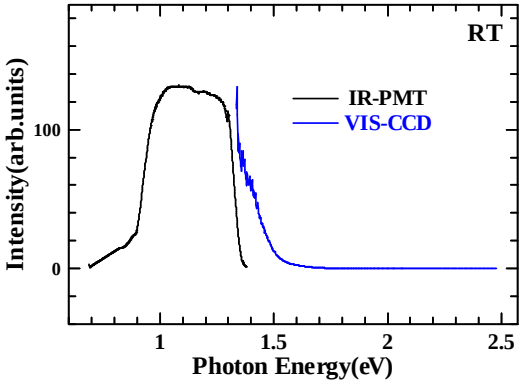


図 2．切削 Si の CL スペクトル（室温）。

この発光の原因を調べるために、透過電顕観察を行なった。図 3 にフラグメントの明視野像と電子回折図形を示す。この領域は殆どアモルファスであるが、試料全体としては微結晶とアモルファスの混在であった。比較のため、CVD 法で成長したアモルファス Si の CL スペクトルを調べたが、1.2eV に強度を持つものの、発光は低エネルギー側には伸びていなかった。

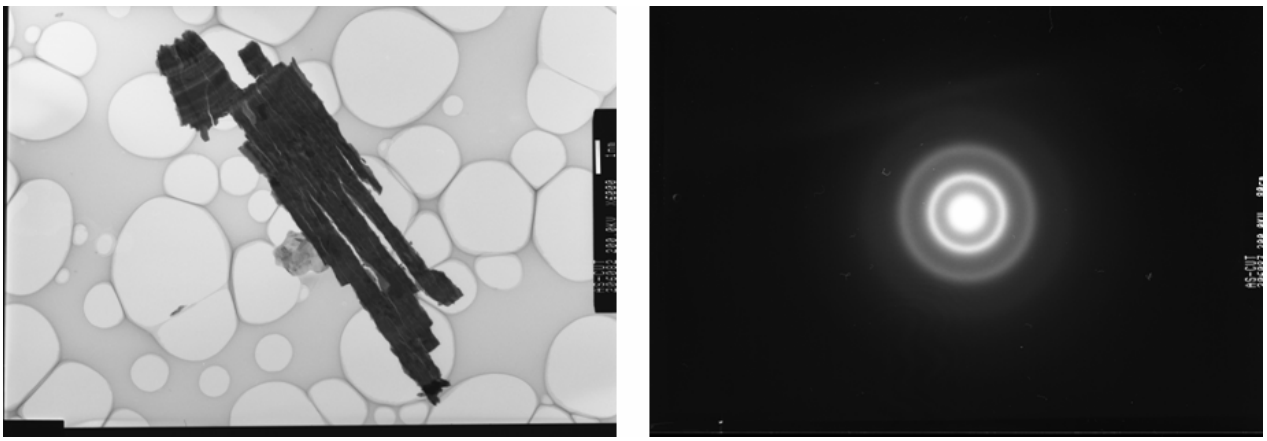


図 3. フラグメントの明視野像と電子回折図形。

CL の温度変化が特異であり、このような振る舞いを示すものとしてポーラス Si が報告されているため、表面を希釈した HF でエッチングして変化を見たところ、発光は殆どなくなっていた。このことから、CL の原因は、研削時の表面変質層にあると考えるのが妥当であろう。何れにせよ、いろいろな条件で作製した切削 Si 材料の CL を観察し、この発光が強くなる条件を探すとともに、この発光の起源を探ることが重要である。

4．ま と め

研削加工によって作製した Si ナノ構造の CL を観察し、その特徴を調べた。スペクトルは、0.6eV 位から立ち上がり、1.0 から 1.5eV まで、幅広いピークを持っていた。発光は室温で強く、低温では減少した。また、発光には、表面状態が関与していることが示唆された。

次年度では、切削 Si の他に、Si ウエハの研削面の観察も行なう予定である。

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
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の高品質薄膜結晶成長技術に関する研究が注目されている。本共同研究では、有機金属気相エピタキシ（MOVPE）法によるInNの高品質結晶の成長技術を確立することを目的とする。

２．研究経過

前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し、それを通して高品質化の阻害要因を抽出した。主要な阻害要因は、アンモニアの分解効率を上げるために採用されている高い（≳ 600℃）成長温度で生じる InN の熱劣化である。本年度は、その改善策として、InN の熱劣化が抑制できる低温（～500℃）でのアンモニアの高効率分解を実現するため、白金族金属をアンモニア分解触媒として用いた InN の MOVPE 成長法について検討した。

３．研究成果

MOVPE 装置の反応管を改造した。触媒金属には Pt を用い、それをアンモニア導入管内に配置した。アンモニア導入管はカーボンサセプターに接触するように配置されており、サセプターからの熱によって触媒金属が加熱される。これを用いて InN 成長を行い、成長膜の電気的特性、結晶学的特性に対する Pt 触媒の効果を調べた。Fig. 1 は InN の残留キャリア濃度、Hall 移動度における Pt 触媒の効果を示したものである。この結果から、Pt 触媒の使用によって残留キャリア濃度が低減し、Hall 移動度が増大していることが確認できる。特に、残留キャリア濃度に対しては、成長温度が低い程 Pt 触媒の効果が大きいことがわかる。一方、Hall 移動度は、成長温度 550～570℃で最も顕著に増大しており、また、成長時間、すなわち、膜厚の増大とともに増大していることがわかる。今回得られた移動度 1350 cm^2/Vs はこれまでの MOVPE 成長 InN の値としては最も高い値に分類される。これまでの触媒なしの MOVPE 法の検討では、成長時間の増大とともに電気的特性が低下するという傾向がみられた。これは成長中での InN の劣化が原因である。今回、成長温度を下げることにより InN の劣化が抑制されたことがわかる。InN の劣化抑制効果は結晶学的特性からも確認できる。Fig. 2 は X 線ロッキングカーブ半値幅の成長時間依存性である。この結果からも、成長温度 570℃以下では成長中劣化が抑制されているために、膜厚増大

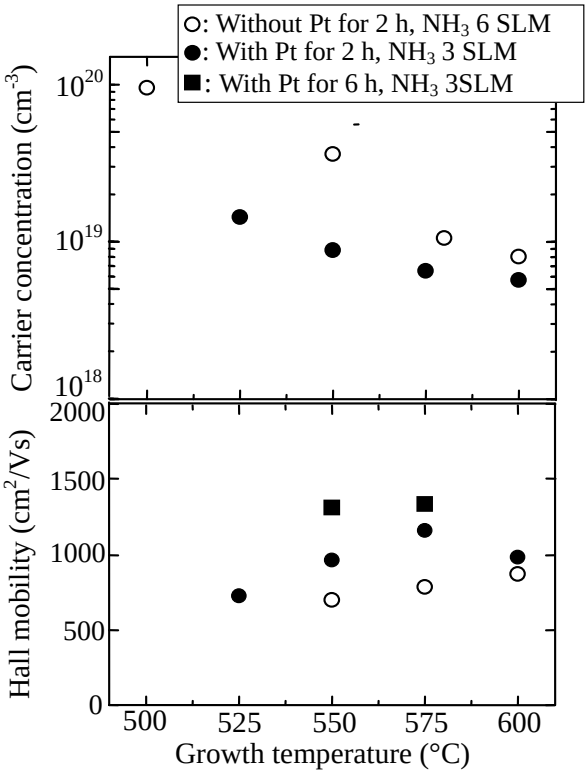


Fig. 1. Growth temperature dependence of carrier concentration and Hall mobility of InN grown with or without Pt catalyst.

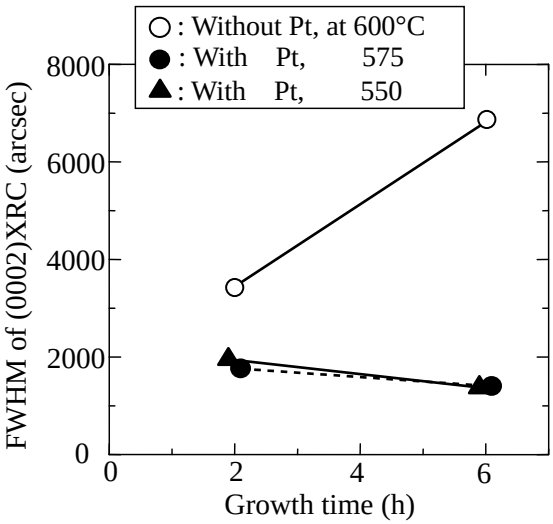


Fig. 2. Growth time dependence of FWHM of (0002) rocking curve for InN grown with or without Pt catalyst.

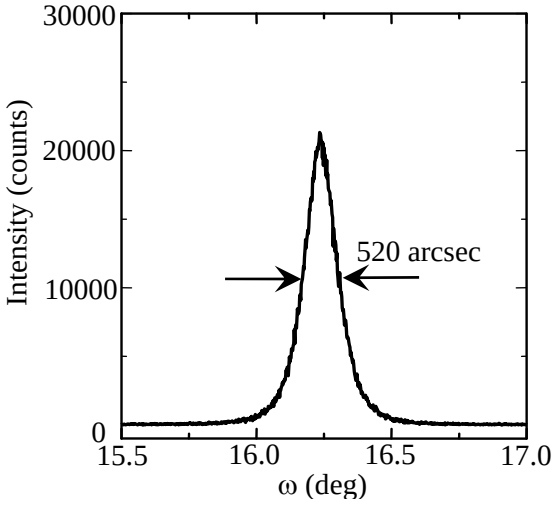


Fig. 3. X-ray rocking curve of (0002) plane for InN grown at 550°C with Pt catalyst on GaN template

による結晶性向上効果が明確に確認される。Fig.3 は Pt 触媒援用 MOVPE 法によって GaN テンプレート上に 550℃で成長させた InN ロッキングカーブである。この結果から、MOVPE 成長 InN しては極めて優れた半値幅 520 arcsec が得られていることがわかる。

以上示したように、触媒援用 MOVPE 法を用いることにより、比較的低温でアンモニアを効果的に分解できるために InN の成長温度を下げることができる。その結果、成長中の InN の劣化を抑制でき、高品質 InN の成長に繋がることが確認された。Pt 触媒の使用によって成長させた InN 中の窒素空孔濃度が低減されていることが、InN の格子定数の精密測定から確認された。

４． まとめ

低温（～500℃）でのアンモニアの高効率分解をねらいとして、InN の白金族金属触媒援用 MOVPE 成長法について検討した。その結果、InN の電気的特性、結晶学的特性からその効果を確認できた。この方法は熱的安定性に乏しい InN 成長にとって重要な技術になると考えられ、今後さらに高度化を図っていく予定である。

【研究部】

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・新井徳道
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・小菅敦
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・大島和樹
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・松本佳典

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、本質的な伝導機構を解明することは困難であった。

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２１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。その際に、FET 界面を自己組織化単分子膜（SAM）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 研究を行った。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 cm^2/Vs の移動度を、F-SAM 界面処理された素子で観測した。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、FET 界面の分子配向に起因した ESR 信号の異方性の観測を行った所、その異方性は界面処理に依存しないことが分かった。同様な異方性は、ヨウ素ドーピングされたルブレン単結晶の ESR による表面評価でも観測された。この異方性を解析した結果、観測された分子配向が、バルク分子配向により説明出来ることが、DFT も用いたフィッテング解析により明らかとなった。さらに、SAM 界面処理された素子の高移動度を反映し、界面未処理試料と比較して、ESR 線幅が減少する結果が得られた。これは電荷キャリアの運動に由来する ESR 線幅の運動による尖鋭化（Motional narrowing）が増強されたためで、電荷キャリアの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 移動度の向上とも明瞭な相関を示した。電荷キャリアのトラップ時間を ESR 線幅から解析した所、界面未処理の場合の~700 ps から F-SAM 界面処理の場合の~60 ps まで、劇的に減少することが明らかとなった。つまり、SAM 界面処理は、薄膜素子の場合と対照的に、界面分子結晶性は変化させないにもかかわらず、電荷キャリアのトラップ時間を劇的に減少させる効果があることが、この高移動度を示すルブレン単結晶 FET を用いた電場誘起 ESR 法にて初めて直接的に証明された。このような効果は高分子 PMMA による界面処理された FET では観測されなかった。これは、ランダム性を持つ PMMA の場合と比較して、SAM 界面のクリーンな性質を反映していると考えられる。

４．ま と め

平成２１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 研究法の確立により、詳細なルブレン単結晶 FET のミクロ評価を行えるようになり、高移動度の発現機構をミクロな観点で解明することに成功した。この様な電場誘起 ESR 研究は世界で初めての例である。今後の課題としては、SAM による界面処理を高度にデザインすることにより、有機単結晶 FET の特性向上を行える可能性を見出したので、それについて検討する予定である。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、今後、詳細な電場誘起 ESR 研究を行う予定である。

研　究　課　題　名
分子およびイオン交換機能を有するセメント関連鉱物の合成

研究代表者名
一関工業高等専門学校・物質化学工学科・大嶋江利子

１．はじめに

セメントに含まれる複数のケイ酸塩鉱物は、結晶内に水分子や重金属イオンを取り込むことが知られている。これらの化合物は特異な層状構造を有し、分子やイオンはその層間に取り込まれることが分かってきている。これらセメント関連鉱物は主に構造材料としての観点から研究がなされてきたため、詳細な組成、結晶構造、物性に関する情報が充分に得られていない。

本研究では、このセメント関連鉱物の分子およびイオン取り込み機能を生かして、機能性材料としての可能性を検討している。機能性材料として利用するためには、詳細な組成、結晶構造、物性に関する研究が不可欠である。さらに、エレクトロニクス分野への応用を考えれば、ある程度の大きさの結晶を育成したり、化合物の組成、構造、純度を制御したりすることも重要になる。

今年度はセメント関連鉱物のひとつである 11Åトバモライト $Ca_5Si_6O_{17}・5H_2O$ に着目し、単相試料が得られる合成条件の検討を行った。また得られた試料の重金属イオン取り込み機能についても検討した。

２．研究経過

11Åトバモライトは水熱法により合成した。原料は市販の SiO_2 と市販の $CaCO_3$ を用い、$CaCO_3$ はあらかじめ 1000℃で処理して CaO とした。Ca と Si のモル比（C/S）、反応温度、反応時間を変化させて合成を行い、得られた試料を粉末 X 線回折（XRD）により評価した。また、結晶粒の観察を走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微（TEM）で行った。

得られた試料の中でほぼ単相に近い試料を用いて、重金属イオン Pb^{2+}の取り込み機能を検討した。Pb^{2+}水溶液には酢酸鉛水溶液を用い、11Åトバモライトを浸漬させ、浸漬前後の水溶液中の Pb^{2+}濃度を ICP で調べた。

３．研究成果

合成条件を検討した結果、C/S が 0.7～0.833、反応温度 180～190℃、反応時間 36 時間以上のとき、ほぼ単相に近い 11Åトバモライトが得られることがわかった。図１に C/S = 0.7 、反応温度 190℃で反応時間を変化させたときの 11Åトバモライトの XRD パターンを示す。反応時間 36 時間以上では不純物としてわずかな SiO2 が観察されるが、ほぼ単相であることがわかる。

C/S が 0.6 では SiO_2 が、0.9 では $CaCO_3$ が不純物として多くなった。また反応温度 195℃以上では、トバモライトとともにケイ酸塩鉱物の一種であるゾノトライトが生成した。

得られた 11Åトバモライトを SEM および TEM で観察したところ、粒径 1～2μm 程度の板状結晶であることがわかった。

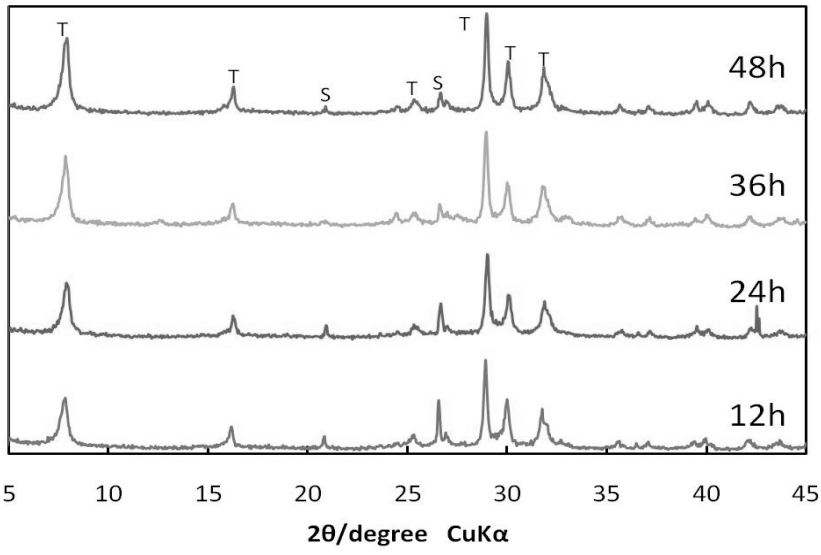


図１　11Åトバモライトの XRD パターン　C/S = 0.7 反応温度 190℃
T：11Åトバモライト　S：SiO_2

次に、C/S = 0.6、反応温度 180℃、反応時間 48 時間で合成した、ほぼ単相の 11Åトバモライトを酢酸鉛水溶液に浸漬させ、重金属イオン Pb^{2+}の取り込み機能を検討した。その結果、Pb^{2+}濃度 10～1000ppm の水溶液で浸漬後の Pb^{2+}濃度が 1/10 以下に減少することがわかった。この Pb^{2+}濃度の減少量は、環境汚染物質である重金属イオンの水溶液からの除去という観点から考えると、有効性が充分あると判断できる。また、

酢酸鉛水溶液に浸漬後の 11Å トバモライトを XRD で調べたところ、浸漬前より格子定数が小さくなっていた。このことは層間隔が減少したことを示唆し、水溶液への浸漬により層間の水分子がより小さい Pb^{2+} と交換したと考えられる。

４．ま と め

セメント関連鉱物の分子およびイオン取り込み機能を生かして、機能性材料としての可能性を検討するため、11Å トバモライトに着目し、合成条件の検討と重金属イオン取り込み機能の検討を行った。11Å トバモライトの合成は水熱法により行い、ほぼ単相に近い試料が得られる条件を見出した。また、重金属イオン Pb^{2+}の 11Å トバモライトへの取り込みについても調べた。その結果、酢酸鉛水溶液への 11Å トバモライトの浸漬により、Pb^{2+}濃度が浸漬前より 1/10 以下に減少した。このとき、Pb^{2+}は 11Å トバモライトの層間に水分子と交換して入ったと考えられる。

多元系スズ酸塩セラミックスの誘電特性評価

東北大学・多元物質科学研究所・山根久典
東北大学・金属材料研究所・塗　溶、後藤　孝

１．はじめに

最近、スズを含む多成分系酸化物において蛍光体の母結晶となる新たな化合物や固溶体が合成され、それらの結晶構造や付活イオンが導入されるサイトと蛍光発光特性が明らかにされてきた[1-5]。母結晶の多元系酸化物は絶縁体で、スズとチタンの元素置換が可能なものも多いが、これらの化合物の誘電特性に関する研究はほとんど行われていない。

本研究では、$CaO\text{-}SnO_2\text{-}Al_2O_3$ 系で合成される４元系化合物の結晶構造を明らかにするとともに、それらの多結晶セラミックスを合成し、複素インピーダンス法を用いて誘電率とその温度変化を調べ、新たな誘電材料の可能性を探ることを目的とした。

２．研究経過

$CaCO_3$(99.99%)、SnO_2(99.99%)、Al_2O_3(99.99%)および TiO_2(99.99%)の各原料粉末を所定量秤量し混合後、ペレット状に圧粉成型した。この成形体を白金板上で電気炉を用いて加熱した。$Ca_2Sn_2Al_2O_9$ と $Ca_7SnAl_6O_{18}$ の単結晶は、出発原料中の金属元素モル比 Ca：Al：Sn がそれぞれ 5：1：4 と 8：10：1 のものを 1823 K まで加熱後、1773 K まで 5 K/h で冷却することにより作製された。単結晶 X 線回折法で、これらの化合物の結晶構造を解析した。

各金属元素が $Ca_2Sn_2Al_2O_9$ と $Ca_7SnAl_6O_{18}$ の組成の割合となるように秤量・混合した原料粉末を 1773 K で 24 h 加熱し、固相反応法で多結晶焼結体試料を作製した。この試料に金ペーストで金箔電極を焼き付けた後、インピーダンスアナライザーと電気炉を用いて各温度における誘電率を測定した。

３．研究成果

$CaO\text{-}SnO_2\text{-}Al_2O_3$ 系では、Barbanyagre と Kotlyarov により $Ca_8Al_{10}Sn_7O_{37}$ と $Ca_7SnAl_6O_{18}$ の２つの化合物が報告されていたが[6]、それらの結晶構造は明らかにされていなかった。本研究では、$Ca_2Sn_2Al_2O_9$ と $Ca_7SnAl_6O_{18}$ の組成の単結晶が合成された。結晶構造解析の結果、$Ca_2Sn_2Al_2O_9$ は斜方晶系 a = 8.9866(6), b = 5.4894(11), c = 14.9030(18) Å、空間群 *Pcan* で $Na_2Ti_2Si_2O_9$ (ramsayite)と同型構造であることが示された。Fig.1(a)に VESTA[7]で描いた $Ca_2Sn_2Al_2O_9$ の結晶構造を示す。$Ca_7SnAl_6O_{18}$ の X 線回折ピークは斜方晶系 a = 7.6555(2), b = 10.6162(4), c = 10.8004(4) Å(空間群 *Pnnm*)で指数付けすることができた。$Ca_7SnAl_6O_{18}$ の結晶構造は基本的には $Na_{12}Ca_3Fe_2(Si_6O_{18})_2$ (imandrite)と同型構造で、Al_6O_{18} の六員環と SnO_6 の八面体が酸素原子を共有して３次元網目構造を成し、その網目の中に設けられた隙間サイトに Ca 原子が統計的に入っている（Fig.1(b)）。電子線回折パターンでは、*Pnnm* の格子定数で説明される基本反射ピークに加え、Ca の不規則配列を反映したディフューズなストリークが観察された。

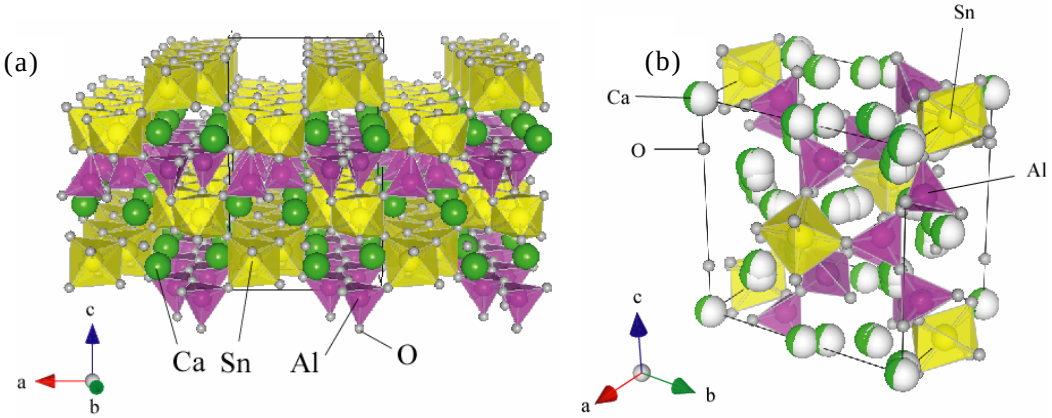


Fig.1　$Ca_2Sn_2Al_2O_9$(a)と $Ca_7SnAl_6O_{18}$(b)の結晶構造

固相反応により合成された $Ca_2Sn_2Al_2O_9$ と $Ca_7SnAl_6O_{18}$ の多結晶体の相対密度はおよそ 70%であった。図 2 に周波数 1 MHz で測定されたこれらの試料の比誘電率と誘電損失 tanδの温度依存性を示す。$Ca_7SnAl_6O_{18}$ の多結晶体の 300 K における比誘電率は 44 で、温度の上昇とともに徐々に増加し、1073 K で 49 となった。$Ca_2Sn_2Al_2O_9$ の多結晶体で測定された比誘電率も、室温の 41 から 1073 K の 43 まで増加した。$Ca_7SnAl_6O_{18}$ における tanδの温度依存性では、400-450 K で 0.005–0.09 の値のピークがみられた。これに対し $Ca_2Sn_2Al_2O_9$ では、この温度領域での tanδの値に大きな変化はなく、ほぼ 0 であった。$Ca_7SnAl_6O_{18}$ で観察された tanδのピークと Ca 原子の不規則配列との間に何らかの関係があるかもしれない。800 K 以上では、$Ca_2Sn_2Al_2O_9$ と $Ca_7SnAl_6O_{18}$ の試料とも tanδの値が急激に増加し、1060 K ではおよそ 0.025 となった。

Fig.3 に $Ca_7SnAl_6O_{18}$ の試料について 926 K 以上で測定された複素インピーダンスをプロットした。原点を通る半円がみられ、半円と実軸の交点から見積もった導電率を Fig.4 に示す。$Ca_7SnAl_6O_{18}$ の導電率は、1061 K で 1.2 x 10^{-5} Sm^{-1} の値を示し、温度依存性より求めた活性化エネルギーは 1.0 eV となった。$Ca_2Sn_2Al_2O_9$ の導電率は、1062 K で 2.7 x 10^{-7} Sm^{-1} で $Ca_7SnAl_6O_{18}$ の値より一桁以上低く、また、活性化エネルギーは 2 倍程度の 2.1 eV であった。この事からも $Ca_2Sn_2Al_2O_9$ は室温付近では高抵抗の絶縁体であることが示された。

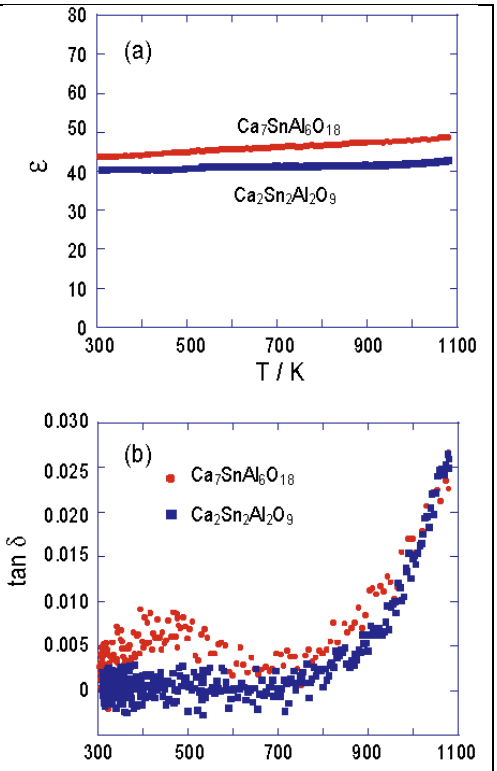


Fig.2 $Ca_2Sn_2Al_2O_9$と$Ca_7SnAl_6O_{18}$の比誘電率(a)と誘電損失(b)

４．ま と め

本研究では、単結晶 X 線回折法で $Ca_2Sn_2Al_2O_9$ と $Ca_7SnAl_6O_{18}$ の結晶構造を明らかにするとともに、多結晶試料について複素インピーダンス法で、誘電率や導電率の測定を行った。

携帯電話などの移動体通信用高周波フィルターに用いられているセラミックス材料では、その比誘電率の値が 20~100 程度で、誘電損失が小さく、共鳴周波数の温度係数が+/- 3 ppm/K と極めて小さい。共鳴周波数の温度変化は、誘電率の温度変化とも関係しており、$Ca_2Sn_2Al_2O_9$ の誘電率の温度変化率(3600 ppm/K)は、この基準に対しかなり大きい。今後、既存の材料で行われているのと同様、元素置換やセラミックスの組織制御によって温度係数を縮小させることができれば、$Ca_2Sn_2Al_2O_9$ 系の材料が新たな高周波素子材料の候補となる可能性が考えられる。

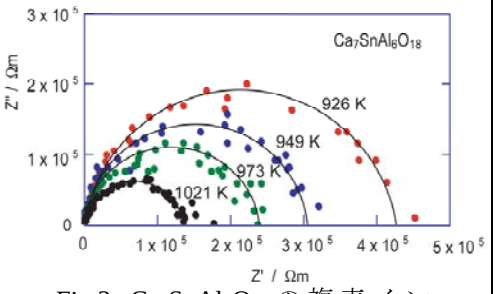


Fig.3 $Ca_7SnAl_6O_{18}$ の複素インピーダンスプロット

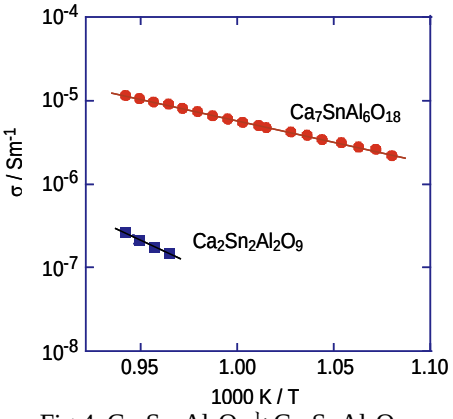


Fig.4 $Ca_2Sn_2Al_2O_9$と$Ca_7SnAl_6O_{18}$ の導電率の温度依存性

文献

1. Y. Kaminaga, H. Yamane, T. Yamada, Acta Crystallogr., C62 (2006) i57-i58.
2. Y. Kaminaga, H. Yamane, T. Yamada, J. Amer. Ceram. Soc., 90 (2007) 1917-1920.
3. Y. Kaminaga, T. Yamada, H. Yamane, Acta Crystallogr., C63 (2007) i10-i12.
4. H. Yamane, Y. Kaminaga, S. Abe, T. Yamada, J. Solid State Chem., 181 (2008) 2559-2564.
5. S. Abe, H. Yamane, H. Yoshida, Mater. Res. Bull., 45 (2010) 367-372.
6. V. D. Barbanyagre, R. A.Kotlyarov, Belgorod. Gos. Tekhnol. Akad. Stroit. Mater., Belgorod, 1 (2001) 42-44.
7. K. Momma, F. Izumi, J. Appl. Crystallogr., 41 (2008) 653–658.

レーザーCVD 法による切削工具用アルミナコーティングの合成と微細構造観察

財団法人ファインセラミックスセンター　木村 禎一

Preparation of alumina coatings for cutting tools by laser CVD and thier microstructure

Teiichi Kimura[1], Hideaki Matsubara[1], Tetsushi Matsuda[1], Hiroshi Nomura[1], Takashi Goto[2]
[1]Japan Fine Ceramics Center, Nagoya 456-8587
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: alumina, laser chemical vapor deposition, coating, microstructure

α-Al_2O_3 coatings were prepared by laser chemical vapor deposition (LCVD) and the deposition conditions on phase, orientation and microstructure of Al_2O_3 film were investigated. γ-Al_2O_3 films were obtained at deposition temperature below 1100 K, whereas α-Al_2O_3 films were obtained at deposition temperature above 1100 K. γ-Al_2O_3 films were morphologically characterized by a cone-like structure, while α-Al_2O_3 films had hexagonal faceted grains. Porous α-Al_2O_3 films were formed at high T_{vap} (443 K) and low P_{tot} (0.47 kPa). At T_{vap} = 413 K, α-Al_2O_3 film had hexagonal and rectangular plate-like grains with finely faceted edges. With increasing P_{tot} = 0.93 to 1.4 kPa, (006)-oriented α-Al_2O_3 film with a hexagonal terrace texture was obtained.

1. 緒言

金属の切削加工に用いられる工具には、WC-Co 系の超硬合金が用いられてきた。しかし、近年、切削の高速化、乾式化が産業界から強く求められており、このような切削プロセスにおける切削中の工具温度上昇に耐えうる工具の開発が急務である。現在の WC-Co 系超硬合金は、1273 K 程度で機械的特性が低下することが知られているが、その表面に、代表的な高硬度セラミックスの一つであるアルミナをコーティングすることによって、高温での機械的特性が大幅に改善され、工具の長寿命化、切削プロセスの高効率化が可能になると期待されている。すでに、アルミナコーティング工具が市販されているが、最高硬度のα-アルミナをコーティングする技術は開発途上であり、現在よりも低温かつ高速でコーティングできる技術の開発が求められている。本研究では、α-アルミナの低温合成を主たる目的として、レーザーCVD 法によるコーティングを試み、成膜速度、成膜温度、コーティングの微細構造について検討を行う。

2. 実験方法

原料にはアルミニウムアセチルアセトナート $Al(acac)_3$ を用い、403–443 K で気化させて Ar キャリアガスを用いて基板直上へ搬送し、二重管ノズルの出口で O_2 ガスと混合して CVD 炉内に導入した。Ar および O_2 ガス流量は、ともに 3.3×10^{-6} $m^3 s^{-1}$ (200 sccm) とした。CVD 炉内の全圧 (P_{tot}) は 0.47–2.33 kPa の間で変化させた。基板には YSZ 板 (12.5 mm × 12.5 mm × 1.0 mm) を用い、基板ステージ上で予熱した。予熱温度 (T_{pre}) は、室温から 973 K とした。Nd:YAG レーザー (波長 1064 nm; 連続発振モード) を、石英ガラス窓を通して、レーザー光が基板全体を覆うように光学レンズでやや拡大して照射した。レーザー出力 (P_L) は、88 から 260 W の間で変化させた。成膜温度 (T_{dep}) は、基板背面の熱電対を用いて測定した。

膜の相同定には、X 線回折を用いた。膜の形態は、走査型電子線顕微鏡を用いて観察した。膜の組成を電子線励起固体表面イメージング分析システムを用いて調べた。

3. 結果および考察

T_{dep} および T_{vap} の変化による、Al_2O_3 膜の生成相の変化は以下の通りであった。いずれの T_{vap} でも、T_{dep} = 1020 ~ 1060 K (P_L = 88 W) では、γ単相膜となった。T_{vap} = 403 K では、T_{dep} > 1070 K 以上で、γとθ相の混相膜となった。T_{vap} = 413 K では、T_{dep} = 1090 K (P_L = 111 W) でθとγ相の混相となり、T_{dep} > 1116 K (P_L = 134 W) ではθとα相の混相膜となった。T_{vap} > 423 K 以上では T_{dep} の上昇とともに、γ相からγとαの混相、 α単相と変化した。

図1に、種々の T_{vap}、P_{tot} および P_L で合成した Al_2O_3 膜の表面SEM像を示す。T_{vap} = 443 K、P_{tot} = 0.93 kPa および P_L = 192 W で合成した (104) (006) 共配向α- Al_2O_3 膜では、六角形の自形を有した結晶が、基板と垂直およびある角度を持って重なり合うように成長した (図1(a))。P_{tot} を 1.4 kPa に上昇させると、(006) 面に配向した膜となり、六角形のステップ・テラス構造が表面に発達した膜となった (図1(b))。P_{tot} = 0.93 kPa で P_L を 238 W に上昇させると、丸みを帯びた六角形および長方形の結晶が成長した (図1(c))。P_{tot} = 0.47 kPa および T_{vap} = 443 K では、多孔質のα-Al_2O_3 膜となった (図1(d))。CVD では、生成物の形態が合成条件によって変化し、原料の過飽和度が増加するにつれて、多孔質の微細構造になることはよく知られている。本実験でも、高 T_{vap} では原料の供給量が実際に他の条件と比べて二倍程度に上昇し、気相中での過飽和度が上昇して多孔質の膜が成長した。T_{vap} を 433 K に低下させると、平らな六角形の板状結晶が基板とある方向を向いて重なり合うように成長し、板状結晶の側面は微細なファセットが生成した (図1(e))。P_{tot} を 2.3 kPa へ上昇させるとγ単相膜となり、柱状の断面形態を持つカリフラワー状の組織が成長した (図1(f))。

図2に、Al_2O_3 膜の微細構造に及ぼす P_{tot} および T_{vap} の影響をまとめて示す。低 P_{tot} (0.47 kPa) かつ高 T_{vap} (443 K) では、多孔質のα-Al_2O_3 膜となった (図1(d))。P_{tot} を 0.47 ~ 1.4 kPa へと上昇させると、表面に六角形のステップ・テラス構造をもつ柱状の結晶が成長し (図 1(a), (b))、一方、T_{vap} を 433 ~ 413 K へと減少させると、側面にファセットが発達した六角形および長方形の板状結晶が成長したα-Al_2O_3 膜となった (図 1(e))。さらに高い P_{tot} および低い T_{vap} では、α相とθおよびγ相の混相膜となり、結晶粒がランダムな向きを向いて成長したが、表面には六角形や四角形のファセットが成長した。P_{tot} > 1.4 kPa ではγ相膜となり、コーン状の断面組織を持つ、カリフラワー状組織が生成した (図1(f))。

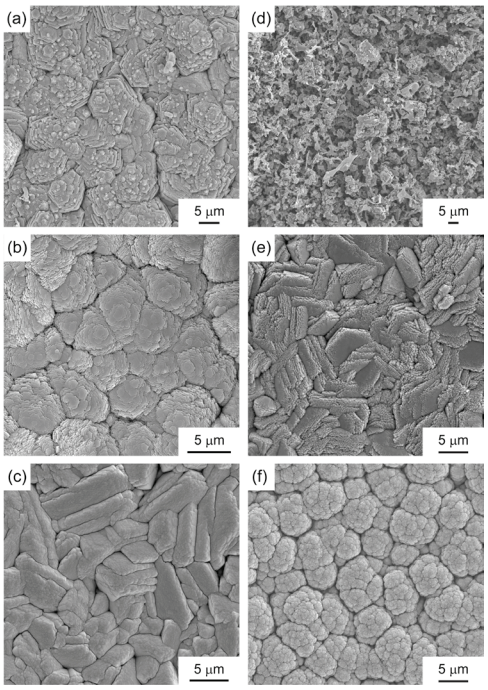


Fig. 1 Surface SEM images of Al_2O_3 films prepared at T_{vap} = 443 K and various P_{tot} and P_L: P_{tot} = 0.93 kPa and P_L = 192 W (a), P_{tot} = 1.4 kPa and P_L = 192 W (b), P_{tot} = 0.93 kPa K and P_L = 238 W (c), and at P_L = 192 W and various P_{tot} and T_{vap}: P_{tot} = 0.47 kPa and T_{vap} = 443 K (d), P_{tot} = 0.47 kPa and T_{vap} = 433 K (e), and P_{tot} = 2.3 kPa and T_{vap} = 433 K (f).

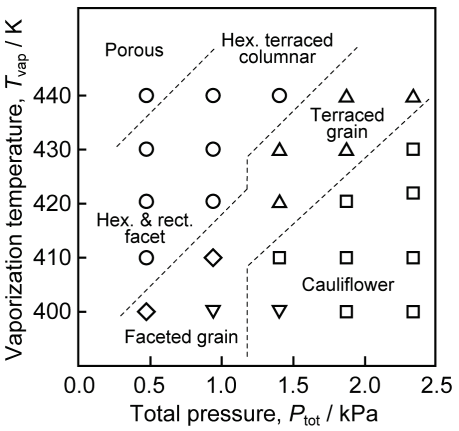


Fig. 2 Effects of P_{tot} and T_{vap} on the texture of Al_2O_3 films prepared at P_L = 192 W. Open circles: α-Al_2O_3 films; open triangles: α- and γ-Al_2O_3 films; open rhombic: α- and θ-Al_2O_3 films; open reversed triangles: γ- and θ-Al_2O_3 films; open squares: γ-Al_2O_3 films.

4. まとめ

LCVD 法により、種々の条件で Al_2O_3 膜を合成した。低 P_{tot} (0.47 kPa) および高 T_{vap} (443 K) では、多孔質のα-Al_2O_3 膜となったが、T_{vap} を 433 ~ 413 K へと減少させると、側面にファセットが発達した六角形および長方形の板状結晶が成長した。P_{tot} = 0.93 ~ 1.4 kPa では、六角形のステップ・テラス構造が緻密に成長した c 軸配向のα-Al_2O_3 膜が得られた。

謝辞

本研究の一部は、東北大学金属材料研究所附属金属ガラス総合研究センターの支援の下で行われました。

利用機器名

電子線励起固体表面イメージング分析システム、回転対陰強力 X 線発生装置

両極性遷移金属酸化物の高温輸送特性評価

研究代表者名
東北大学・多元物質科学研究所・高橋純一

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・後藤孝

1. はじめに

熱電変換材料は水素貯蔵材料，固体燃料電池材料などとともに次世代新エネルギー材料と位置づけられている。近年， $Na_xCo_2O_4$ 系， $(Ca_2CoO_3)_x(CoO_2)$系，$(ZnO)_m/In_2O_3$ 系，Bi-Sr-Co-O 系など多種の新規高効率酸化物熱電材料が見出された。遷移金属酸化物は遷移金属元素が安定な混合原子価状態をとりうるため，その実用温度領域における輸送特性は一般に正孔（p 型），または，電子（n 型)をキャリアとするシングルバンドモデルで説明される。一方，ドーピング元素が規則配列する場合などに正孔と電子濃度が近く，両極性を示すことがある。このような両極性半導体酸化物はマルチバンドを形成するため，熱電材料としては性能が低いと考えられていた。本共同研究では熱電特性に及ぼす両極性キャリアの影響について実験的に検討することを目的とし，両極性遷移金属酸化物の多結晶試料作製，高温度領域における輸送特性（ホール係数，キャリア濃度，キャリア移動度，電気伝導度，ゼーベック係数，熱拡散率など）の測定と評価を行う。

2. 研究経過

スピングラス相として知られる $Co_{3-x}Ru_xO_4$ は構造式$(Co)_{tet}[Co_{2-x}Ru_x]_{oct}O_4$（添え字の tet および oct はそれぞれ酸素に配位された四面体位置および八面体位置を表す）で表されるスピネル構造を持つ。Co_2RuO_4（x = 1）中の Co および Ru の電荷分布は，初期の研究では$(Co^{2+})[Co^{2+}Ru^{4+}]O_4$と考えられていたが，^{99}Ru メスバウワースペクトル分析により tet サイトが Co^{2+}（high spin），oct サイトが Co^{III+}と Ru^{III+}（いずれも low spin）であると提案されている。しかしながら，過去の論文，JCPDF（ISID）データベースなどでは Co_2RuO_4（x = 1）が報告されているが，研究代表者らが行った $Co_{3-x}Ru_xO_4$ 多結晶体合成と結晶構造解析による格子定数の精密化の結果は，単相が $0.5 \leq x \leq 0.7$ の狭い範囲でのみ得られ，x = 1 の単相は得られていない（x = 1 の試料は $Co_{3-x}Ru_xO_4$ 相（$x \simeq 0.7$）と RuO_2 の混合物）。さらに $Co_{3-x}Ru_xO_4$（$0.5 \leq x \leq 0.7$）では酸素欠損が存在する。これらのことから，$Co_{3-x}Ru_xO_4$ 相中の電荷分布はより複雑であることが推察される。本研究では $Co_{3-x}Ru_xO_4$ のゼーベック係数，電気伝導度の温度依存性を説明できる電荷分布モデルを検討した。

3. 研究成果

$Co_{3-x}Ru_xO_4$（x = 0.5，0.6，0.7）は空気中，室温～800℃の範囲においてゼーベック係数が正値の半導体的導電性を示した。ゼーベック係数は 130℃付近（約 180～230 μ VK^{-1}）に大きな極大と 530℃付近（約 70～90 μ VK^{-1}）に小さな極大があり，800℃では 60 μ VK^{-1} に収斂した。絶対値を比較すると x が小さい方がゼーベック係数値は大きく，電気伝導度は小さい。電気伝導度の温度依存性は log σ -T^{-n}（n = 1/4，1/2，1），log σ T-1/T とも直線関係になく，伝導機構は単純なシングルバンドモデルに基づくホッピング機構では説明できない。検討の結果，低温度領域では$(Co^{2+})_{tet}+[Co^{3+}]_{oct} \rightleftharpoons [Co^{2+}]_{oct}+(Co^{3+})_{tet}$ による電荷交換反応，中温度領域では $2[Co^{3+}]_{oct} \rightleftharpoons [Co^{2+}]_{oct}+[Co^{4+}]_{oct}$ による電荷不均化反応，高温度領域では$[Co^{3+}]_{oct}+[Ru^{3+}]_{oct} \rightleftharpoons [Co^{2+}]_{oct}+[Ru^{4+}]_{oc}$ 不均化反応により生成する正孔（価電子帯）と電子（伝導体）が伝導に寄与していると考えられる。

4. まとめ

$Co_{3-x}Ru_xO_{4-d}$のゼーベック係数，電気伝導度は従来の$(Co^{2+})[Co^{2+}Ru^{4+}]O_4$や$(Co^{2+})[Co^{3+}Ru^{3+}]O_4$構造では説明できない複雑な温度依存性を示す。熱力学的に十分ありうる電荷交換反応や不均化反応を考慮した本モデルは，現時点ではまだ十分定量的ではないが，複雑な変化を説明できる点やドーピング系，多元系に拡張・展開が可能である点，さらに検討するに値する。今後は酸素不定比性，磁気特性などを考慮し，より定量的なモデルの構築を目指す。

衝撃波により誘起されるセラミックスの壊れ方機能

東京工業大学・応用セラミックス研究所· 阿藤敏行

１．はじめに

セラミックス材料における脆性は本質的な特性である。したがって、壊れることを前提とした材料の利用法という材料開発の方向性が考えられる。すなわち、壊れ方を一種の機能として捉え（これを“壊れ方機能”と呼ぶ)、システムの一部が壊れることで全体の安全性を高める方法である。そのためには、壊れ方を人為的に制御する必要があるが。材料がそれ自身の性質として持っている、応力誘起による構造相転移や化学反応を利用することが出来れば、よりアクティブな壊れ方の制御が可能となるかもしれない。

応力誘起による相転移は数多く知られているが、微視的な組織や破砕挙動に及ぼす影響については、ほとんど調べられていないのが現状である。ムライトのナノ微細化を始めとした、様々なセラミックスの衝撃誘起相転移における微視的な機構を明らかとすることができれば、制御された“壊れ方機能”を持った様々な応用が可能となるものと予想される。

２．研究経過

研究代表者のグループでは、超高速の衝突を使った衝撃超高圧実験により、ムライト（$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）が相変化を伴って顕著なナノ微細化を起こすことを見いだした。ナノ微粒子粉末となる際には膨大なエネルギーが吸収され、さらに、飛散に際してナノ微粒子の運動エネルギーが空間的に分散される効果もあるため、二次的に発生する破壊現象を最小とすることが期待できる。ムライトの相転移は，30 GPa 以上で約10%の大きな体積減少を示し，約 70 GPa まで混合相を示すが、この混合相領域の回収試料中に，10 nm 程度の微細な結晶粒が結晶方位を揃えながら分散した特異な組織が観察されている。このようなナノ微細組織の生成機構としては，結晶構造，また化学組成に起因する酸素欠損の影響によるものと推察している。

今年度はムライトに結晶構造が類似したアルミノケイ酸塩鉱物であるシリマナイト族（$Al_2O_3 \cdot SiO_2$）のアンダルサイトおよびカイヤナイトについて衝撃回収実験を行い、それらの相転移と微細組織の観察を行った。得られた結果を、以前に実験を行ったシリマナイトの結果も含めて考察することにより、出発物質の結晶構造が衝撃圧縮により誘起される相転移や微細組織にどのような影響を及ぼすのかについて検討した。

３．研究成果

実験に用いたアンダルサイト、カイヤナイトはブラジル産の天然鉱物で、粉末X線回折によりほぼ単相の試料であることを確かめた。試料は直径 14 mm 厚さ 1 mm の円盤状に整形し、純鉄製の回収カプセルに収納し、二段式軽ガス銃により 48 - 65 GPa の圧力範囲で衝撃回収実験を行った。

カイヤナイトは 65 GPa までの圧力範囲では相転移を起こさず、TEM により観察した微細組織にも大きな変化は見られなかった。一方、アンダルサイトは 52 GPa 以上でアモルファス相への相転移を起こすことが、粉末 X 線回折により明らかとなった。52 GPa で衝撃圧縮した試料では、数 10 nm レベルでの積層欠陥が二次元的に生成し、これらの積層欠陥に沿ってアモルファス化が進行していることが分かった。

以上の結果は、シリマナイトが 38 GPa 以上で相転移する際、数 10 nm の一次元的な層状欠陥に沿ってアモルファス化することと対照的である。出発物質の結晶構造の違いにより、相転移圧のみならず、微細組織も大きく異なることが明らかとなった。

これら 3 種類の多形の結晶構造を比べると、シリマナイトは 4 配位と 6 配位の Al^{3+}を構造中に持っているのに対し、アンダルサイトは 5 配位と 6 配位、カイヤナイトは 6 配位の Al^{3+}だけを持っている点が特徴である。高圧下では陽イオンは高い配位数が安定化されることが、相転移圧に影響を与えているものと考えられる。シリマナイトとアンダルサイトに見られる微細構造の違いも、出発物質の結晶構造の違いに起因していると考えられる。どちらの結晶構造も AlO_6 からなる 6 配位八面体が稜共有した柱を持っている。この柱は互いに SiO_4 からなる 4 配位四面体とともに、シリマナイトでは 4 配位の AlO_4 で、アンダルサイトでは 5 配位の AlO_5 で連結されている。アンダルサイトで 2 次元的な積層欠陥が観察されたのは、異方的な AlO_5 による結合を持つためだと考えられる。

４．ま と め

今回の実験結果より、出発物質の化学組成は同じで結晶構造の異なる多形であっても、相転移の有無、あるいは相転移圧の違い、またその結果生じる微細組織に大きな違いがあることが分かった。このことは、高温高圧状態が約 1μ秒程度のパルス的な衝撃圧縮法の非平衡的な特徴が前面に出た結果と捉えることができ、新しい壊れ方機能を持った材料を探索する上で、重要な要因であろう。

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

銅酸化物高温超伝導体は発見以来理論及び実験両面からその超伝導機構解明に対して様々な研究がなされてきている．この電子状態を調べる手段の一つに不純物置換効果がある．超伝導を担う CuO_2 面の Cu を Zn 等の非磁性元素や Ni 等の磁性元素で置換することによる電子状態の変化を調べるものである．この置換効果においても銅酸化物高温超伝導体は特異な振る舞いを示すことが知られている．特に Ni 置換効果において，キャリアであるホールによって弱められていた反強磁性相関が，Ni 不純物置換により増強することや，ホールが Ni サイトの近傍に強く局在することが中性子散乱，XAFS 等の実験で報告されている．本研究では共鳴非弾性 X 線散乱によって，不純物近傍の電子状態が直接観測可能であるかを考察した．

２．研究経過

本研究では，Ni イオン近傍のキャリア分布など調べるため，銅の $3d(x^2\text{-}y^2)$軌道及び酸素 $2p_\sigma$軌道からなる d-p 模型に基づいて Ni 磁性不純物置換の電子状態に対する効果を考察した．ここで Ni 不純物サイトに対しては，$3d(x^2\text{-}y^2)$と $3d(3z^2\text{-}r^2)$軌道及び頂点酸素の $2p_\sigma$軌道も取り入れた．この模型の 8 単位格子程度までのクラスターに対するハミルトニアン行列を直接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，それぞれの軌道におけるホール濃度の期待値を計算した．

キャリアが注入されていない場合のホール分布と注入された場合のホール分布を比較した結果，現実的なパラメータで，Ni 不純物サイトの最隣接酸素サイトの軌道にキャリアが束縛され，そしてまわりの Cu サイトの反強磁性相関が強くなることが，理論計算として初めて明らかになった．

次に，このキャリアの束縛状態を直接調べる方法として，Ni K 吸収端共鳴非弾性 X 線散乱の実験手法の有効性を考察した．Ni K 吸収端共鳴非弾性 X 線散乱は，入射 X 線の吸収により，Ni 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．この中間状態で生成される 1s 内殻ホールは不純物サイトである Ni サイトだけであるため，励起される 3d 電子は Ni サイトでのみ生じることになる．その結果 Ni サイト近傍の電子励起を直接観測できることになる．

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．その結果，まず，ホールが注入していない場合，ニッケル・酸素間の電荷移動に対応したスペクトル構造が現れることが明らかになった．そして，ホールを注入した場合，ホールが Ni サイト近傍で束縛されていることに起因した励起スペクトルが電荷移動ギャップ内に現れることが明らかになった．以上のようなスペクトルの特徴が将来実験で観測されることが期待される．

３．研究成果

以上の研究結果は，国際ワークショップ ICC-IMR workshop "Physics on Transition Metal Based Superconductors"で報告し，また，Phys. Rev. B 80, 224519 (2009)に出版された．

４．まとめ

銅酸化物高温超伝導物質の Ni 不純物置換効果に関して，Ni 不純物近傍でキャリアであるホールが束縛されうることを理論的に初めて明らかにした．そしてその束縛の様子を Ni K 吸収端共鳴非弾性 X 線散乱で直接観測可能であることを明らかにした．

研　究　課　題　名
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
東北大学・金属材料研究所・佐藤 伊佐務、名古屋大学・大学院理学研究科・出口 和彦
名古屋大学・大学院理学研究科・井村 敬一郎、名古屋大学・大学院理学研究科・田村 暢之
名古屋大学・大学院理学研究科・尾崎 英祐、名古屋大学・大学院理学研究科・壁谷 典幸

１．はじめに

2000 年以降、強磁性と超伝導の共存・競合を示すウラン系化合物がいくつか発見され、関心を集めている。磁束を排除する超伝導の Meissner 効果と、磁束を内部に引き込もうとする磁石の性質は互いに相容れないものであることから、超伝導と強磁性は犬猿の仲と考えられてきた。この排他的相性は、磁石の内部に存在する巨大な分子磁場が超伝導 Cooper 対（シングレット対）を破壊することからも明らかである。しかし、これらの予想に反し、超伝導を示す不思議な強磁性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。ウラン系磁性超伝導体において、相対立する 2 つの長距離秩序が如何に住み分け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、UGe_2、URhGe、および UCoGe の 3 種が知られている。これまで我々は、UGe_2 に対し良質の単結晶を育成し種々の物性測定を行ってきたが、高圧下でのみ超伝導が発現することに起因する実験的困難さから、本質を解明するには至っていない。これに対し、オランダのグループによりごく最近発見された UCoGe は、常圧でも超伝導を示すことから、実験的には都合がよい。この理由により、本研究では、UCoGe に焦点を絞り研究を行った。

３．研究成果

アルファ放射体実験室に設置されたテトラアーク炉を用い、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。同じインゴット中でも場所により、転移温度などは大きく異なる。物性評価装置（PPMS）により基礎物性をチェック後、適当な単結晶試料を名古屋大学に送付し、高圧下かつ極低温において、電気抵抗、ac 磁化率、および比熱測定を行った。その結果の一部を図 1 に示す。2.5 K 付近に見られる異常は強磁性転移によるものであり、0.5 K 付近の異常は超伝導転移に対応する。この試料に対し ac および dc 磁化（物性研・榊原研との共同研究）を測定した結果、従来の超伝導体とは異なり、下部臨界磁場が存在しないことを見出した。これは、外部磁場がなくとも磁束状態が存在することを示唆しており、「自己誘導ボルテックス」の存在の可能性を示すものと考えられる。また、京大・石田グループとの共同研究（NQR 実験）により、強磁性と超伝導がミクロに共存することを示す証拠を得た。(1) さらに、ミクロプローブにおいても、自己誘導ボルテックスの存在をうかがわせる結果を得た。

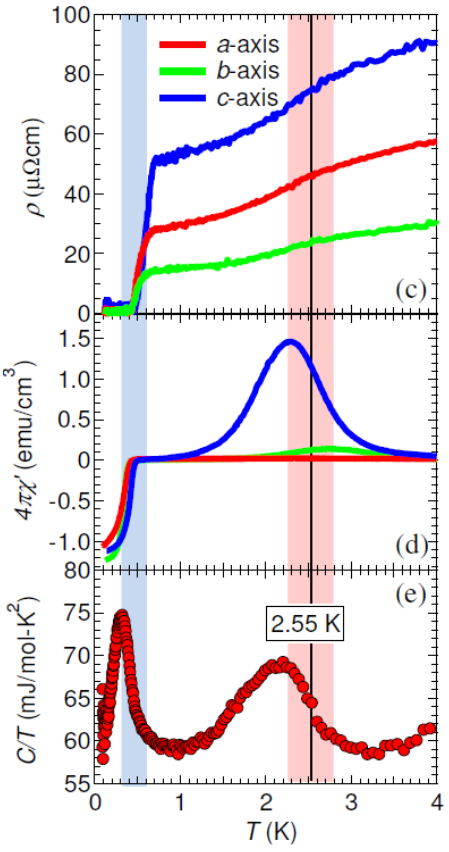


図 1. UCoGe の電気抵抗、磁化率および比熱の温度依存

４．まとめ

UCoGe の単結晶を育成し、極低温下で種々の測定を行い、強磁性超伝導体特有の現象（自己誘導ボルテックスの存在の可能性）を見出した。

[1] T. Ohta, T. Hattori, K. Ishida, Y. Nakai, E. Osaki, K. Deguchi, N.K. Sato, and I. Satoh, “Microscopic Coexistence of Ferromagnetism and Superconductivity in Single-Crystal UCoGe, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, No.2 (2010) 023707.

事前曲げ歪効果の Nb_3Sn，MgB_2 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
岡山大学大学院自然科学研究科　村瀬　暁

研究分担者名
岡山大学大学院自然科学研究科　延原正彦，中島康希
東北大学金属材料研究所　淡路　智，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．超伝導線は一般に高温で超伝導体を生成し，使用される極低温まで冷却されるので，700 から 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，超伝導体は，圧縮歪を受ける。また，超伝導体は，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]。しかし，Nb_3Sn 線において室温で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。この原因は，3 次元歪を実験的かつ解析的に検討することによって，明らかになりつつある。 [2-5].

今年度は，主に外部補強(CuNb) および内部補強 Nb_3Sn 線と銅安定化 Nb_3Sn 線，RRP 法と呼ばれる Nb_3Sn フィラメントがチューブ状になった Nb_3Sn 線，さらに高温超伝導線として市販されている Y 系超伝導テープ線材について解析した。3 次元歪解析[6]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 Nb_3Sn 線，内部に補強材が配置された内部補強 Nb_3Sn 線，外部に銅安定化材が配置され補強材のない銅安定化 Nb_3Sn 線の 3 種類および Nb_3Sn 超伝導体がチューブ状となった Restacked Rod Process (RRP)線材で，補強なし，CuNb 補強，Ta バリアタイプの 3 種類である。FEM で用いた解析モデルの断面を 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 Hastelloy，中間層 Y_2O_3，YSZ，CeO_2，超電導層 $YBa_2Cu_3O_x$（YBCO）から成る SuperPower 社から市販されているモデルである．

Nb_3Sn では，Nb_3Sn の生成から室温での事前曲げ，極低温での冷却を模擬して，次の段階ごとに解析を行った。まず，650 ℃の Nb_3Sn 生成熱処理温度ですべての歪をゼロとし，室温(300 K)まで冷却し，事前曲げ歪±0.8%を 5 回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, Hastelloy は弾塑性体で，Cu, Cu-Sn, Cu-Nb は降伏応力が温度変化する，Ta, Nb_3Sn, $YBa_2Cu_3O_x$ Y_2O_3，YSZ，CeO_2 は弾性体と設定した。

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 77 K とした．

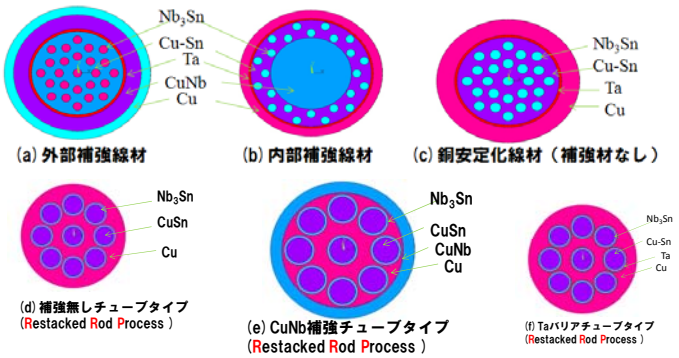


Fig. 1 解析した Nb_3Sn 線のモデルの断面

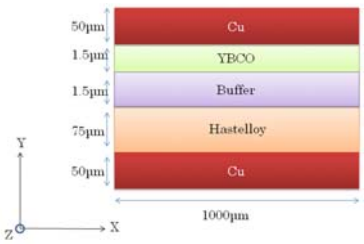


Fig. 2 解析した Y 系テープの断面

３．研究成果

3.1 Nb_3Sn[7]

ブロンズ法 Nb_3Sn 線のなかでは外部補強線材が最も事前曲げ効果が得られることが分かった． Fig. 3 は外部補強線材における印加歪 - 3 次元(von Mises)歪特性である．印加歪 0%(as-cooled)では，事前曲げ歪を加えることによって，0.42%から 0.25%に低下した。また，3 次元歪は印加歪に対して最小値を示し，事前曲げによって印加歪の最小値が 0.45%から 0.22%に低下した。事前曲げ前後の各方向歪の値の変化から，印加歪 0%時の 3 次元歪の低下，3 次元(von Mises)歪が最小値をとるときの印加歪の値の低歪側へのシフトは，3 方向の歪がすべて低下しているが，z 軸方向の歪の寄与が最も大きいことがわかった。外部補強線材が最も大きい事前曲げ効果が得られる原因は，外部に CuNb が配置されているので，事前曲げの際に他のモデルより CuNb の変位が大きく，塑性変形も多くなったためと考えられる．

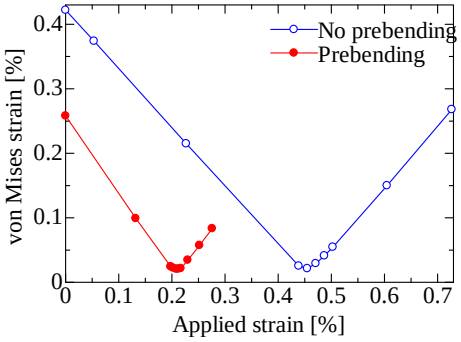


Fig. 3 外部補強 Nb_3Sn 線の事前曲げの有無における印加歪と 3 次元歪との関係

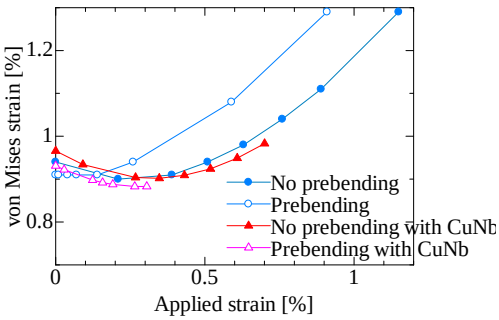


Fig. 4 チューブ型 Nb_3Sn 線の事前曲げの有無における印加歪と 3 次元歪との関係(CuNb 補強と補強なし)

Fig. 4 はチューブタイプのモデルに CuNb を補強した CuNb 補強チューブモデルの印加歪 - von Mises 歪特性である．比較のため補強のないチューブモデルの結果も載せた．印加歪 0%(as-cooled)の 3 次元歪，また，印加歪に対する最小値における 3 次元歪の値はブロンズ法に比べて高く，また，どのモデルでもほぼ同じ値を示し，ブロンズ法で見られた CuNb 補強および事前曲げの影響は，チューブモデルではほとんど得られないことがわかった。

ブロンズ法モデル（外部補強）について，各フィラメントの von Mises 歪および各方向の歪分布を計算し，それぞれ Table1 および 2 に示す。

Table 1 ブロンズ法外部補強 Nb_3Sn 線におけるフィラメント位置の違いによる 3

フィラメントの位置				
von Mises歪（No Prebending）	0. 413%	0. 421%	0. 422%	0. 425%
von Mises歪（ Prebending）	0. 190%	0. 199%	0. 200%	0. 201%

Table 2 ブロンズ法外部補強 Nb_3Sn 線の外周部フィラメントが受ける各方向の歪

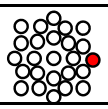
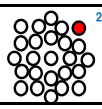
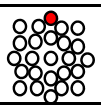
			
von Mises歪	0.425%	0.426%	0.425%
X方向歪	0.083%	0.115%	0.147%
Y方向歪	0.147%	0.115%	0.083%
Z方向歪	-0.434%	-0.434%	-0.434%

Table 1 から外側のフィラメントで von Mises 歪が最も大きくなり，中心ほど歪が少ないことが分かる．Table 2 からはフィラメントの位置により受けている x, y 方向歪の大きさが異なることが分かる．Table 2 の 1 の位置では y 方向歪が最も大きく，3 の位置では x 方向の歪が最も大きい。x, y 方向歪が正の値，z 方向歪が負の値をとっていることから Nb_3Sn は軸方向に圧縮されており，横方向にはほぼ均等に膨張していることが分かった．

3.2 YBCO 線(Y 系テープ)[8]

Fig. 5 に 3 次元(von Mises)歪の事前曲げ歪依存性を示す。3 次元(von Mises)歪の値はブロンズ法 Nb_3Sn 線に比べて高いが，事前曲げ歪の 0.1 から 0.2%にかけて 3 次元歪の極小値が見られ，この範囲において事前曲げによる 3 次元歪の緩和があると考えられる。これは Cu 層による冷却時の圧縮歪の緩和によるものと考えられ，曲げ歪が 0.2%より増加すると Cu の降伏歪より相当大きくなり緩和に寄与しなくなると考えられる。

3 次元歪の緩和が超電導特性のひとつである臨界電流(I_c)にどのように影響するかを調べるため，実際に事前曲げ歪を Y 系テープ線材に加えて，液体窒素に浸漬して I_c の事前曲げ歪を測定した。その結果を Fig.

6 に示す。Fig. 6 の縦軸は曲げ歪を加えない時の I_{c0} で規格化した。これからわかるように，0.1%近傍で臨界電流のピークがあり，解析によって得られた 3 次元歪の緩和と対応することがわかった。

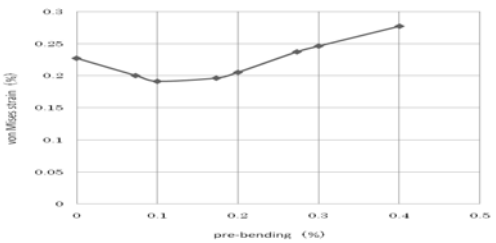


Fig. 5　Y 系テープの 3 次元歪と事前曲げ歪の関係

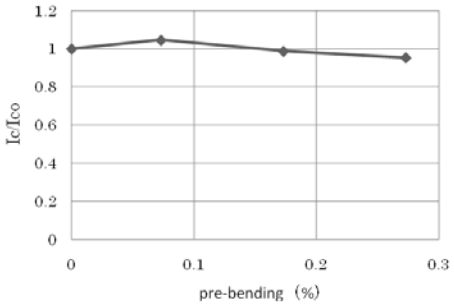


Fig. 6　Y 系テープの規格化 I_c と事前曲げ歪の関係 (実験値)

4．ま と め

ブロンズ法，RRP 法による Nb_3Sn 線の各種モデルについて解析を行い，最適な事前曲げ条件を曲げ比率 0.8%，曲げ回数 5 回と決定した。補強材の配置は外部に配置することで事前曲げ効果がより得られることが分かった．また，ブロンズ法によるモデルについては分布から Nb_3Sn 部がどのような歪を受けているか明らかにすることができた．RRP 法では，事前曲げ効果がほとんど得られないことがわかった。

YBCO 線材では，Nb_3Sn に比べ事前曲げ歪処理による効果は小さいが，事前曲げ歪による 3 次元歪の緩和があり，それに対応した歪に対して I_c の向上がみられた。

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

[1] J. W. Ekin, “Strain Scaling Law and the Prediction of Uniaxial and Bending Strain Effects in Multifilamentary Superconductors ”, Filamentary A15 Superconductors, M. Suenaga and A. F. Clark Ed. New York: Plenum Press, 1980, pp. 187-203.

[2] 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.

[3] 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.

[4] S. Murase, H. Okamoto, T. Wakasa, T. Tsukii, and S. Shimamoto, “Three-Directional Analysis of Thermally-Induced Strains for Nb3Sn and Oxide Composite Supercomductors”, IEEE Trans. Appl. Supercond. , vol. 13, pp. 3386-3389, 2003.

[5] 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.

[6] 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.

[7] 延原正彦，村瀬暁，七戸希，淡路智，西島元，渡辺和雄，”製法の異なる Nb3Sn 超電導線の事前曲げ効果の 3 次元歪解析”第 81 回 2009 年度秋季低温工学・超電導学会講演概要集 p.161, 2009

[8] 中島康希，村瀬暁，七戸希，淡路智，西島元，渡辺和雄，”Coated Conductor の事前曲げ効果の有限要素法による 3 次元歪解析” 第 81 回 2009 年度秋季低温工学・超電導学会講演概要集 p.79, 2009

鉄オキシニクタイド超伝導体の電子状態と組成依存性

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
東北大学・金属材料研究所・森 道康

１．はじめに

鉄オキシニクタイド超伝導体, LaFeAs(O,F), の発見以降、鉄を含んだ様々な超伝導体が発見されている。この物質の超伝導臨界温度 T_c は、La を原子半径の小さいランタノイドで置き換えたり、O を F で置換もしくは O 欠損を作ったりすることで上昇する傾向がある。F 置換や O 欠損によって Fe の価数は変わるが、銅酸化物超伝導体のような T_c とキャリア数との明確な相関があるとは言えない。一方、結晶の格子定数には組成依存性があり T_c との相関がある。C.H. Lee 達は、中性子回折法を用いて、組成変化に伴う各原子位置の変化を詳細に調べた。そして、As-Fe のボンド長には組成依存性が無いのに対し、As-Fe-As で作る角度 α は組成と共に変化し、T_c との明確な相関が見られると報告している。したがって、この物質群の超伝導状態を解明する上で組成依存性を調べることが重要である。

２．研究経過

Fe の周りには As が四面体配位している。まず Fe の各 d 軌道レベルの角度 α に関する近似式を見積もり、次に Slater-Koster の表を用いて Fe と As で構成される多軌道の分散関係をタイトバインディング近似で計算した。この方法は、角度 α を極端に変化させて電子状態を調べるのに適している。そして、鉄のオンサイトクーロン相互作用をハートリー・フォック平均場近似で扱い、セルフコンシステントな計算を実行して基底状態を求めた。

砒素系の母物質では磁気秩序が存在する。その磁気秩序は、中性子散乱などによりストライプ状の反強磁性秩序であることが知られている。そして、この磁気秩序に付随したスピン波の分散関係が観測されており、局在スピン模型による解析が報告されている。しかし、スピンモーメントの大きさは、0.3~1.0 μ_B 程度と局在スピン模型で仮定される値より小さく見積もられているうえ、電気伝導度の温度依存性は金属的である。したがって、局在スピン模型による解析は必ずしも妥当ではなく、本研究のような金属状態に出発点をおく手法が有効であると考えられる。

３．研究成果

鉄系超伝導体の母物質で、砒素を含んだ系では磁気秩序が観測されているのに対して、リンを含んだ系では明確な磁気秩序は報告されていない。これらの物質依存性についても、As(P)-Fe-As(P)で作る四面体結合角 α が重要であると考えられる。多軌道 Hubbard 模型の平均場近似から、磁気秩序のパターンは、同じ軌道上での斥力 U が 1.0eV 程度より大きいと、第一原理バンド計算の結果と異なり、チェッカーボード型の反強磁性秩序が、角度 α によらず安定になることが分かった[1]。しかし、Uを 0.8eV 程度に小さくすると、ストライプ型が安定になる場合が、角度 α が正四面体に近い領域に存在することが分かった。また、U を小さくしても、角度 α が正四面体の場合より大きくしていくと、ストライプ型が安定になり、さらに角度 α を大きくしていくと、非磁性状態が安定となった。このことは、リン系で磁気秩序が観測されていない事実と符合する。なお、ストライプ型が安定になる Uの大きさは、制限された乱雑位相近似による見積もりに比べてかなり小さい。Uの大きさの見積もりに関しては模型・近似依存性が大きいと考えられる。

４．ま と め

鉄系超伝導物質全体の T_cがたった一つのパラメータ α でスケールされているように見えることは驚くべきことである。なぜ角度 α が電子状態や T_cの決定機構にとって重要なのか理論的に解明することが重要課題となっているが、本研究では母物質の磁性状態もこの角度に大きく依存していることを示した。磁気的ゆらぎが超伝導の出現機構と密接に関連していると考えられており、本研究の成果は鉄系超伝導研究に対する重要な寄与となるものと期待される。

[1] 森道康、遠山貴巳、前川禎通、日本物理学会 2009 年秋季大会（熊本大学 2009 年 9 月）

ナノ構造超伝導体における渦糸構造とダイナミクス

研究代表者名
大阪府立大学・工学研究科数理工学分野・加　藤　勝

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・小　山　富　男、大阪府立大学・工学研究科電子物理工学分野・石　田　武　和、大阪府立大学・工学研究科電子物理工学分野・野　口　悟、大阪府立大学・工学研究科電子物理工学分野・川　又　修　一、大阪府立大学・工学研究科数理工学分野・丹　羽　祐　平、大阪府立大学・工学研究科数理工学分野・冨　田　聡、秋田大学・文化教育学部・林　正　彦、東北大学・海　老　澤　丕　道

１．はじめに

大きさがコヒーレンス長や磁場侵入長程度になった超伝導体においては、電子の閉じ込めによる効果とともに、渦糸の閉じ込めによる特異な現象が期待されている。ミクロンサイズの超伝導微小板においては、バルクの超伝導体における単一量子磁束の三角格子構造（アブリコソフ格子）とは異なり、巨大磁束の発生や、反磁束の発生等が理論的に予言され、また間接的な実験によって実証されている。

我々も、d-波超伝導体である酸化物高温超伝導体と従来型 s-波超伝導体との複合体（d-dot）において、半整数磁束の発生とその構造をシミュレーションによって示している。また有限サイズの超伝導ネットワークにおいても、磁束の閉じ込めがおこり、巨大磁束や反磁束が生じることを理論的に示した。

このような特異な磁束構造は、物理学の基礎的な研究であるとともに、その磁束の制御による新しいデバイスがいろいろと提案されている。我々も、d-dot における半整数磁束が発生したときに生じる２状態を利用した論理回路を提案し、そのシミュレーションを行い、動作速度が従来の半導体ベースの論理回路より１桁以上早くなることを示している。

２．研究経過

今年度の研究として、まず、有限サイズの超伝導ネットワークにおいて、実験的に磁束を観測することで実証しているが、欠陥のない超伝導ネットワークを作成することは困難であり、磁束構造がシミュレーションとは異なったものになっていた。このため欠陥のある超伝導ネットワークにおいて、完全な対称的なネットワークと比べて、どのような磁束構造が現れるかについてシミュレーションを行った。

また、d-dot の半整数磁束を実証するために実験グループが、酸化物高温超伝導体 YBCO 薄膜と Nb を用いたもの、Bi2212 単結晶と Pb を用いたもの、また d-波超伝導体として $CeCoIn_5$ を用いたもので、超伝導複合体を作成している。

さらに、その磁束の観察のための SQUID 顕微鏡の精度を向上させるアルゴリズも開発している。

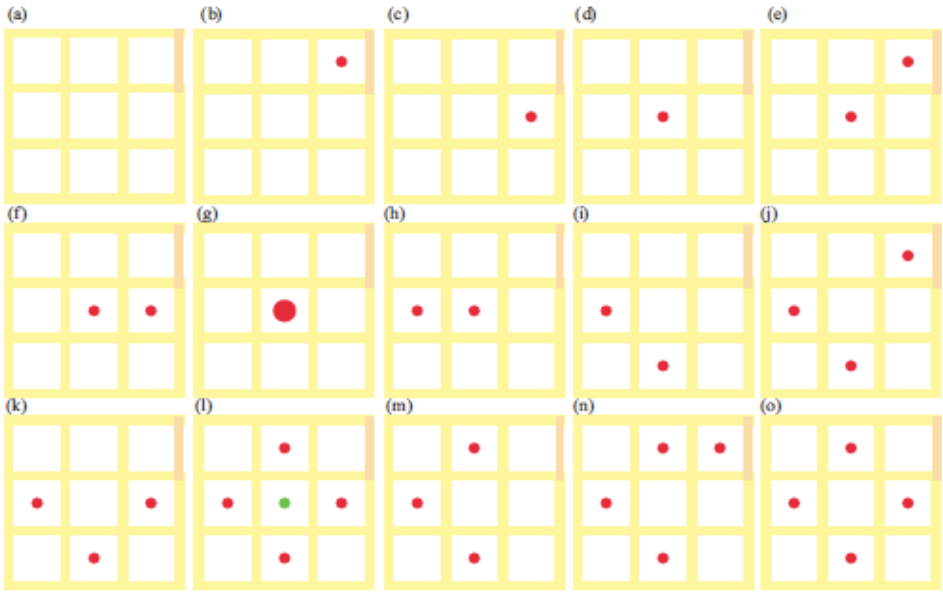


図１：欠陥のある有限サイズ超伝導ネットワークの磁束構造。(a)から(o)まで磁場を増加

３．研究成果

欠陥のある有限サイズ超伝導ネットワークのシミュレーションにおいては、欠陥のある場所に磁束が束縛されることが予想されたが、欠陥が遠隔的に磁束構造に影響を与えることが分かった[1]。例えば、図１に示すような欠陥が右上の角にあるネットワークに対して、磁場を増加していったときの磁束構造を調べた。図に示されているように、対称的な磁束構造（(a), (d), (g), (l), (o)）が現れる磁場の中間の値で非対称な磁束構造が現れる。その非対称な磁束構造において、磁束が必ずしも欠陥のある部分に束縛されているのではないことが、たとえば、(c)、(f)、(h)等を見るとわかる。このような結果に基づいて、実験的に得られた磁束構造を解析する必要があると思われる。

また、実験的に作成された d-dot の磁束分布の SQUID 顕微鏡による観測では図２のようなものが得られた(川又、石田[2])。図の中心の赤い正方形に Bi２２１２超伝導体があり、そのまわりを従来型超伝導体である Pb が取り囲んでいる。左上の角まわりに現れている磁束の値はほぼ量子磁束の半分になっている。このとき、二つの超伝導体の接合が、左上の角まわり以外が完全ではないため、左上の角以外に磁束が現れていないと思われる。この結果を受けて、接合が完全でない場合の理論計算も行っており、観測された分布に近いものも得ている。また、この SQUID 顕微鏡像を解析して、詳細な磁束分布も得ている（林、海老澤）。

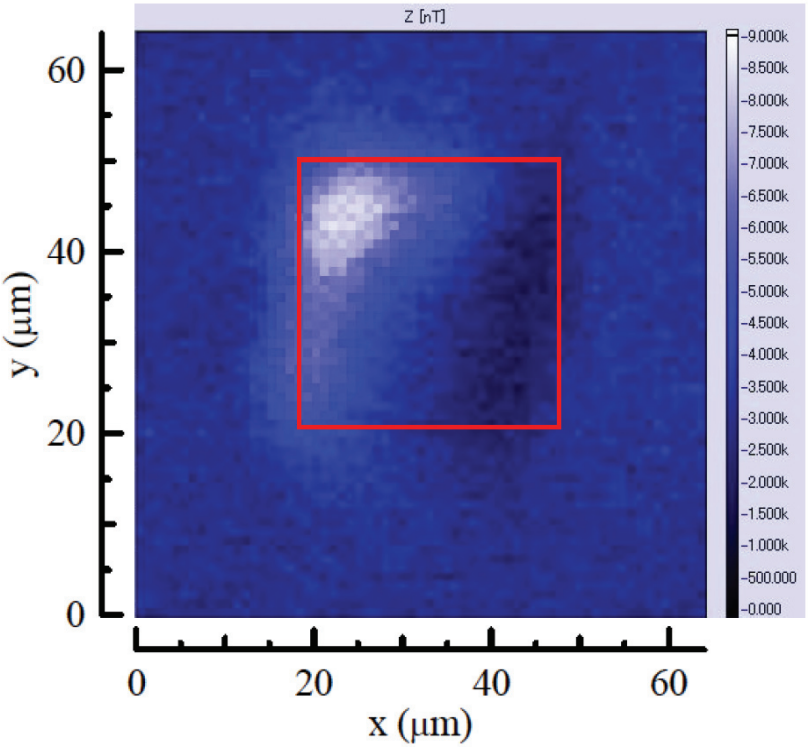


図２　正方形の Bi2212 を Pb で囲んだ d-dot の磁束分布。左上の角に生じた磁束の大きさはほぼ$\Phi_0/2$となっている。

４．ま と め

ナノ構造超伝導体における磁束構造について、欠陥のある有限サイズ超伝導ネットワークにおけるシミュレーション、超伝導複合構造 d-dot の作成とその磁束観測によって、興味深い磁束構造が得ることができた。d-dot に関しては、

今後の研究の方向に関しては、超伝導ネットワークの結果を利用して、有限サイズの超伝導ネットワークにおける磁束構造を、欠陥を導入することで制御することが挙げられ、また、d-dot に関しては、完全な d-dot を作成し、シミュレーションによって得られた論理回路の動作を確認し、さらに、安定な２状態間の量子遷移を確認し、量子コンピューターの素子となることを実証することが挙げられる。

[1] M. Kato, Y. Iwamoto, O. Sato, Phys. Rev. B 80, 024510 (2009).
[2] S. Kawamata, M. Yamamoto, M. Uno, K. Satoh, T. Yuki, T. Yotsuya, T. Ishida, to appear in Physica C.

研　究　課　題　名
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

研究代表者名
鹿児島大学・大学院理工学研究科・加藤龍蔵

１．はじめに

第２種超伝導体を超伝導コイルなどとは異なり磁束量子デバイスのようなナノ構造のデバイスとして応用するためには、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, 任意形状の超伝導体内外の磁束密度分布を求める必要がある。そのため、任意形状の超伝導体を有限要素に分割し, 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

先行研究のギンツブルグ・ランダウ方程式に基づく３次元有限要素法において、節点要素を用いた計算では結果が収束しなかったため、辺要素を用いたロンドン方程式に基づく３次元有限要素法のプログラムを開発した。球状超伝導体に対して、開発したプログラムにより求めた磁束密度分布の数値計算結果は、解析的な近似解と一致した。ロンドン方程式の解は、ギンツブルグ・ランダウ方程式において GL パラメータを無限大にした極限の解であることから、外部磁場が非常に小さな場合のマイスナー状態をシミュレーションすることが可能であるが、磁束量子が存在する混合状態の磁束密度分布を調べることはできない。

３．研究成果

約１７４万要素に分割した約２０４万の辺要素を用いたロンドン方程式に基づく３次元有限要素法により、超伝導体内外の磁束密度分布を数値的に求めた結果である。図１は、z 軸に平行に外部磁場 H_0 を印加した場合の超伝導体表面の磁束密度の大きさをカラーマップで表したものである。節点要素を用いた場合のロンドン方程式に基づく３次元有限要素法による計算結果と比較したところ、節点要素を用いた場合には、超伝導体の頂点や稜線近傍で誤差が大きくなるが、辺要素を用いた場合には精度よく結果が得られることがわかった。

凹部を持つ直方体超伝導体のような複雑な形状でも同様に数値結果を得ることができた。図２は、２つの凹部を持つ直方体超伝導体の表面の磁束密度の大きさのカラーマップである。

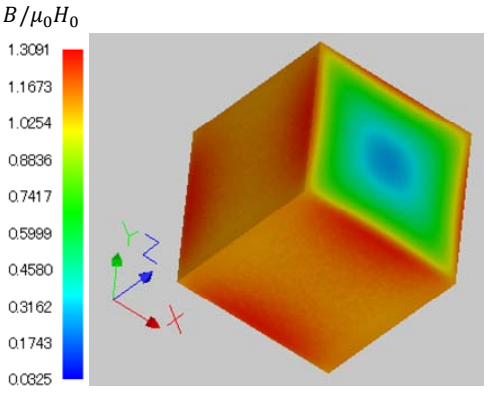


図１　立法体超伝導体表面における磁束密度分布のカラーマップ

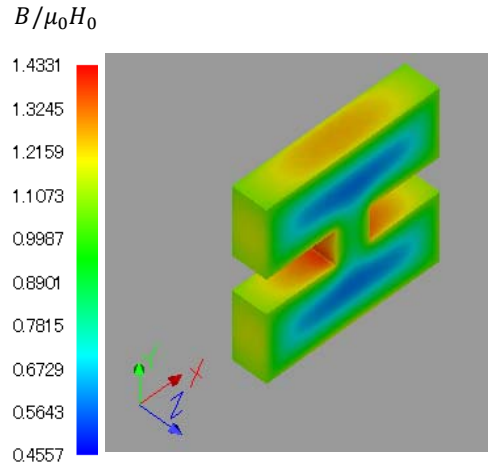


図２　凹部のある超伝導体表面における磁束密度分布のカラーマップ

４．ま と め

約２００万の辺要素を用いたロンドン方程式に基づく３次元有限要素法により、任意形状の超伝導体のマイスナー状態の磁束密度分布を求めることが可能となった。今後、表面臨界磁場や混合状態の磁束密度分布を求めるためには、超伝導状態の秩序変数で記述されるギンツブルグ・ランダウ方程式に基づく３次元有限要素法に拡張する必要がある。

芳香族超伝導体の物性研究

岡山大学大学院自然科学研究科　久保園芳博

１．はじめに

パイ電子系ネットワーク物質の超伝導に関する研究は、1990 年代の C_{60} 系超伝導体に関する研究 [1]、2006 年の CaC_6 超伝導体の発見によって本格化したグラファイト系超伝導体に関する研究が代表的である [2]。一方、BEDT-TTF 系などの有機超伝導体に関する研究は、$T_c = 13$ K を示す物質が発見されて以降、ほとんど T_c の上昇がみられていない [3]。我々は、炭素と水素だけからなる有機芳香族分子ピセン結晶へのアルカリ金属原子ならびにアルカリ土類金属原子のドーピングより、$T_c = 18$ K の新しい超伝導体の開発に成功した。これは、パイ電子系ネットワーク物質の超伝導研究に新たな研究軸を加えたものと言える。

２．研究経過

図 1 に示すピセン分子の結晶への K ならびに Rb のインターカレーションによって、超伝導が発現することを見いだした。図 2 に $K_{3.3}$picene の磁化率の温度依存性を示す。20 K 付近から磁化率の低下がみられ、超伝導率 1.2%の超伝導物質が形成されていることが見いだされた($T_c = 18$ K)。なお、異なる試料であるが、同じ組成の $K_{3.3}$picene で 7 K 付近からの磁化率の低下が観測され、このときの超伝導率は 15%であった。このように、K_3picene と化学量論的に表現できる組成において、$T_c = 18$ K と $T_c = 7$ K の二つの超伝導相が実現していることがわかった。Rb をドーピングした場合においては、同じく Rb_3picene において、7 K と 27 K の二つの相が存在することがわかっている。本研究課題では、この超伝導体の性質を明らかにするために、挿入された金属原子の位置の決定ならびにラマンシフトによる正確な組成の決定を行った。

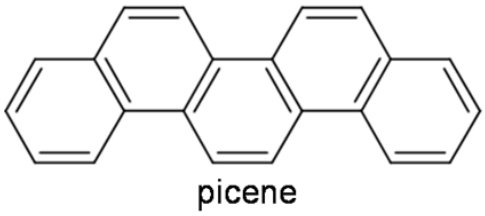


図 1．ピセン分子の分子構造.

３．研究成果

図 3 に、$K_x$picene の格子定数の組成依存性を示す。金属挿入量 x の増加に伴って、Herringbone 型パッキングからなる面間の間隔に対応する c 軸の拡大を期待したが、c 軸は逆に縮小し面内の格子定数である a の増大が観測された。この結果は、K 原子の面内への挿入を示唆するものである。Rb_xpicene についても同様な結果が得られており、Rb 原子も面内に挿入されることが明らかになった。ピセン分子の分子内ラマン振動数の組成依存性を図 4 に示す。ピセン分子の基準振動解析から理論的に予測されるラマン振動数の組成依存性も図 4 に示している。この図からわかるように、ピセン分子への電子の付与は、ラマンモードのソフトニングを生み出す。すなわち、ラマン振動数の値から試料の正確な組成を決定することが可能である。超伝導率の低い K_3picene 試料のラマン振動数は、ピセンに 2 個の電子を付与したものの振動数と一致している。これは、実際にはこの試料の大部分の相が、K_2picene であることを示唆しており、このため超伝導相が低くなっていることを意味する。したがって、3 個の電子が付与されたときに出現するラマン振動数を観測できる試料が得られれば、超伝導率が高くなるものと期待される。このように、ラマンは試料の正確な組成決定に極めて有用である。理論的には、電子 - フォノン結合定数は、225 meV であることが予測されており [4]、BCS 理論によって、この超伝導が説明できるとすれば、予想されるフェルミ面上の状態密度 $N(\varepsilon_F)$は、2.2 states eV^{-1} $picene^{-1}$ $spin^{-1}$ となる。実験的に ESR から得られた $N(\varepsilon_F)$は 1.2 states eV^{-1} $picene^{-1}$ $spin^{-1}$ であって両者は良い一致を示している。この物質の超伝導発現機構は未だ明らかではないが、上記の結果は BCS 的な機構である可能性を示唆

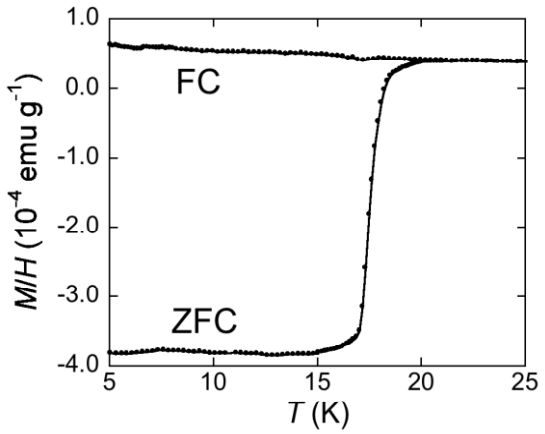


図 2．$K_{3.3}$picene の磁化率の温度依存性.

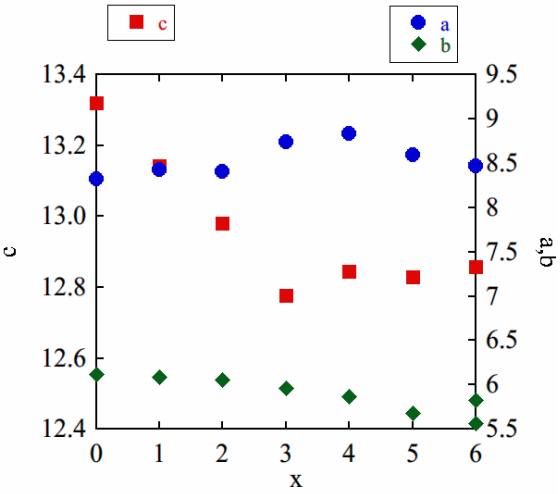


図 3．$K_x$picene の格子定数の温度依存性

している。

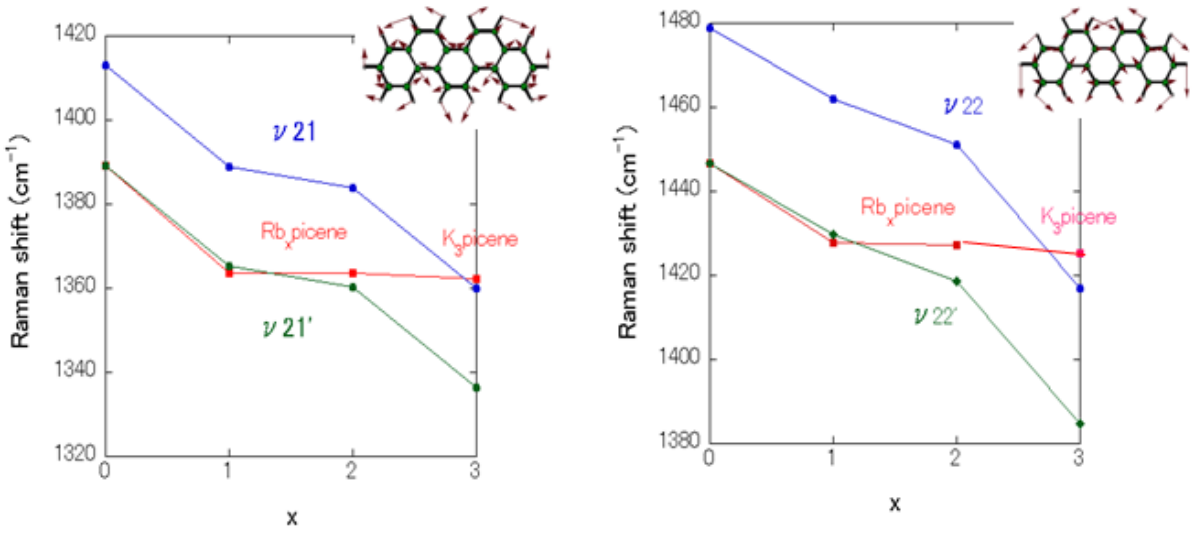


図 4．ラマン振動数の組成依存性．赤のラインが実験値、青のラインは基準振動計算によって得られた理論値．緑のラインは、x = 0 の理論値を実験値に合わせてプロットしたもの．

４．ま と め

本研究を通じて、新型の超伝導体である有機芳香族超伝導体の基本的な特性解明に向けての第一歩を記すことができた。有機芳香族超伝導体は今後多様な物質が開発されることが期待されるので、この研究は、有機芳香族超伝導体の基本物性解明と、超伝導機構の解明に向けて重要であると考えられる。

文献

[1] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Euklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, San Diego (1996).
[2] N. Emery *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 95, 087003 (2005).
[3] J. E. Schirber *et al. Phys. Rev.* B 44, 4666-4669 (1991).
[4]T. Kato *et al.* unpublished data.

【研究部】

研　究　課　題　名

$L1_0$FePt系規則合金薄膜を用いた強磁性－反強磁性ドットアレイの作製と磁気特性

研究代表者名
秋田大学・工学資源学部・石尾俊二

研究分担者名
秋田大学・工学資源学部・長谷川崇
秋田大学・大学院工学資源学研究科・成澤貴大

1. はじめに

ビット・パターン・メディア（BPM）は2Tbit/inch^{2}を超える超高密度磁気記録媒体として期待され、その作製には電子ビームリソグラフィーを用いた微細加工や微粒子の自己組織化等を中心に様々な手法が試みられている。しかしながら、微細加工では加工から埋め込み・平滑化まで多くの加工工程が必要であり、生産コストも高い。また微細加工プロセスで生ずる加工ひずみに起因する磁気特性の劣化およびそれによって生じるBPM中の大きな反転磁場分布も問題である。また微粒子を化学プロセスによって自己組織化配列させる手法では、大面積に粒子を規則配列する必要がありその実現には多くの困難が予想される。このような技術的問題を解決する手法として、イオン照射を用いたBPM作製が注目されている。同手法は、加工・埋め込み・平滑化という複雑な微細加工工程を必要とせず、経済性に優れた手法である。また新たなBPM材料として、大きな結晶磁気異方性を有する$L1_0$FePt系規則格子薄膜実用性が注目される。同規則格子薄膜はRhやIrの添加によって容易に強磁性から反強磁性へと変態する。本研究は、一括イオン照射/熱拡散によって$L1_0$FePt系強磁性－反強磁性型ドットアレイを作製し、記録媒体としての実用性を評価することを目的としている。

2. 研究経過

FePtRh 系材料の基礎物性評価を実施し、以下の検討を行った。

(1) 酸化物添加による FePt 高規則化・高配向膜の作製法の検討
(2) 強磁性-反強磁性相転移現象の確認と磁気相図の作製
(3) 熱拡散法によるドットアレイパターンの試作

3. 研究成果

(1) 酸化物添加による FePt 高規則化・高配向膜の作製法の検討

厚さ約 10nm の高規則化・高配向膜は酸化物添加、高速加熱熱処理によって作製した。図 1 に SiO_2 添加を行った場合のX線回折図並びに断面 TEM 観察の結果を図 2 に示した。$L1_0$ 構造の規則度は 90% 以上の値を示し、しかも膜面垂直方向に(001)配向している様子がわかる。また Fe_2O_3、CuO を添加した場合も類似した結果が得られた。

(2) 強磁性-反強磁性相転移現象の確認と磁気相図の作製

$Fe_{50}(Pt_{1-x}Rh_x)_{50}$ 三元合金の飽和磁化並びに磁気異方性の Rh 濃度依存性を図 3 に示す。Rh の添加とともに磁化は僅かに低下し、x=0.3 で急速に消失する。x=0.3 付近で強磁性から非強磁性へと変化している。また Pt の磁気モーメントも同様の変化を示すことが放射光を用い XMCD からも示されており、強磁性から反強磁性へと変化しているものと考えられる。図 3 右には、Hc 並びに Hk の値を示しているが、x が 0.3 以下で $2\sim7\times10^7$erg/ cm^3 の高い結晶磁気異方性を示しており、ビット・パターン・メディア材料として有望である。

(3) 熱拡散法によるドットアレイパターンの試作

熱拡散法により FePtRh ドットアレイを作製した。その磁気力顕微鏡観察の結果を図 4 に示す。

4. まとめ

本年度は $L1_0$FePt 系ドットパターンの作製をめざして、高規則化・高配向膜の作製法の検討を行い SiO_2 の添加によって優れた高規則化・高配向膜が作製できることを示した。次いで磁気特性の評価を行い、作製した $L1_0$FePtRh 系薄膜が高結晶磁気異方性を有し BPM 材料としても適していることを明らかにした。また、ドットアレイの試作を行い、300nm クラスのドットパターンを作製し、磁気力顕微鏡による磁区観察を行った。次年度も研究を継続し、更に微細なパターン作製を継続する予定である。

参考文献

T. Hasegawa, J. Miyahara, T. Narisawa, S. Ishio, H. Yamane, Y. Kondo, J. Ariake, S. Mitani, Y. Sakuraba, K. Takanashi, “Study of ferro-antiferromagnetic transition in [001]-oriented $L1_0$ $FePt_{1-x}Rh_x$ film”, J. Appl. Phys., Vol. 106, p. 103928 (2009)

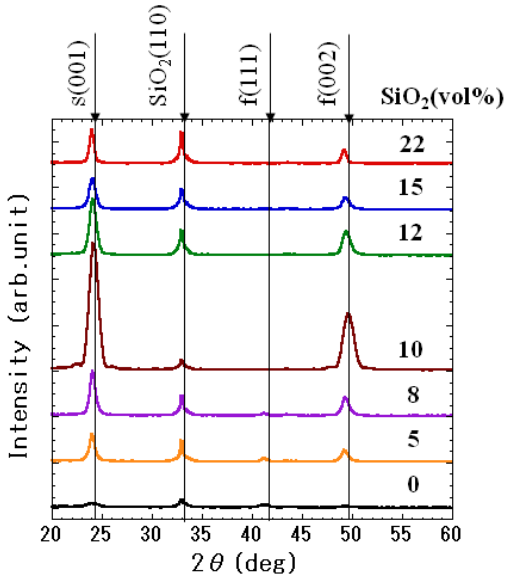


図 1　FePt－SiO_2 薄膜の θ -2 θ X 線回折図

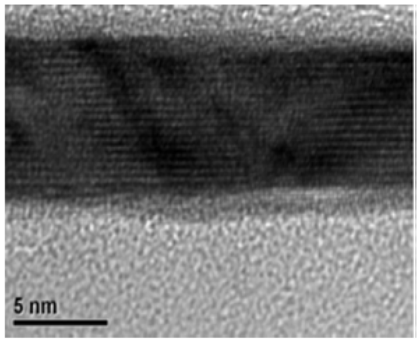


図 2　　FePt－SiO_2 薄膜の断面 TEM 写真

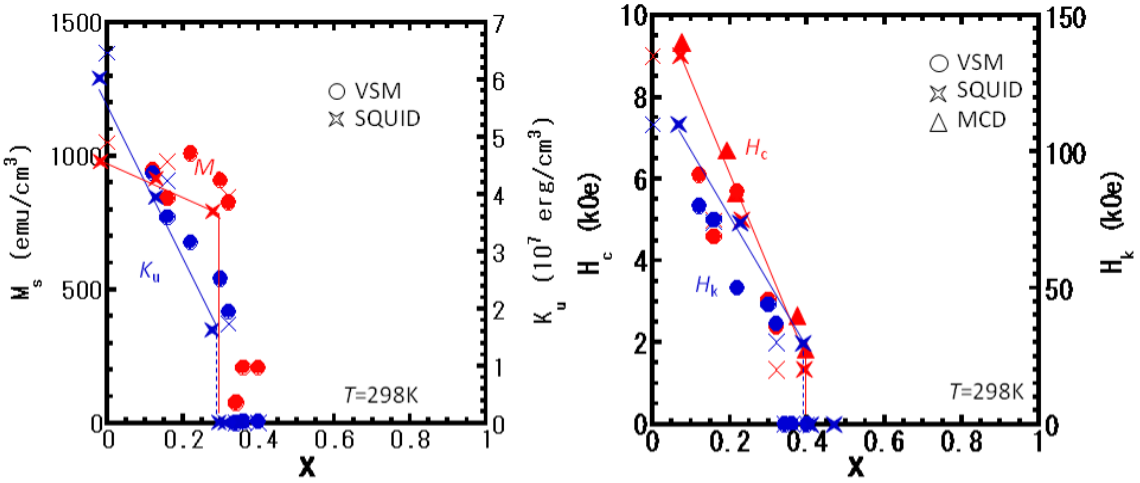


図 3　SiO_2 添加によって作製した $Fe_{50}(Pt_{1-x}Rh_x)_{50}$ 合金薄膜の磁気特性

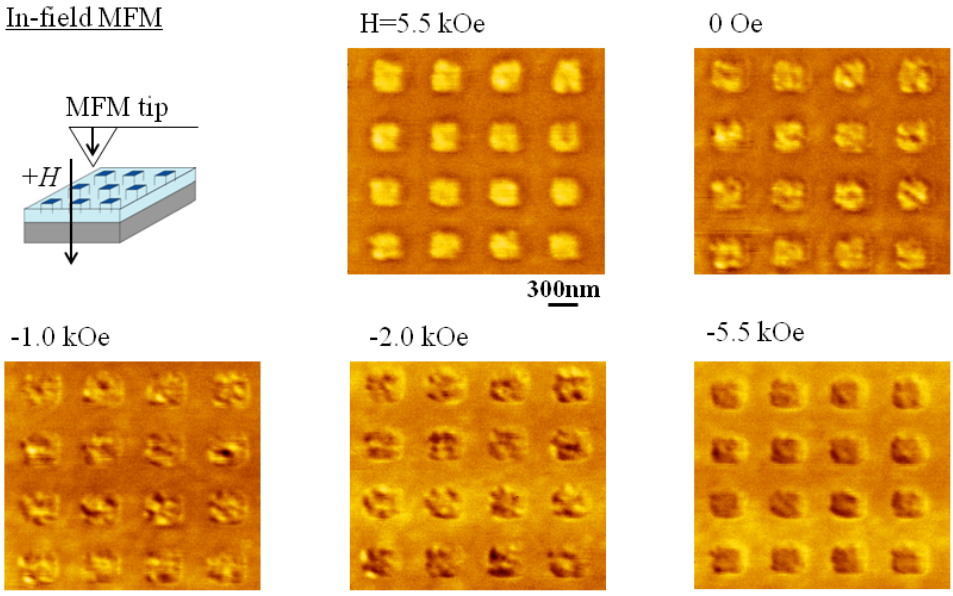


図 4　FePtRh ドットアレイの磁場中磁気力顕微鏡観察

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

電場が電流を駆動するように，温度勾配もまた，電流を導く．電流が流れれば，熱も流れる．こうした電場や温度勾配などの外力に駆動される固体中の流れは，エネルギー緩和と共にある．外力と流れそしてエネルギー緩和の絡み合いのなかに，固体電子の外場応答は位置している．電子間に働く強いクーロン相互作用は，例えば磁性の起源を与えるように，電子の内部自由度を引き出し，多彩な外場応答を導く電子状態を築き上げる．本研究では，電子相関を含む系における熱電応答における電子の内部自由度の役割を調べた．

２．研究経過

遷移金属酸化物に代表される多くの強相関電子系は，磁気秩序を示す．この秩序状態の中を電子は運動する．この運動を記述する有効模型として，我々は，いわゆる二重交換模型を採用し，数値的に時間発展を追うことで電子系の外場応答を調べた．この模型では，電子と結合する局在スピンが古典的自由度として扱われる．この古典的自由度の運動方程式として，磁気モーメントの運動を記述する基本方程式であるLandau-Lifschitz-Gilbert (LLG)方程式を採用した．本研究では，量子力学的自由度（電子）と古典力学的自由度（局在スピン）の結合した方程式の解法を開発し，電子の励起と緩和の問題を明らかにした．

また，貴研究所の前川グループと共同で，ハバード模型を用いた強相関電子系の熱電応答の研究も行った．この計算手法として，動的平均場理論を採用し，特に低温での熱起電力の磁場効果に焦点を当て研究を進めた．

３．研究成果

我々は，二重交換模型を用いた数値的研究を通して，励起した電子の緩和過程に新しい機構を見出した．すなわち，量子力学的なエネルギー準位の間を電子が遷移する際，その準位間のエネルギー差に相当するエネルギーを電子は失う．このエネルギーは局在スピンの際差運動を駆動する．この局在スピンの運動と電子遷移は，互いに再帰的に影響し合う．すなわち，局在スピンの運動は電子のエネルギー準位の構造を変化させ，電子遷移により電子が失うエネルギーを変化させる．この電子が失うエネルギーはまた，局在スピンの駆動力となっているのである．この電子状態と局在スピンの連携した挙動は，共鳴状態を作り上げ，緩和過程の基礎を与える．

ハバード模型を用いた，強相関電子系の熱電応答に関する結果も極めて興味深い．熱起電力の高温での振舞いは，研究代表者が導いた熱起電力の公式により把握される漸近的な振る舞いが見られた．また，低温での熱起電力の磁場効果は，電子間のクーロン斥力が大きくなるに従い強調されていく様子が見られた．これは，強い電子相関により，熱電応答に有効な準粒子のバンドの幅が強く抑制されることに起因することが明らかとなった．

４．ま と め

電子系の熱電応答の研究は，非平衡状態，すなわち，外場による電子系の励起とエネルギー緩和の問題に根ざしている．理論的手法の進展と計算機の発展は，過去困難とされた量子力学的自由度のエネルギー緩和の問題に対して，挑戦の糸口を与える．本研究で明らかとなった，電子遷移とスピンの動的共鳴現象に伴う緩和過程は，しばしば磁気秩序状態を伴う強相関電子系に一般的なものと考えられる．準粒子バンドの強い繰り込みもまた，強相関電子系の特徴である．これに起因して外場応答が強調される機構の理解は，強相関電子系における熱電応答の物理の根幹を成すものと考える．

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、
星野哲久、三ッ元清孝、大貫達也、松本卓士、吉田典史

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、その幾何構造に大きく影響を受ける。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。対称心をもたない金属イオンの配列をもつ金属多核クラスターにおいては、キラルなスピン配列に起因する新規な物理的性質の発現が期待される。これらの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、有機配位子を論理的に設計することで、奇数員環多核クラスターやキラル多核金属錯体を合成し、それらの磁気的性質について明らかにすることを目的とした。

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、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, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4851-4855,）。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)-Ln ヘテロメタル 6 核錯体における単分子磁石挙動などついて明らかにした（H. Oshio et al, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 14-15, 4113-4117）。また、20 年度の共同利用研究では、有機環状化合物であるシクロデキストリンをテンプレートとして利用した新規環状クラスター合成法を確立した。その結果得られた、奇数員環状バナジル 7 核錯体 $Na_6[(VO)_7Na_7(\beta\text{-CD})_7(H2O)_7]\cdot nH_2O$ について磁化測定を行い、ゼロ磁場付近でスピンキラリティーに起因するトンネリングと思われる、特異な緩和課程を観測した。奇数個の金属イオンからなる環状化合物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、類似化合物に関する系統的基礎研究が重要である。そこで本年度の共同利用研究では、比較対照実験として VO6 核錯体 $Na_6[(VO)_6Na_6(\alpha\text{-CD})_6(H_2O)_6]\cdot nH_2O$ (**1** ; stacked packing, **2** ; separated packing)、および VO8 核錯体 $Na_8[(VO)_8Na_8(\gamma\text{-CD})_8(H_2O)_8]\cdot nH_2O$ (**3** ; stacked packing, **4** ; separated packing)を合成し、HF-EPR 測定によって異方性がほとんどゼロであることを確かめ、*g* 値を精密に決定した。

３．研究成果

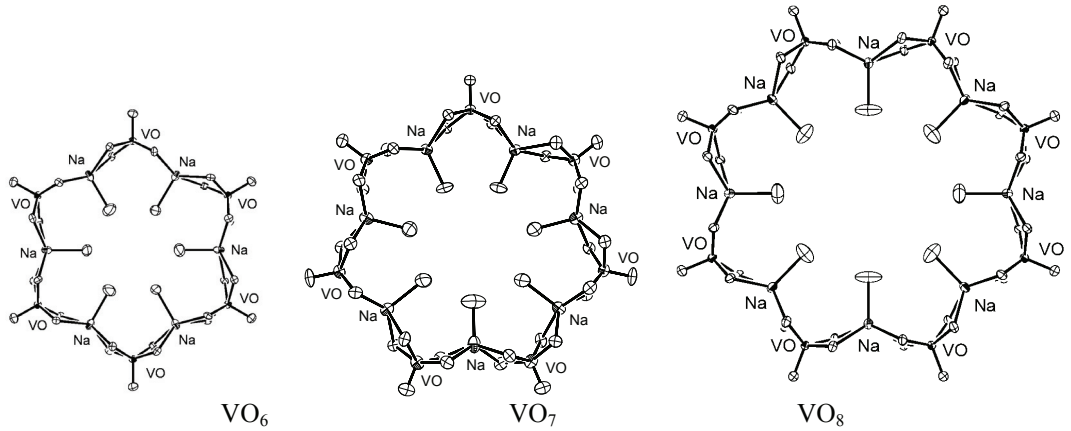


図 1.　環状バナジル多核錯体のコア構造.

1 は文献に従い合成した（Poitrowski et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 924.）。硫酸バナジルと α-CD を水中で反応させ、アセトンを拡散させることで青色板状結晶 **1** を得た。またアセトンの代わりにメタノールを拡散させることで、青色柱状結晶 **2** を得た。さらに、α-CD の代わりに γ-CD を用いることで、それぞれ青色板状結晶 **3** および青色プリズム状結晶 **4** を得た。

1 は Hexagonal *P*622 に結晶化し、分子内に結晶学的な 6 回軸を持つ。すべてのバナジルイオンは結晶学的に等価であり、V 原子はすべて正六角形の頂点の上に存在する。 **2** は $P2_12_12$ に結晶化した。分子内には

2 回軸が存在し、結晶学的に独立な V 原子は 3 種類あり、正六角形構造である **1** よりも歪んでいる。**1** は結晶中で分子が *c* 軸方向にスタックしているのに対して、**2** は分子が結晶中でのスタッキングはみられない。**3** は *C*222 に結晶化した。分子内に互いに直交した 2 回軸が 2 つ存在するため、結晶学的に独立な V 原子は 2 種類のみである。**4** は $C222_1$ に結晶化した。分子内には 2 回軸が 1 つ存在し、独立な V 原子は 4 種類である。**4** は **3** よりも正八角形から歪んでいるといえる。**3** は結晶内で分子がスタックしているが、**4** ではスタッキングはみられない。

1 の温度依存磁化率測定の結果(図 2 左)、バナジルイオン間には非常に弱い反強磁性的相互作用が働くことが明らかとなった。また、1.8 K における磁化曲線を解析した結果、**1** におけるバナジルイオン間の磁気的相互作用は、*J* = -0.32 K と見積もられた。**2 - 4** についても検討した結果、全ての錯体がほぼ同様の磁気挙動を示すことが分かった。

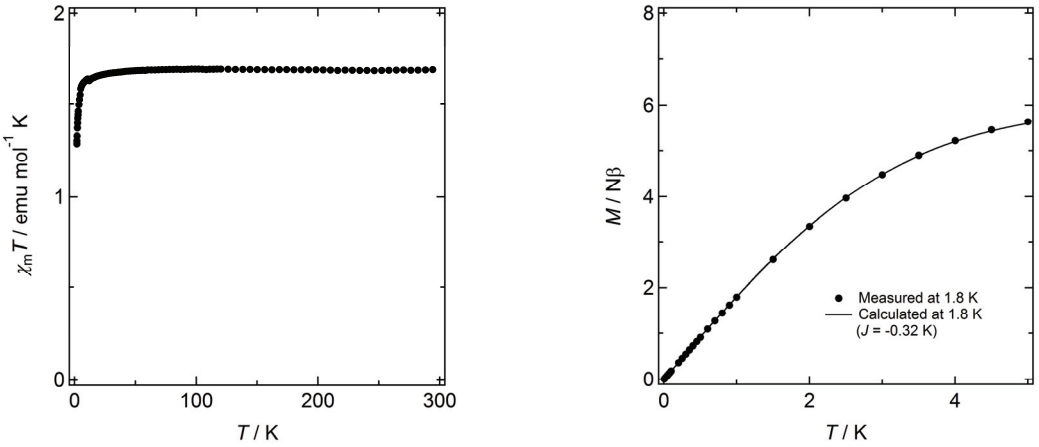


図 2.　6 核錯体 **1** の $\chi_m T$ vs. *T* プロット（2 Tesla）および磁化曲線（1.8 K）.

錯体 **1 - 4** の HF-EPR スペクトルを測定した。まず錯体 **1** について、1 つの結晶を 6 員環に対して磁場が垂直になるようにマウントして測定した結果(図 3 上)、バナジルイオンのスピン *S* = 1/2 に起因する一重線が観測された。また、2 つの結晶を、それぞれ 6 員環に対して垂直および平行になるようマウントして測定した結果(図 3 下)、半値幅の変化が殆ど観測されず、錯体 **1** における磁気異方性がほぼゼロであることが判明した。2 K における錯体 **1 - 4** の HF-EPR スペクトルを図 4 に示す。**1**～**4** のスペクトルから、各錯体の *g* 値はそれぞれ、**1**: *g* = 1.970、**2**: *g* = 1.972、**3**: *g* = 1.968、**4**: *g* = 1.970 と見積もられた。

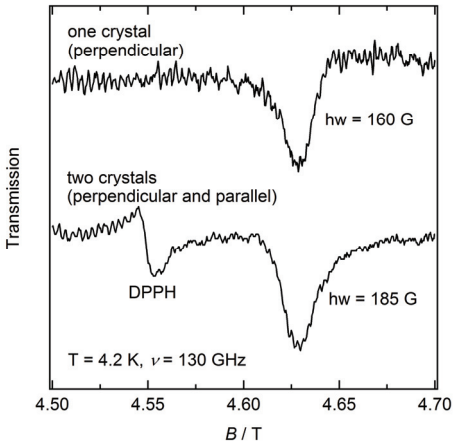


図 3.　6 核錯体 **1** の HF-EPR スペクトル.

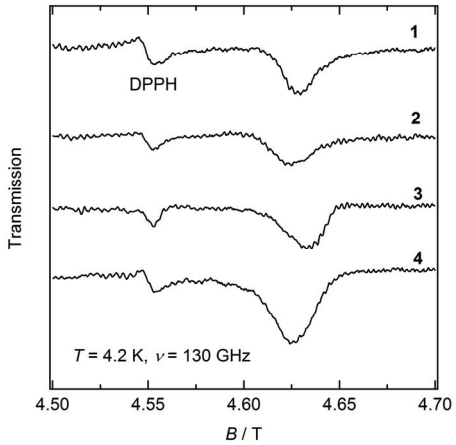


図 4.　錯体 **1-4** のスペクトルの比較.

４．ま と め

本研究においては、奇数員環状多核錯体における特異な幾何構造に基づく新奇な磁気的性質の探索を目的とし、異なる員数をもつ環状多核錯体の合成とその基礎的磁性の解明を行った。その結果、昨年度報告した奇数員環状 VO7 核錯体合成法を拡張することで、新たに偶数員環状 VO6 核錯体 **1**、**2**、および VO8 核錯体 **3**、**4** の合成に成功した。磁気的性質について検討した結果、全ての錯体は、弱い反強磁性的相互作用を示す反強磁性リングクラスターであることが分かった。また、HF-EPR 測定により磁気異法性について明らかにした。今後、極低温におけるパルス磁化測定等を行うことで、磁気構造と分子の幾何構造の創刊について詳細に検討し、新規物性の探索を行う。

【研究部】

走査型トンネル顕微鏡で探る高スピン偏極磁性合金薄膜の表面状態とスピン依存伝導

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、高梨弘毅
物質材料研究機構　三谷誠司

１．はじめに

本研究は申請者がこれまで開発・蓄積してきたスピン偏極STMの手法を用いて高スピン偏極材料の形状構造・磁気構造・スピン依存伝導・表面スピン偏極電子状態との相関をナノ領域で調べることである。これまでのスピン流・スピン依存伝導の研究は薄膜試料を微細加工した固体デバイスを用いた（サブ）ミクロン領域の観測が主流である。これに対して本研究の特徴は、強磁性探針を用いたスピン偏極STMの手法を用いることであり、　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　などの利点を持つ。そこで高品位な磁性合金薄膜作成とそのデバイス応用で世界的な業績を上げている高梨教授グループから観察試料を提供してもらい、研究の効率的な推進を行うことが本申請の目的である。昨年度よりL_{10}FePt(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

FePt(001)薄膜の作製は、超高真空スパッタ装置を用い東北大金研で行った。具体的にはMgO(001)単結晶基板上に薄膜組成が$Pt_{58}Fe_{42}$になるように同時スパッタ、基板温度 650℃で作製することにより、$L1_0$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、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・STS観察・LEED測定を行った。

これまでの研究でAr圧 1×10^{-5} Torrで 20 分エッチング後、450℃のアニールを超高真空下（＜1×10^{-10} Torr）で 20 分行い、このプロセスの 2 回以上繰り返すことによって清浄表面が作製可能なことを明らかにしている。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 $L1_0$規則相のｃ軸格子定数と一致することを報告した。また、ＳＴＭを用いたバリアハイト（仕事関数）像の測定を試みた。本年度はLEEDを用いた面内の格子定数の観測とトンネルスペクトル（STS）によって試料表面の局所状態密度を調べた。

３．研究成果

図１aにＡｒ$^+$エッチング、４５０℃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１ｂにはFePt(001)清浄表面のLEEDパターンを示す。明瞭なp(1×1)構造を示すスポットが観察されている。観察された表面の格子定数は 2.71±0.05Å(3.83±0.007Å)であり、この値はFePt $L1_0$規則相のa軸格子定数 3.846Åとほぼ一致する。

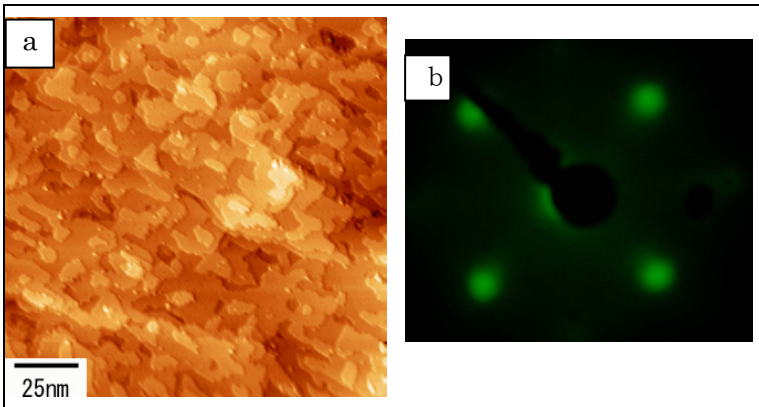


図１：FePt(001)薄膜清浄表面の
a) STM 像と b) LEED パターン

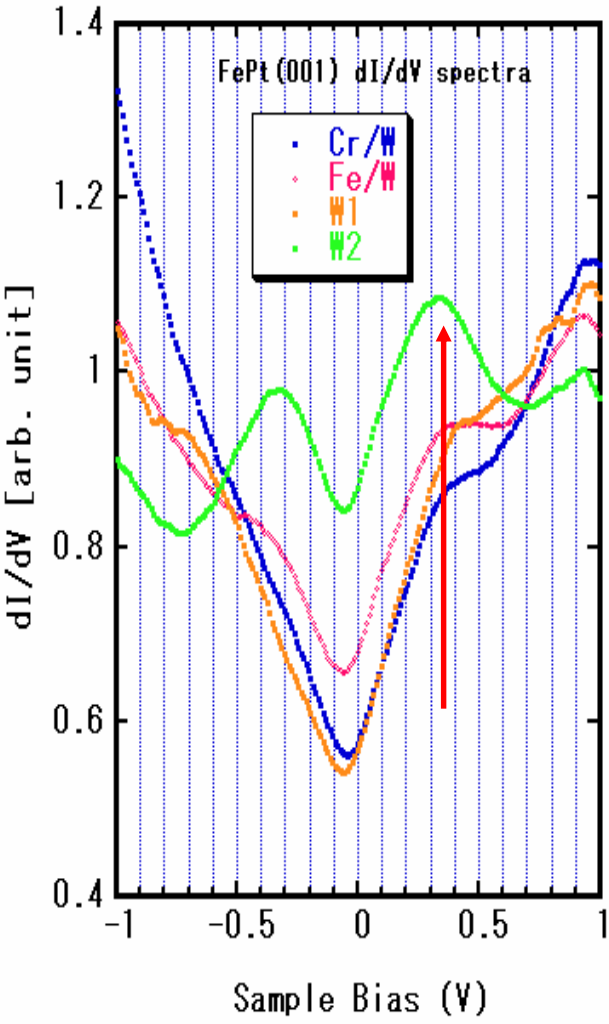


図２にはＷ探針およびＷ探針にCrとFeを蒸着した薄膜探針を用いて測定したトンネルスペクトルを示す。探針の種類によってスペクトルの強度は異なるが、どの探針でも+0.35V付近には明瞭なピークが観察されている。これらはFePt(001)清浄表面のスピン偏極表面準位によるものと考えられる。しかし最表面がFe層あるいは Pt 層のどちらであるのか　または最表面がFe層とPt層の場合とで違いがあるのかどうかなど、基礎的な情報が明らかにはなっていない。現在これらの解釈を検討しているとともに、今後はこれらを明瞭に検証する実験を計画している。具体的には Pt(001)清浄表面と単原子層Fe蒸着後のトンネルスペクトルを比較することを計画しており、現在もその準備と予備実験を行っている。

４．ま と め

$L1_0$FePt(001)規則合金薄膜を研究対象として、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を作製し、LEED観察およびSTM・STS測定を行なった。明瞭なp(1×1)構造を示すLEEDパターンが得られ面内の格子定数はFePt $L1_0$規則相のa軸格子定数 3.846Åとほぼ一致する。W探針およびFe,Cr/W探針を用いてSTS測定を行い、+0.35V付近には明瞭なピークを観察した。
これらは FePt(001)清浄表面のスピン偏極表面準位によるものと考えられが、さらなる検証が要である。

今後はナノ構造(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必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。

スピンナノチューブの量子相転移に関する研究

研原子力機構 SPring-8　坂井徹

東北大金研　野尻浩之

１．はじめに

反強磁性量子スピン鎖 N 本を鎖間方向にも反強磁性交換相互作用で結合した系を N 本鎖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 N 本鎖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、このスピンチューブの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２１年５月に坂井が金研・野尻研究室を訪問し、ターゲットとなる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、測定したメンバーなど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磁場誘起量子相転移の理論解析計画について議論した。また、１２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、平成２２年２月にも坂井が訪問し、新しい理論予測を報告するとともに、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。

３．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、三角形の相互作用が十分強い場合には、飽和磁化の３分の１のところに磁化プラトーが生じること、またチューブ断面が歪んで二等辺三角形になる場合には、その歪み方に依存する２つのプラトー形成機構があり得ることが判明した。そして最も重要な発見として、このふたつのメカニズムが入れ替わる途中のパラメータ領域に、カイラル秩序を伴う全く新しい量子相が現れることが理論的に示された。この新しい磁場誘起量子相は、磁化プラトー以外の磁化でも広範囲にわたって出現することも示され、これまでの磁場中比熱測定で検出されているスピン波速度が急激に変るクロスオーバー現象が、この量子相の発見につながると期待される。

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、磁場中でカイラル秩序を伴う新しい量子相転移が起きることを理論的に予測し、詳細な相図を描くことに成功した。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ており、これが理論的に予測された新しい量子相であるかどうか、さらに詳細な測定と定量的な理論解析により確認を急いでいる。

【研究部】

S=1 種を含む有機磁性体における量子効果

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・今澤貴史、多田晶美
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。量子磁性体の特徴として整数スピンと半整数スピンが異なる基底状態を示すことが挙げられ、本研究では、S=1 種を形成する有機ビラジカル F2PNNNO および S=1 のスピンラダー物質 BIP-TENO の磁気的性質を検討する。

２．研究経過

世界最初の S=1 スピンラダー物質 BIP-TENO の磁化曲線は 10T のスピンギャップと 42～65T の 1/4 磁化プラトーで特徴付けられる。最近、非磁性不純物置換により、スピンギャップが小さくなることが磁化率測定から示唆されている。本研究では、約 2%の不純物置換された BIP-TENO 混晶について強磁場磁化測定を行った。

一方、F2PNNNO は 2 つの S=1 が 2J/k=470K の強い強磁性相互作用で結ばれた S=1 磁性体で、分子間反強磁性相互作用により歪んだ蜂の巣格子を形成する。磁化曲線は 9T のスピンギャップと 15～25T の 1/2 磁化プラトーで特徴付けられる。本研究では、スピンギャップが閉じたギャップレス領域において、電子スピン共鳴実験を行った。

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、BIP-TENO の非磁性不純物置換体について 0.5K で磁化測定を 30T まで行った。磁場を加えると磁化を生じ、10T 付近で屈曲したのち磁化は大きく増大した。純粋な BIP-TENO と同程度の大きさのスピンギャップを持ち、低磁場では端のスピンの効果による磁気状態が混在しているのかもしれない。

また、F2PNNNO 単結晶を用いて、135, 370GHz において、磁場を ac 面内で加えながら、電子スピン共鳴スペクトルの温度依存性の測定を 2～30K の温度範囲で行った。いずれもピークの分裂が観測された。過去に実験を行った有機磁性体は単一の吸収スペクトルを示したこととは対照的である。ギャップ相およびギャップレス相におけるエネルギースペクトルを考察するためには、今後角度依存性の測定を詳細に検討する必要がある。

４．ま と め

Ｓ＝１種を含む有機磁性体について、磁化および電子スピン共鳴スペクトルの測定を行った。Ｓ＝１スピンラダーBIP-TENO の不純物置換の基底状態を強磁場磁化測定から考察した。S=1/2 ダイマー分子による不純物置換では、スピンギャップはあまり変化しないことが明らかとなった。今後不純物濃度を高めた場合について、またラダー構造の一方の足のみ非磁性置換した場合について磁気状態を検討していく予定である。S=1 の蜂の巣格子化合物 F2PNNNO の電子スピン共鳴実験を行い、ピークの分裂を観測した。X,Q バンド測定では単一のピークしか観測されなかったが、ギャップ相である 4.8T でピーク分裂が観測されたことは、この物質の磁気状態を解明する上で重要な進展である。今後、角度依存性の測定を行い、詳細を明らかにしてゆきたい。

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
名古屋工業大学・大学院工学研究科・田中雅章
東北大学・金属材料研究所・水口将輝，高梨弘毅

1．　はじめに

次世代の超高密度磁気記録媒体の材料として，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 $L1_0$ 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，構成元素の 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．一方，最近，東北大学・金属材料研究所・高梨グループにより，単原子層制御交互蒸着法を用いて作製された FeNi 合金薄膜が垂直磁気異方性を示すことが見出され，比較的安価な元素からなる高磁気異方性薄膜材料の候補として，可能性が探られつつある．自然界では超徐冷環境の隕鉄中などにしかみられない $L1_0$ 型 FeNi 規則合金の c 軸配向膜が単原子層制御交互蒸着によって安定化されていることが，垂直磁気異方性の発現に結びついていると考えられるが，研究室レベルの X 線回折法では，Fe と Ni の X 線原子散乱因子が近いため，結晶規則度の評価や A1 型(fcc)不規則合金相共存度の評価が難しくなっている．そこで本研究では，メスバウアー分光法(原子核によるガンマ線共鳴吸収分光法)を用いて FeNi 合金薄膜試料の局所的な結晶構造および磁性の評価を行ない，さらなる垂直磁気異方性の向上に結びつく局所情報を得ることを目的とした．

2．　研究経過

前年度，Fe 単原子層（1 ML）および Ni 単原子層（1 ML）を交互に 50 回積層して Fe の総厚を 10 nm 程度にした FeNi 薄膜試料に対して予備的なメスバウアー分光測定を行ったが，解析可能な S/N 比のスペクトルを得るのに 1 週間程度のデータ積算時間を要した．そこで今年度は，^{57}Fe の量を自然 Fe 中の 10 倍の 20% 程度にした Fe 蒸発源を用いて，メスバウアー分光用試料を作製した．また，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には緩衝層と基板温度の選択が鍵となるが，今年度は，高梨グループで新たに垂直磁気異方性の向上が見出された MgO(001)/Fe(1 nm)/Au(20 nm)/Cu(50 nm)/$Au_{0.06}Cu_{0.51}Ni_{0.43}$(50 nm) 緩衝層を用いた試料について，メスバウアー分光測定を行った．

3．　研究成果

いくつかの基板温度で作製された FeNi 薄膜試料に対し，内部転換電子メスバウアー分光法を用い，室温におけるメスバウアースペクトルを測定した．高梨研究室での磁化測定によると，蒸着温度 40～67 ℃ の試料群では垂直磁気異方性が小さく，蒸着温度 100～187 ℃ の試料群では垂直磁気異方性が大きいことが示されている．

Fig. 1 に典型的な ^{57}Fe メスバウアースペクトルを示す．磁化測定で 0.3×10^6 erg/cm^3 の弱い垂直磁気異方性がみられた蒸着温度 40 ℃ の試料においては，比較的線幅が広い 6 本の磁気分裂ピーク(積分強度比 3：4：1：1：4：3)がみられ，不規則合金相が形成され，かつ面内形状磁気異方性が支配的であることが示されている(Fig. 1(a))．一方，磁化測定で 6.3×10^6 erg/cm^3 の垂直磁気異方性がみられた蒸着温度

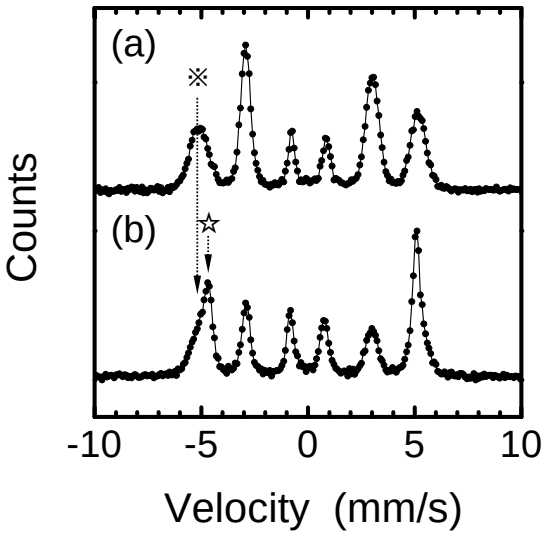


Fig. 1　^{57}Fe Mössbauer spectra for FeNi films grown at (a) 40 °C and (b) 157 °C.

157 ℃ の試料においては，垂直磁気異方性の発達を反映して 2 本目，5 本目のピーク強度比の低下がみられるとともに，1 本目のピーク位置(☆)が高エネルギー側(右方向)にシフトし，対称性が低い $L1_0$型規則合金相が形成されていることが示されている(Fig. 1(b))．後者の試料には A1 型不規則合金相に由来するピーク(※)も共存しており，薄膜成長条件の最適化を進め，共存する A1 相を低減させることによって，垂直磁気異方性をさらに向上させることができる可能性を示唆する結果となっている．

4． ま と め

上記のメスバウアースペクトルから得られた情報を，より詳細な解析から得られた情報と併せてまとめると，下記の通りになる．

(1) 垂直磁気異方性が小さい試料群と大きい試料群に明確なスペクトルの差がみられる．

(2) どちらの試料群のスペクトルにも磁気的な Fe サイトが何種類か存在する．
垂直磁気異方性が小さい試料群では A1 相が支配的．
垂直磁気異方性が大きい試料群では $L1_0$ 相と A1 相が共存．

(3) 垂直磁気異方性が大きい試料群ではゼロ磁場における内部磁場（磁気モーメント）の平均方向は薄膜法線に対して 40 ～ 50°．

(4) 垂直磁気異方性が大きい試料群の $L1_0$ 相と A1 相は磁気的に交換結合している．

(5) $L1_0$ 相の電場勾配（結晶歪み）は隕石中のものよりも大きい可能性がある．

(6) $L1_0$ 単相の試料を実現することによって，さらなる垂直磁気異方性の向上が期待できる．

研　究　課　題　名
磁気冷凍用メタ磁性型化合物の回転電極法による形状制御性の評価

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・矢子 ひとみ

１．はじめに

$La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ 化合物は、遍歴電子メタ磁性転移と呼ばれる特異相転移に由来する巨大磁気熱量効果を示すため、フロン不要な高効率室温磁気冷凍への応用が注目されている。応用の展開には、冷凍デバイスに組み込むための形状制御も重要であり、熱交換などの理由から、実効効率は形状因子が強く支配する。すなわち、形状加工を施す技術開発は磁気冷凍実用化において極めて重要である。本研究では、実用上有利な球状加工の可能性と、加工後に生じる金属相の特徴と磁性への影響について検討を行う。

２．研究経過

坩堝フリーな手法であるプラズマ回転電極法(Plasma Rotating Electrode Process：PREP) 装置に注目し、PREP 直後の球サイズの分布や、サイズに応じた球内金属組織と、これを均質化後の磁気特性との関連を調査し、PREP による本材料の工業応用への適正性について検討を行った

３．研究成果

前年度のの成果より、金研・千葉研究室所有の PREP に設置可能な電極用棒状試料の作製方法を確立したので、本年度も同様の手法により電極を作製した。
PREP による試料作製時の電極回転数は 9000rpm とし､雰囲気は Ar ガス中でプラズマ放電を行った。
実効部約 1kg の電極について、溶解後の残存部は約 500g であったが、そのうち約 150g は回転放出せず、フレーク状に落下した。この点については、今後、プラズマの中心位置などを検討して放電する工夫が必要である。回転放出した粒状試料を網目篩にかけてサイズ毎に分球し、重量計測より算出した分布を図 1 に示す。600μm 以上の球については真球性が悪く、回転楕円体に近い形状であった。一方、500 μm 以下の領域では、球形状は比較的良好であり、今回の回転条件では 200μm 付近に分布中心を有することがわかった。

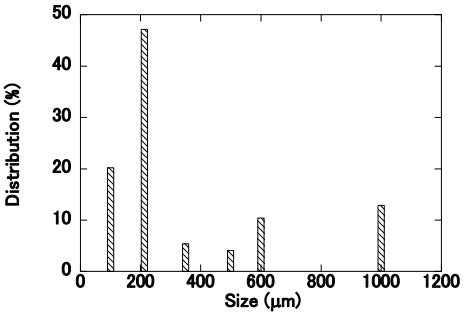


図 1 PREP により得られた粒状試料のサイズ分布

図 2 には、異なる球サイズに応じた磁気特性の差の有無を調べるため、1050℃5 日間の均質化熱処理後に測定した熱磁気曲線である。試料グループは便宜的に､500μm 以上､350～500 μm および 350μm 以下の 3 つに分けた。狙いとした組成は $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ の $x = 0.88$ であったが、熱磁気曲線の変曲点から得たキュリー温度 T_C と組成の関係から算出される Fe 濃度 x は約 0.86 程度である。この差の原因としては、高周波溶解および PREP 中の La の選択的蒸散が挙げられる。すなわち今後、蒸散を勘案した仕込み組成の選定が必要である。また、球サイズが大きいグループほど、T_C 直上での磁化の減少が緩慢であり、最大サイズのグループでは、T_C 以下での磁化の約半分程度の値が残存する。これは、均質化熱処理が不十分なため、α Fe が残留しているためである。一方、350mm 以下では、α Fe の残存が減少し、T_C での磁化変化が、より急峻である。均質化熱処理の進行は、溶解直後の球内の金属組織サイズに依存することがわかっており、この差は、球サイズに応じて凝固中の冷却速度に差があることを示す。今後、回転数および雰囲気圧を変化させた検討が必要である。

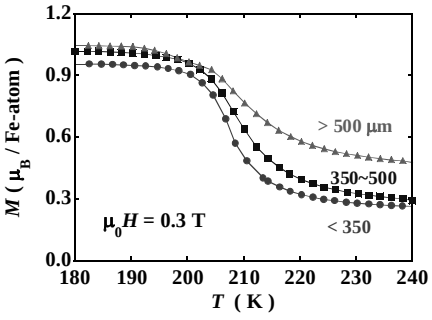


図 2 異なる球サイズ毎の熱処理後の熱磁気曲線

４．ま と め

PREP により $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ の球状試料を得た。球サイズ分布は比較的狭い範囲に収まるが、大サイズの異型粒も一定量存在する。また、サイズ毎に冷却速度に差がある。今後、回転速度や雰囲気圧などを制御した際の、これらの特徴の変化を検討する必要がある。

コバルト酸化物の金属・絶縁体転移：コバルトサイトへの元素置換効果

研究代表者名
岩手大学・工学部・内　藤　智　之

研究分担者名
岩手大学・工学部・佐　々　木　寛　子、藤　代　博　之
東北大学・金属材料研究所・西　嵜　照　和、小　林　典　男

１．はじめに

$RECoO_3$(RE は希土類元素)では 3 価の Co イオンのスピン状態が温度の低下とともに中間もしくは高スピン状態から低スピン状態へ転移することが知られている。Tsubouchi 等 [Phys. Rev. B **66**, 052418 (2002)] により $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ においてスピン状態転移と同時に金属・絶縁体転移が起こることが報告された。転移の起源のひとつとして CoO_6 八面体が傾くことによる結晶場エネルギーの変化が提案されている。本研究では Co サイトへの元素置換を行い CoO_6 八面体の変化と金属・絶縁体転移の相関に対する知見を得ることを目的とする。

２．研究経過

本研究では$(Pr_{0.875}Gd_{0.125})_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ を出発組成とし、Co サイトへ Mn または Ni を置換した。測定には一般的な固相反応法で作製した焼結体試料を用いた。目的組成の混合粉をまず 1000℃の空気中で 24 時間仮焼きした。その後、仮焼き粉を粉砕・混合しペレット形状に一軸加圧成形したものを 1200℃の酸素中で 48 時間本焼きした。粉末 X 線回折により全ての測定試料が単相であることを確認した。電気抵抗率は直流四端子法で測定した。

３．研究成果

Mn 置換試料 $(Pr_{0.875}Gd_{0.125})_{0.7}Ca_{0.3}(Co_{1-z}Mn_z)O_3$ (z=0-0.05)の電気抵抗率の温度依存性$\rho(T)$を図 1(a)に示す。z=0 試料では明瞭な 1 次の金属絶縁体転移(MIT)が観測された。Mn 置換量 z の増加とともに MIT は次第にブロードになり、z=0.03 以上で 2 次相転移に変化した。また、転移温度 T_{MI} は高温側に移動した。つまり Mn 置換は低スピン状態を安定化させる。図 1(b)に Ni 置換試料 $(Pr_{0.875}Gd_{0.125})_{0.7}Ca_{0.3}(Co_{1-z}Ni_z)O_3$ (z=0-0.05)の$\rho(T)$を示す。MIT は Ni 置換量の増加にともない僅かにブロードになり、転移温度 T_{MI} は低温側に移動した。MIT は z=0.03 以上で完全に消失した。従って、Ni 置換は中間スピン状態を安定化させる。CoO_6 八面体体積 V_o は、高温から低温に向かって MIT を横切るときに膨張することが知られている。従って、Mn は V_o を増やす 3 価として置換されていると考えられる。一方、Ni は 2～4 価を取り得るがいずれも Co イオンよりもイオン半径が小さい。従って、Ni 置換は V_o を減少させて MIT を起こりにくくすると考えられる。これは得られた結果を定性的には説明する。今後は、XANES 等で各イオンの価数を調べて定量的な議論をする必要がある。

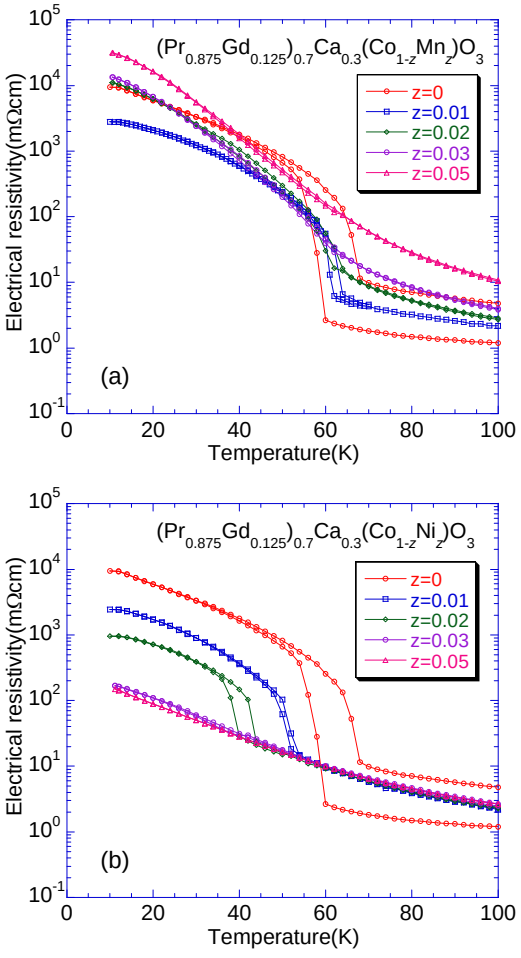


図 1：$(Pr_{0.875}Gd_{0.125})_{0.7}Ca_{0.3}(Co_{1-z}M_z)O_3$ の電気抵抗率の温度依存性；(a)M=Mn, (b) M=Ni。

４．ま と め

今回、Pr-Ca-Co-O 系の金属・絶縁体転移(MIT)と CoO_6 八面体の相関を調べるために Co サイトを Mn および Ni で置換した試料を用いて実験を行った。CoO_6 八面体体積と MIT 温度の相関は置換元素のイオン半径で定性的に説明されることが分かった。

強磁場軟 X 線 MCD の要素技術開発

東京大学・物性研究所・松田康弘

東北大学・金属材料研究所・鳴海 康雄、
財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・中村 哲也、
東京大学・物性研究所・何 金龍

１．はじめに

X 線 MCD（円二色性分光）は元素毎かつ軌道毎の磁気モーメントとそれらの間の相関を直接測定できる手法として、物質科学研究に不可欠の手法となっている。しかしながら、通常、実験が可能なのは磁気モーメントが偏極した強磁性体に限られてきた。最近、我々は超強磁場を加えることにより常磁性体や反強磁性体を偏極させ、X 線 MCD の適用範囲を格段に広げることに成功した。しかしながら、現状では X 線 MCD が可能なのは硬 X 線領域に限られており、軟 X 線領域は未開拓の分野となっている。MCD 測定においては元素毎に異なる吸収端での円偏光に対する吸収率の差を測定するが、硬 X 線に対応するのは主に希土類の L 吸収端で、応用上重要な 3d 遷移金属イオンの M 吸収端は軟 X 線領域にあるため、その実現には様々な困難が伴う。その理由の１つは、軟 X 線実験には超高真空が 必用であり、他の１つの理由として、吸収が強く単純な透過測定が容易でないためである。そのため、まず実験室系で要素技術を開発する必用がある。本研究の目的は、強磁場と軟 X 線 MCD の研究者が緊密に連携して、超強磁場軟 X 線 MCD 測定のための手法を確立することである。これが可能になれば、あらゆる磁性イオン、常磁性体を含むあらゆる磁性体の XMCD による評価が可能になると期待される。具体的には、超高真空に対応できる磁石開発、検出系の開発と強磁場環境の影響の評価を行い、実験に必用な要素技術を確立する。

２．研究経過

超強磁場発生に必要となるマグネット開発を設計段階から行った。軟 X 線で必須となる超高真空、ヘリウムを用いた試料冷却を同時に実現するため、真空チャンバーとクライオスタットも考案した。これらはプロトタイプから改良を重ね、現在、実際に SPring-8 の軟 X 線ビームライン BL25SU にて予備的な実験が可能な段階まで達している。これらは世界初の技術のため、既に硬 X 線の MCD で実績のある松田を中心に、東北大金研の回路定数可変のパルス強磁場発生装置を用いて、実際の条件に近い形での試作および試験を繰り返して、問題点を洗い出すことで、最終的に放射光施設で用いることが可能な段階にこぎ着けた。

３．研究成果

マグネットを、真空チャンバー、クライオスタットに組み合わせた磁場試験において 30 T を達成した。BL25SU にて試験実験を開始し、実際にデータをとりながら計測技術開発を行った。軟 X 線では透過法が使えないため、全電子収量法により吸収強度を測定する。10^{-12} A 程度の微弱な信号の検出を必要とするため、パルス磁場との組み合わせには当初ある程度の困難が予想され、本研究の克服すべき最重要技術的課題の１つであった。このために、東北大金研の強磁場発生装置を用いて、様々な形状と特性のプローブを系統的に試験して、理想的なプローブの開発に目処をつけた。さらに、磁場発生による誘導電磁ノイズを軽減するためにパルス幅を 10 ms 程度と長くし、20 T 程度の磁場領域において標準的な強磁性 Co 薄膜の XMCD 観測を試みた。その結果、電磁ノイズを十分小さく抑えることができ、パルス強磁場中での全電子収量法による XMCD 観測に世界で初めて成功した。現在は、低温環境を必要とするマルチフェロイクスなどの物質について、より難易度の高い実験を遂行中である。

４．ま と め

20 T 以上の強磁場において、世界で初めて軟 X 線領域での XMCD 測定に成功した。現在、ヘリウム温度程度の極低温、50 T 級の超強磁場における実験の実現に向けて研究を遂行中である。本研究により、これまで不可能であった 3d 遷移金属、4f 希土類金属の磁気状態の直接観測が多くの物質群で可能になるため、今後の極めて大きな研究発展が期待される。

Co_2MnSi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・工学研究科・安藤康夫
東北大学・工学研究科・大兼幹彦、常木澄人、平塚喬士、
東北大学・金属材料研究所・桜庭裕弥、高梨弘毅

１．はじめに

スピントロニクスにおいて取り扱われる強磁性材料において最も重要パラメーターの１つとしてスピン分極率が挙げられる。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。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、特にFePtに代表される$L1_0$型の垂直磁化膜の作製技術を利用することにより,垂直磁気異方性を付加したCo_2MnSi(CMS)エピタキシャル膜を作製し、さらにこれを電極とした強磁性トンネル接合(MTJ)により、CMSの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である。

2．研究成果

まず、垂直磁化を用いないCMSベースのMTJについてTMR比の改善を試みた。昨年度の研究成果よりCMS/MgO界面においてCo原子の交換エネルギーが低下がTMR比の温度依存性が大きい起源であることが推測されたため、CMS/MgO界面に極薄のCoFe系強磁性材料を挿入することにより、交換エネルギーの増大を試みた。その結果、CoFeを0.5 nmだけCMS/MgO/CMSの上下界面に挿入したMTJにおいて、室温で245%、低温で1275%のTMR比を観測することに成功した。またTMR比の温度依存性を示すTMR(RT)/TMR(LT)に関しても、CoFeの挿入をすることにより0.29から0.40まで向上することが分かった。一方、FePtやCoPt上に成膜したCMSについて、CMSの磁化の垂直磁気異方性を放射光によるXMCDによって評価し、その結果、CMS膜厚が4nm以下で、CMSが垂直方向に磁化容易軸をとることが分かった。また、これらを利用しMgOトンネル障壁との組み合わせによって上下が垂直磁化膜のMTJを作製し、予備的な成果ではあるが室温で10%前後のTMR比を得ることに成功した。

3. ま と め

CMS をベースとした面内磁化の MTJ と垂直磁化の MTJ においてのトンネル磁気抵抗効果観測した。面内磁化の MTJ においては CMS と MgO の界面に極薄の CoFe を挿入することによって TMR 比を室温低温ともに増大させることに成功した。また、垂直磁化 MTJ では $L1_0$ 型垂直磁化膜上に CMS を堆積させることによって CMS の磁化容易軸を垂直方向へ向け、これによって 10%前後の TMR 比を得ることができた。

研　究　課　題　名
熱電及び熱スピン変換現象の系統的研究

研究代表者名
慶應義塾大学･理工学部･的　場　正　憲

研究分担者名
慶應義塾大学大学院･基礎理工学専攻･内　田　健　一
慶應義塾大学大学院･基礎理工学専攻･岡　本　尚　也
慶應義塾大学大学院･基礎理工学専攻･梶　原　瑛　祐
慶應義塾大学大学院･基礎理工学専攻･菊　池　大　介
慶應義塾大学大学院･基礎理工学専攻･中　山　裕　康
慶應義塾大学大学院･基礎理工学専攻･太　田　岳
慶應義塾大学大学院･基礎理工学専攻･北　村　有　司

１．はじめに

近年、エネルギー技術への応用の観点から、熱との交差相関物性である熱電変換及び熱スピン変換材料に注目が集まっている。申請者らは、近年スピントロニクス分野において最近発見された、熱勾配からスピン流・スピン圧（非平衡スピン流の駆動力）が生成される現象―スピンゼーベック効果―に着目し、これとスピン流-電圧変換効果である逆スピンホール効果を用いて熱勾配からスピン流を経由して起電力を取り出す技術の開発を行っている。本共同研究では、特に物質依存性について定量的研究を行うことでスピンゼーベック効果に基づく熱電及び熱スピン変換技術の基礎を形成することを目的としている。

２．研究経過

温度差を付けた強磁性金属には、温度勾配に沿った方向に正味のスピン流とスピン圧が誘起される。これがスピンゼーベック効果である（図１）。この現象は磁性体に温度勾配を付けるという非常に単純な手段によるスピン流生成を可能にするため、スピン流を利用した次世代情報デバイスにおける駆動源の１つとして期待されているが、微視的発現機構など未解明な部分も多い。

本共同研究では、Pt 薄膜中の逆スピンホール効果をスピン検出器として用いることで、以下の３つの実験を行った。

(1) 強磁性金属におけるスピンゼーベック効果の物質依存性測定
(2) 強磁性金属におけるスピンゼーベック効果の温度依存性測定
(3) 磁性絶縁体におけるスピンゼーベック効果の観測

系統的な実験研究を行うことによりこの現象の微視的メカニズムの解明、及びこれを利用した発電・初スピン技術の開発を行うことは、物理的・応用的観点から非常に重要である。

３．研究成果

(1) 強磁性金属におけるスピンゼーベック効果の物質・温度依存性

本研究では、これまで強磁性 $Ni_{81}Fe_{19}$ 薄膜で観測されていたスピンゼーベック効果を、強磁性 Ni, Fe 薄膜においても測定した。検出器には Pt 薄膜中の逆スピンホール効果を用いた。測定結果を図２に示したが、スピンゼーベック効果による信号はこれらの物質の中で $Ni_{81}Fe_{19}$ が最も大きく、その符号は Ni のみが逆符号であった。このような物質依存性は、従来のゼーベック効果の振る舞いと全く異なるものであり、これはゼーベック効果とスピンゼーベック効果の物理的起源が異なるということを示唆する結果である。

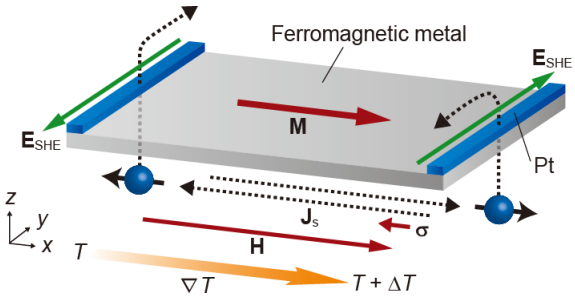


図１．逆スピンホール効果を用いたスピンゼーベック効果の検出原理.

また、これまでに行われてきた実験はすべて室温下において行われてきたものであるが、$Ni_{81}Fe_{19}$/Pt 系を用いてスピンゼーベック効果の温度依存性測定も行った。その結果、250 K 付近においてスピンゼーベック効果由来の信号が符号反転し、低温領域において信号強度が増大することを明らかにした。これも従

来の熱電現象には見られない新奇な振る舞いであり、現象論の枠組みを超えてスピンゼーベック効果の微視的起源を探索する上での重要な情報を与える。

(2) 絶縁体スピンゼーベック効果の発見

スピンゼーベック効果が強磁性金属のみならず磁性絶縁体においても発現することを発見した。従来のスピンゼーベック効果に関する理論解析は伝導電子スピンに由来するスピン流・スピン圧をベースに行われてきたが、伝導電子が存在しない絶縁体においてスピンゼーベック効果が観測されたことで、それとは全く異なるスピン流・スピン圧のキャリアの存在が明らかになった。

本研究では、ガーネット型フェリ磁性絶縁体 $La_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ (x = 0, 1)と Pt 薄膜中の逆スピンホール効果を用いた測定により、この現象の起源が局在スピンの集団励起モード(スピン波)であることを見出し、一様な温度勾配によって誘起されたスピン圧が高温側、低温側ではそれぞれ逆符号となること(図３)、及び数ミリメートルにも及ぶ特性長に支配されていることを実験的に明らかにした。この特性長は従来のスピン流物理を支配していたスピン拡散長(数ナノ～数マイクロメートル)とは明らかに異なるものである。本研究では、様々な温度領域においてスピンゼーベック効果の空間分布測定を行うことで、この新しい長さスケールの定量を行った。

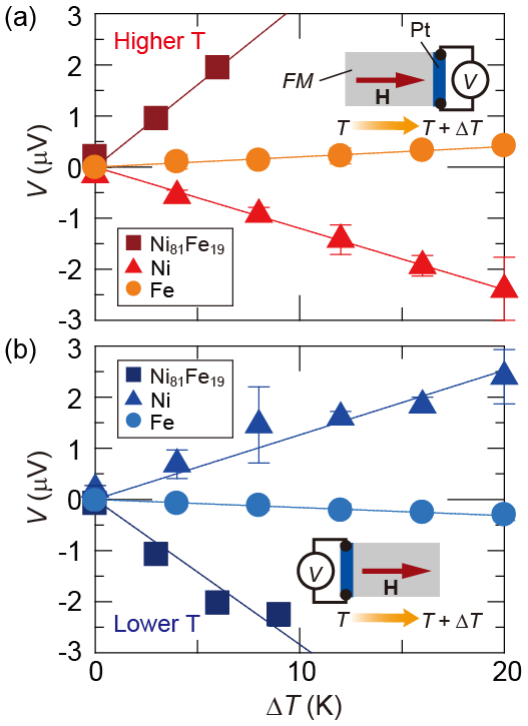


図２. $Ni_{81}Fe_{19}$, Ni, Fe 薄膜における
スピンゼーベック効果の観測.

本研究で初めて観測された絶縁体スピンゼーベック効果は、スピントロニクスデバイスにおけるスピン流源としての利用が期待される。絶縁体をスピン流源として用いることで、従来の金属系デバイスとは設計思想が全く異なるスピン素子を構築可能である。また、スピンゼーベック効果の有するマクロスケールにスピン流を生成できるという稀有な特徴を生かせば、これまで全く研究されてこなかった絶縁体中のスピン流に関する物理を実験的に調査するための有用な手段の１つとなるだろう。

一方、本実験によって立証されたように、絶縁体スピンゼーベック効果と貴金属における逆スピンホール効果を組み合わせることで、伝導電子が存在しない絶縁体からも熱的に電力を生成可能である(図３)。この効果を用いれば、スピン流によって動作する絶縁体ベースの熱電変換素子を構築可能であり、伝導電子による熱輸送を介したエネルギー損失を本質的に回避できる。絶縁体層に熱伝導率の低い物質を用いれば、(ウィーデマン･フランツ則による制約を受けずに)熱電性能指数を大幅に向上させることも可能になるだろう。

４. ま と め

本共同研究では、Pt 中の逆スピンホール効果を用いることで金属及び絶縁体におけるスピンゼーベック効果の検出を行った。スピンゼーベック効果を用いれば、これまで導体でのみ行われていた熱電研究を絶縁体にまで拡張することができ、今後の更なる研究によって発電効率を上げることで様々な応用が期待できる。

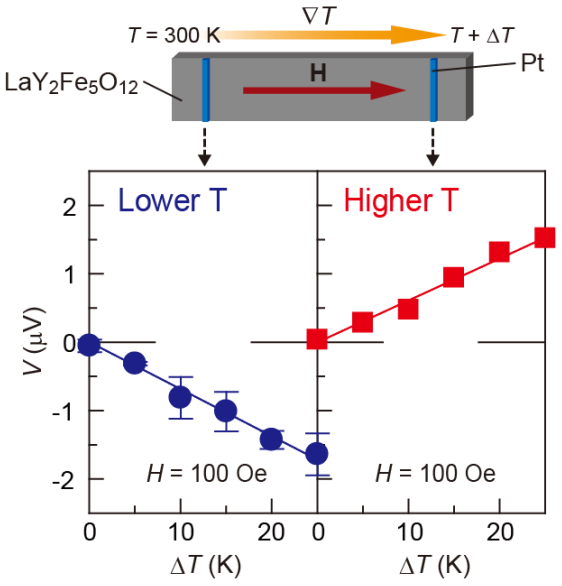


図３. 磁性絶縁体 $LaY_2Fe_5O_{12}$ におけるスピン
ゼーベック効果の観測.

研　究　課　題　名
スピン注入を利用した金属スピングラスの基礎的研究

研究代表者名
慶應義塾大学･理工学部･佐　藤　徹　哉

研究分担者名
慶應義塾大学大学院･基礎理工学専攻･安　藤　和　也
慶應義塾大学･理工学部･針　井　一　哉
慶應義塾大学大学院･基礎理工学専攻･吉　野　達　郎
慶應義塾大学大学院･総合デザイン工学専攻･井　口　亮

１．はじめに

磁性原子がランダムに配列したランダム磁性体であるスピングラスでは、低温でスピンが凍結し、エイジング現象やメモリー効果などの特徴的な記憶現象を示す。これらの現象は、ニューラルネットワークや多値記憶と深い関わりがあり、従来のスピンのアップとダウンを利用した二値記憶デバイスに代わり、より大容量で柔軟な記憶デバイスへの応用が期待される。角運動量の流れであるスピン流はスピンの方向とそれらの流れる方向の二つの量によって表されるベクトル量であり、スカラー量である電流よりも多くの情報量を持つ。また、スピン流はスピンに直接作用することができるため、スピングラスの記憶現象を制御するために利用されうる。このようにスピングラスの記憶現象を解明・制御する上で、スピン流のスピングラス中での物性について知見を得ることは重要である。

２．研究経過

本研究ではスピングラスにスピン流が注入された場合に生じる信号を測定することで、スピングラス中でのスピン流の挙動を理解することを目指した。試料は強磁性/中間層/スピングラス層の三層構造を用い、強磁性層の強磁性共鳴を利用したスピンポンピングによる非局所スピン流注入を試みた。強磁性層が磁気共鳴することによって中間層を経てスピングラス層にスピン流が注入される。スピン流注入が生じた結果として強磁性層の磁化の緩和が大きくなり、強磁性共鳴スペクトルの半値幅が大きくなることが知られている。このスペクトルの半値幅の温度依存性を測定することでスピン流の挙動を調べた。熱酸化した Si 基板上にスピングラス層として AgMn をスパッタにより成膜した後、蒸着装置内で表面をエッチングし、中間層 Cu および強磁性層 NiFe を連続的に蒸着することで界面を清浄に保ちながら試料を作製した。中間層はスピングラス層と強磁性層の間に交換結合を生じさせないために挿入した。また、比較のためにスピングラス層を含まない試料も同時に作製した。マイクロ波を薄膜に対して垂直方向に、掃引磁場を薄膜に対して平行方向に印加し、低温での強磁性共鳴のスペクトルの半値幅の温度依存性を調べた。測定した半値幅の温度依存性を図 1 に示す。スピングラス層を有する試料の半値幅はすべての温度領域でスピングラス層を有しない試料の半値幅より大きかった。また、掃引磁場の角度を変えながら半値幅を評価したところ、すべての角度でスピングラス層を有する試料の半値幅が大きかった。試料ごとの偏差は温度変化に比べて十分小さく、この偏差の主な要因は試料と磁場の微小な角度差にあった。このことから、半値幅の増大はスピングラス層において注入されたスピン流が吸収されることによるものであると考えられる。スピングラス層を含む試料と含まない試料の半値幅の差を図 2 に示した。半値幅の差は 22 K で極小を取り、この温度はスピングラス層 AgMn の膜厚を考慮した転移温度と一致した。

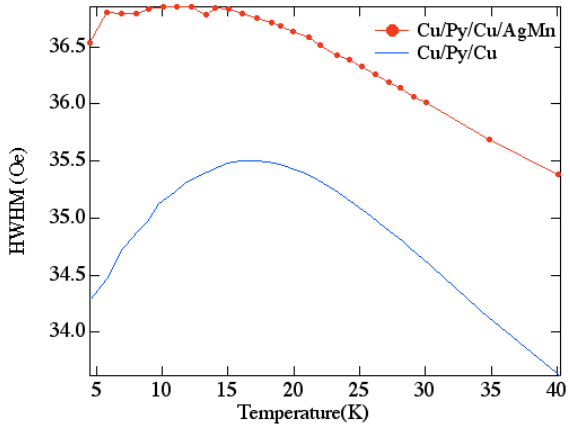


図 1:スピングラス層を含む試料と含まない試料の半値幅の温度依存性

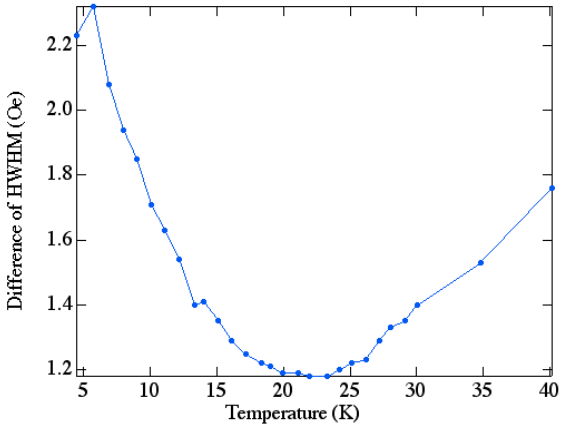


図 2. 半値幅の差の温度依存

３．研究成果

スピングラス層が常磁性相からスピングラス相へと転移することでスピン流吸収の傾向が変化することがわかった。スピン流の吸収はスピングラス層の膜厚に対するスピン拡散長の比とミキシングコンダクタンスによって支配されるため、これらの値が温度に応じて変化していると考えられる。スピングラス層の膜厚を過去に報告されたスピン拡散長よりも厚く設定したが、実際上はスピン拡散長と比較して本研究で用いたスピングラス層の厚さが不十分であった可能性があり、スピン拡散長の変化を無視することができない。観測された変化は、スピン拡散長が変化する場合には、常磁性相ではスピン拡散長が温度の低下とともに長くなるが、スピングラス転移に伴ってスピン拡散長が急激に低下するものと説明される。一方、ミキシングコンダクタンスが変化する場合には、常磁性相ではミキシングコンダクタンスが温度の低下とともに減少し、スピングラス相で増大するものと理解される。いずれの場合にもスピングラス相の磁気秩序に関連した変化が現れているものと考えられ、スピングラス相と常磁性相ではスピン流の挙動が異なることがわかった。

４．ま と め

スピンポンピングを用いた局所スピン流注入を行い、スピングラス層でのスピン流の吸収を調べた。スピングラス層の磁気状態の変化に応じてスピン流の吸収が変化することがわかった。今後、この変化の要因がミキシングコンダクタンスとスピン拡散長の変化のどちらにあるのかを明らかにすることで、スピン流を用いてスピングラスの磁気情報を詳細に調べることができるものと考えられる。

第一原理分子動力学法によるビーライト(C_2S)の結晶構造解析

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

1. はじめに

セメントクリンカー化合物であるBeliteは，Aliteとともにセメントの主要な化合物で，普通セメントには25%含まれる。また，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。Beliteには，4種の変態があり，この内γ相としてのγ-C_2Sは，その結晶配列は対称性が高く安定しているため，水和反応性は小さい。一方，β相としてのβ-C_2S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。またβ-C_2Sは焼成時に，クリンカー化合物中の主要な原子であるCaやSi原子の一部は，微量元素と置換固溶し，これが結晶構造の変化やBeliteの安定性に影響することが実験的に確かめられている。しかし，置換の形態や置換量が，β-C_2S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。

本研究では，β-C_2Sの結晶構造の安定性に及ぼす微量元素の置換率と置換位置の影響を結晶構造より解析するとともに，微量元素で置換されたβ-C_2Sの水和活性を，Ca-Ca原子間距離やCa-O多面体間の結晶構造などを指標として，第一原理計算による数値シミュレーションにより検討した。

2. 研究経過と解析方法

2.1 研究経過

セメントのクリンカー化合物である Alite(C_3S)，Belite(β-C_2S)，および石膏 Cs 共存下での Aluminate 相(C_3A)の水和反応性について，Gibbs の自由エネルギーの変化より熱力学的に検討した。その結果，けい酸カルシウム水和物(C-S-H)としての Tobermorite($C_5S_6H_{5.5}$)は，Foshagite($C_4S_3H_{1.5}$)より Gibbs の自由エネルギーは大きいが，Xonotlite (C_6S_6H)や Gyrolite ($C_2S_3H_{2.5}$)よりは小さく，Xonotlite (C_6S_6H)と Gyrolite ($C_2S_3H_{2.5}$)は 273K と 373K では，自由エネルギーの値が逆転することを明らかにした。また，セメントの水和物の中では結晶性の高い，11Åtobermorite ($Ca_{4+x}[Si_6O_{14+2x}(OH)_{4-2x}]\cdot(H_2O)_2$ $0 \leqq x \leqq 1$)の構造特性を第一原理分子動力学計算により解析した。その結果，Ca/Si 比が 0.667 では SiO_3 鎖－Ca-O 層－SiO_3 鎖の三重層構造を示すが，Ca/S_i 比が 0.833 に増加した場合には，SiO_3 鎖－Ca-O 層の二重層構造を示すことを理論的に実証した。

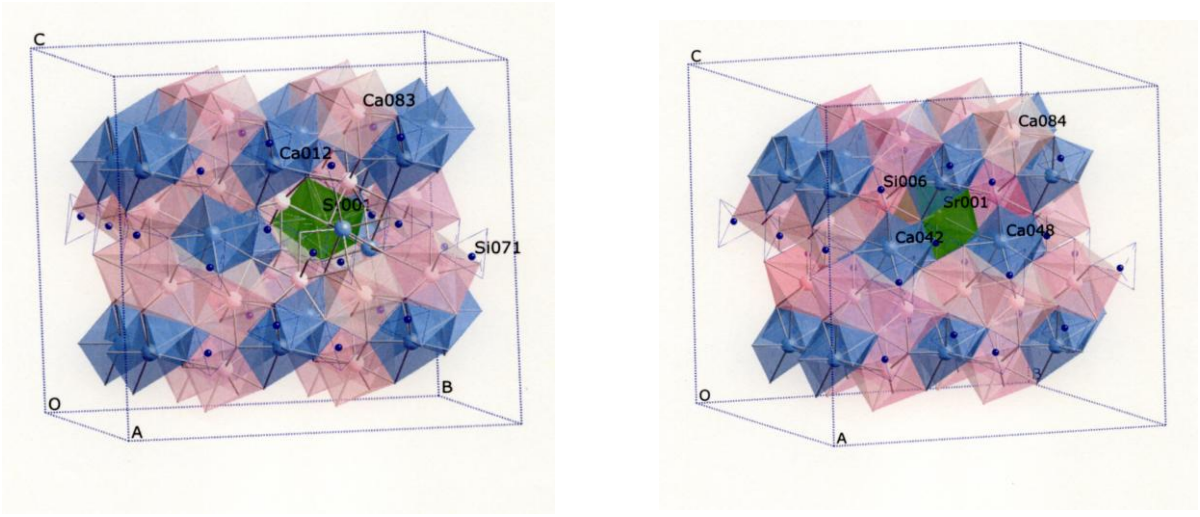
2.2 解析方法

単斜晶系に属するBelite β-C_2S (a = 5.502 Å, b = 6.745 Å, c = 9.297 Å，β = 94.59°, monoclinic)の第一原理計算を行い (Supercell a×3, b×3, c×2)，結晶構造を解析した。さらに，Ca-O多面体中のCa原子を，第1価の原子（Li, Na, K）及び第2価の原子（Ba，Sr）と置換した場合の結晶構造の変化を解析するとともに，Ca-Ca，Ca-Oの原子間結合距離を指標として，Belite(β-C_2S)水和活性を検討した。計算には，第一原理計算プログラムVASPを使用した。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，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を採用した。

3. 研究成果

原子数504個のSupercellにおけるBeliteの全エネルギーは，-3644.0eVを示す。Ca-O多面体において，O原子と7配位構造をとるCa(1)原子を第1価のLi原子，Na原子，K原子と置換した場合には，それぞれ-3639.9eV，-3639.0eVおよび-3638.3eVとなる。一方，8配位のCa(2)原子と置換した場合には，-3639.4eV，-3638.7eVおよび-3637.8eVとなる。次に，7配位のCa(1)原子を第2価のSr原子(Fig.1)およびBa原子と置換した場合には，それぞれ-3643.3eV，-3642.6eVとなる。8配位のCa(2)原子と置換した場合には，-3643.3eV，および-3642.3eVを示す。

これより，O原子と7配位構造をとるCa(1)原子を微量原子と置換した系は，8配位のCa(2)原子を微量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。また，Ca原子を第1価のLi原子，Na原子，K原子を置換した系は，第2価のSr原子およびBa原子と置換した系よりも，不安定な構造となる。一方，微量原子と置換しないBeliteのHOMO-LUMO gapは4.99eV，Ca(1)原子を第1価のLi原子，Na原子，K原子と置換した場合には5.00eVとなる。第2価のSr原子およびBa原子と置換した場合には，4.99eVとなり，第1



(a) (b)

Fig.1 β-C_2S の結晶構造：(a)7 配位の Ca(1)原子を Sr 原子と置換；(b) 8 配位の Ca(2)原子を Sr 原子と置換

価と2価の場合で，HOMO-LUMO gapに有意な差はみられない。

K. H. Jost[1] らは，セメントクリンカー化合物のX線回折実験より，Ca-Caの平均原子間距離はクリンカー化合物のもつ水和活性と良い相関があり，Ca-Caの結合距離が短いほど，水和活性が高いことを報告している。その中で，水和活性が極めて高いAlite(C_3S)のCa-Ca平均原子間距離(≤4Å)は3.47 Å，CaOでは3.40 Åである。一方，水和活性がAliteやCaOに比べて低いβ-C_2Sでは3.58 Å，水和活性のないγ-C_2Sでは3.75 Åとなり，第一原理計算の結果は実験結果と適合している。

第一原理計算による結晶構造より，Ca-Ca平均原子間距離を求めた。Ca-Caの平均原子間距離は，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。微量元素と置換しないβ-C_2SのCa-Ca平均原子間距離は3.559Åで，7配位のCa(1)を第1価および2価の微量原子と置換した場合でも3.559Å～3.561 Åとなる。一方，7配位のCa(1)を微量原子と置換した場合は，8配位のCa(2)を微量原子と置換した場合よりも，Ca-Ca平均原子間結合距離は短くなる傾向にある。

7配位のCa(1)をSr原子と置換した，Sr-O多面体のSr-O平均原子間距離(≤3Å)は2.579Åで，8配位のCa(2)をSr原子と置換した場合には2.549Åとなる。これに対して，微量原子と置換しないBeliteのCa(1)-O平均原子間距離，およびCa(2)-O平均原子間距離は，それぞれ2.494Å，2.484Å である。Ca原子を1個のSr原子と置換することで， Sr-O平均原子間距離は置換前のCa-O平均原子間距離よりも，7配位のCa(1)で3.4%，8配位のCa(2)で2.6%長くなる。Sr原子と置換したSr-O多面体の格子ひずみや結晶構造の変化は，水和活性とも密接に係わるため，さらなる追求が必要となる。

4. まとめ

今後は，β-C_2SにおけるCa原子あるいは原子が，複数の微量元素と置換した場合の，その置換率と置換位置が結晶構造の安定性と水和活性の変化に及ぼす影響について解析を進める。本研究を遂行するにあたりまして，東北大学金属材料研究所計算材料学センターのスーパーコンピューティングシステムを利用させていただきました。ここに記して，関係各位に謝意を表します。

発表論文

[1]R. Sakurada, A. K. Singh, M. Uzawa and Y. Kawazoe., First-Principles Calculation of Beta-Form Belite Substituted with Trace Impurity, 34th Conference on Our World in Concrete and Structures, Vol.28, pp.297-304, Singapore, 2009

[2]R. Sakurada, A. K. Singh, M. Uzawa and Y. Kawazoe., First-Principles Study on Crystal Structure of Beta-Form Belite, The 4th Asian Particle Technology Symposium, pp.691-696, India, 2009

[3]R. Sakurada, A. K. Singh, M. Uzawa and Y. Kawazoe., First-Principles Study on Crystal Structure of Cement Clinker Compound, The 4th General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science-Virtual Organization, PS-60, 2010

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

【研究部】

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
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、
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・山雄健史、京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・寺崎皓平

１．はじめに

電流注入による発光スペクトルの狭線化ならびにレーザー発振は、有機デバイス分野において喫緊の課題である。発光トランジスタはデバイスや回路構成を複雑化させずに大電流密度が得やすく、かつ効率の高い発光を生み出すので、有機レーザーの有力候補の一つである。本研究では高い耐熱性、耐酸化性等の優れた環境安定性を備えたロバスト（強靭）な材料の TPCO を有機半導体層として発光トランジスタの開発を行なった。TPCO 材料は高い電荷移動度（～1 cm^2/Vs）、ユニークな発光特性、合成の容易さ等の観点から高性能材料として応用範囲が広い。本研究では TPCO の抜きん出た特徴を活用した斬新な電流注入レーザーデバイスのモデルデバイスとして、

① 積層結晶による pn 接合デバイス
② 回折格子を配備したデバイス

を開発した。ここでは②について報告する。

２．研究経過

回折格子を配備したデバイスの予備実験として集束イオンビーム (FIB) で石英基板上に直接形成した周期を様々に変えた回折格子に TPCO スラブ結晶を貼り付けたデバイスを作製した。水銀ランプ照射による弱励起（760 mW/cm^2）下での TPCO 結晶からの発光のうち、所定の回折次数に対応する波長の光が著しく増幅されると共に、狭線化する（半値全幅：～5.5 nm）ことを確認した。

一方、Hepp らの発光トランジスタの報告 [Phys. Rev. Lett. 91, 157406 (2003)] 以来、類似の研究が多数行なわれているが、これらの素子は直流電圧のみで駆動しているため、電子とホールの注入・再結合効率は低い。本研究ではゲートに交流電圧を印加すること（交流ゲート電圧印加方式）で、電子とホールの注入・再結合効率および発光効率を大幅に高めた。さらに交流ゲート電圧印加方式を発展させ、正弦波よりも矩形波の印加が発光効率の向上に対してより効果的であることを確認している。

３．研究成果

酸化膜付シリコン基板（酸化膜厚 300 nm）上に平板状の金電極（ソースおよびドレイン電極）を備えたデバイス基板を準備した。チャネルの外側に FIB で回折格子（溝長さ 46.6 μm、溝深さ 47.7 nm、160 本、周期 492.2 nm）を掘削した。ソースおよびドレイン電極に接し、回折格子を覆うようにこのデバイス基板に TPCO スラブ結晶を貼付け、発光トランジスタとした。デバイスの駆動には、交流ゲート電圧印加方式を用い、交流波形として矩形波を採用した。

作製した発光トランジスタのソースおよびドレイン電極に符号の異なる同じ大きさの直流電圧を印加し、ゲート電極に交流電圧を加えたところ、波長 556.3 nm に半値全幅 2.05 nm の狭線化した発光を観測した。同様の狭線化発光は、水銀ランプから取り出した紫外線でデバイスを光励起したときにも観測された。これらの交流ゲート電圧印加条件および光励起条件の発光の効率（外部量子効率）を詳細に検討した結果、狭線化発光が回折格子による spectral filtering の結果であることを確認した。

４．ま と め

今回の回折格子を配備したデバイス（発光トランジスタ）は、レーザー素子実現に向けた強力な要素技術となる。これらの成果は、TPCO 結晶が良質なレーザー媒質であること、新たな駆動方式が両極キャリアを有機膜中に注入するのに従来法より優れていることを示す。本研究では、京都工芸繊維大（堀田研究室）の高品質 TPCO 結晶成長技術およびデバイス駆動技術と東北大金研（岩佐研究室）の高いデバイス作製技術とをリンクさせて、有機結晶における電流注入レーザー発振の具体的条件を詰めることができた。

Mo-Si-B 基超高温材料の一方向凝固による組織制御

東北大学・大学院環境科学研究科・吉　見　享　祐

１．はじめに

エネルギー変換効率の向上は、地球環境保全の観点から環境負荷低減と省エネルギーを促進し、持続可能な循環型社会を実現するための最も重要な技術の一つである。とりわけ、発電やジェットエンジンなど高出力に伴う大量のエネルギー消費と高発熱を要するエネルギー変換効率システムに対しては、Ni 基超合金の耐用温度を超えた温度域で使用可能な超高温材料による代替が強く求められている。そこで本研究では、Mo_5SiB_2 金属間化合物中に Mo 固溶体が分散した新規な Mo-Si-B 超高温耐熱合金を提案することを目的とする。本研究では開発にあたって不可避となる組織制御法の検討を行うため、凝固経路、状態図等の調査を行うとともに、得られた成果に基づいて一方向凝固法による組織制御を試みる。

２．研究経過

本年は、アルゴン・アーク溶解法により多くの Mo-Si-B 三元合金を作製し、凝固経路ならびに状態図等の再構築および確認作業を進めた。作製された合金はまず、X 線回折法により相の同定を行った後、SEM-EPMA により組織観察ならびに凝固領域の組成分析を行った。その際、EPMA ではボロンの定量性が著しく悪いため、超高温特性が良好であると予想される組成近傍で共晶点を探し出し、均質な共晶組織を標準試料としてその化学分析組成値を使って EPMA の定量分析結果を補正することにした。その後試料は、1800°C、アルゴン雰囲気下で熱処理を行い、組織観察と同時に EPMA により構成相の組成の定量分析を行った。

３．研究成果

これまで凝固経路に関しては、Nunes ら (2000)、Katrych ら (2002)、Yang & Chang (2005)の報告があるが、各々の間にはいくつかの相違点が見られ、結論が得られていない状況であった（図１）。しかし本研究では、これらの問題のいくつかについて明確な結論を得ることができた。まず Mo-Mo_5SiB_2 の二相共晶点についてであるが、Nunes らおよび Katrych らが実験的に得た共晶点と、Yang と Chang が熱力学計算で得た点には組成にかなりの違いがあった。このことに関して、Mo 固溶体、Mo_5SiB_2、Mo_2B 各相を初晶とする組成域は概ね Yang と Chang の熱力学計算結果が正しく、それを実験的に確認した。しかし彼らが言うところの、Mo 固溶体と Mo_5SiB_2 と Mo_2B の初晶域が接する三重点を Mo-Mo_5SiB_2 二相共晶点とするのは間違いであり、この二相共晶点は Mo_2B 初晶域に存在することが確認できた。したがって通常の溶解・鋳造法では、Mo-Mo_5SiB_2 二相共晶点は Mo_2B 相の凝固を必ず経由することになり、Mo-Mo_5SiB_2 完全共晶を得ることは無い。一方、Yang と Chang の熱力学計算結果で示される Mo 固溶体と Mo_5SiB_2 と Mo_2B の初晶域が接する三重点では、Mo-Mo_5SiB_2 二相共晶と Mo-Mo_5SiB_2-Mo_3Si 三相共晶の２つの領域によって構成されており、初晶の晶出が無いため微細で均質な凝固組織となる（図２）。また三重点から組成が離れるにつれ粗大な初晶が晶出し、凝固組織は不均質となる。特に、Mo_2B 初晶域は、Mo-Si-B 三元状態図における Mo-Mo_5SiB_2 二相域を一部覆っていることから、固体の平衡状態では存在しない準平衡相が粗大な初晶となって存在する（図３(a)）。しかしながら、本研究の結果、1800°C で熱処理をすることにより準安定な初晶を完全に分解させることができることを突き止めた（図３(b)）。

４．ま と め

得られた研究成果より、Mo-Si-B 三元合金は凝固経路が複雑な上に、液相線から予想されるような凝固経路にも従わない領域がしばしば存在することがわかった。このことは，一方向凝固においても凝固組織を複雑化させ、最終的には一方向凝固法の利点を損なうことになりかねない。そこで、次年度以降は第四元素を添加することにより凝固反応を制御し、一方向凝固に適した合金設計を進めるのが望ましい。

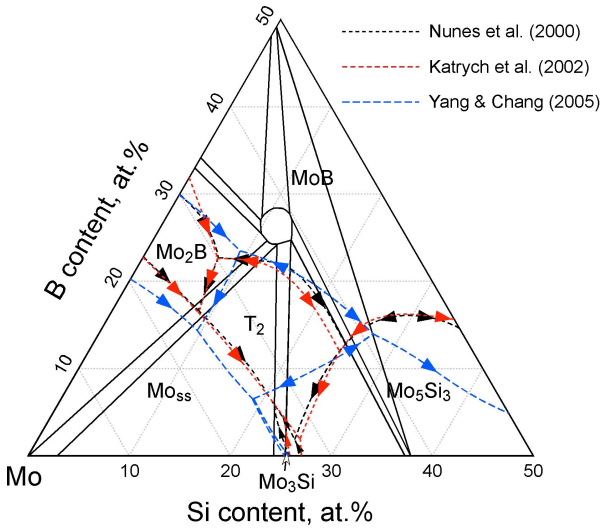


図 1　Mo-Si-B 三元系合金の liquidus projection と 2005 年に Kim らが提案した 1600°C における平衡状態図.

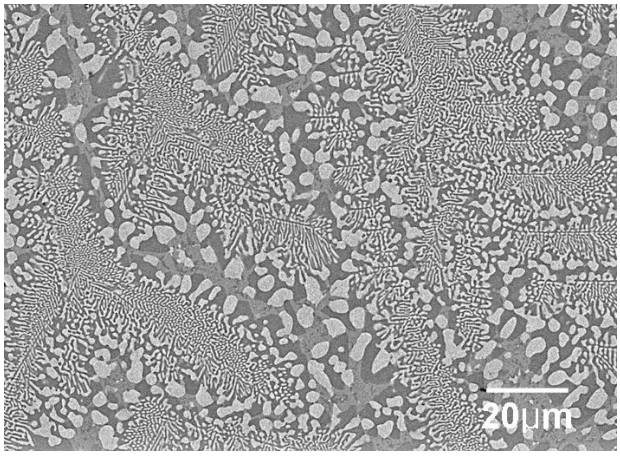


図 2　Mo-9.5at%Si-14.2at%B 合金の鋳造組織.

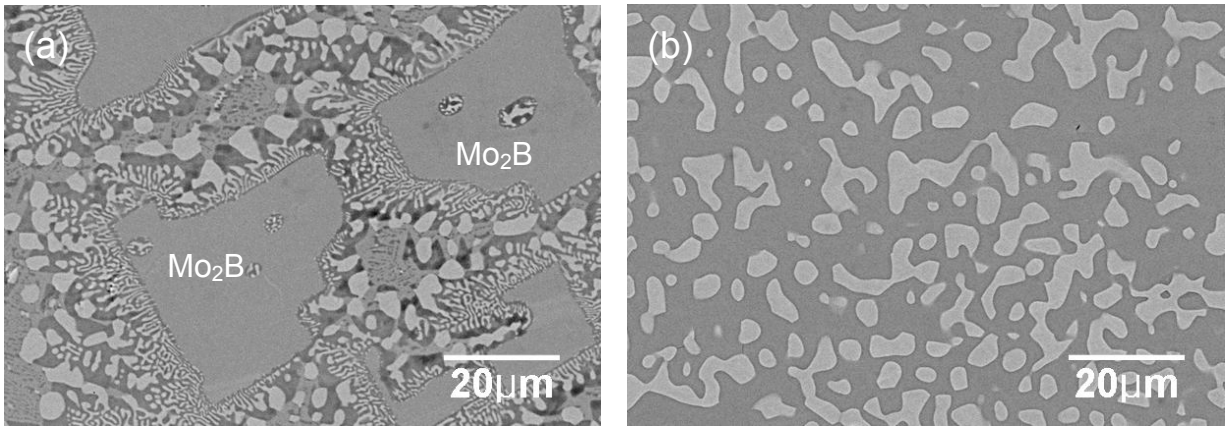


図 3　Mo-8.7at%Si-17.4at%B 合金の(a)鋳造組織，(b)1800°C, 24h，アルゴン雰囲気中で熱処理後の組織.

【研究部】

研　究　課　題　名
再使用型宇宙往還機の耐熱材料の酸化現象に関する研究

研究代表者名
宇宙航空研究開発機構　宇宙科学研究本部　八田　博志

研究分担者名
東北大学 金属材料研究所　複合機能材料学研究部門　後藤　孝
東北大学 金属材料研究所　複合機能材料学研究部門　塗　溶
東京理科大学大学院　基礎工学研究科　久保田　勇希

１．はじめに

宇宙往還機はマッハ 30 程度の速度で大気圏に再突入するので、機体前面に発生する衝撃波による圧力と温度上昇で生じる対流や輻射によって厳しい空力加熱にさらされ 1600°C 以上の超高温状態になる。この時、熱防護材には様々な酸化反応による劣化が生じるのみならず、生成された酸化物はさらに基盤材料と反応し、溶融状態にある酸化物には高速気流によるせん断力が加わり酸化保護膜を除去するなど、多くの現象が生じる。それらを定量的に把握するためには、種々の気流での実験と化学反応を考慮した気流計算による検証が必要である。それらを踏まえて大気圏再突入時に耐熱材料に生じる現象を明らかにできる理論を新しく構築し、再使用型宇宙往還機の開発に活用できる試験・評価手法の確立を目指す。

本研究では熱防護材料の耐熱コーティングに有望とされる SiC に着目し、静的な気流下で酸化試験を実施し気流計算結果との比較を行う。試験での計測が難しいサンプル試料表面の酸素濃度、それが酸化速度に与える影響、サンプルへの伝熱等を定量的に評価して、酸化速度を正しく測定できる酸化試験手法を検討する。

２．研究経過

SiCの酸化には、SiC表面にSiO_2の保護膜が生成されて酸化が抑制されるPassive酸化と、SiCがSiO、COとなり損耗するActive酸化の2種類がある。酸化挙動を把握するにはそれぞれの酸化速度とActive-Passive転移を定量的に評価することが重要である。今年度は主にActive酸化速度について、これまでに実施された種々の熱防護材料の酸化試験条件を踏まえて得られた結果を再評価することとした。試験装置の形状、気流、温度／圧力条件を与え、熱流体解析ソフトFLUENTを使用して酸化反応計算を行って結果の再評価し、熱天秤での酸化試験での検証を行った。

３．研究成果

Active酸化速度を決めるパラメーターの一つが試料表面での酸素分圧であり、酸素の流量で決まるとされてきた。しかし、今までの研究では同流量でも実験装置の違いで酸化速度がばらつく結果を示している。気体の流れ、酸素の拡散、SiCのActive酸化反応を考慮して数値計算をしたところ、流速や酸素の拡散が異なるので試料表面での酸素分圧が異なり、それが酸化速度のばらつきを生じさせたことを示す結果が得られた。成島[(1)]の研究結果を踏まえ、Active酸化が生じた際の試料周辺での酸素分圧の計算した。図1に結果を示すが、試料表面近傍の酸素濃度が非常に低くなっているのがわかる。

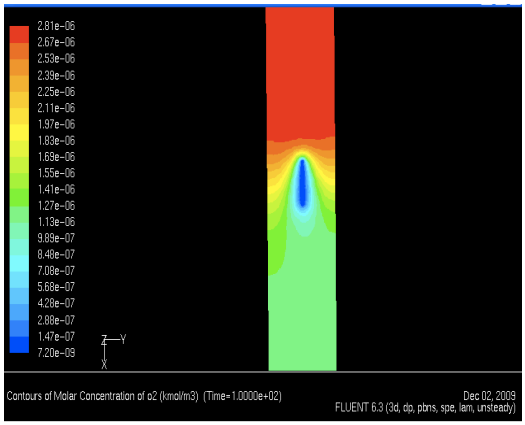


Fig.1 ：Active 酸化における酸素濃度図

試料表面近傍の酸素濃度が実験装置によって異なるので研究者によるActive酸化速度のばらつきを生じさせた原因と考えられる。正確なActive酸化速度を把握するには、実験装置も含めた数値計算手法が求められ、その妥当性を評価するための酸化試験を実施した。得られた酸化速度を成島の結果[1]とともに図2に示す。これらは今後の数値計算手法の改善に活用される。

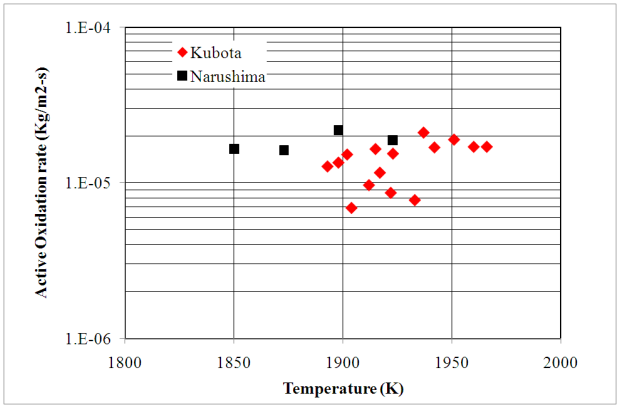


Fig.2 ：Active 酸化速度

Passive酸化については反応、サンプル周辺の気流、気流およびSiO_2中のガス拡散を組み入れて酸化速度の計算を実施した（図3）。

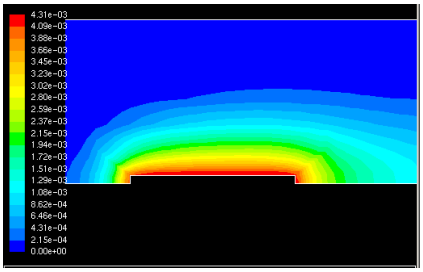


Fig.3 ：Passive 酸化における SiO_2 濃度図

４．ま と め

気流、酸素の拡散、試料表面での酸素分圧、実験装置の形状を考慮して耐熱材料の酸化速度を把握できる数値計算手法の研究に着手し、妥当性を評価するための実験結果を取得した。今後は、酸化速度の予測精度の向上を目指す。

５．参考文献

成島　尚之、“炭化ケイ素および窒化ケイ素の高温酸化に関する研究”東北大学博士論文、1993

非ブロッホ系希土類合金における重い電子と超電導に関する研究

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・佐藤基承
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間化合物における重い電子などの強相関電子状態は，*f* 電子を持つ希土類サイトの周期性が重要とされているため，実験研究においては一般的に純良な単結晶試料による研究が行われる。そのため，構造不規則系に関する強相関電子の研究例は少ない。また，強相関 *f* 電子系の不規則性による効果は明らかではなく，その存在すら否定的に捉えられていた。構造不規則合金における研究のユニークな点として，任意の元素同士での試料作製が可能であり，その組成比を構造の変化を伴わずに任意で作製することができる。このことから，積極的な元素置換や組成変化を行うことが可能である。

我々はこれまでに Ce と２元金属間化合物を持たない Mn を相手元素にした構造不規則型(*a*-)CeMn および，２元金属間化合物を持ち，過去に研究例のある *a*-CeRu を幅広い組成範囲で作製し，その基礎物性測定を行ってきた。その結果，両合金とも Ce 高濃度において重い電子が出現することが判明した。また，CeRu では，Ce 低濃度側で超伝導が観測された。このことは，結晶化合物で実現している強相関 *f* 電子が関与する重い電子状態や超伝導が電子状態をブロッホ関数で記述することのできない『非ブロッホ系』においても実現したことを指摘した。

これらの結果を受けて，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共に，新たな物質探索に関する研究を進めている。

２．研究経過

CeMn 合金は，Ce 低濃度でスピングラス的振る舞いを示すのに対し，Ce 高濃度では巨大な電子比熱係数 γ(~ 200 mJ/molK^2)や電気抵抗の低温で巨大な係数 A を伴った T^2 依存性など，重い電子的振る舞いが観測される。この重い電子状態を明らかにするため，Ce 高濃度側の Ce に対し，同じ希土類金属で *f* 電子を持たない Y で置換した(Ce,Y)Mn 合金を作製した。その結果，Ce 当たりで評価した γ は Ce 濃度に寄らず巨大であり，電気抵抗では Kondo 効果に起因する-log T 依存性が明らかになった。また，得られた γ と A は近年提案されている軌道縮退を考慮した Kadowaki-Woods 則に従うことが判明した。一方，CeRu では Ce 低濃度で超伝導(Ce 濃度 15%，T_c ~ 3.5 K)が出現した。超伝導転移温度 T_c は，Ce 濃度の増加と共に減少し，Ce 濃度 50 %付近で消失する。さらに Ce が増加すると巨大な γ や A が観測され，重い電子的振る舞いを示す。磁化率の測定から，超伝導と重い電子の状態では Ce の価数が Ce の濃度によって変化している可能性を指摘したが，ごく最近，CeRu の価数状態を明らかにするため，XAFS 測定が行われた。その結果，Ce の価数が非磁性の+4 価に近い値において超伝導が出現し，Ce 濃度の増加と共に磁性を示す+3 価に近い値において重い電子が出現することがわかった。

本年度は，構造不規則 CeRu 合金に対する非磁性元素の置換効果を調べるため，Ce 高濃度側の Ce を同じ希土類元素で *f* 電子を持たない La を置換した *a*-$Ce_{80-x}La_xRu_{20}$ 合金(x = 20, 40, 60, 80)を作製し，その基礎物性を調べた。

実験試料は，Ar 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，機械的研磨およびカーボンカッターにより除去した。構造評価は XRD により評価した。物性測定は，SQUID により磁化の温度依存性(2～300 K, 100 Oe)，交流 4 端子法により電気抵抗の温度依存性(5~300 K)を行った。

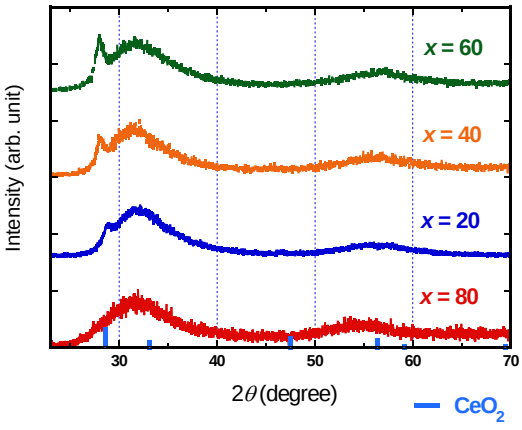


Fig. 1 XRD pattern for *a*-$Ce_{80-x}La_xRu_{20}$ alloys.

3．研究成果

1) *構造評価*

Fig. 1 に *a*-$Ce_{80-x}La_xRu_{20}$ 合金の X 線回折パターンを示す。すべての試料において不規則系に観測されるハローパターンが観測され，得られた試料がアモルファス構造であることを示唆する。$2\theta = 28°$付近で観測されるピークは La 濃度の増加と共に小さくなり，全置換の $x = 80$ では観測されない。そこで酸化しやすい Ce に原因があると考え，Ce 酸化物の CeO_2 と比較した結果，この 28°付近におけるピークは CeO_2 によるものと断定した。これは，表面の Ce が酸化したものと考えられ，物性測定の際に研磨することにより除去できるため，物性に影響を与えないと判断した。

2) *磁化測定*

Fig. 2 に *a*-$Ce_{80-x}La_xRu_{20}$ 合金($x = 0, 20, 40, 60$)の磁化率χの温度依存性を示す。χは，幅広い温度範囲で温度の逆数に比例する Curie-Weiss 的な常磁性の振る舞いを示した。磁化率の絶対値は La 濃度の増加と共に減少し，$x = 60$ は $x = 0$ と比較して一桁小さくなる(Fig. 1 内挿図)。Curie-Weiss の式から，ワイス温度θと常磁性有効磁気モーメント p_{eff} を見積もった。

Fig. 3 に *a*-$Ce_{80-x}La_xRu_{20}$ ($x = 0, 20, 40, 60$)のワイス温度θと常磁性有効磁気モーメント p_{eff} の La 濃度依存性を示す。θは $x = 0$ で-18 K を示すが，La 置換により急激に絶対値が減少し，-5 K 程度のほぼ一定値を示す。p_{eff} は，$x = 80$ で 1.8 μ_B/Ce と Ce^{3+}で期待される 2.5 μ_B より小さい。また，La 濃度の増加と共に減少傾向にあるが，$x = 60$ においても 1.2 μ_B/Ce であり大きな減少は示さない。

Fig. 4 に $La_{80}Ru_{20}$($x = 80$)の磁化率の温度依存性を示す。4 K 以上の高温側では温度に依存せず，Pauli 常磁性的な振る舞いを示す。3 K 以下の低温側で急激に磁化が減少し，巨大な反磁性磁化が観測された。これは，超伝導転移(T_c ~ 3.0 K)によるものと考えられる。

3) *電気抵抗測定*

すべての組成において長距離秩序を持たない不規則系特有の高い抵抗率と測定温度範囲で 5%以下の小さな温度依存性を示した。$x = 0 \sim 60$ では，室温から 150 K 付近まで温度の減少と共に減少する。$x = 0$ の 10 K 以下で観測された-log T 依存性が La 濃度の増加と共に高温側(30 K < T < 150 K)に明確に観測される。この-log T 依存性は Kondo 効果によるものと考えられる。一方，$x = 80$ では，室温から温度の減少と共に抵抗は増加し，30 K ~ 5 K の間で飽和傾向にある。今回は 5 K までの測定のため，超伝導転移に伴う抵抗の減少やゼロ抵抗は観測されていない。

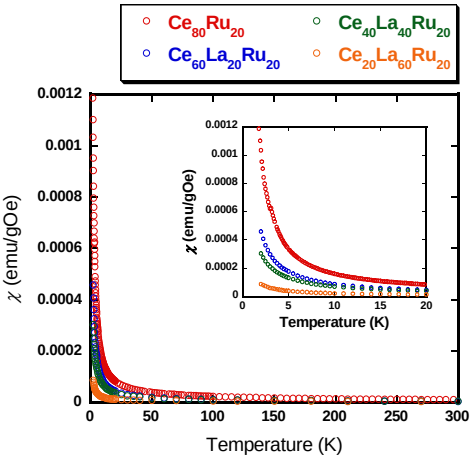


Fig. 2 Temperature dependence of susceptibility χ for *a*-$Ce_{80-x}La_xRu_{20}$ alloys

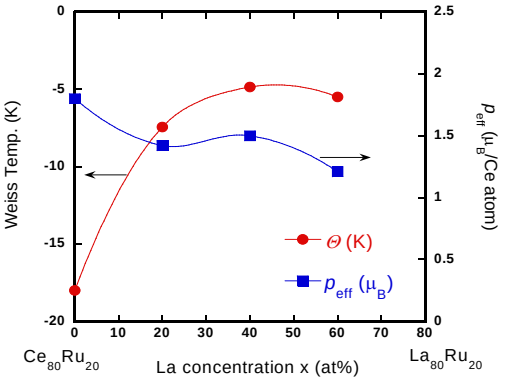


Fig. 3 Weiss temperature and effective paramagnetic moment *vs*. La concentration for *a*-$Ce_{80-x}La_xRu_{20}$ alloys

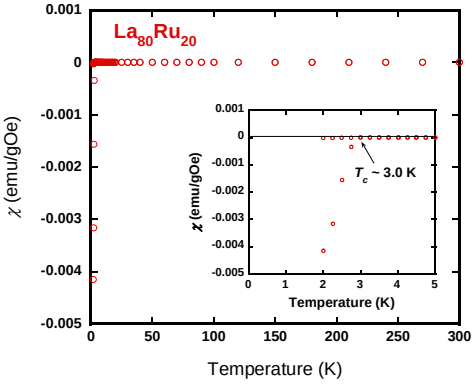


Fig. 4 Temperature dependence of susceptibility χ for *a*-$La_{80}Ru_{20}$ alloy

4．ま と め

今回は，構造不規則型 $Ce_{80-x}La_xRu_{20}$ 合金を作製し，その基礎物性測定を行った。すべての組成において，不規則系特有のハローパターンが観測された。$2\theta = 28°$付近に観測されたピークは CeO_2 と判断した。

磁化率より，La 濃度 $x = 0 \sim 60$ では Curie-Weiss 則に従う常磁性的な振る舞いを示した。Curie-Weiss 則から見積もられたワイス温度θは，La 置換により絶対値が急激に減少した。常磁性有効磁気モーメント p_{eff} は，La 濃度と共に僅かに減少傾向にあるが，大きく減少しない。$x = 80$ では，4 K 以上で Pauli 常磁性的振る舞いを示す。また，3 K 以下の低温で，超伝導に伴う巨大な反磁性磁化が観測された。

電気抵抗測定より，不規則系特有の高抵抗と小さな温度依存性が観測された。$x = 0 \sim 60$ の試料において，Kondo 効果に起因する-log T 依存性が観測された。その温度範囲は，La 置換により高温側へシフトした。

今後は，さらに低温の電気抵抗測定を行い，重い電子状態や超伝導状態を明らかにすると共に，比熱測定を行い，格子比熱や磁気比熱・電子比熱を評価し，強相関電子の基底状態を明らかにする予定である。

Zr 基金属ガラス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
兵庫県立大学大学院生：山田 昌弘，治井 拓弥，森 毅，荻野 洋行
東北大学金属材料研究所：横山嘉彦、杉山 和正

１．はじめに

Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスは優れた機械的性質を示すが引張変形時等では局所的なせん断帯を生じて脆性的に破壊する。この破壊挙動はせん断帯内部に発生する過冷却液体の粘性挙動に依存していると推定される。一方、Zr-Cu-Ni-Al 系合金に貴金属元素（Ag, Pd, Au, Pt）を微量に添加すると、過冷却液体領域において準結晶相の析出が容易になり、その過程で過冷却液体の粘性が大きく増加することが予想される。本研究では Zr-Cu-Ni-Al 系合金に貴金属元素（Ag, Pd, Au, Pt）を微量に添加し、過冷却液体の粘性と準結晶析出挙動との関係についてしらべた。また過冷却液体粘度と機械的性質との関係について検討することを目的とした。

２．研究経過

著者らのこれまでの研究によると、Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの合金組成を共晶組成の $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ から Zr-rich 側にシフトさせると、過冷却液体領域が大きく拡大することを明らかにしている。すなわち、$Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ の共晶組成から $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ へと合金組成が変化するに伴い，主な析出相は準安定相 Zr_2Ni(fcc)から安定相 Zr_2Cu(bct)へと変化し、T_g は Zr 含有量の増加に伴って徐々に低下したが，安定相 Zr_2Cu が析出する $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ 合金では T_x は大きく上昇した．このため、ΔT_x の大きな値を有する Z $r_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ を基準組成として、$Zr_{65}Cu_{17}Ni_5Al_{10}M_3$ (M=Ag, Pd, Au, Pt)となるように材料を秤量し、Ar 雰囲気下でのアーク溶解により母合金を作製した。この母合金から Ar 雰囲気下での傾角鋳造法により直径 8mm の円柱状金属ガラスを作製した。XRD (X-ray diffraction) 測定により構造分析を行い、DSC (differential scanning calorimeter) 測定(昇温速度 40 K/min.)により熱的安定性を調べた。過冷却液体粘度の温度依存性を高速加熱中の圧子貫入法により測定した。試験は He 雰囲気下で行い、加熱速度は酸化の影響を考慮して 400 K/min.に設定し赤外線加熱炉を使用した。試料形状は直径 8 mm、厚さ約 2 mm の円盤状とした。$Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ 合金に貴金属元素（Ag, Pd, Au, Pt）を添加し、過冷却液体粘度への効果についてしらべた。

３．研究成果

図１に本実験で使用した $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ および $Zr_{65}Cu_{17}Ni_5Al_{10}M_3$ (M=Ag, Pd, Au, Pt)金属ガラス合金試料の DSC 測定結果を示す。$Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ の過冷却液体領域は⊿T_x=115℃であったが、貴金属を添加すると発熱ピークの分離を伴った過冷却液体領域の大幅な減少が確認された。

図２に貴金属添加金属ガラスを第一分離発熱ピーク温度まで DSC により加熱した試料の XRD 測定結果を示す。参考に 600℃まで加熱した $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ の XRD パターンも示す.
準結晶（*I*-pase）の析出が観察された．この相は 600℃まで加熱すると消滅し，$Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ の平衡相（Zr_2Cu, Zr_6Al_2Ni）に対応した相に変化した.

図 3 に粘性測定結果を示す。$Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ の過冷却液体の粘度は温度の上昇とともに大きく減少し，T_g + 40 K 付近での $\eta = 2\times10^8$ Pa-s から極小値の $\eta = 5\times10^5$ Pa-s まで低下した後、結晶化の開始とともに上昇した。

一方 Ag, Pd, Au, Pt を添加すると、T_g + 70 K 付近から準結晶相の析出がみられ、温度上昇による粘度の低下の度合は大きく抑制され、極小値は $\eta = 1\times10^7$ Pa-s 付近となった。このような準結晶相の析出による粘度の上昇は金属ガラスの塑性変形挙動にも大きく影響を与えると考えられる。

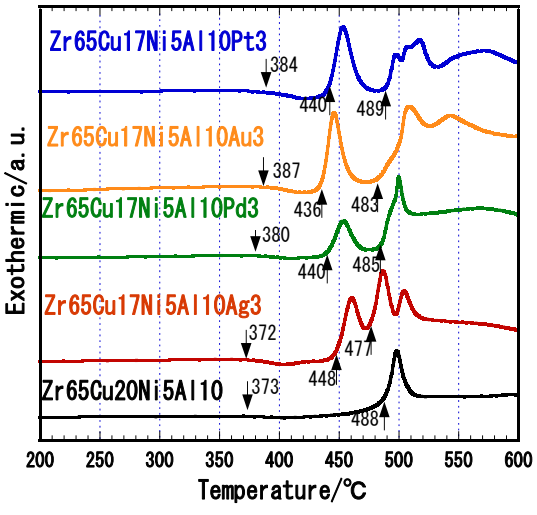


図.1　$Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ および $Zr_{65}Cu_{17}Ni_5Al_{10}M_3$ (M=Ag, Pd, Au, Pt) 金属ガラス合金の DSC 曲線

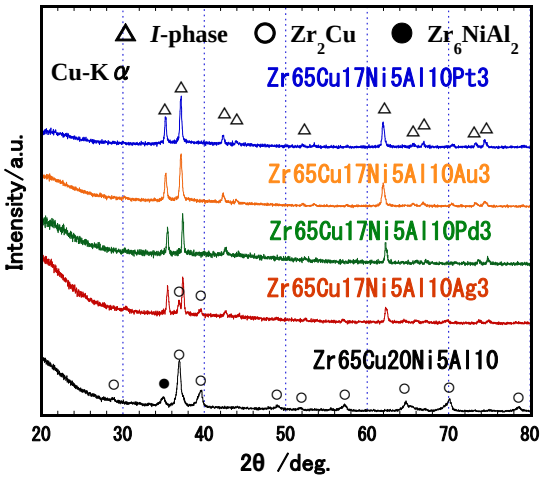


図 2　$Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ および $Zr_{65}Cu_{17}Ni_5Al_{10}M_3$ (M=Ag, Pd, Au, Pt) 金属ガラス合金の第一発熱ピーク直後まで加熱したときのX線回折パターン。

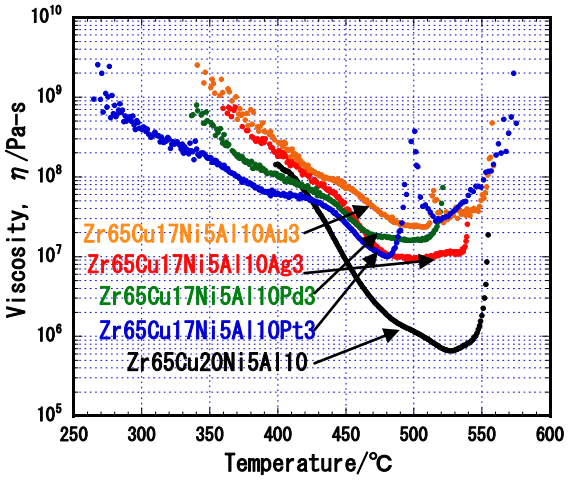


図 3　$Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ および $Zr_{65}Cu_{17}Ni_5Al_{10}M_3$ (M=Ag, Pd, Au, Pt)金属ガラス合金の過冷却液体領域における粘度測定結果

4．まとめ

広い過冷却液体領域を有する $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ 金属ガラス合金を基準として、これに貴金属元素を添加して、$Zr_{65}Cu_{17}Ni_5Al_{10}M_3$ (M=Ag, Pd, Au, Pt)の各種金属ガラス合金を作製した。これら貴金属元素の添加により、過冷却液体温度領域において準結晶相の析出が観察されるようになり、これが原因して、過冷却液体粘性の大幅な上昇が観察された。今後は、このような過冷却液体粘度の上昇が金属ガラスの機械的特性に及ぼす影響を検討することが必要と言える。

関連文献

1) 山田昌弘、谷本陽佑、山崎徹、菊池丈幸、横山嘉彦、井上明久、
「Zr-Cu-Al 系金属ガラス合金の過冷却液体領域における年度の組成依存性」
材料, **59**, 124-129 (2010).
2) 城田明典、徳永仁夫、*藤田和孝、横山嘉彦、山崎徹、井上明久、
「Zr70Ni16Cu6Al8 バルク金属ガラスの変形に及ぼすひずみ速度の影響」
材料, **59**, 118-123 (2010).
3)徳永仁夫、新田勇平、城田明典、*藤田和孝、横山嘉彦、山崎徹、井上明久、「Zr70Ni16Cu6Al8 バルク金属ガラスの低温化における引張組成変形挙動」
材料, **59**, (2010) 掲載決定。
4) 山崎徹「第 4 章, 第 2 節　金属ガラス転移と過冷却液体状態, 金属ガラスの粘性」
「新機能材料・金属ガラスの基礎と産業への応用」監修　井上明久,
株式会社テクノシステム, pp97-103, (2009).
5) Y. Yokoyama, T. Yamasaki, P. K. Liaw and A. Inoue,
“Study of the structural relaxation-induced embrittlement of hypoeutectic Zr-Cu-Al ternaly bulk glassy alloys,　Acta Materialis 56, 6097-6108 (2008).
6) Y. Yokoyama, T. Yamasaki and A. Inoue,“Significant Tensile Plasticity of Cold Rolled Zr50Cu30Ni10Al10 Bulk Glassy Alloys”, Rev. Adv. Mater. Sci. 18, 131-136 (2008).
7) T. Yamasaki, S. Maeda, T. Kikuchi, T. Fukami, Y. Yokoyama, T. Yamamoto, H. M. Kimura and A. Inoue, “Viscous Flow Behaviours of Supercooled Liquids of Pre-annealed Zr55Cu30Al10Ni5 Bulk Letallic Glasses”,
Materials Science Forum, 561-565, 1271-1274 (2007).
8) T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimuraand A. Inoue,
“Viscosity measurements of Zr55Cu30Al10Ni5 Supercooled Liquid Alloys by using a Penetration Viscometer under High Speed Heating　Conditions,
J. Intermetallics, 14, 1102-1106 (2006).

研　究　課　題　名
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

研究代表者名
豊田工業大学・クラスター研究室・寺嵜　亨

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・川添良幸、水関博志
豊田工業大学・クラスター研究室・安松久登、市橋正彦

１．はじめに

2–100 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)や元素組成によって物性および反応性が劇的に変化する。銅などの貴金属のクラスターではこれらの性質が電子殻模型によって説明されてきた。ここでは銅クラスター正イオン Cu_n^+ (n = 3–25)と酸素分子 O_2 との反応を研究し、この反応ではクラスターの幾何構造によって酸素の吸着構造が異なることを見出した。

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 Cu_n^+を O_2 と反応させ、質量分析法を用いて生成物を同定した。一方、計算では、密度汎関数法(Gaussian03)を用いて Cu_n^+、$Cu_nO_2^+$などの構造を求めた。基底関数としては 6-311G+(d,p)を用い、交換–相関汎関数には BPW91 を用いた。

３．研究成果

Cu_n^+と O_2 との反応では、主に次のような酸化反応が観測された。

$$Cu_n^+ + O_2 \rightarrow Cu_nO_2^+ \quad (1)$$

$$Cu_n^+ + O_2 \rightarrow Cu_{n-1}O_2^+ + Cu \quad (2)$$

図 1 に示すように、16 量体以下のサイズでは酸化反応に際して Cu の脱離を伴っており、反応断面積にはサイズによる偶奇性が観測された。一方、17 量体以上では $Cu_nO_2^+$のみが観測され、Cu の脱離による $Cu_{n-1}O_2^+$の生成は観測されなかった。またこの場合 $Cu_nO_2^+$の生成断面積のサイズ依存性において、偶奇性は観測されなかった。

密度汎関数法を用いて Cu_n^+の構造最適化を行なったところ、2 種類の異性体が得られた。1 つは 2 層構造(SL 構造)であり、もう 1 つは正 20 面体を基本骨格とする構造(Ih 構造)である。エネルギー的には $n \leq 15$ では SL 構造が最安定であり、$n \geq 16$ では Ih 構造が最安定となる。この構造転移サイズは、実験で観測された(1)と(2)の反応が切り替わるサイズに非常に近い。

さらに、$Cu_nO_2^+$の構造を最適化したところ、SL と Ih のどちらの構造においても O_2 は分子状吸着よりも解離吸着のほうが安定であることがわかった。また、この計算結果は、(2)の反応は O_2 が解離吸着する場合にのみ発熱的に進行し、分子状吸着の場合には、Cu の脱離が起こらないことを示している。実験では 17 量体以上では(2)の反応は進行せず、(1)の反応のみが観測されることから、O_2 は分子状吸着していることが示唆される。このことは、これらのサイズでは分子状吸着と解離吸着との間に比較的高いエネルギー障壁があるため、O_2 の吸着が分子状吸着に留まっていることを示している。この高いエネルギー障壁の出現は、銅クラスターが Ih 構造をとることに由来すると推測される。

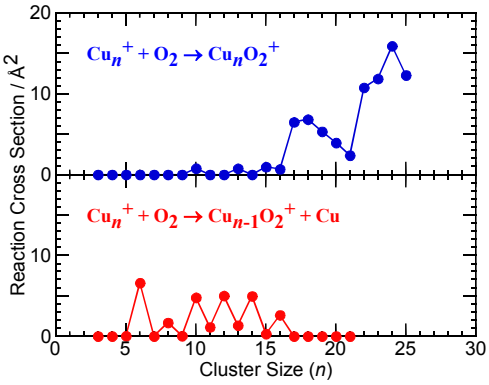


図 1. Cu_n^+の O_2 に対する反応断面積。衝突エネルギーは 0.2 eV。

４．ま　と　め

実験と計算を組み合わせることによって、銅クラスターイオン上での酸素分子の吸着構造とクラスターの幾何構造とが緊密に関係しているという示唆が得られた。今後はクラスター上での酸素分子の吸着構造を赤外分光法で解明したいと考えている。また、吸着酸素分子は解離・非解離によって反応性が異なることから、吸着酸素の反応性を調べることによって吸着構造を類推することも可能である。また、計算によって分子状吸着から解離吸着への活性化エネルギー障壁を求めることによって、先の推測を検証することも考えている。

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・ナノテクノロジー研究部門・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
物質・材料研究機構・ナノ計測センター・Anirban Bandyopadhyay
兵庫県立大学・生命理学研究科・重田育照
独立行政法人理化学研究所・計算宇宙物理研究室・飯高敏晃
横浜国立大学・大野かおる
横浜国立大学・石井聡
横浜国立大学・Hannes Raebiger

１．はじめに

丸山豊氏（現産総研中部センター）の博士論文の研究テーマとして開発された全電子混合基底法プログラムは、現在は Marcel Sluiter 氏（現デルフト工科大学）が書き換えたヴァージョン TOMBO、横浜国立大学の大野グループのヴァージョン、そして東京大学物性研の野口良史氏のヴァージョンの３種類に発展している。全電子混合基底法のベースはいずれも同じであり、密度汎関数理論の局所密度近似（LDA）を全電子の枠組みで扱う際に、１電子 Kohn-Sham 軌道を数値的原子軌道関数と平面波の重ね合わせとして解くというものである。芯電子のような空間的に極めて局在している状態から、伝導電子のように空間的に広がっている状態まで、あらゆる電子状態を比較的少数の基底で表現できるという特徴をもつ。
それぞれのヴァージョンに特徴があるが、このうち TOMBO は川添研究室の佐原亮二氏がデルフト大学で Marcel Sluiter 氏と共同して GGA 導入の不具合を修正することを取り組んでいる。TOMBO には、金属材料研究所の日立スーパーコンピュータシステムの安達斉氏により結晶化 k 点計算が導入されたが、特殊な対称点での計算結果に奇妙な振舞いがあることが分かっている。今年度後期は大野が金属材料研究所の客員教授となったことから、横浜国大グループがこの作業に加わり、TOMBO の GGA や k 点計算の不具合を取り除くことと同時に、TDDDFT を新規に TOMBO に導入すること、を目的として共同研究を行った

これまでの金属ナノクラスターに関する研究から、ナノクラスターにはバルクの物質には見られない新奇な物性を有するものがあることが分かってきた。従って、これを基板に担持することにより従来の材料にはない特性を有する機能性材料を創製できる可能性がある。申請者の研究グループでは、その性質の中でも特にナノクラスターの触媒機能に注目して研究を行ってきており、これまでに、基板に担持したタングステンナノクラスターには、従来のバルク金属には見られない窒素分子活性機能があること、さらにこのクラスター上で窒素分子が140Kという低温で水分子と反応し、N_2O分子が生成するという新奇な反応を見出した。本申請研究では、担持ナノクラスター上における窒素分子の活性化、反応を明らかにするために、タングステンや鉄等の遷移金属ナノクラスターへの窒素分子の吸着サイト、吸着によるクラスターと分子の相互作用について計算を行い、ナノクラスターが有する窒素分子活性化の起源について明らかにすることを目的とする。申請者のグループでは実験を行う。サイズ選別されたタングステンや鉄等のナノクラスターをグラファイト基板上に固定し、窒素分子を吸着させる。それをＸ線光電子分光法、オージェ分光法等で分析し、窒素の吸着状態を調べる。さらに、その窒素分子の反応について昇温脱離法で調べる。クラスターのサイズ、組成を変えることにより、窒素分子吸着能、反応のナノクラスターサイズ・組成依存性を調べる。川添研究室では、実験を行った系について計算機シミュレーションを行う。まず、これら担持ナノクラスターの幾何構造、電子状態を調べる。さらにこれらの担持ナノクラスターへの窒素分子吸着について、窒素分子とクラスターとの相互作用、吸着サイト、吸着エネルギー等について調べ、吸着の形態とクラスター構造の関係について明らかにする。本研究が対象とする系は基板＋ナノクラスター＋吸着分子と大規模かつ複雑系であり、実験からも理論計算からもその吸着過程の描像、触媒能の起源などの解釈は難しい。本共同研究では、現在までに行ってきた共同研究を発展させ、クラスター単体と担持クラスターとの違いを理論・実験の両面から明らかにし、最適なクラスターサイズ、担持基板の組み合わせを探索する。触媒機能発現のための担持技術の確立に寄与する。

2008 年から 2009 年にかけて、ダイヤモンド、グラファイトに次ぐ第 3 の炭素結晶“K4”が提唱された。ダイヤモンドは sp^3 結合のみからなる 3 次元ネットワークであり、グラファイトは sp^2 結合のみからなる 2 次元ネットワークであるが、“K4”は、もし存在するとすれば、sp^2 結合のみからなる 3 次元ネットワークを持つ画期的な結晶である。この新しい炭素結晶に対する安定化の検討を第一原理計算によって行う。また、生命科学で最も重要な役割を果たす分子の一つである DNA は核酸塩基間の水素結合やスタッキングにより自己集合する分子として化学においても物質科学においても非常に興味深い物質である。一方、金属錯体は電子状態の多様な金属原子と設計自在な配位子から構成され様々な機能を発現させている。その金属錯体と DNA の相互作用する系には様々な形が報告されている。特に、水銀イオンが 2 重らせん中の

チミン2分子と結合して**T**-Hg^{II}-**T**ブリッジを作ることは水銀が毒性を持つと言う事実の元となっているなど、以前から多くの研究がなされている。本共同研究では、これらの問題に関しても新しいシミュレーション技術を駆使して解明を行う。

２．研究経過

TOMBO の GGA は Sluiter 氏および佐原氏の努力により既にほぼ完全に近い形で導入されていたが、力の計算において密度の高階微分が現われる項の評価において計算誤差が大きくなることを佐原氏とともに見出した。また、TOMBO に TDDFT を移植する作業も終了し、簡単な計算で動作確認を行った。k 点計算については、プログラムの全面的なチェックを行ったがバグは見つからなかったことから、平面波のカットオフの取り方が問題ではないかと考えている。

産総研つくばセンターのクラスター作製・担持・分析装置“MADACSS”を用いて実験を行った。Xe^+ビーム（23 kV, 12mA）で W ターゲットをスパッタして得られた W_n^+（n=2-6）を、サイズ選別・冷却して、あらかじめ Ar^+ビーム衝撃で欠陥を作っておいたグラファイト（HOPG）基板に室温で 0.1ML 程度ソフトランディングさせた。ナノクラスターを担持した基板に室温で N_2、H_2、また比較のための NH_3, N_2H_4･H_2O 等のガスを吹きつけ、クラスターへの吸着、反応をX線光電子分光法（XPS）や昇温脱離法(TDS)によって超高真空下でその場観察した。別の系のクラスターとして、金クラスターを DNA 上に配置させた構造の作製にも成功した。この系は今後プラズモン伝搬路などの応用へと発展させて行くと共に、理論計算からもその吸着過程の描像などを行っていく。また、クラスター機能として小さな分子を利用したクラスター間相互作用を実現し、ニューラルネットワークの可能性を実証した。こちらも、理論計算よりその機能発現機構を解明した。密度汎関数線形応答理論に基づき、この新結晶のフォノンの分散関係を計算して、“K4”の結晶構造安定性を議論した。

近年、Ono らによってチミンのミスマッチ(**T-T** ミスマッチ)塩基対をスタックさせることで、水銀イオンをスタック可能であるということが報告されている。UV-VIS スペクトルが水銀イオンの濃度に応じてレッドシフトしていることがその証拠とされている。この系を分子サイズで理解することは生命科学のみならず物質科学のさらなる発展のために必要不可欠であるため、本研究では水銀イオンを含むチミンミスマッチ塩基対の励起スペクトルの同定を目的として密度汎関数法による計算を行った。

３．研究成果

TOMBO の GGA についてはその不具合の箇所を特定することができ、その暫定的な対処を行うことにより、全エネルギーが極小値を持つところで力が 0 になるようになった。これにより、物理的に正しい結果が得られるようになった。TOMBO への TDDFT をインプリメントもほぼ完了し、$Li_2 + H_2$ の基底状態での計算（２分子は振動しながら互いに離れる）と励起状態での計算（2LiH への組み換えが起こる）について、以前の Jian Wu 氏（現精華大学）の計算結果を再現できるようになった。現在、このプログラムを用いて、豊田工業大学の寺嵜亨氏らとの共同で Ag_2^+の光励起状態のダイナミクス計算に取り組もうとしているところである。

室温で W_5 に N_2 のみを吸着させると、N1s 束縛エネルギー～399.2 eV にピークを持つスペクトルが観測された。このピークは W-N-N-W ブリッジ構造をとってクラスターに吸着した N_2 に由来するものであり、N_2 は活性化された状態にある。次に大過剰の N_2 と H_2O を同時に室温で吹き付けると~400.8 eV にピークを持つスペクトルが観測された。このピーク強度は吸着した H_2O の量とともに増大することから、得られた結果は活性化された N_2 が H_2O と反応していることを示唆するが、N_2 は解離していないので、H_2O 由来の水素と反応しているのであればヒドラジン（N_2H_4）様の分子（N_2H_x）が生成することが予想される。そこで、上記 XPS スペクトルと W_5にヒドラジンを吸着させて測定した XPS スペクトルの比較を行った。その結果、二つのスペクトルは非常に良く似た特徴（形状）を持つことが分かった。このことは、これら二つの系では類似の化学種が存在することを示している。これまでの研究から N_2H_4 は金属表面上で室温にて容易に解離し、その結果アンモニア等が生成することが知られている。そのことを手がかりにスペクトルの factor analysis をした結果、二つの系のクラスター上には N_2H_x さらにはアンモニア（NH_3）が存在することが示された。さらに、これを確かめるために TDS によりクラスター上の化学種を分析した。その結果、m/e=17（NH_3^+）の脱離ピークが観測され、アンモニアが N_2 と H_2O から生成することが確認された。

炭素の“K4”構造は、単独では構造不安定であることが明らかになった。1 塩基対では **T-T** ミスマッチも **T**-Hg^{II}-**T** ブリッジも HOMO→LUMO+1, HOMO-1→LUMO の遷移(π-π*励起)が主であったが、いずれも吸収波長ピークが 250-260 nm 程度で大きな差異が見られなかった。 次に 1 塩基対を構造最適化した後にもう 1 つ塩基対を塩基対間距離が 3.65 Å、二面角が 36º となるようにスタックさせて 2 塩基対の構造を考える。時間依存密度汎関数法(TDDFT)による計算を行ったところ、水銀イオンの個数によってレッドシフトしている。水銀イオンが 2 個含まれると大きくレッドシフトするのは、LUMO において水銀イオン同士が大きく相互作用しているためであることが分子軌道を解析した結果より明らかになった。

４．ま と め

全電子混合基底法 TOMBO は開発からかなりの時間を経過しているが、GGA や k 点計算の不具合のために問題があった。今回の共同研究でこの不具合の原因を追究することができた。完全になったかどうかについてはさらに調査が必要であるが、かなりの前進があったものと思っている。また、TOMBO に新しく、TDDFT 電子励起ダイナミクス計算ができるようにインプリメントを行ったことから、今後 TOMBO の応用範囲が広がるものと期待している。

N_2 は室温で担持タングステンナノクラスターに吸着して活性化され、共吸着した水の H と室温で反応してヒドラジン様の化学種さらにはアンモニアに変換されることが明らかとなった。金属含有人工・ミスマッチ DNA 塩基の安定構造とその安定構造に基づく励起スペクトル計算から、スペクトルの赤方移動の原因を電子レベルで明らかにする事に成功した。また、構造決定がなされていないミスマッチ DNA の構造を示し、温度による異性体の混成の可能性を論じた。

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・江原祥隆、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（$SrTiO_3$）のような本来強誘電性を示さないペロブスカイト型酸化物においても強誘電性が室温で発現することが報告されている。一方で、酸素８面体の回転に伴う構造相転移もより高い温度で発現する可能性が予測されているが、その誘電特性への影響は明らかでない。今後の新規強誘電材料の開発に向けて、歪み強誘電体における強誘電相転移と構造相転移という２つの不安定性の相互作用を明らかにすることが不可欠と言える。

２．研究経過

本研究では、昨年度の継続課題として、$SrTiO_3$ 薄膜の歪みによって引き起こされる酸素８面体の微小回転に伴う構造相転移（以下 AFD 相転移）を、東北大学の温度可変アタッチメントを使用した高分解能 TEM、および、温度可変チャンバーを備えたシンクロトロン XRD (SPring8 BL13XU 坂田博士協力)により観測を試みた。

３．研究成果

評価サンプルには、(100)$LaAlO_3$, (100)LSAT 基板上に作製した(100)エピタキシャル $SrTiO_3$ 薄膜を用いた。XRD 逆格子空間マッピングから見積もられた薄膜面内の歪みは、$LaAlO_3$ 基板上の厚み約 30nm, 100nm の膜で-1.1%, -0.7%、LSAT 基板上の厚み約 50nm の膜で-0.9%の圧縮歪みであった。$LaAlO_3$ 基板上の膜について、シンクロトロン XRD で測定された(1/2 3/2 5/2)長格子反射の温度依存性を図１に示す。図に示されるように $LaAlO_3$ 基板上の $SrTiO_3$ 薄膜の AFD 相転移温度は 450-530K の間であることが分かった。また LSAT 基板上の膜については、XRD による格子定数の温度依存性、および図２に示す TEM 回折像の温度依存性から AFD 相転移温度が約 360K である事が示唆された。

これらの結果は、昨年度の共同研究で得られた室温での AFD 相の観測結果を裏付けており、面内圧縮歪み $SrTiO_3$ 薄膜の相転移温度は Landau 理論から予測されるそれよりも $LaAlO_3$ 基板上においては 250K 以上、LSAT 基板上においては約 170K 高いことが明らかになった。

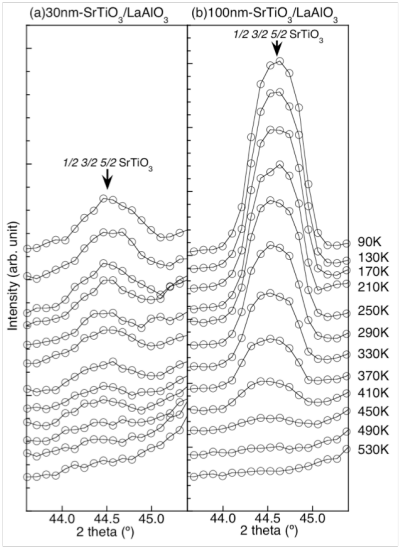


Fig. 1 XRD patterns for *1/2 3/2 5/2* peak of $SrTiO_3$ films on (100)$LaAlO_3$ substrates at different temperatures: (a) 30nm-thick film and (b) 100nm-thick film.

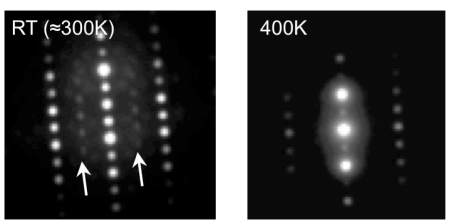


Fig.2 TEM diffraction of $SrTiO_3$ film on LSAT substrate along [$\bar{1}$30] at room temperature (≈300K) and at 400K.

４．ま と め

昨年度の結果を踏まえ、本年度は詳細を明らかにするために、東北大学の温度可変アタッチメントを用いた TEM 観察、および温度可変チャンバーを備えたシンクロトロン XRD 測定による系統的な実験を行った。その結果、面内圧縮歪みを有する $SrTiO_3$ 薄膜は、酸素８面体の回転に伴う AFD 相への相転移温度がこれまでの予測されていた値よりも大幅に高いことを実験的に示した。

研　究　課　題　名

無機酸化物ナノ周期構造体の創製および組織制御に関する研究

研究代表者名
上智大学・理工学部物質生命理工学科・内田　寛

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・木口賢紀

１．はじめに

規則性の高いマトリックス－空間（気孔）配列構造を有したナノ周期構造体は触媒担持体やリアクター／センサー、フォトニック格子等への幅広い応用が期待される材料である。近年、様々なプロセシング技術に基づくナノ周期構造体の創製に関する事例が多数報告されているが、そのなかでも化学的アプローチに基づく材料創製手法は極限系（高エネルギー源･真空など）を必要とせず比較的に穏和な条件下で容易に材料合成を実施できることから、大量生産を念頭に置いた大規模工業プロセスとの親和性が高い技術として開発が積極的に推し進められている。[1,2]

化学的アプローチによるナノ周期構造体の創製は主として分子や微粒子の自己組織化によって行なわれ、その微細構造の制御はプロセス条件の調整や添加剤の選定などによって実施されるが、構造体の構成ユニットが微小（数 nm～数十 nm）であるため、微細構造や結晶構造の観察には高分解能の解析手法が必須である。ナノ周期構造体の微細構造ならびに周期構造は材料物性と密接に関連する因子であり、それらの観察結果から得られる情報は材料設計の上で非常に重要なデータとなる。

本研究では、単結晶シリコン(Si)ウェハー上に界面活性剤分子の自己組織化を利用して高度に整列したマトリックス－空間配列構造を有する酸化チタン(TiO_2)基ナノ周期構造体を作製した。その際、界面活性剤分子の分子種や添加量、膨張剤の添加など、自己組織化に係る諸条件を調整することによりそれら構造体の微細構造（マトリックス－空間配列、サイズ）を制御することを試みた。

２．研究経過

TiO_2基ナノ周期構造体は界面活性剤分子の自己組織化を利用した化学的手法により合成した[3]。すなわち非イオン性界面活性剤Pluronic®P123[$HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$]を分散させたチタニウムアルコキシド$Ti(O\cdot i\text{-}C_3H_7)_4$のゾル溶液をSiウェハー上にスピンコーティングし、これを室温で48時間熟成させたのち焼成(400℃)により有機成分を除去することで目的の試料を得た。また、本報告では界面活性剤凝集物（ミセル球）の膨張剤としてTrimethylbenzene (TMB) を添加することで空間領域（空孔サイズ、気孔率）の拡大を検討した。ミセル球の整列および拡大の機構に係る模式図をFig. 1に示す。

Si ウェハー上に形成された薄膜形態のナノ構造体は X 線回折(XRD)および走査型電子顕微鏡(SEM)により評価された。その後、試料断面を固定、機械研磨、イオンミリングの操作により薄片化することで断面 TEM 観察用試料を用意し、これを透過型電子顕微鏡(Titan80-300, FEI, 加速電圧 300 kV)により観察した。

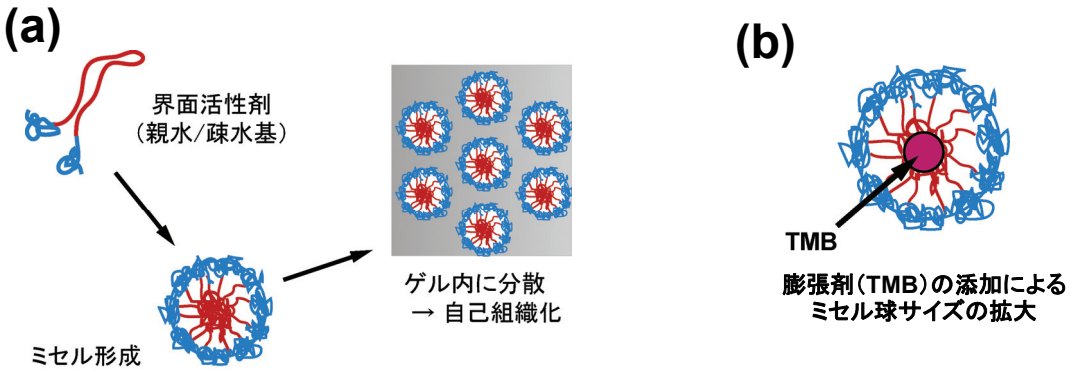


Fig. 1.　Schematic diagrams of (a) micelle assembly in precursor meta-oxide gel and (b) micelle expansion using swelling agent.

３．研究成果

XRD 分析ならびに高倍率 TEM 観察の結果より、作製された試料はいずれも結晶質 TiO_2(anatase)より構成されていることが確認された。XRD 回折ピークの半価幅より算出された結晶子サイズは約 9 nm であった。

これまでの実験において膨張剤無添加の状態で試料を作製した場合、試料表面に六方形整列したメソ気孔構造の存在が観察されている。[Fig. 2(a)] これらの周期構造はチタンアルコキシドゾル溶液中における界面活性剤の自己組織化により形成されたものであり、Si ウェハー上にスピンコーティングされた前駆体薄膜中で TiO_2 マトリックスと界面活性剤ミセル球がナノ周期構造を形成し、その後の熱処理過程で界面活性剤が焼失することでメソ気孔が形成されたと判断される。[Fig. 1(a) 参照]

そこで、試料作製時に膨張剤 TMB を添加することで界面活性剤ミセル球のサイズ拡大 [Fig. 1(b) 参照] を試み、それらの焼失により形成されるメソ気孔の口径コントロールの可能性について検討した。TMB/P123 体積比(x) を 0 ~ 1.00 の範囲で変動させながら試料を作製したところ、TMB の添加に伴いメソ気孔の口径サイズのわずかに増大した一方でマトリックスー空間構造の整列が徐々に失われたことが確認された。[Fig. 2(b)] さらに隣接するマトリックスー空間の単位サイズを評価した（n = ~ 50）ところ、単位サイズのわずかな増大とともにそれらのサイズ分布の拡大があわせて確認された。(Fig. 3) すなわち、界面活性剤ミセル球の膨張剤として添加された TMB は当初の目論見通りにメソ気孔の口径拡大へと寄与したが、ミセル球サイズの不均一化や密充填状態の損失によりそれらの整列が失われたものと推察される。

試料断面の観察結果 (Fig. 4) より、界面活性剤ミセル球の焼失により形成されたメソ気孔は薄膜状試料の底部から最表面まで一様に連通した状態で分布していることが確認された。超微細かつ高比表面積を有するこれらのナノ構造体は触媒担持体やリアクター／センサーへの応用が十分に期待できる。[3]

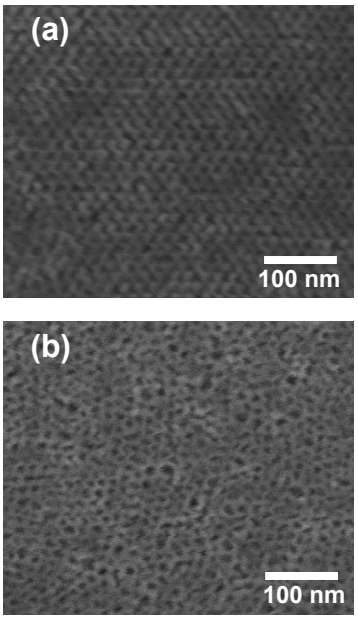


Fig. 2. SEM image of top surfaces for assembled TiO_2 nanoarrays with (a) no addition (x = 0) and (b) with TMB (x = 0.50).

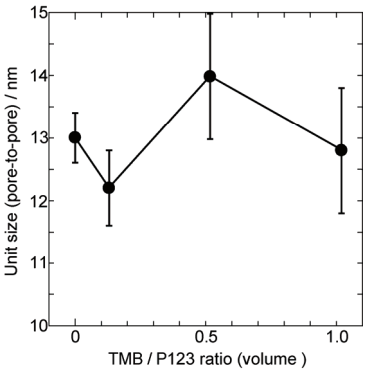


Fig. 3. Relationship between pore-to-pore unit size of assembled TiO_2 nanoarray and amount of TMB swelling agent.

４．ま と め

膨張剤 TMB の添加により気孔径の拡大に成功したが、界面活性剤ミセル球の自己組織化が低下し、その結果としてマトリックスー空間構造の整列がわずかに失われた。この問題の解決には、膨張剤の均質分散、ならびにミセル球の密充填に適した界面活性剤の最適体積分率の探索、といった手段が有効であると判断する。最終的にナノ周期構造体の整列構造は界面活性剤の形状およびサイズによって支配的に決定されることから、それらの探索には大いに注力する必要がある。

あわせて TiO_2 以外の他種金属酸化物によるナノ構造体の創製を検討すると同時に、材料物性の評価に基づく応用デバイスの提案を積極的に提案したい。

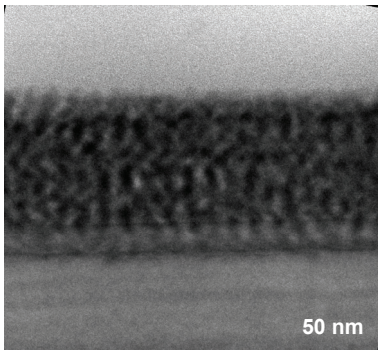


Fig. 4. Cross-sectional TEM image of assembled TiO_2 nanoarray on silcon wafer. (no addition, x = 0)

※ 参考文献

[1] D. Zhao, P. Yang, N. Melosh, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Adv. Mater. **10** (1998) 1380.

[2] C.-W. Wu, T. Ohsuna, M. Kuwabara, K. Kuroda, J. Am. Chem. Soc. **128** (2006), 4544.

[3] M. N. Patel, R. D. Williams, R. A. May, H. Uchida, K. J. Stevenson and K. P. Johnston, Chem. Mater. **20** (2008), 6029.

研　究　課　題　名

ZnO 基板を利用した高品質 III 族窒化物薄膜の作製

研究代表者名
東京大学・生産技術研究所・藤岡 洋

１．はじめに

III 族窒化物半導体(Al,In,Ga)N は深紫外(～6eV)から赤外域(～0.65eV)をカバーする直接遷移型半導体であるため，赤外から紫外域における発光素子としての応用が期待されている．しかしながら，現状では窒化物発光素子は青色領域以外では内部量子効率が極めて低い．この低い高効率の原因として，格子不整の大きい薄膜/基板界面での高密度の結晶欠陥の発生などが知られている．この問題は III 族窒化物と格子定数が近く、同様の結晶構造を有する ZnO を基板に用いることができれば解決できると考えられ ている．しかしながら、一般的に GaN の成長に用いられる MOCVD 法では成長温度(700～ 1000℃)が高いため，ZnO と窒化物の界面に反応層が形成されてしまうという問題点があった．一方最近，我々はこれまでにパルス励起堆積(PXD)法を用いることで，界面反応が起こらない温度まで III 族窒化物の成長温度を低減できることを見出した．また、Zn の脱 離を抑制した状態で熱処理することによって、ZnO 基板表面の原子レベルでの平坦化に成功している。このような原子レベルで急峻な界面および平坦な基板表面は、ZnO 基板上への理想的な窒化物薄膜成長を可能にすると期待できる．本研究では，東大の開発した PXD バッファー層技術と東北大の MOCVD 結晶成長技術を融合した結晶成長プロセスを開発し，ZnO 基板上へ高効率 III 族窒化物発光素子の実現を目的とする．

２．研究経過

・様々な面方位を有する ZnO 基板の表面平坦化処理を確立
・PXD 法による低温成長エピタキシャルバッファー層成長を実現
・1 次元 X 線回折検出器を用いた低温成長窒化物薄膜の格子歪み緩和プロセスの解明に成功
・東北大にて MOCVD 法で高品質低温成長 GaN 薄膜上に GaN の高温再成長を検討

３．研究成果

"Growth of group III nitride films by pulsed electron beam deposition"
J. Ohta, K. Sakurada, F.-Y. Shih, A. Kobayashi, H. Fujioka
J. Solid State Chemistry 182 (2009) 1241.

"Layer-by-layer growth of InAlN films on ZnO(000-1) substrates at room temperature"
T. Kajima, A. Kobayashi, K. Shimomoto, K. Ueno, T. Fujii, J. Ohta, H. Fujioka, and M. Oshima
Appl. Phys. Express 3 (2010) 021001.

"Structural and optical properties of nonpolar AlN (11_20) films grown on ZnO (11_20) substrates with a room-temperature GaN buffer layer"
Kohei Ueno, Atsushi Kobayashi, Jitsuo Ohta, and Hiroshi Fujioka, submitted to Appl. Phys. Lett.

４．ま と め

原子レベルで表面平坦化した ZnO 基板と PXD 法による低温成長技術を用いることにより、高結晶性のⅢ族窒化物薄膜を作製した。特に、ZnO と格子定数差の小さい高 In 組成領域の InGaN や InAlN 薄膜の高品質化が実現した。高品質低温成長 GaN 薄膜上へ MOCVD 法による再成長を試みたが、単結晶成長は実現しなかった。今後は MOCVD 法による昇温プロセスを改善することで、ZnO 基板上への単結晶 GaN の成長を実現し、超高効率発光素子、太陽電池素子の作製を行う。

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
信州大学大学院・工学系研究科・青木洋平
東北大学・金属材料研究所・太子敏則(現 信州大カーボン科学研究所)，大野裕，米永一郎

１．はじめに

現在，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．CZ 法で育成した結晶には線状欠陥(脈理)が存在し，この脈理はプリズム等の光学応用において散乱の原因となる欠陥であるため問題視されているが，その形成機構は明らかになっていない．一方，VB 法において，これまでに様々な方位の種子結晶を用いてニオブ酸リチウム(VB-LN)結晶成長を試みた結果，Z，128°Y，135°Y 方位については直径 2 インチの単結晶育成に成功している．しかし，光学材料として有用な 161°Y についてはクラックが発生し，十分な単結晶を得るに到っておらず，方位による差異が見られた．そこで本研究では，優れた品質の LN 単結晶を育成するために，VB 結晶で問題となるクラックや異相等の欠陥に加え，脈理の発生原因解明につながる脈理の構造及び形態を評価することを目的とした．

２．研究経過

VB 法による LN 結晶育成では，原料組成を最適化することでいずれの方位でも異相のない VB-LN 結晶を得ることに成功した．育成した VB-LN 単結晶には，CZ 法で育成した結晶(CZ-LN)に見られる脈理が存在しない，もしくは当該欠陥密度が CZ 結晶よりも小さいことがこれまでにわかっており，これは特徴的な低熱応力下での育成環境がこの欠陥形成に影響していると予想している．しかしながら依然として，この欠陥の発生原因は不明である．そこで今回は脈理が比較的多い，CZ-LN 単結晶を用いて脈理の形態を評価した．

３．研究成果

161°Y 方位の CZ-LN 単結晶の脈理観察から，脈理は結晶の X 面に沿って発生し，長いもので 10～20mm 程度になることがわかってきた．これまで，脈理は目視のみで確認していたため，研磨の善し悪しが脈理の見え易さに大きく影響することもあり，その構造や発生原因を調査することが難しかったが，今回脈理が存在する CZ-LN 結晶に関して，脈理のある面をエッチングし，走査型電子顕微鏡(SEM)で脈理を観察することに成功した．図 1 にフッ化水素酸と硝酸を 1：2 で混合した液で 2 時間エッチングした試料の SEM 写真を示す．約 1μm 間隔で規則正しく並んだ空洞の黒点部分と，その黒点からのびる模様が観察されたことから，脈理部分では，エッチング速度が異なることがわかった．エッチング速度の違いは，組成の違いまたは歪みに起因すると考えられるが，不純物による組成ずれがないことは EDX による定性分析で確認できたことから，Li と Nb のわずかな組成ずれや転位由来の欠陥の可能性が高い．黒点が転位によるエッチピットであるとしたら，脈理は転位が等間隔で並んだリネージや小傾角境界であると考えられる．VB-LN 結晶で観察される脈理については現在評価を行っているが，同様の結果が得られ，作製条件や結晶方位と脈理の有無(欠陥密度)及び形状との関係を示すことができれば，脈理の形成機構解明につながり，VB 法のみならず CZ 法でも脈理の発生が抑制された高品質な LN 単結晶が期待できる．

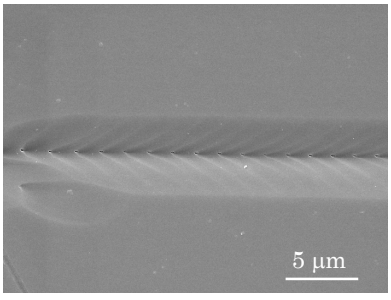


図 1　ｴｯﾁﾝｸﾞ後の脈理 SEM 像

４．ま と め

目視で有無のみを確認していた線状欠陥である脈理を，エッチング後に SEM にて観察することに成功した．この結果，脈理部分には転位由来の欠陥やそれに伴う歪みが存在している可能性が高いことが明らかになった．高品質な VB-LN 単結晶を得るために，今後は更に結晶方位と脈理の関係を含め，詳細な検討を続ける．

【研究部】

無転位ゲルマニウム結晶成長と結晶中の酸素挙動解析

研究代表者名
信州大学工学部　　干川圭吾

研究分担者名
東北大学金属材料研究所　　太子敏則（現：信大カーボン研）
伊勢秀彰　村尾優　大澤隆亨　徳本有紀　大野裕　米永一郎

1．はじめに

近年、次世代向け高速電子デバイス材料、宇宙用高効率 III-V 族太陽電池の下地基板やボトムセルとしてゲルマニウム（Ge）が注目されている。結晶中の転位はキャリアキラーサイトとなるため、太陽電池用途では無転位であることが望ましい。しかし Ge は Si 結晶のような無転位成長が困難である。成長中に酸化ゲルマニウム（GeO_2：融点 1115℃）が形成され、Ge（融点 938℃）融液に溶けずに表面に浮き、これが成長結晶に付着して転位が発生するためである。この問題に対して本研究は、GeO_2 を捕捉する目的で酸化ホウ素（B_2O_3）を Ge 融液に覆い、その融液からの低転位密度 CZ-Ge 結晶成長、および結晶中に混入しうる酸素不純物について検討した。

2．研究経過

これまでの知見をもとに、結晶成長、試料加工、評価を以下のように確立した。東北大金研の小型結晶引き上げ装置を用いて、直径 1 インチの Ge 結晶を成長した。その際炉内は Ar ガス雰囲気 1atm とした。結晶のキャリア濃度はホール効果測定により、結晶中の酸素濃度は FT-IR により評価した。結晶中の転位は、選択エッチング後にエッチピットを光学顕微鏡で観察することにより評価した。

3．研究成果

B_2O_3 の添加量が少ない場合、成長前の加熱において Ge 融液、B_2O_3、石英ガラスの相互のぬれ性の差異により B_2O_3 がるつぼ外周側に移動し、るつぼ中心に GeO_2 フリーの Ge 融液が形成された。そして、Ge 融液の一部を B_2O_3 で覆うことにより融液表面の GeO_2 が捕捉された。図 1(a)はその Ge 融液からの結晶成長中の写真、同図(b)は成長した結晶である。結晶成長中に、結晶側面への GeO_2 をはじめとする異物の付着は認められなかった。B_2O_3 有無で成長した結晶のエッチピットを評価したところ、B_2O_3 なしの場合の転位密度は $10^4\,cm^{-2}$ であったが、B_2O_3 で融液の外周のみを覆って成長した結晶は無転位であることがわかった。この結晶は n 形であり、B および O 濃度は SIMS の検出下限以下であった。一方、B_2O_3 を多量に添加し融液全面を覆い、かつ意図的に GeO_2 粉末を添加した場合に、結晶中の酸素濃度を $10^{17}\,cm^{-3}$ 以上に高めることができた。

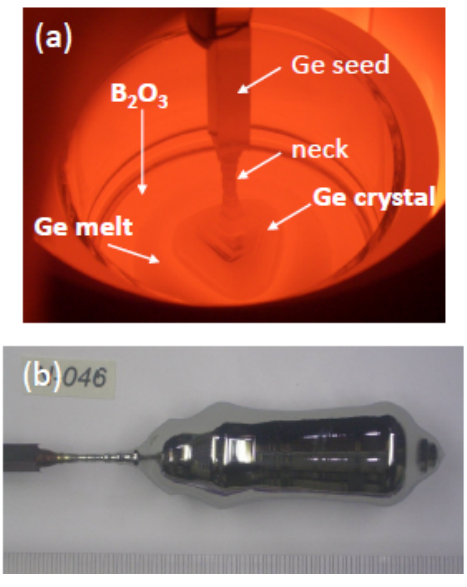


図 1　B_2O_3 を部分的に覆った Ge 融液からの (a) 成長中の写真、(b)成長後の結晶の写真

4．ま と め

B_2O_3 で融液の表面の一部を覆う方法によって電気的特性に悪影響を及ぼすことなく、かつ特別な成長条件制御も必要なく、容易に無転位 Ge 結晶が成長できることを明らかにした。その際、B_2O_3 は Ge 融液中にて触媒のような働きで、GeO_2 の捕捉もしくは分解、還元剤として機能しており、さらに融液中に溶け出した酸素の蒸発を防ぐ液体封止剤としての働きも兼ねている。この結晶成長方法を発展させることにより、従来行われていなかった Ge 結晶中の酸素濃度制御の可能性を示すことができた。今後は、B_2O_3 添加量（融液被覆面積）、GeO_2 粉末添加量と酸素濃度の関係を調べ、本実験系における酸素の輸送機構について検討する予定である。

【研究部】

研高エネルギー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・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．YAG 結晶は，レーザー発振用結晶として広く利用され，高品質結晶育成を目的とし，結晶成長メカニズムが勢力的に研究されてきた．YAG 結晶は，Y_2O_3－Al_2O_3 系の状態図上の Y_2O_3:Al_2O_3=3:5 のガーネット構造の $Y_3Al_5O_{12}$ を指す. YAG 結晶は YAG 組成で一致溶融するため, YAG 組成の融液から直接結晶成長することができる．このため，液相での組成変化がなければ YAG 結晶のみが析出するはずである．しかし，融液が過冷却した状態で結晶化した場合，$YAlO_3$（YAP）と Al_2O_3 の共晶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. そこで, これまでの共同研究において開発を進めてきた, 無用器浮遊技術と高エネルギーX 線回折法を用いて, Y_2O_3－Al_2O_3 融液の過冷却度と析出する結晶相の初相と冷却後の相変化を直接観察し，YAG と YAP/Al_2O_3 の相選択と過冷却度関係を明らかにすることを試みた.

２．研究経過

Y_2O_3－Al_2O_3 融液の過冷却度と析出する結晶相を直接観察するため，ガスジェット浮遊法を用いて直径約 2mm の球状の YAG 結晶をガスジェットノズルから乾燥空気(0.5l/min)を噴出させて浮遊させた．浮遊後，CO_2 レーザーで融解し，レーザー出力を下げて冷却，凝固させた．試料温度は，放射温度計(5.14 μ m)により測定し過冷却度($\Delta T = T_L - T$ ：T_L 液相線温度)を決定した．また凝固試料断面を SEM で観察し EDS による組成分析をおこない，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，SPring-8 の BL04B2 ビームラインで高エネルギーX 線(113keV)を利用し，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，固液界面形状の観察もおこなった.

３．研究成果

YAG 組成の融液を $\Delta T = 0 \sim 1000$K の範囲で過冷却度をつけた場合, 析出した結晶相を X 線回折法で同定したところ，$\Delta T = 580$K 以下では融液は過冷却状態を保ったまま凝固せず（結晶接触させるなどのショックを与えると結晶化する），$\Delta T = 580 \sim 880$K においては YAG が析出する場合と YAP が析出する場合の両方が観察された．一方，$\Delta T = 1000$K 付近では YAG のみが析出することがわかった．また過冷却融液の結晶を接触させて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．$\Delta T = 1000$K の場合も融液表面がガラス化してしまうため，ガラスと接触した面で核形成してしまったと考えられる．$\Delta T = 700$K で YAG 化，YAP 化した時のそれぞれの凝固試料の SEM 像を図 1 に示す．試料が YAP 化した場合は，μm サイズの YAP 結晶が Al_2O_3 のマトリックスの中に成長していることがわかる．一方，試料が YAG 化した時は粒界面が観測できず, 均一な YAG 結晶であることがわかり YAG 組成の融液から結晶化した際に組成の変化がなかったことが確認できる．以上のように，析出相の過冷却度依存性は明確ではなく，YAG の凝固時の相選択はこれまで考えられていた過冷却度依存性だけでなく，核形成プロセスが支配していることを明らかとした.

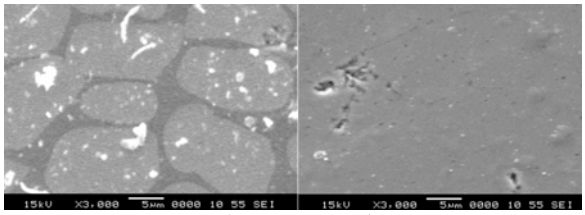


図 1. $\Delta T = 700$K **から凝固した試料の SEM 像(左:YAP/Al_2O_3 共晶，右:YAG)**

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． YAG－YAP の相選択が核形成が支配していると考えると，融液と成長核との間の界面エネルギーの差が YAG と YAP で異なっていることが予想され，今後過冷却融体から結晶成長する際の固液界面エネルギーを調べる共同研究へ発展させていく.

【研究部】

研　究　課　題　名
点欠陥制御による一方向性結晶育成法の創成

研究代表者名
九州大学・応用力学研究所　柿本　浩一

受入教員
東北大学・金属材料研究所　宇田　聡

1．はじめに

太陽電池用シリコン結晶は、一方向性凝固法で作成されているが、昨今この方法で単結晶育成が可能となってきている。これは、種結晶を使用することにより可能となってきており、単結晶の育成が可能となってきていることから少数キャリアの拡散長の増加、ひいては変換効率の増加が見込まれる。このように多結晶から単結晶の育成が可能となったことで、多結晶に存在する結晶粒界の存在による少数キャリアの拡散長の低下が軽減されることがわかる。単結晶において少数キャリアの拡散長を低減させる他の要因のひとつとして、点欠陥が関与する複合欠陥が上げられる。結晶中の点欠陥の分布を決定する要因は、結晶成長速度と結晶中の温度勾配の比である。これを結晶成長中に制御することが今後重要な研究課題となってきている。

2．研究経過

九州大学応用力学研究所で開発した一方向性凝固法の時間依存総合伝熱解析シミュレータにより解析した結果、一方向性凝固法における結晶成長速度と結晶中の温度勾配の比は、チョクラルスキーのそれとほぼ同程度の値を示していることがわかった。本研究では、本シミュレータを用いて点欠陥の分布を予測した。とくに、熱力学的考察を考慮しつつ一方向性凝固法により成長した結晶中の点欠陥濃度を予測するコードを構築し、点欠陥の分布の予測を行った。

3．研究成果

九州大学で開発している一方向性凝固法によるシミュレータを用いて、点欠陥の生成、消滅、および拡散に関する解析ツールを開発した。さらに、東北大学宇田先生との議論により、固液界面における点欠陥の熱力学的平衡条件を取り入れた一方向性凝固法による時間依存総合伝熱解析シミュレータの構築を行った。実際の結晶では、転位が存在するために、今回解析いたような点欠陥の過飽和状態は存在しない。計算結果は、CZ 法で育成した結晶と同じように、結晶成長速度が大きい場合は空孔欠陥優勢となり、遅い場合は格子間原子欠陥優勢となることがわかった。すなわち、平均結晶成長速度が 0.1mm/min 以下の場合は、空孔欠陥優勢となり、0.2mm/min 以上の場合は、格子間元氏欠陥優勢となることが分かった。平均結晶成長速度が 0.1mm/min 以上で 0.2mm/min 以下の場合は、空孔欠陥と格子間原子欠陥の領域が混在する領域が存在することが分かった。今後、結晶成長法の改良がおこなわれることにより、転位密度が低減されるとこの点欠陥の問題が重要になると予想できる。

4．ま と め

本研究では、一方向性凝固法による単結晶中の点欠陥の濃度分布の予測が可能となるコード開発を行った。その結果、点欠陥の分布は CZ 法で育成した結晶と同様に、平均結晶成長速度が 0.1mm/min 以下の場合は、空孔欠陥優勢となり、0.2mm/min 以上の場合は、格子間元氏欠陥優勢となることが分かった。平均結晶成長速度が 0.1mm/min 以上で 0.2mm/min 以下の場合は、空孔欠陥と格子間原子欠陥の領域が混在する領域が存在することが分かった。

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。Ge 結晶中の 60 度転位については、試料を貫通した転位の両端に電極を付けることで転位の電気伝導が直接測定されている。CdS については、変形によって多量の転位が導入された単結晶において電気伝導度の大きな異方性が発現することが発見されているが、これは転位芯への不純物偏析や転位周辺のキャリア枯渇による高抵抗領域の形成が原因であるという解釈もあり、必ずしも転位自体の電気伝導として確立されているわけではない。

本研究では種々の半導体中の転位の電気的性質およびそれに起因する光学的性質について明らかにすることを目的とする。本年度は塑性変形によって GaP 中に導入された転位について電気的性質を明らかにする研究を行った。

２．研究経過

Czochralski 法で作成された市販の S ドープ n 型 GaP 単結晶(キャリア濃度 $3.3\times10^{17}cm^{-3}$)を母材とし、ここから $2\times2\times7mm^3$ の直方体の試料を切り出した。試料の長手方向は[123]に平行とし、側面はそれぞれ{111}および{541}面である。この試料を、変形温度 600℃、Ar フロー中でインストロン型圧縮試験機により一軸圧縮変形を施し転位を導入した。剪断歪量は 19%で、TEM により 10^9cm^{-2} の転位が導入されていることを確認した。

転位周辺の微視的領域の電気伝導度は、走査型プローブ顕微鏡法の一種である走査型拡がり抵抗顕微鏡法(SSRM)により、試料表面の電気伝導度をマッピングすることで測定した。試料背面には Au を蒸着してオーミックな電極を取り付けた。プローブとして導電性ダイヤモンドコートされた Si カンチレバーを用いた。このカンチレバーの先端径は 10～20 nm であり、試料表面への負荷荷重は 1～5 μN、印加バイアスは 1V とした。

３．研究成果

図 1 に変形した n-GaP 試料の{111}表面の SSRM 像を示す。(a)、(b)はそれぞれ試料表面上の異なる位置から得られた像である。それぞれ左に電流像、右に凹凸像を示す。電流像においては明るいところほど高電気伝導であることを示し、凹凸像においては明るいところほど表面が高いことを示している。(a)(b)いずれの領域においても、電流像にはすべり方向((a)図中矢印)に沿った黒点の列が見られるが、凹凸像にはそれに対応する表面形状は現れていない。図２に、未変形試料表面の SSRM 像を示す。変形試料に見られるような黒点は観察されなかった。以上の結果は塑性変形により表面形状に依存しない低電気伝導のスポットが導入されることを示している。この点列が滑り方向に沿っていること、および、その密度(～10^9cm^{-2})が TEM で観察された転位密度にほぼ一致することから、これらの点が

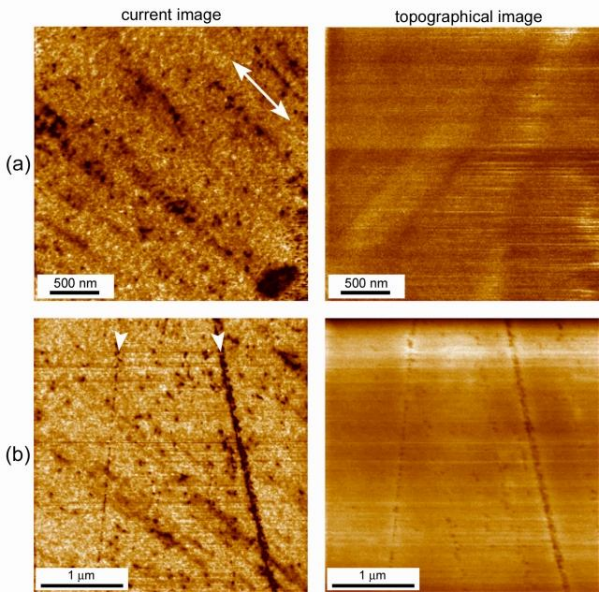


図 1: 変形した n-GaP 試料の(111)表面の SSRM 像。

転位の端に対応していると推測することができる。同様の低伝導スポットの列は{541}表面にも観察された。

図２にこの低伝導スポットの典型的なものの拡大図を示す。このスポットの半径は約 35nm 程度であり、他のスポットの半径も{111)}、{541}いずれの面でもおおよそ 30～50nm の範囲に分布していた。図中の囲みに示すように、これら低伝導スポットの中心の電流値は､スポット外の電流値に比べて 1/100 程度低かった。

n 型半導体中の転位が局在バンドを形成するとすると、そこに電子が捕獲されることで転位線は負に帯電し、その周囲にはキャリアを排除するような電場が生じると考えられる。このため転位線周辺にはキャリア枯渇領域が円柱状に形成され、ここが低伝導スポットとして電流像にあらわれたものと考えられる。

今､転位の線電荷密度を Q とし、半径 R の領域のキャリアが排除され、この領域のイオン化したドナー(密度 N_d)によって Qが遮蔽されていると仮定すると、電気的中性の条件 $Q=\pi R^2 eN_d$ より、Q=0.4～0.9 e / b が導かれる。ここで b は完全転位のバーガーズ・ベクトルの長さである。この値は、拡張した転位芯のダングリングボンドの一部が再構成せずに残っていると考えると妥当な大きさである。また、GaN、GaAs の光吸収実験や電子線ホログラフィーによる転位の電荷密度の見積もりともほぼ一致している。

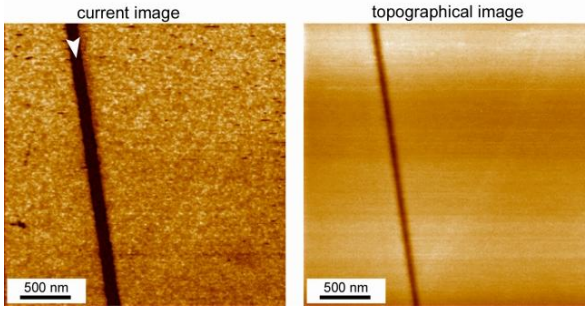


図２: 未変形の n-GaP 試料の(111)表面の SSRM 像。

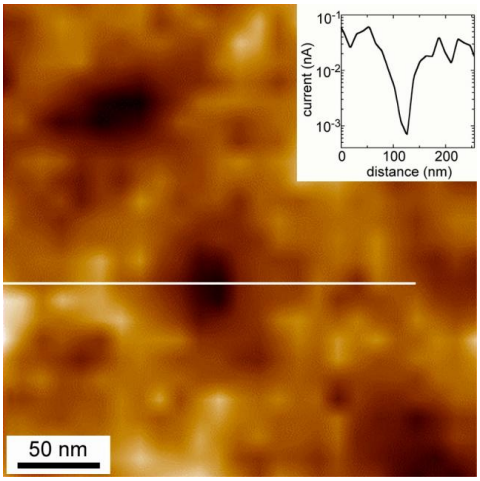


図３: 低伝導スポットの拡大。囲み内は白線に沿った電流プロファイル。

４．ま と め

塑性変形した GaP の表面を SSRM 法により観察し、変形由来の転位に関係していると考えられる低伝導のスポットを確認した。これは、負に帯電した転位周辺にキャリア枯渇領域が形成されたものと考えられる。キャリア濃度とスポット半径から求められた荷電転位の電荷密度は、拡張転位上のダングリング・ボンド密度と矛盾しなかった。また、過去の光吸収実験・電子線ホログラフィー実験の結果とよく一致した。

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
大阪大学・大学院工学研究科・王 増梅
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 $CsLiB_6O_{10}$（CLBO）、CsB_3O_5（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、原料中の水不純物の制御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 結晶中に含まれる水不純物が紫外光発生特性を劣化させる要因となっていることが分かっており、これまで素子を 150℃で長期間、加熱処理することで特性改善を行ってきた。本研究では更なる不純物低減を目指し、乾燥雰囲気下での CLBO 結晶育成（フラックス組成）を検討した。CLBO 結晶は溶液撹拌 TSSG 法により育成した。Ar ガスフローにより炉内部の湿度を室温で 5%程度の乾燥雰囲気にした。育成開始前に温度 900℃において、Ar ガスを長期間フローさせて育成溶液中の水不純物の除去を行った。得られた CLBO 結晶（以下、Dry CLBO）の、内部散乱、含有水不純物、紫外レーザー損傷耐性、ビッカース硬度を評価した。さらに、アドバンスド・マスク・インスペクション・テクノロジー社に協力いただき、次世代半導体フォトマスク欠陥検査用に開発された連続波 199nm 光源装置の中で、199nm 発生素子として CLBO 結晶の光学特性を測定した。

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も試みた。

3．研究成果

本研究で作製した Dry CLBO は、これまで光路状に観察されていたレイリー散乱源（30mW の 532nm レーザー光を使用）を含まないことが明らかになった。数十 nm サイズで一様に分布していた結晶欠陥が、成長中に取り込まれる水不純物と関係していたことが示唆される。また、赤外透過スペクトルによる含有水不純物の評価では、初期状態での不純物量が大幅に低減しており、266nm 紫外光に対するレーザー損傷閾値も従来の結晶に比べ 1.2-1.5 倍と高くなっていた。従来の結晶素子は、長期間加熱し Dry CLBO と同程度の水不純物含有量にしても損傷耐性は Dry CLBO に劣ることが明らかになった。このことから、水分子の吸着サイト、あるいは欠陥領域が紫外光発生時の劣化に関与していることが示唆される。今後、Dry CLBO 用の育成装置を用い、Stoichiometric 組成からの CLBO 結晶育成

と評価を試みる予定である。ビッカース硬度（a 軸[100] 方向）は、従来の CLBO に比べ、Dry CLBO は約 1.1 倍程、高い値を持つことが明らかになった。また、199nm 紫外光発生時（100mW 出力時）の寿命試験においては、従来結晶の 1 日程度の素子寿命に対し、Dry CLBO は 7 日以上という顕著な劣化耐性改善（変換特性の維持）が見られた。変換効率も高くなっていることが明らかになった。以上のことから、CLBO 結晶においては成長溶液中の水不純物の制御（低減）が高品質化に極めて重要なことが分かった。

新しいホウ酸系非線形光学結晶のマイクロ PD 法による結晶化試験については、過昇温、揮発による組成変化によって非線形不活性な結晶が得られており、現在は材料組成、安定な成長条件を探索する段階にある。引き続き、次年度も結晶化を試みたいと考えている。

4．ま と め

紫外光を発生させる非線形光学結晶として注目されている $CsLiB_6O_{10}$（CLBO）に関し、成長溶液中の水不純物の制御（低減）が結晶欠陥の低減、レーザー劣化特性向上に極めて有効なことを見出した。今後、Stoichiometric 組成からの CLBO 結晶育成を行い、不定比欠陥、不純物を制御することを試みる。また、新材料については、引き続きマイクロ PD 法による結晶化を試みる予定である。

本研究の一部は、（株）オキサイド、アドバンスド・マスク・インスペクション・テクノロジー（株）の協力により行われております。また、CLBO 結晶のビッカース硬度の測定には大阪工業大学の神村共住先生にご協力いただきました。

参考：第 57 回応用物理学関係連合講演会 17a-F-4、17p-TV-8（2010 年春 東海大学）

研　究　課　題　名
リチウム電池電極反応における合金負極材料の電子構造解析

研究代表者名
名古屋工業大学・物質工学専攻・中 山　将 伸

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・木 口　賢 紀

１．はじめに

リチウムイオン電池の負極材料として、現行のカーボン材料よりも容量が２倍以上大きい合金系負極が注目されている。これらの材料は、充電放電反応に伴って不可逆反応がみられるが、これはリチウム合金化反応の低い速度論特性に由来すると現象論的に理解されている。[1,2]

最近、我々はリチウムの挿入脱離反応における速度論効果に、表面化学ポテンシャル異常（空間電荷層）の影響があることを論じた。[2,3] このような表面化学ポテンシャル異常はバルク体とは全く異なる固体表面の電子構造に由来すると考えられる。そこで本研究では、リチウム電池反応過程における金属粒子の表面電子構造を EELS および第一原理計算によって考察するとともに、充放電中の電気化学特性と比較し電気化学特性との相関を明らかにする。

[1] Construction of the Ternary Phase Diagram in Li-Cu-Sb System as Anode Material for Lithium Ion Battery, S. Matsuno, M. Noji, T. Kashiwagi, ○M. Nakayama, M. Wakihara, J. Phys. Chem. C, 111, 7548-7553, 2007
[2] Dynamics of Phase Transition in Li-Cu-Sb Anode Material for Rechargeable Lithium Ion Battery, S. Matsuno, M. Noji, ○M. Nakayama, M. Wakihara, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, J. Electrochem. Soc. 155, A151, 2008
[3] Electrochemistry of $LiMn_2O_4$ nanoparticles made by flame spray pyrolysis, T.J. Patey, R. Buchel, ○M. Nakayama, P. Novak, Phys. Chem. Chem. Phys., 11, 3756-3761 , 2009

２．研究経過

密度汎関数理論(DFT)と多重散乱理論(MST)を用いた第一原理計算により、Al 金属のバルクおよび表面の電子構造･結晶構造の EELS スペクトルの理論計算を実施した。ソフトウェアーには､VASP および FEFF を用いた。

３．研究成果

図１は直径約 1.2nm の Al 金属クラスターについて DFT 計算により最適化した構造を示す。また図２は対応する電子密度である。やや分かりにくいが、表面の Al はバルクに比べて外に向かって緩和していることが分かった。次に、図２より Al クラスター内部（バルク）では Al-Al 間の価電子密度が大きくなっており、逆に表面では電子が欠乏する傾向がみられた。このことより、クラスター内部で電気陰性度が高く、外部では陽性であるような電子構造の差異が確認された。今後、電子ポテンシャルの位置依存性を計算する予定である。

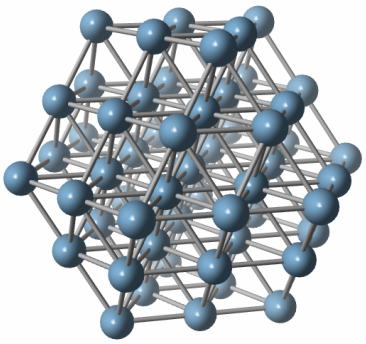


図１　計算に用いた Al クラスターモデル

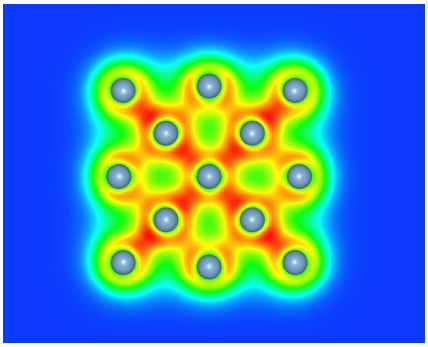


図２DFT 計算による Al クラスターの電子密度図

図３は、それぞれの構造モデルに対する MST 計算によって得られた EELS スペクトルである。Al バルク体のスペクトルは、過去に報告のあった XAFS スペクトル(L. A. Bugaev *et al.* J. Phys.: Condens. Matter **10** (1998) 5463–5473)とよい一致を示した。具体的には、計算値、実験値ともに、図３(a)に示したピーク A, B, C を再現している。このことから、MST 計算によってスペクトルの再現が可能であることを明らかにした。更に、表面における EELS スペクトルの計算を行った。(b), (c)のスペクトルは、それぞれ表面構造緩和（結晶構造の表面近傍における変化）を(b)考慮しない、(c)考慮する場合をそれぞれ示している。表面構造緩和を考慮しない場合ではバルク体に比べてスペクトルの特徴は変化しないが、表面構造緩和を考慮するとピーク A, B における形状が複雑化し、ピーク C は高エネルギー側にシフトした。このことから、表面における僅かな構造緩和が電子構造に大きな影響を及ぼしていることを計算から明らかにすることができた。

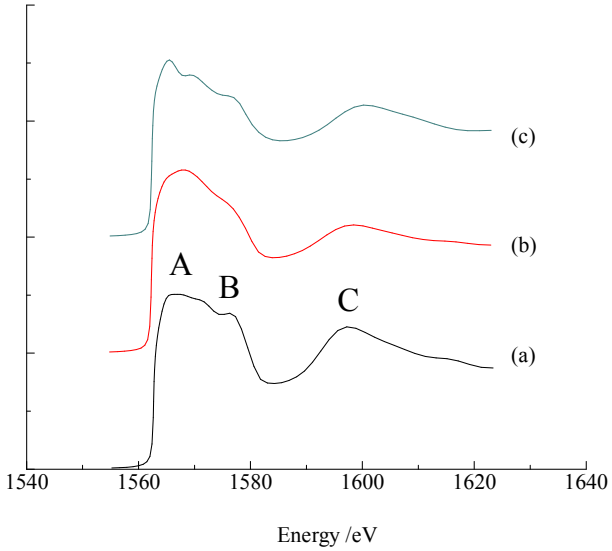


図３ MST 計算により図２に示した Al クラスターから導出した EELS スペクトルの計算値。(a)バルクのスペクトル、(b) 表面構造緩和を施さない場合の EELS スペクトル、(c) 表面構造緩和を考慮した場合の EELS スペクトル。

４．ま と め

今回、DFT および MST 計算を用いることによって、EELS スペクトルの計算法による再現が可能であることを明らかにすることができた。特に、表面の電子構造およびスペクトルを精度良く計算するためには、表面構造緩和の影響を精度よく算出しなければならないことを明らかにした。

今後は、リチウムイオン挿入反応の影響を明らかにするため、Li 合金のスペクトル計算を実施し、更に EELS スペクトルを測定して検証を実施する予定である。また、表面とバルクにおける電子構造の差異を明らかにするために電子ポテンシャルなどの導出や、より巨大なクラスターを用いた計算を実施する予定である。

先端的電子顕微鏡技術による低次元ナノ構造体の極微構造解析

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

量子ドットやナノワイヤーに代表される低次元ナノ構造は、バルクとは異なる特異な振る舞いを示すことから新規機能性材料の構成要素として注目されている。結晶成長時の自己組織化は、低次元ナノ構造を容易に実現することができるため、本手法によりナノスケールで構造的、組成的変調をデバイス中に導入した例もいくつか存在する。最近我々は、結晶成長時の規則化および相分離を利用した自己組織化により、III-V 族半導体混晶中に 1nm スケールでの lateral composition modulation を導入することに成功した。本研究では、先端的電子顕微鏡技術を用いて得られた試料の極微構造解析を行うとともに、その形成過程を明らかにする。

２．研究経過

ガスソース分子線エピタキシーにより InP(001)基板上に 420ºC で TlInGaAsN/TlInP を作製した。試料の評価には JEOL JEM-3000F（阪大産研）および FEI Titan80-300（東北大百万ボル電顕室）を用いた。

３．研究成果

図 1 (a)は、TlInGaAsN/TlInP 量子井戸構造の断面明視野像で、電子線は[110]方向から入射している。明るい層が TlInGaAsN、暗い層が TlInP である。前者の層において成長方向に対して垂直に変調構造が見られ、電子回折図形にはそれに対応する衛星反射が存在する。一方、これとは 90º 異なる[1-10]方向からの観察では TlInGaAsN 層は均一なコントラストを呈することが確認され、変調構造は(1-10)面上に拡がったシート状の形態を有することが明らかとなった。高角度環状暗視野観察（図 1 (b)）およびエネルギー分散型 X 線分光法により、TlInGaAsN 層は In リッチおよび Ga リッチ領域に相分離しており、本試料において、いわゆる lateral composition modulation が実現されていることが明らかとなった。イジング型結晶成長モデルより、結晶成長表面に形成された同種原子対が成長方向に沿って伸びたクラスター形成の引き金になっていることが示唆された。

４．ま と め

先端的電子顕微鏡技術を用いて III-V 属混晶半導体の極微構造解析を行った結果、結晶成長時の規則化と相分離を制御することにより、ナノスケール相分離が導入できることが明らかとなった。

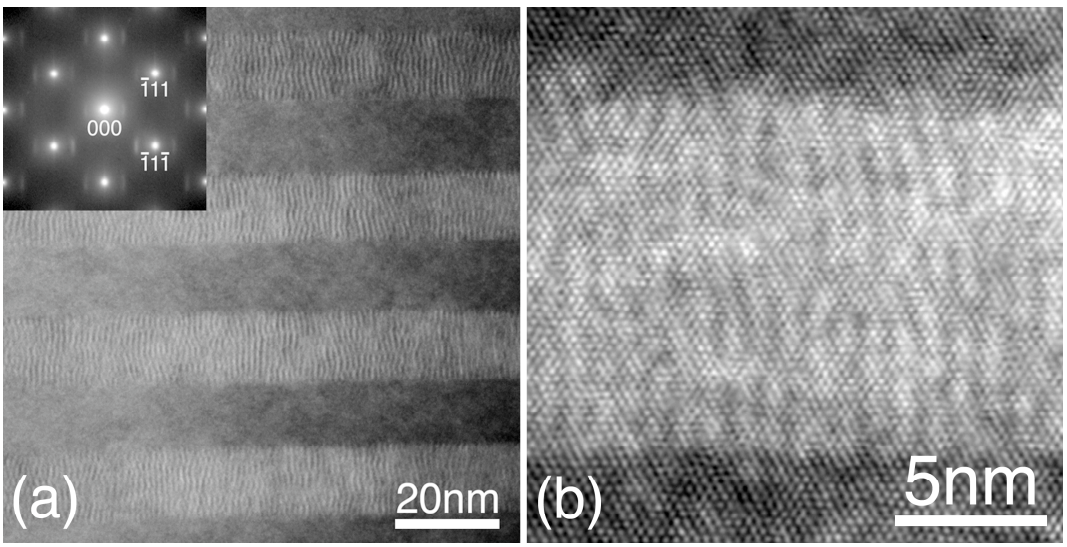


図 1 .TlInGaAsN/TlInP 量子井戸構造の断面観察。(a)明視野像および電子回折図形、(b) 高角度環状暗視野像

熱電材料物質TlInSe2の３次元原子イメージ

広島工大工　細川伸也　広島市大情報　八方直久　東北大金研 林好一

Three-dimensional atomic image of thermoelectric material $TlInSe_2$

Shinya Hosokawa, Naohisa Happo[1], Kouichi Hayashi[2]
Center for Materials Research Using Third-Generation Synchrotron Radiation Facilities, Hiroshima Institute of Technology, Hiroshima 731-5193
[1]Graduate School of Information Sciences, Hiroshima City University, Hiroshima 731-3194
[2]Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: thermoelectric materials, atomic imaging, single crystal, sychrotron radiation

X-ray fluorescence holography technique was applied to construct three-dimensional (3D) atomic images around the Tl atoms in $TlInSe_2$ single crystal. The experiments were performed at BL6C of PF/KEK and BL12B2 of SPring-8. Incident x-rays with seven energies beyond the Tl L_{III} absorption edge (12.66 keV) were irradiated onto the flat sample, and the emitted Tl L_α fluorescent x-rays were energy-analyzed with a cylindrical graphite crystal and detected with an APD detector by changing the tilt and azimuth angles. Using Barton's algorithm, a 3D atomic image was obtained around the central Tl atoms. For the neighboring In atoms, the images can be observed at proper positions expected from x-ray diffraction (XD) data. For the Tl atoms, on the other hand, very weak images appear at the corresponding positions. This result may originate from random atomic positions of Tl atoms, which are collectively correlated with the neighboring In atoms.

1. 緒言（Introduction,）

Tl系熱電材料の一つである$TlInSe_2$は、非常に大きな熱電能(~100μV/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一つである[1]。$TlInSe_2$の結晶構造は、これまでのX線粉末回折実験より、図１左に示すように、$InSe_4$正四面体ユニットが作る一次元的な枠組みのすき間を、Tl^+イオンが鎖となって埋めている。この物質の奇妙な物性は、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。特に相転移によるTl原子位置および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ると言われているが、通常の粉末回折法では個別原子のゆらぎの情報を得ることは極めて難しい。X線蛍光ホログラフィー(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ができる新しい構造解析手段である[2,3]。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、最近の研究から明らかとなった[4]。本研究は、$TlInSe_2$単結晶の各元素のまわりの原子配列と隣接原子のゆらぎをXFHにより視覚的に決定し、相転移をめぐるTl原子のダイナミクスと電気的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した。

2. 実験方法（Experimental procedure）

$TlInSe_2$単結晶試料は、アゼルバイジャン国立科学アカデミーのマメドフ教授より、5mm角程度の大きさの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においてX線ラウエ写真を撮影して確認した。試料を研磨して平坦な測定平面を作成し、金研が所有する実験室XFH測定装置を用いてホログラムの測定を予備的に行い、測定が可能であることを確認した。

XFH測定はインバースモードによって行った。試料をゴニオメータ上におきSe KあるいはTl L_{III}吸収端を超えるエネルギーの入射X線に対して、$0°<\theta<70°$、$0°<\phi<360°$の角度範囲で試料を回転させ、そのときの蛍光X線強度が0.1%程度変化する様子(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解した 後、APD検出器を用いて高速検出した。測定は、PF/BL6Cにおいて、室温のインコメンシュレート相での測定を行った。ホログラフィー測定に特徴的な双イメージ（実際の原子位置の点対称な位置に現れる偽のイメージ）を抑圧するために、入射X線エネルギーを７つ変化させてホログラムを測定し、Bartonのアルゴリズム[5]を用いて原子像の重ね合わせを行った。

3. 結果および考察（Results and discussion）

構築したTl原子のまわりの原子イメージの(001)面を図１右に示す。この面には、TlおよびIn原子のみが存

在し、その理想的な位置を丸印で示した。この面で中心Tl原子に最も近いIn原子は明瞭に観測された。しかしながら、２番目に近いTl原子のイメージは極めて弱い。Tl原子による散乱は、散乱断面積が非常に大きいので、In原子による散乱と比較して強いはずであるので、この結果は、インコメンシュレート相においてTl原子の原子位置に大きなゆらぎが存在することを示唆している。中心Tl原子が独立にこのような大きな位置ゆらぎを持つのであれば、全体的にイメージが弱くなるはずであるが、In原子の像は明瞭であるので、最近接In原子はTl原子のゆらぎに追随して変化していると思われる。

4. まとめ（Conclusion）

XFH測定により、室温のインコメンシュレート相において、$TlInSe_2$熱電材料単結晶のTl原子およびSe原子のまわりの原子像を3次元イメージとして視覚的に捉えた。その結果、Tl原子は大きくゆらいでおり、またそのゆらぎが独立ではなく、最近接In原子と協調しながら起こっているらしいことを見いだした。今後は、理論計算によってそれぞれの原子の原子位置ゆらぎの方向、大きさを求めたい。さらに、40 Kあるいは140°Cに存在するとされている相転移によるTl原子の原子位置とそのゆらぎについて、構造変化が予想されるTl元素自身、あるいは結晶の枠組みを構成するSe原子の双方から詳細に観測し、明らかにしたい。熱電能などの重要な電気的性質の相変化による変化と、原子配列およびそのゆらぎとの関連が明らかにし、将来の熱電材料の開発のヒントを与えたい。

謝辞（Acknowledgement）

BL6C/PFでは東工大佐々木聡教授、BL12B1/SPring-8では台湾NSRRC/SPring-8事務所の石井啓文博士に実験のサポートをしていただいた。また、大阪府大の三村功次郎准教授には、$TlInSe_2$の構造と物性について議論していただいている。感謝の意を表したい。

引用文献（Reference）

1) N. Mamedov et al., Thin Solid Films **499** (2006) 275.
2) M. Tegze and G. Faigel, Nature **380** (1996) 49.
3) K. Hayashi, Adv. Imaging Electron Phys. **140** (2006) 120.
4) S. Hosokawa et al., Phys. Rev. B **80** (2009) 134123.
5) J. J. Barton, Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 3106.

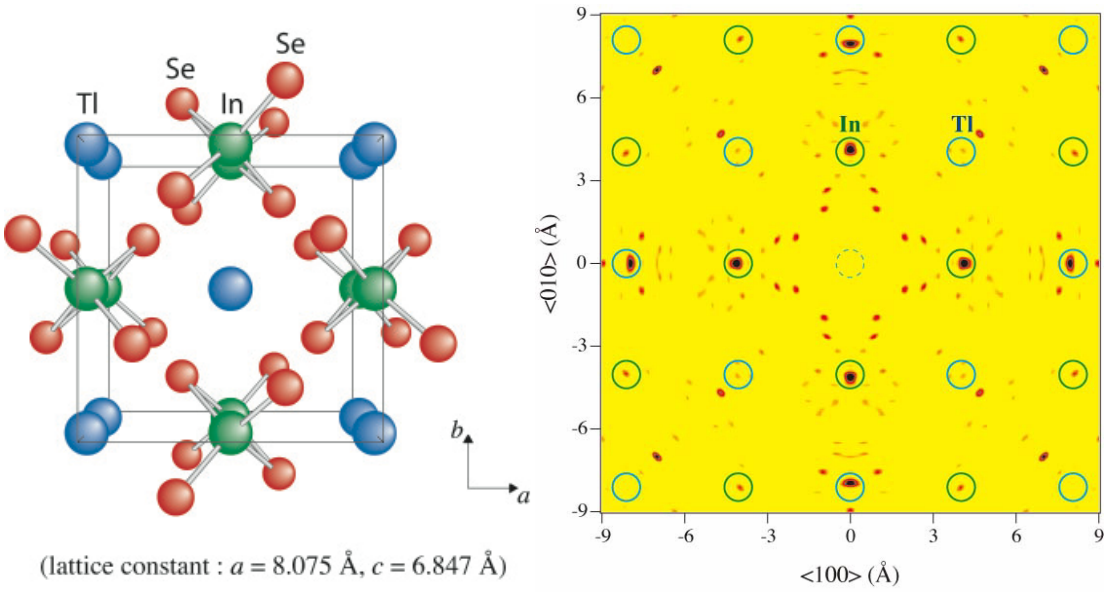


Fig. 1 Expected crystal structure (left) and XFH image on the (001) plane (right) of $TlInSe_2$.

研　究　課　題　名
隕石中に見られる Ca_2SiO_4– $Ca_3(PO_4)_2$ 固溶体の構造

研究代表者名
東京大学・大学院理学系研究科・三河内　岳

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・杉山　和正

１．はじめに

Ca_2SiO_4－$Ca_3(PO_4)_2$ 固溶体（C_2S-C_3Pss）は、溶銑の脱リン時に発生するスラグの主要構成物質の一つとなっている。この固溶体には、Silicocarnotite と Nagelschmidtite の２つの中間化合物が存在するが、結晶構造に関しては、不明であったり、正確に求まっていないのが実情である。自然界でのこれらの中間化合物の産出は極めて限られており、天然鉱物試料からの結晶構造解析も困難となっている。最近、アングライトと呼ばれる隕石グループ中に Nagelschmidtite 組成に近い化合物が見つかったが、結晶サイズが 20 μm 程度しかなく、やはりその構造は明らかになっていない。アングライトは、結晶化年代が約４５．６億年前で、太陽系最古の火成岩であり、この隕石の結晶化過程を明らかにすることは、太陽系誕生の黎明期に起こった火成活動を理解する上で非常に重要である。そこで、本研究では C_2S-C_3Pss で、中間化合物の合成を試み、生成物とアングライト隕石中に含まれる C_2S-C_3Pss 未知中間化合物と比較を行った。

２．研究経過

まず、P_2O_5=6 wt%と P_2O_5=12 wt%の 2 種類の出発物質を用意し、それぞれ、900 ºC で仮焼、600 ºC/時間で 1600 ºC まで昇温、24 時間保持、10 ºC/時間で 1400 ºC まで冷却、その後炉冷し、C_2S-C_3Pss での合成実験を行った。生成物を、東北大・金研・杉山研究室の単結晶 X 線回折装置を用いて構造解析を行った。また、東大・理・地球惑星科学の電子線マイクロプローブ（EPMA）を用いて、生成物の定量分析を行った。これと並行して、アングライト隕石中の C_2S-C_3Pss 未知中間化合物を東大・理・地球惑星科学の電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）と電子線後方散乱回折装置（EBSD）を用いて分析して、菊池線のデータ取得を行った。その後、合成物についても同様の菊池線のデータ取得を行い、両者の比較を行った。

３．研究成果

合成実験の結果、Nagelschmidtite と Silicocarnotite の化学組成に相当する相の合成に成功した。Silicocarnotite（$Ca_5(PO_4)_2(SiO_4)$）の構造解析の結果、斜方晶系で空間群は *Pnma*、格子定数は、*a*=6.7480(3) Å、*b*=15.5154(6) Å、*c*=10.1331(5) Å であった。この構造は、単位格子中に T1 席が 4 個、T2 席が 8 個存在している構造であり、これまでの文献値とよく対応していた。また、これまでに詳細な構造が明らかになっていなかった Nagelschmidtite（$Ca_7(PO_4)_2(SiO_4)_2$）についても構造解析を行った結果、六方晶系で空間群は $P6_1$、*a*=10.8241(5) Å、*c*=25.4593(10) Å であった。この構造は、α-Ca_2SiO_4 の *a* 軸に 2 倍、*c* 軸に 3 倍の超構造になっている。リン酸固溶により TO_4 席の SiO_4 が電荷の異なる PO_4 で置換されているが、この置換による電荷超過を相殺するため、Ca の空席が生成する（$2SiO_4$＋Ca→$2PO_4$＋□Ca）。TO_4 席の 2/4 が PO_4 に置換されると、α-Ca_2SiO_4 構造の Ca 席が 1/8 の割合で空席になる。Ca 層の Ca 席に比べ、Ca-T 層の Ca 席は TO_4 席に近く、電荷の影響を受けやすいため、電荷超過を相殺する Ca 空席は Ca-T 層に生成する。また、SEM-EBSD によって得られた Nagelschmidtite と Silicocarnotite の菊池線を、それぞれ構造解析によって得られた結晶構造を用いて解析した結果、いずれも測定パターンと計算したパターンの間によい一致が見られた。特に Nagelschmidtite の構造は、アパタイトなどに代表される graserite 構造であり、菊池線の解析結果もこれと一致している。アングライト隕石中の C_2S-C_3Pss 未知中間化合物について得られた菊池線も、やはり graserite 構造で説明できるために、この相は Nagelschmidtite の可能性があることが明らかになった。

４．まとめ

以上の結果から、これまでに詳細な構造が未知であった Nagelschmidtite の結晶構造を明らかにすることができた。また、SEM-EBSD を組み合わせた解析により、アングライト隕石中の C_2S-C_3Pss 未知中間化合物は graserite 構造をしており、Nagelschmidtite の可能性があることが明らかになった。Nagelschmidtite は低温では安定に存在しないことが分かっているが、隕石中の物質は、マグマの結晶化末期の生成物であり、その生成温度は 1000 ºC 程度の低温と考えられる。そのため、隕石中の物質が本当に Nagelschmidtite であるかどうかに Ca の Fe による置換を考慮に入れてさらなる検証が必要とされる。さらに、ユークライト隕石の低温溶融実験（約 1050-1100 ºC）においても、Nagelschmidtite に近い生成物が得られていることから、この相を含めて、隕石中の C_2S-C_3Pss のふるまいについてより詳細に解析していくことが必要である。

B-Al-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
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

これまでに、本研究グループは、高圧下において安定なホウ素-アルミ-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、スピネル型新物質の機能性等測定と構造の詳細を研究して来た。$MgAl_2O_4$で代表されるAB_2O_4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。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目的に研究を行った。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の精密構造解析に成功したので報告する。

２．研究経過

大容量マルチアンビル高圧発生装置により 20GPa-11GPa 1500K-1900K の条件化で、B-Al-Mg 系スピネル型酸化物単結晶試料合成を行った。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。東北大学金研の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。良好な単結晶により高精度の解析成果が得られた。

３．研究成果

高圧下において安定なB-Al-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-Al-Mg系スピネル型固溶体($MgAl_{2-x}Ga_xO_4$；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$MgAl_{2-x}B_xO_4$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-Al-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、Al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。本成果は国際誌にて印刷中で、近日中に公表される[2]。

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成果である。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。さらなる研究を展開しており、国際会議にて発表する。

文献

[1] Site preference of cation and structural variation in $MgAl_{2-x}Ga_xO_4$ spinel solid solution. T.Ito, A.Yoshiasa, T.Yamanaka, A.Nakatsuka and H.Maekawa (2000) Z. anorg. allg. Chem., **626**, 42-49.

[2] A Peculiar Site Preference of B in $MgAl_{2-x}B_xO_4$ (x = 0.0, 0.11 and 0.13) Spinel under High-pressure and High-temperature. Akira Yoshiasa, Tomokazu Ito, Kazumasa Sugiyama, Akihiko Nakatsuka, Maki Okube, Masanori Kurosawa, Tomoo Katsura, Z. anorg. allg. Chem., in press.

【研究部】

液相析出法と電気化学的手法を用いるアルミニウム上への高誘電体皮膜の形成

北海道大学・大学院工学研究科・坂入正敏

北海道大学・大学院工学研究科・藤田諒太

１．はじめに

今日，アルミニウム電解コンデンサは，自動車等の運搬機器から電子機器に欠かせない素子である．機器の小型化と軽量化に伴い，小型で大容量なアルミニウム電解コンデンサが求められている．コンデンサの電気容量は，表面積と誘電体の誘電率に依存するため，様々な方法により電気容量を高くする研究が行われている。表面積を増大させる方法としては電解エッチング条件の最適化，誘電体の誘電率を高くする方法としては，結晶性の酸化物皮膜を形成する等があげられる．しかし，これらの方法による電気容量増加は限界にきているため，新たな技術開発が求められている．1 つの方法として，より誘電率の高い酸化物被膜を形成することが考えられる．

高い誘電率の酸化物皮膜を形成する方法の一つに，本研究で提案している液相析出法とアノード酸化の複合プロセスがある．しかし，この方法によって高誘電率を持つ皮膜を形成した報告は殆どない．液相析出法は，水溶液に基板を浸漬するだけで酸化物被膜を形成できる手法であるため，ゾル・ゲル法や有機金属蒸着法に比較して，環境の制御がしやすい利点を有している．しかし，析出反応により微量に F-イオンが生成するため，F-イオンで溶解しやすいアルミニウム基板上への液相析出法による被膜形成機構には、不明な点が多い．

本研究の目的は，液相析出法によりアルミニウム基板上へのチタン酸化物被膜形成の最適条件を調査すること，被膜形成試料をアノード酸化することで複合酸化物皮膜とし，その酸化物皮膜の微細構造，化学組成及び誘電的性質を調査することである．

２．研究経過

試料: 99.99 mass %のアルミニウム箔(15×15 mm，厚さ 100 μm)を超音波洗浄，電解研磨し，823 K の大気雰囲気下で熱酸化処理を行った．その後 353 K の 0.5 kmol m^{-3} H_3BO_3 / 0.05 kmol m^{-3} $Na_2B_4O_7$ 溶液中で 50 A m^{-2} の定電流を印加し，100 V までアノード酸化を行った．この処理を行うことで，液相析出中の素地アルミニウムの溶解を抑えることが可能である．

液相析出法 (LPD)によるチタン酸化物被覆: 種々の温度の 0.01 kmol m^{-3} $(NH_4)_2TiF_6$ / 0.2 kmol m^{-3} H_3BO_3 溶液に試料を浸漬し，チタン酸化物被膜を形成した．

再アノード酸化 ：293 K の 0.5 kmol m^{-3} H_3BO_3 / 0.05 kmol m^{-3} $Na_2B_4O_7$ 溶液中で 10 A m^{-2} の定電流を印加し，100 V まで再アノード酸化を行った．

電気化学インピーダンス測定 ：293 K の 0.5 kmol m^{-3} H_3BO_3 / 0.05 kmol m^{-3} $Na_2B_4O_7$ 溶液中で, 振幅 100 mV，周波数範囲 10^{-1} – 10^5 Hz の正弦波を印加し，再アノード酸化試料のインピーダンスを測定した．得られた結果から皮膜の並列等価容量を求めた．

断面観察と組成分析 : 形成した酸化物皮膜の断面を超薄切片法を用いて観察試料を作製し，TEM により観察した．形成した酸化物皮膜の組成と深さ方向の分析は，高エネルギーイオンビーム修飾皮膜調整装置の深さ方向の元素分布と組成分析機能により調査した．また、ラマン分光分析により液相析出法により形成したチタン酸化物の構造を調査した．

３．研究成果

ラマン分光分析の結果，液相析出法により形成される酸化物被膜は，アナターゼ型のチタン酸化物であることが分かった．

液相析出法により酸化物被膜を形成した試料(液相析出時間，t_c = 900, 1800 及び 7200s，析出温度 293 K)を再アノード酸化した際の電圧の時間変化を示す．比較のために電解研磨した試料の結果も示す．t_c が長くなると共に，傾きが減少して電解研磨試料の挙動に近づく．t_c =7200 s の試料は，電解研磨試料より傾きが小さくなっていることから，液相析出中にアルミニウム素地及びアルミナ層の溶解が進んで，前処理皮膜の大部分が無くなったと予想される．更に，t_c =7200 s の試料は 70V 付近に電圧の停滞がみられ，他の試料とは挙動が大きく異なる．

Fig. 2 は 300 V のアノード酸化皮膜を形成した後に，293 K，t_c = 300 s で液相析出により被膜を形成し，再アノード酸化した試料の断面 TEM 写真である．弧状の内層（再アノード酸化により形成した Al_2O_3 層）と外層との二層構造になっている事が分かる．液相析出時間を長くすると，内層が凸レンズのような形状になり，更に長時間液相析出を行うと内層の凸レンズ状皮膜のサイズは大きくなった．

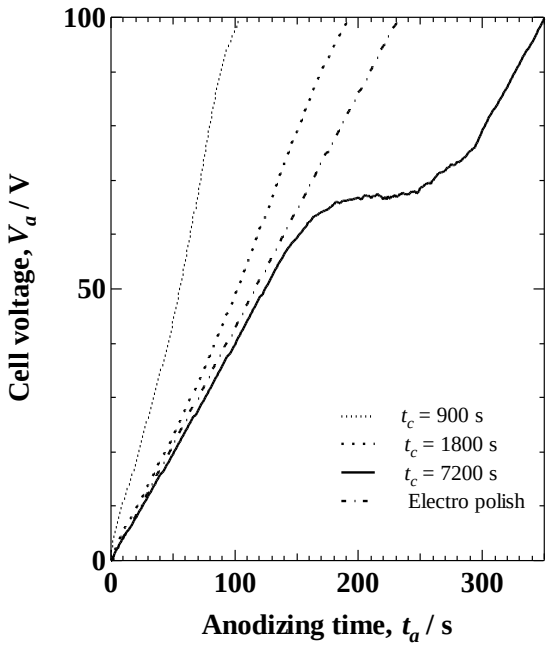


Fig. 1 Change in cell voltage of oxide film formed specimens during re-anodizing.

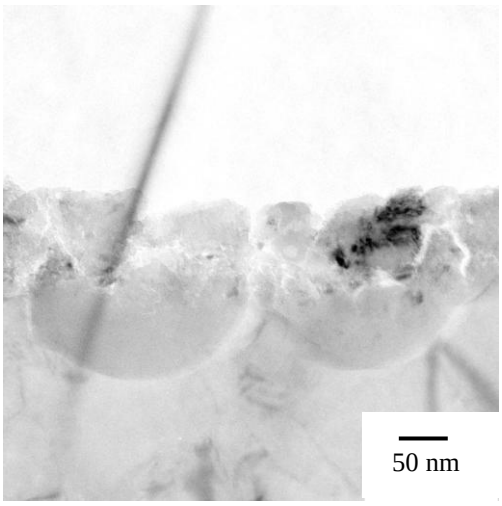


Fig. 2 Cross-sectional TEM photograph of formed oxide film
(100 V anodizing + 300 s LPD + 100 V re-anodizing)

Fig. 3 に 313 K において 180 s 液相析出と再アノード酸化を行った試料の RBS スペクトルを示す．シミュレーションの結果，表面に TiO_2 が存在していることがわかった．TiO_2 の厚さは析出時間を長くすると厚くなった．

Fig. 4 に 293K で析出時間を変えて酸化物被膜を形成した後，再アノード酸化した試料の電気化学インピーダンス測定から求めた電気容量を示す．比較として電解研磨試料を 100 V でアノード酸化した際の容量も示す．電気容量は，短時間の析出試料において急激に上昇し，更に長時間析出を行うと減少してすることが分かる．全ての被覆時間において，電気容量は電解研磨試料のそれに比較して大きく，最大で約 60% 増加している．

４．ま と め

アルミニウムの溶解を防ぐ前処理を行い，被覆時間を長くする事で厚いチタニアを形成できる．酸化複合プロセスを用いることで，高誘電率の酸化物皮膜をアルミニウム上に形成できる．

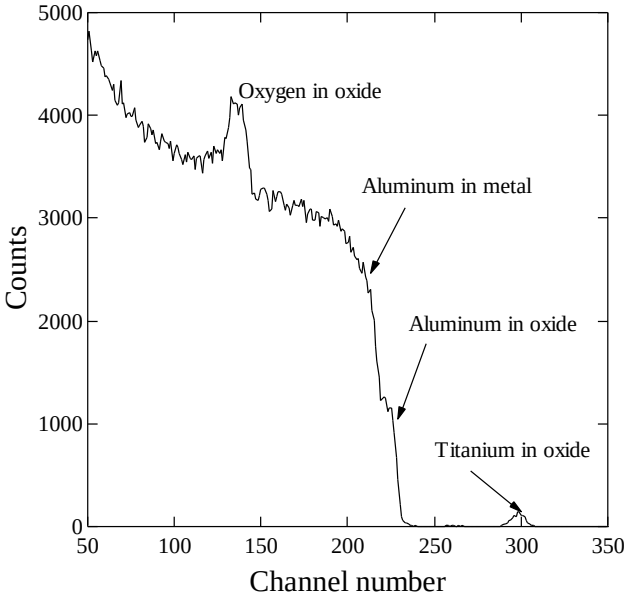


Fig. 3 RBS spectra of after liquid phase deposition at 313K for t_c = 180 s and anodized specimen.

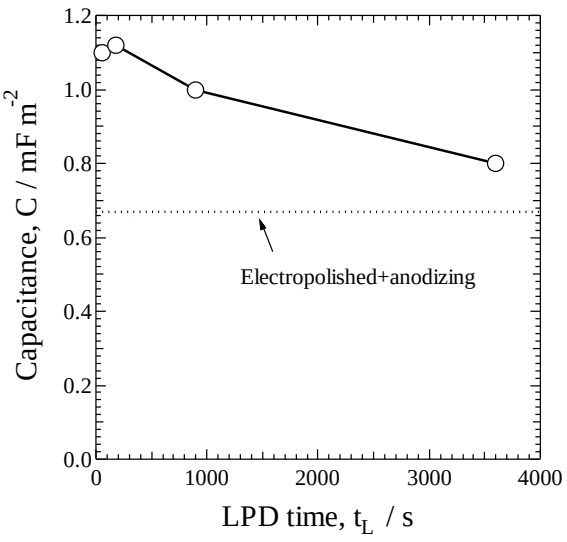


Fig. 4 Capacitance of re-anodized specimens as a function of LPD time.

有機半導体における大気中安定な電子伝導層形成

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・藤原明比古

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・仕幸英治、川縁準、末清雅人

１．はじめに

耐ショック性や弾力性を有し、ユビキタス情報化社会で重要な役割を担う有機電子デバイスで集積回路を作製するには、p 型および n 型双方の高性能な電界効果トランジスタ（FET）が必要となる。しかし、実用段階まで開発が進んだ p 型有機 FET に対して、n 型有機 FET は、空気中で不安定という欠点がある。これは、有機分子に吸着した水が電子伝導を妨げているためである。これまで、この問題を解決するためにデバイスの封止が行われて来たが、本質的な解決にはなっていない。しかし、有機 FET におけるキャリア伝導領域（チャンネル）は基板との界面から数 nm 程度である。このため、デバイス全体が乾燥環境下になくても、チャンネル部分の水を排除するだけで n 型有機 FET は安定動作することが期待される。

本研究では、局所的な疎水環境に保護され、大気中安定な電子伝導チャンネルを有機分子内に形成することを目的とする。また、大気動作する伝導チャンネルの他の外因的効果も明らかにすることを目的とする。

２．研究経過

n 型有機 FET として、トップコンタクト、バックゲート型の C_{60} 薄膜 FET を用いた。Si/SiO_2 基板の表面を Cytop™ 処理し、メタルマスク法で C_{60}、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、真空下および酸素、窒素、空気、乾燥空気の雰囲気下で、キャリア散乱と関係するデバイスの易動度の変化とキャリアトラップと関係するデバイスのオン電圧の変化を調べた。

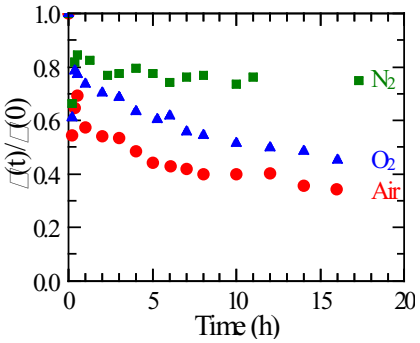


図１．易動度の雰囲気曝露時間依存性.

３．研究成果

オン電圧から一定のゲート電圧を印加した領域で評価した易動度の雰囲気暴露時間依存性を図１に示す。易動度は、酸素が含まれる雰囲気において時間とともに低下し、酸素がキャリアに対する散乱中心となっていることが明らかになった。図２にオン電圧の雰囲気暴露時間依存性と測定回数依存性を示す。オン電圧は雰囲気に対して大きな依存性を示さなかった。また、オン電流の上昇は大気暴露時間ではなく、測定回数でスケールされる事が明らかになった。このことは、デバイス動作のたびにトラップが形成されることを示唆している。

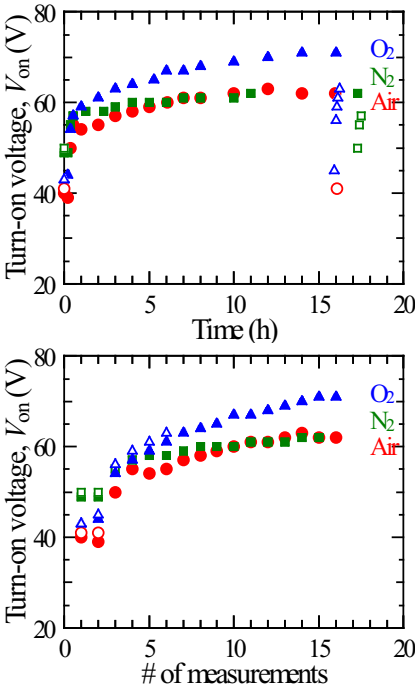


図２．オン電圧の雰囲気曝露時間依存性（上）と測定回数依存性（下）.

４．ま と め

基板表面を疎水性処理することにより、局所的な疎水環境に保護され、大気中安定な電子伝導チャンネルを有機分子内に形成した。また、大気動作する伝導チャンネルは、水分の影響を排除したデバイスにおいても 2 つの劣化機構があることを明らかにし、OFET の実用レベルの特性実現に向けた問題点を具体的な課題として顕在化することができた。

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

１．はじめに

低次元電子系研究において良質試料が得やすい有機分子を含む電荷移動錯体は盛んに研究されてきた。化学ドーピングを用いずに外部圧力によって電子状態を制御するため、不純物による乱れの影響が小さくなるためである。しかし、圧力による電子状態の制御は、結晶構造などを変化させる可能性もあり、電子状態だけをチューニングする手法の開発がより完全な電子状態研究において必要とされている。

電界型トランジスタ(FET)は１つの試料において様々な状態をとることができることから物性研究における新たな手法として広くもちいられている。特に、イオン液体をゲート絶縁体として用いる溶液 FET は高い絶縁性と薄い絶縁膜(～nm)をもつことから、これまでよりも低いゲート電圧でキャリア制御を行うことが出来る手法として様々な物質に応用されている。

本研究はそのような溶液 FET を用いて低温において電子間相互作用から絶縁体化している電荷移動錯体に電場を印加することによってキャリアを誘起することを目的として研究を行った。このような絶縁体では実質的なキャリアが電子間相互作用によって局在化している為、そのバランスがずれることによって大きく金属化することが期待できるからである。

２．研究経過

低温において絶縁体化が起こる有機導体として擬１次元電子系では$(TMTSF)_2PF_6$や、擬２次元電子系ではθ-$(BEDT\text{-}TTF)_2RbZn(SCN)_4$ 等が知られている。これらの物質は圧力による電子系への効果が大きいため、これらの物質に圧力に対して変化に乏しい、比較的「堅い」類似化合物であるκ-$(BEDT\text{-}TTF)_2Cu(SCN)_3$を用いて溶液 FET の手法を開発することを目指して実験を行った。

先に述べたように絶縁体化が低温において起こることから、低温においてゲート電圧を印加してその電圧による変化を測定した。また、ゲート電圧を印加して低温までの抵抗温度依存性を測定した。

３．研究成果

イオン溶液が固化する温度以上の一定温度において、ゲート電圧を掃引しその依存性を測定したが、電子系が金属的であったため、伝導における変化を測定出来なかった。しかし、これまで考えられていたよりも高電圧まで電極は変化せずに測定を行うことが出来た。また、低温までゲート電圧を印加したまま伝導測定を行った結果、ゲート電圧を印加することによって、絶縁化の温度依存性が異なることを発見した。同時に、繰り返し同じゲート電圧を印加しての測定を行い、再現性を確認した。しかし、ゲート電圧をかけたことによる金属化の兆候は見られなかった。これは、ゲート電圧による界面における電子系の変化がバルク結晶によってスクリーニングされていると考えられる。

４．ま と め

代表的な低温における電子相互作用によって絶縁体化している有機導体、κ-$(BEDT\text{-}TTF)_2Cu(SCN)_3$を用いて、溶液 FET 構造を作製して低温までの伝導測定を行った。有機導体を用いたこれまでの実験と異なり、化学変化や電極劣化などは見られなかった。また、低温までのゲート印加下による伝導測定を行い、再現性のある結果を得た。しかし、期待された金属的な傾向は見られなかった。これは試料が金属的であるため、ゲート電極によって誘起されたキャリアの寄与を伝導によって測定することが出来なかったと考えられる。

溶液 FET において重要となるのが、溶液・結晶表面の平坦さである。加えて今回の実験結果のようにバルク物性の寄与によって表面物性が測定できないことを避けるためにも、今後は試料の薄膜化とよりよい表面の作製を目指す。また、電極付近の圧力による試料の劣化を避けるために、試料の保持法方法を工夫する必要がある。

グラファイト超薄膜の電気伝導特性に関する実験的研究

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、田中翔、友利ひかり

１．はじめに

炭素原子の 2 次元結晶であるグラフェンが実現されて 5 年が経った。単層グラフェンでは、フェルミエネルギー近傍の線形バンド構造に由来する高移動度が期待され、またリボン形状にすることでバンドギャップも得られることから、新規ナノ電子材料として世間の注目を集めている。これに対し現実の試料では、リップルや荷電不純物によって移動度は期待ほど高くなく、また、原子スケールの微細加工が困難なことからバンドギャップを形成するのも容易でないことが明らかになり、グラフェンを基盤材料としたカーボンエレクトロニクス実現への道筋はそれほど平坦ではないことが分かってきている。

本研究ではこのようなグラフェン研究の本流からはやや距離を置き、グラフェン構造の持つ新規物性、機能性を引き出すことを目的にしている。単層グラフェンがバンド構造に起因する新規物性の宝庫であることは明らかであるが、グラフェンの多層構造（グラファイト超薄膜）においても、その層状構造と、そこでみられる大きなゲート電界効果から新しい物性、機能性が発現することを期待している。研究は、理論家の助言のもと、電気伝導の実験を中心に行った。とくに、これまで調べつくされている電子の伝導のみでなく、クーパー対やスピンの伝導にも着目した。金属材料研究所の岩佐教授、竹延准教授には、実験テクニックや結果に関して様々な助言をいただいた。

２．研究経過

単層グラフェンや多層グラフェン（グラファイト超薄膜）に通常金属、強磁性電極、超伝導電極を取り付けた接合構造を作製し、室温から極低温に至る広い温度範囲で電気伝導特性を評価した。

３．研究成果

グラフェンの電気伝導に関して、以下の新しい知見が得られた。

・グラフェンは、スピン緩和時間が長いことが期待されるので、スピントロニクス材料として有望視されているが、このことが実験的に示された例はほとんどない。われわれは、多層グラフェンのスピン抵抗のゲート電圧依存性を理論と詳細に比較し、スピン緩和長が Al などの金属と比べて約 10 倍以上長いことを実験的に初めて示した。また、多層グラフェン構造では、実効的なコンタクト抵抗をゲート電圧によって変調できることを示し、これを利用したスピン伝導のゲート変調機構を提案した。

・単層グラフェンの持つ特殊なバンド構造を反映して、バリスティック伝導の起こる単層グラフェンでは相対論的ジョセフソン効果が起こると期待される。アルミニウムを超伝導電極とした単層グラフェンのジョセフソン接合の伝導を調べた結果、通常の電子線リソグラフィーで作製可能な長さ 200nm 以上の接合では拡散伝導的な超伝導電流が流れるのに対し、新たに開発した極短接合作製法による 50nm 以下の接合では、バリスティックな超伝導電流が流れていることを観測した。現在、相対論的効果についての解析を進めている。

一方、多層グラフェンでは、その層状構造とゲート電界による大きなキャリア密度変調によって、これまで調べられたことのない新奇超伝導近接効果系が実現する。多数の多層グラフェンジョセフソン接合の伝導を調べた結果、ゲート電界によって、超伝導電流を運ぶグラフェン層数が変化し、IcRn 積が大きく変化することを明らかにした。これは、多層グラフェンジョセフソン接合が、さまざまな臨界温度を持つ超伝導電極からできた通常のジョセフソン接合を多数並列接続したものと同じ振る舞いをしており、かつその並列接続接合数はゲート電界に依存することを示している。

・多層グラフェンに強電界を印加するとバンド構造が変化し、電気伝導特性ががらりと変わることが理論的に予言されている。我々は有機トランジスタの分野で近年盛んに研究されている電解液やイオン液体を利用した高電界印加の手法をグラフェンに対して用いることで、このバンド構造変化を観測しようと試みている。現時点ではバンド構造変化は観測されていないが、バックゲートの１００倍以上の効率で電界を印加できること、電解液による誘電遮蔽によって荷電不純物の影響が緩和され移動

度が上昇することを明らかにした。

４．ま と め

本研究では、特に多層グラフェンのクーパー対伝導、スピン伝導について、層状構造と大きなゲート電界効果を反映した新規機能性が発現しうることを明らかにした。今後は、本年度の研究で未達成である単層グラフェンにおける相対論的ジョセフソン効果、多層グラフェンにおける高電界効果について精力的に研究を進めていきたい。

研　究　課　題　名
電場変調法による有機・無機複合型遷移金属酸化物のショットキー構造の電子的物性の研究

研究代表者名
仙台高等専門学校・総合科学系・穂　坂　紀　子

研究分担者名

１．はじめに

本研究では化合物半導体でよく使われているショットキー接合を透明な導電性ポリマーと遷移金属酸化物に適用したデバイス構造を作製し、そのショットキー構造の電子的物性を電場変調法を用いた分光測定によって探索することを目的とする。近年、ZnO や $SrTiO_3$、TiO_2 といった遷移金属酸化物が発光デバイスや電子デバイスなどの酸化物エレクトロニクス材料として注目されている。 また、通常、金属・絶縁体・半導体（MIS）構造の電界効果トランジスタ（FET）へのキャリア注入のために電界効果ドーピングが行われているが、強相関遷移金属酸化物へのキャリアドープによる金属絶縁体転移点近傍での新規物性発現の可能性を考えると、系に乱れを導入することなくキャリア濃度を連続的に制御することが可能な静電場を用いた電界効果によるキャリアドーピングを遷移金属酸化物からなるデバイスへ適用することは非常に興味深い。

電場変調分光測定では可視・紫外波長領域の顕微分光装置（日本分光製）を使用し、周期的な矩形波状電場をデバイスに印加しながら吸収スペクトルを測定する。この方法では電場誘起の差分成分のみを検出するため、高い感度で、且つ広いエネルギー領域で電子状態を見積もることが可能である。また、必要に応じて可視・紫外顕微分光装置に加え、赤外顕微分光装置（日本分光製）を用いて、遷移金属酸化物の反射スペクトル、或いは吸収スペクトルの測定を行うこととした。

２．研究経過

本研究では、有機・無機複合型遷移金属酸化物のショットキー構造で電界効果によるキャリアドーピングの観察と電子的物性の探索を電場変調分光測定を通して行うことを目的としてきた。平成20年度から川崎研究室で電場変調測定装置の立ち上げに関わってきており、本年度は共同利用研究の研究部課題として、引き続き川崎研究室で電場変調法による有機・無機複合型遷移金属酸化物のショットキー構造の電子的物性の研究を進めてきている。有機物として、透明な導電性高分子PEDOT:PSS（図１）を用いている。具体的には PEDOT:PSS/$SrTiO_3$、PEDOT:PSS/TiO_2 のショットキー接合、あるいは近年注目の集まる ZnO を用いた、PEDOT:PSS/ZnO のショットキー接合を考えている。

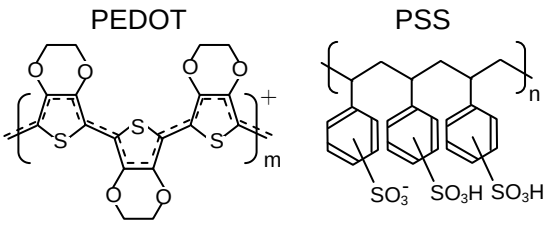


図１

本年度は川崎研究室の実験室移転に伴い、電場変調測定用の可視・紫外顕微分光装置（日本分光製）と、赤外顕微分光装置（日本分光製）の移設と再立ち上げが必要となった。実験室移転後、まずはじめに立ち上げた装置で電場変調吸収スペクトルの知られたショットキー接合（La_2CuO_4/Nb:STO）について電場変調測定を行い、各電場強度での電場変調吸収スペクトルが再現することを確かめた。測定系を図２に示した。測定は室温で行い、印加電場を 0V から－8V まで－2V ずつ変えながら 370nm から 2500nm の波長領域で吸収スペクトルの測定を行った。

有機・無機複合型遷移金属酸化物のショットキー構造の電場変調測定では、はじめに PEDOT:PSS/ZnO のショットキー接合について測定を行うこととした。PEDOT:PSS と金属酸化物のショットキー接合デバイスの作製方法については、川崎研究室の先生や研究員の方々、学生諸氏にご指導、ご協力いただいており、本報告にある電流・電圧特性の測定に使用したデバイスについてはその

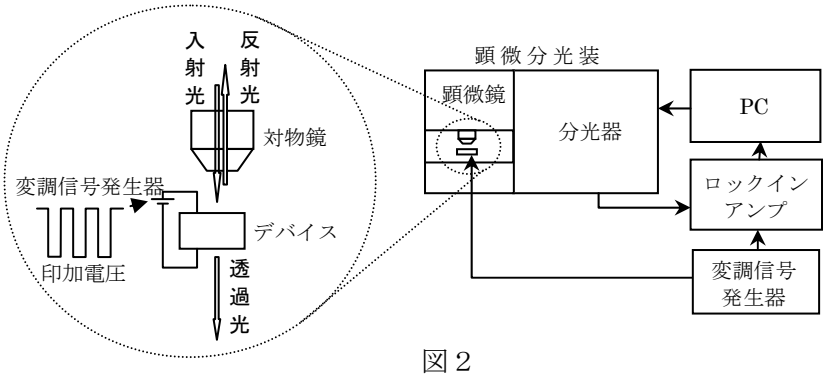


図２

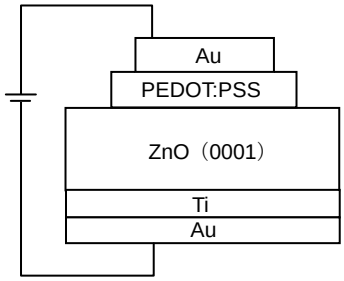


図３

作製も行っていただいた。デバイスは ZnO（0001）基板上に PEDOT:PSS（膜厚 50nm）をスピンコーターで塗布し作製した（図３）。作製された PEDOT:PSS/ZnO のショットキー接合に０Ｖ→＋１Ｖ→０Ｖ 、ついで、０Ｖ→－１Ｖ→０Ｖ の順に電圧を連続的に印加し電流・電圧特性を測定した。測定は室温で行った。この PEDOT:PSS/ZnO のショットキー接合について、室温で電場変調測定を試みた。このことによって、電界効果によってどのように電子的物性が変化するのか、また、ドープされたキャリア密度がどのように変化するのかの知見が得られる。ついで、クライオスタットの改良を行った。強相関遷移金属酸化物への電界効果キャリアドーピングによる新規物性探索へ展開することを考えれば、金属・絶縁体転移近傍の温度領域における有機・無機複合型金属酸化物のショットキー構造への電界効果ドーピングに関する知見は重要である。このことからも、低温での電場変調測定は必須である。そのため、新たに外部からクライオスタット内部への配線を追加し、低温から室温まで温度を変化させながら電場変調吸収測定、あるいは電場変調反射測定が出来るようにクライオスタットの改良を行った。

３．研究成果

移設後立ち上げた電場変調測定装置は、電場変調吸収スペクトルの知られたショットキー接合（La_2CuO_4/Nb:STO）について室温で印加電場を変えながら電場変調吸収測定を行い、その結果得られた各電場強度の電場変調吸収スペクトルがこれまでに得られているスペクトルを再現することを確かめられた。PEDOT:PSS と金属酸化物のショットキー接合デバイスの作製方法について川崎研究室の方々にご指導いただいた。作製した PEDOT:PSS/ZnO のショットキー接合の電流・電圧特性を測定した。その結果、今回作製したデバイスはどれも同様な電流・電圧特性を示すこと、リーク電流が大きいことがわかった。また、このデバイスについて予備実験的に室温での電場変調反射測定を行っている。しかしながら今回の測定では信号強度が弱く、明らかな傾向を見出すことが出来なかった。さらに、クライオスタットの改良を行ったことにより、10K から室温までの温度領域で印加電圧を変えながら電場変調吸収スペクトル、電場変調反射スペクトルの測定が出来るようになった。

４．まとめ

今年度は上に述べたように川崎研究室の実験室移転に伴う電場変調法の装置の再立ち上げに多くの時間を費やした。立ち上げ後には室温で電場変調吸収スペクトルの知られたショットキー接合（La_2CuO_4/Nb:STO）の再現性を確かめた。ついで、電場変調測定の予備実験として、作製された PEDOT:PSS/ZnO のショットキー接合の電流・電圧特性を測定した。今後、デバイスを新たに作製すること、また、低温での測定を試みる予定である。また、低温領域での電場変調測定の必要性から、クライオスタットの改良を行った。

今後は PEDOT:PSS/ZnO だけではなく PEDOT:PSS/$SrTiO_3$、PEDOT:PSS/TiO_2 など他の有機・無機複合型遷移金属酸化物のショットキー構造の作製も行う。また、これらのデバイスを用いて低温から室温までの温度領域で電場変調分光測定を行い、電界効果によってどのように電子的物性が変化するのか、また、ドープされたキャリア密度がどのように変化するのかについて調べる。さらにこれらの知見を、強相関遷移金属酸化物への電界効果キャリアドーピングによる新規物性探索へ展開していきたい。

擬一次元 CDW 物質 $K_{0.3}MoO_3$ の低温 STM/STS 観察

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

低次元電子系では、フェルミ面のネスティングによりパイエルス不安定性が助長されて低温で電荷密度波(CDW)状態が安定化する。CDW は並進対称性を破った凝縮状態であり、その 1 粒子励起や集団モード励起、並進運動に伴う非線形伝導現象には既に多くの研究が為されている。また CDW 状態では、不純物やその他の不規則性との相互作用による短距離秩序形成やガラス的な挙動も報告されている。強相関電子系の研究が進み、複数の秩序の競合的共存関係に由来した微視的な空間不均一性が認識される現在、こうした従来型 CDW 系における電子状態の空間不均一性を改めて微視的なプローブで検証することは、温故知新の意味で重要であると思われる。

そこで本研究では、代表的な CDW 物質 $K_{0.3}MoO_3$ について単結晶試料を作製し、低温で稼動する走査型トンネル顕微/分光(STM/STS)装置を用いて、その微視的な電子状態を実空間観察することとした。具体的には CDW の内部変形と短距離秩序形成の実態、ガラス的秩序の本質を認識することが目的である。

２．研究経過

$K_{0.3}MoO_3$ 単結晶試料は、佐賀大学において電解還元法で作製した。この物質は、b 軸方向に良導的な擬一次元系であり、b 軸を含む$(2a^*\text{-}c^*)$面には劈開性を有している。回折実験によると、約 180 K 以下の温度で生じる CDW の波数ベクトル $\boldsymbol{q}$ は $(n(2a^*+c^*),\ 0.75b^*,\ 0.5(2a^*\text{-}c^*))$であり、第 1 成分からは電子遷移による鎖間相関が、第 3 成分からはクーロン相互作用による鎖間相関の存在が示唆される。

３．研究成果

単結晶試料を超高真空中で劈開し$(2a^*\text{-}c^*)$面を STM 観察したところ、原子分解能の実空間像を得ることに成功した。

図 1(左)は、さらに 77 K まで試料を冷却して取得した STM 像である。明瞭な周期構造が認められ、その対称性から結晶方位も同定できた。図 1(右)は、左の像に高速フーリエ変換(FFT)操作を施したものである。原子周期によるスポットに加え、CDW の長周期構造を反映したスポット(赤い矢印)が出現していることが判る。FFT 像から見積った波数ベクトルは、回折実験の結果ともよく整合している。同時に得られた STS スペクトルには、CDW ギャップの存在も認められた。

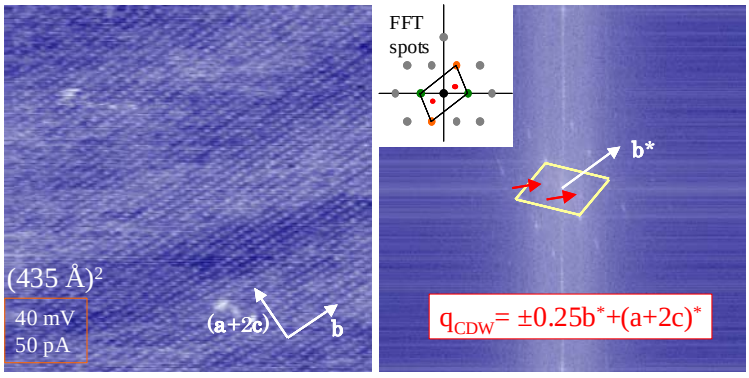


図 1　77 K における $K_{0.3}MoO_3$ の Constant current 像(左)および FFT 像(右)。　KH20V95L

４．ま と め

$K_{0.3}MoO_3$ 単結晶の CDW を STM/STS 観察することに成功した。今後さらに詳細に実験結果を解析すると共に引続き測定を行い、CDW の内部自由度やギャップの空間分布に知見を獲得したい。特に CDW 鎖方向と鎖間方向との間の実態的な差異を見出し、弾性や誘電性に見られる異方性の起源を検証したい。本研究では、不純物混入や電子線照射などを施した試料においても測定を予定している。それらの結果の比較から、結晶の不規則性が秩序形成に及ぼす影響についても議論する予定である。

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
東北大学・金属材料研究所・永 田 晋 二、土 屋　文

１．はじめに

磁場閉じ込め型核融合炉のプラズマ対向材ではプラズマ粒子の照射により発生するスパッタリング等による表面形状変化、不純物の堆積による組成変化、さらに照射損傷等による構造変化が起こる。これらにより、プラズマ対向材料表面の光学的性質も変化することが予想される。特に、核融合装置の計測用ミラーとして鏡面研磨された金属が用いられるが、プラズマ粒子照射によるその第一ミラーの反射率の低下は大きな問題となっている。本研究では、プラズマ対向材の光学的特性変化の基礎機構を明らかにすることを目的として、タングステンに水素及びヘリウムビーム照射し、表面形状・組成変化を調べると共に、光反射率及び光学定数を調べた。

２．研究経過

タングステンは、アライドマテリアル（株）製の粉末焼結タングステン(20 x 20 x 5(0.1) mm, 10 x 10 x 1 mm）を用い、表面を電解研磨後使用した。これらの試料に対して、水素及びヘリウムビーム照射を行った。水素ビームのエネルギーは 19.0keV で、フラックスは最大 1.9×10^{21}H/m^2 である。照射時間は、1.3～3.5s で、14～450 回繰り返すことにより、10^{22}～10^{24}H/m^2 まで照射を行った。ヘリウムビームの場合は、エネルギーは 18.7keV、フラックスは最大 2.0×10^{21}He/m^2 である。照射時間は 3.0～3.9s で、7～170 回繰り返すことにより、10^{22}～10^{24}He/m^2 まで照射を行った。照射中、表面温度を放射温度計により測定した。照射中の温度は、照射開始と共に上昇し、照射終了と共に下降した。照射後、試料を取り出し、走査型電子顕微鏡(SEM-EDS)を用い表面形状・組成変化及び断面組織変化を観察すると共に、分光光度計を用い 190nm から 2400nm までの反射率を測定した。この反射率測定では、入射角は 5° で、反射角は５° の反射光を測定した。また、分光エリプソメータを用いて、光学定数を測定した。さらに、タンデム加速器を用いた弾性反跳粒子検出法(ERD)により、注入水素及びヘリウムの定量分析を行なった。

３．研究成果

照射後の表面形状は、照射量、一回の照射における最高到達温度により異なっていた。また、水素ビームとヘリウムビームでは、その形状変化が異なっており、特にヘリウムビームでは照射温度が高温の場合、著しい表面形状変化が見られた。図１には、未照射材(a)及びヘリウムビーム照射後の試料(b-d)の反射率測定結果を示した。未照射の試料では、バンド間遷移による吸収によると思われるディップが見られる。照射量が 3.3×10^{23}He/m^2 で最高到達温度が 1073K(b)では、表面はブリスターが剥離したものと思われる直径１μm 程度のくぼみやその底部には微細な凹凸が観察された。反射率は、図１（ｂ）に見られるように低下しており、未照射材と比較しそのスペクトル分布が異なっていることから、表面の凹凸による単純な乱反射による低下ではないことがわかる。照射量が 5.0×10^{23}He/m^2 で最高到達温度が 1833K(c)では、表面は微細な凹凸がみられた。反射率は図１(c)に見られるように波長と共にほぼ直線的に増加することがわかる。照射量が 3.3×10^{23}He/m^2 で最高到達温度が 2873K(ｄ)では、数百 nm 程度の突起状の凹凸が形成される等特異な票券構造が見られた。この場合、表面は黒色化し、図１（ｄ)に見られるようにほとんど反射しないことがわかった。水素ビーム照射では、このような高温照射の場合は、原子拡散によりスパッタリング等による表面の凹凸が平坦化し、また、ヘリウム照射で観察された表面の黒色化は見られない。ヘリウム照射の場合は、高温までヘリウムがバブル状で存在し、これの合体、成長により突起上の凹凸が形成されたものと考えられる。これらの凹凸に加えヘリウムバブル内での光の多重散乱により、上記のような反射率低下が発生しているものと考えられる。

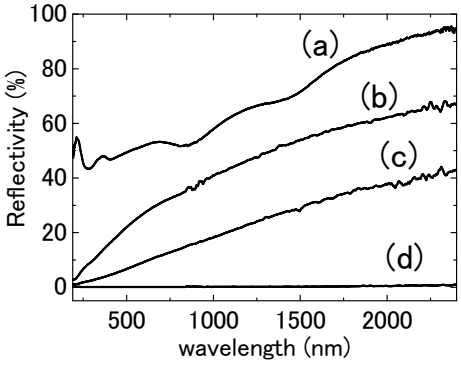


図１　ヘリウム照射による反射率変化

４．ま と め

タングステンに対して、水素及びヘリウムを照射し、その光学的性質変化を調べた。照射により、反射率が劣化し、そのスペクトルも変化することが明らかとなった。特に、バンド間遷移による光吸収が消滅することからフェルミレベル近傍の電子構造が変化しているものと考えられる。また、ヘリウム照射による特異な表面構造及び光反射特性は、その応用が期待される。

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

常温溶融塩、イオン液体は、電解質のみで構成された室温付近で液化する溶媒である。近年、イオン液体を用いた電池の開発に頻繁に用いられており、また、高温の溶融塩や有機溶媒に代わる媒体として注目されている。特にイオン液体を用いて使用済燃料からウランだけを選択的に析出され分離する研究が行なわれている。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のが現状である。本研究では室温で融点を有する水和物溶融体に注目した。水和物溶融体は高濃度無機電解質水溶液であるが、水分子は電解質中のイオンにすべて水和し、通常の希薄な電解質溶液と全く異なる性質を有することが知られている。

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。水和物溶融体として塩化カルシウム６水和物あるいは１４M の塩化リチウムを用いた。　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。

３．　研究成果

0.04M のウラン(VI)、UO_2^{2+}、を塩化カルシウム 6 水和物中に溶存しサイクリックボルタモグラムを測定した結果、UO_2^{2+}から UO_2^{+}への還元反応は極めて早くその後、不均化反応を経て UO_2 及び UO_2^{2+} を生成することを確認した。同時に UO_2^{+}から電極反応によって直接 UO_2 へ還元される反応も存在することが分かった。このことは、電解によってウランが回収できることを示唆する。一方、比較対象として 1M 過塩素酸（希薄な電解質）中を用いたとき、UO_2 は析出せず U^{4+}を生成した。このことは塩化カルシウム 6 水和物中の UO_2^{2+}の錯体構造が 1M 過塩素酸中のそれと全く異なることを示唆する。実際、塩化カルシウム水和物中の UO_2^{2+}の EXAFS を測定した結果と、1M 過塩素酸中で得られる配位環境と全く異なり、上述の電気化学測定結果と相関性がある。

４．　ま と め

本研究で行なった電気化学測定の結果より、UO_2^{2+}は電極反応によって UO_2^{+}へ還元された後不均化反応によって UO_2 及び UO_2^{2+}を生じることを見出した。一方直接反応によって UO_2^{+}から UO_2 へ還元されることも確認した。この結果は、塩化カルシウム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ためであることがわかった。また、以上の結果から、例えば使用済燃料からのウランの電解による回収が常温においても可能になることを示唆した。また、用いた水和物溶融体は無機塩であるため、放射線分解の恐れもないので有機物であるイオン液体に代わる媒体として期待される。

原子炉構造材料の照射劣化挙動の解明に資する模擬手法開発に関する研究

研究代表者名
東京大学・大学院工学系研究科・関村直人

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・阿部弘亨
東北大学・金属材料研究所・佐藤裕樹
東京大学・大学院工学系研究科・村上健太

１．はじめに

低損傷速度で長期間の照射を受ける原子炉構造材料の寿命予測には、イオン加速器を用いた高損傷速度の照射試験が有効であるが、一方で損傷速度の相違がミクロ組織発達に多大な影響を及ぼすことが知られている。そのため、損傷速度の影響をミクロ組織ベースで明らかにし、これに基づいて低損傷速度の材料挙動を予測するモデルの開発を行うことが望まれる。本研究では、対象を鉄基モデル合金として、照射温度・損傷量・He 注入量などの各種照射パラメータを変化させた下で、損傷速度の相違がミクロ組織発達過程に及ぼす影響について解明することを目的とする。また、軽水炉圧力容器鋼においては、照射硬化の組織依存性に着目して研究を進めており、これに関する研究成果を本年度の報告とする。

２．研究経過

原子炉圧力容器(RPV)鋼は、フェライト相と炭化物から成るベイナイト組織を持つ。この組織ではフェライト母相に直径 0.1μm 程度の炭化物が局在して析出する領域があり、炭化物コロニーと呼ばれる。一般に金属組織の不均質さは破壊挙動に大きな影響を与えることが知られており、本研究では炭化物コロニーの照射硬化に着目し、フェライト相との違いを明らかにすることを目的とした。試料には A533B JLI 鋼(Fe-0.17C-0.01Cu-1.40Mn-0.66Ni; 重量%)を用い，290℃にて 2.8MeV Fe^{2+} イオンを照射した。このとき損傷速度は 10^{-3}~10^{-5}dpa/s, 損傷量は 1dpa までとした。被照射試料はナノインデンテーションに供した。押込み深さを 0.15μm に設定した負荷除荷試験を一試料につき 50 回以上実施した。その後、試料表面を走査型電子顕微鏡で観察し､炭化物コロニーとフェライト相の硬さを抽出した｡荷重―深さ曲線を ISO-14577 に従って解析し、押込み硬さ(HV*)を求めた。

フェライト母相、炭化物コロニーいずれの相でも照射硬化が観察された。硬さの増分は損傷量 0.1dpa~1dpa において、ともに損傷量の 1/2 乗に比例する傾向を示した。この領域において，炭化物コロニーの硬化はフェライト相の 2 倍ほど大きかった．本実験範囲では照射硬化は損傷速度に依存し、どちらの相でも照射硬化の損傷速度依存性が観測された。10^{-5}~10^{-3}dpa/s の損傷速度において，損傷速度が低いほど照射硬化が大きい傾向が見られた．炭化物コロニーでは，フェライト相より損傷速度の影響が大きかった。硬化が本実験範囲で 1/2 乗則に従うことから、硬化の原因である転位の障害物がいずれの相でも損傷量に比例して生成されたと考えられる。損傷速度効果は、点欠陥密度の増加に伴う対消滅の促進によると考えられる。

また、フェライト相および炭化物コロニー周辺のナノ硬さのどちらがよりマクロな硬さ値に対して支配的であるかを確認するため、冷間圧延した純鉄のナノ硬さとビッカース硬さを比較した。圧力容器模擬材(JLI)のフェライト領域のナノ硬さは 20%冷間圧延した純鉄の硬さと相当であるのに対し、炭化物コロニーのナノ硬さは 50%冷間圧延した純鉄と相当であった。炭化物コロニーのナノ硬さ(3.19GPa)は、マイクロビッカース硬さに換算すると 2.00GPa に相当する。これは実際の JLI のマイクロビッカース硬さである 1.96GPa とほぼ同じである。一方でフェライト領域のナノ硬さ(2.43GPa)は、マイクロビッカース硬さに換算すると 1.51GPa に相当する。これは実際の JLI のマイクロビッカース硬さと比べて十分小さい。したがって、JLI のマイクロビッカース硬さに対して炭化物コロニーの硬さの方がより影響が大きいと考えられる。

３．研究成果

軽水炉圧力容器鋼の照射脆化現象において、フェライト相・炭化物周辺で照射硬化挙動が異なることを明らかにした。また、炭化物周辺のナノ硬さは全体のマイクロビッカース硬さに与える影響が大きく、この局所的な照射硬化現象の重要性について提示した。

４．ま と め

わが国における典型的な原子炉圧力容器鋼として A533B JLI 鋼を対象とし､炭化物の分布が材料のミクロな機械的特性、マクロな機械的特性、及び照射硬化に与える影響を明らかにした。炭化物が集中して析出する炭化物コロニーは他の領域より硬く、炭化物コロニーのナノ硬さとよりスケールの大きな機械的特

性であるマイクロビッカース硬さの間には良い相関があることが示された。また、A533B JLI 鋼の照射硬化は、高照射量かつ高損傷速度まで照射した場合、損傷量の約 0.5 乗に比例して増加するのに対し、低損傷量かつ低損傷速度の照射では、損傷量の約 0.2 乗に比例して増加することを明らかにした。

【研究部】

バナジウム合金の照射硬化とミクロ組織の相関に関する研究

福井大学・附属国際原子力工学研究所・福元謙一

東北大学・金属材料研究所・阿部弘亨
東北大学・金属材料研究所・佐藤裕樹

１．はじめに

V-4Cr-4Ti 合金は核融合炉材料として有望視されている。しかし低温中性子照射脆化の問題により、合金の高純度化が材料開発の主眼となっている。しかしながら長時間熱時効による Ti(OCN)析出形成過程やその成分比による硬化寄与変化など不明点が多い。Ti（OCN）析出物形成・成長を促す内部不純物の状態の変化について情報を得ることにより、析出過程を明らかにすることができると考えられる。本研究では V-4Cr-xTi 合金の引張試験と内部組織観察を通して、高温強度を保ちかつ照射欠陥との相互作用を抑制できる不純物量を見出すための基礎研究を行う。

２．研究経過

試料として V-4Cr-xTi(x=0.1,0.3,1,3,4)を用いた。不純物は O が 500-600wppm であり、C、N は 20wppm 以下であった。熱時効試験では石英管封入法を用いて真空雰囲気中に V-Cr-Ti 合金を封入し、600～800℃で 100、1000 時間保持した。中性子照射材引張試験では試料は V-4Cr-4Ti 合金（NIFS-Heat 材）を用いた。照射は ATR にて 280℃、はじき出し損傷量は約 3dpa と、HFIR にて 300℃、5.7dpa の二条件のものを用いた。照射試料の一部は東北大金研α放射体から東北大金研大洗センターに搬送して照射後試験を行った。照射材の一部は 500℃および 600℃で 1～3 時間で真空熱処理を行い組織の回復を図った。室温大気中及び真空 500℃で引張試験を行った。歪み速度は 6.7×10^{-4}s であった。引張試験後未変形部分から透過型電子顕微鏡用（TEM）試料を作製し TEM 観察を行った。

３．研究成果

熱時効試験において焼鈍材においては動的歪み時効に伴うセレーション振幅が応力歪み曲線上の流動応力下で生じた。600℃時効材では焼鈍材に比べて硬化が起こったが 800℃時効材においては軟化がみられた。600℃時効材ではセレーションが消滅しており、800℃時効材ではセレーションが小さくなった。特にその傾向は V-4Cr-0.3Ti と V-4Cr-1Ti で顕著に見られた。一般的に転位運動が固溶不純物と相互作用することによって生じるためセレーション振幅と固溶した内部不純物濃度には比例関係があるといわれている。TEM 観察から、大きな Ti（OCN）析出物が焼鈍材で観察された。酸素や炭素の様な多くの内部不純物が 600℃時効材での微細析出物として析出している。800℃時効材では焼鈍材で形成していた析出物の粗大化がみられた。これらの結果から 600℃でのセレーション消滅は微細析出物形成による固溶不純物の枯渇化と 800℃でのセレーション消滅は析出物の粗大化に伴う固溶不純物の吸収によるものと考えられる。一方、V-4Cr-4Ti 合金では熱処理や不純物濃度の変化によるセレーション挙動の変化は見られなかった。Ti 濃度の増加と共に固溶 Ti 原子においてセレーションを引き起こす溶質原子の Cottrell 雰囲気効果が大きくなるため、Ti によるセレーション挙動が不純物濃度変化によるセレーション挙動を上回ったものと考えられる。

ATR-A1 で照射された V-4Cr-4T では合金室温、500℃試験ではセレーションがみられなかったのに対して、熱処理をしたものは最大引張応力後にセレーションがみられた。焼鈍処理を行った照射材では、最大引張応力までは照射によって形成された転位ループによって動きを停められていた転位が最大引張応力に到達することによって、転位ループを除去し動けるようになる。 そして転位ループを次々と除去していくことによって転位ループが存在しない領域が転位の進行方向に形成された、 いわゆる転位チャネルが形成される。 転位チャネルでは転位が自由に動くことができるため、転位と Ti 元素との相互作用によりセレーションが発生したと考えられる。焼鈍処理を行うことによってこのような変化が試料内部に現れた。このことが照射材の転位チャネル形成は降伏後に生じ、局所変形の進行に伴って破断部位近傍に形成されることが改めて示された。今後セレーション挙動の詳細な解析により、チャネル組織発達について知見が得られると考えられる。

４．ま と め

600℃～800℃で時効処理した V-4Cr-xTi(x=0.1、0.3、1、3、4) 合金の室温、500℃、600℃の引張試験と TEM 観察を行った。V-4Cr-1Ti合金の引張試験ではセレーシヨン挙動が焼鈍材で観察されたが 600℃時効材では消え、800℃時効材では減少した。TEM 観察からセレーシヨン挙動の消滅が熱時効処理による析出物の形成・成長に関連があることが判明した。V-4Cr-4Ti合金では内部に固溶しているTi元素の影響が強いためセレーシヨンと内部不純物濃度との相関性は得られなかつた。低温中性子照射した試料を焼鈍処理することによってセレーシヨンが発生することが分かった。V-4Cr-4Ti合金よりも Ti 量が少ない合金において不純物と動的歪み時効の相互作用について相関性があると分かった。

【研究部】

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

１．はじめに

酸素、窒素などの鋼中ガス成分を発光分光法で分析する場合、分析に使用できる発光線の波長は、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、分析のためのスペースに制限のある鉄鋼製造現場において酸素、窒素のオンサイト発光分析は困難な状況にあった。酸素や窒素原子は可視から近赤外域にも発光線を持つが、これらは前述の真空紫外の発光線に比べその励起エネルギーが大きいため高感度分析には適していない。ここで光ガルバノ分光法を用いれば、簡単な装置で（分光器が不要）可視から近赤外域での高感度分析が可能であるため、大気中で特別な工夫をしなくても酸素や窒素を容易に高感度分析できる可能性がある。本研究では、光ガルバノ分光法により鉄鋼中の窒素、酸素分析を実現するために必要な事項について研究を行っている。

２．研究経過

本研究では、光ガルバノスペクトルを測定するための励起プラズマ源及び信号検出器として自作のグリム型グロー放電管を使用し、試料を放電管の陰極として実験を行った。励起用波長可変レーザーには、Nd:YAG レーザーの倍波(532 nm)で励起したチタンサファイアレーザーを使用した。前年度は、プラズマガスとして用いているアルゴンと酸素、窒素原子の光ガルバノスペクトルにおける分光干渉の予測、及び一般的に広く利用されている発光スペクトルと光ガルバノスペクトルの特性の違いを理解するために、アルゴングロープラズマの 735 nm から 850 nm の可視から近赤外に現れるアルゴン原子の光ガルバノスペクトルを測定しその帰属と特性について詳細に調べた。今年度は i) 光ガルバノ分光法の感度を上昇させるための試料陰極の形状の最適化を行い、ii) 試料に Fe_2O_3、Fe_3O_4、Fe_3N 粉末を導電性の接着剤で固めた物を陰極に形成し酸素原子、窒素原子の光ガルバノスペクトルの測定を行った。

３．研究成果

研究経過に記述した i)、 ii)の実験を行った結果、

i) 励起プラズマ源及び信号検出器として動作するグロー放電管の陰極として取り付けた試料の最適形状を検討したところ、通常のグリム型グロー放電管で用いている板状陰極に比べ、板状試料に直径 3 mm、深さ 5 mm の穴を開け中空陰極とした場合の光ガルバノ信号はその強度が約１０倍増大することがわかった。この理由として、板状陰極の場合、この実験ではグロープラズマは直径約 8 mm 程度の円形に広がって発生するのに比べ、中空陰極とするとグロープラズマは直径 3 mm の穴の中に閉じこめられる形となり、励起レーザー光のビーム径が 2 mm であるため、効率よくプラズマ中の原子がレーザー光により励起されたため、光ガルバノ信号の強度が増大したものと考えている。

ii) 現在の直流放電でグロープラズマを発生させ、パルス波長可変レーザーとホックスカー積分器を用いて光ガルバノ信号を検出する分析装置では、試料形状が板状の場合に酸素原子、窒素原子の光ガルバノ信号はノイズレベル以下となり、確認することができなかった。しかし、i) で検討したように試料形状を中空陰極型にすることにより、分析感度が約１０倍増大し、酸素原子、窒素原子の光ガルバノ信号を良い S/N で測定することができた。

４．ま と め

本研究に用いた光ガルバノ分析装置において、酸素原子、窒素原子の光ガルバノ信号を検出するための、試料陰極の形状を最適化することができ、酸素原子、窒素原子の光ガルバノ信号を測定することができた。次年度はＣＷ（連続発振）外部共振器型半導体レーザーを励起用波長可変レーザーとして用いて、光ガルバノ分析装置の更なる高感度化を計り、試料に ppm オーダーの酸素、窒素を含んだ鉄鋼標準物質を用いて実験を行う予定である。

新規プラズマ表面窒化処理法の開発と形成される窒化膜の解析

研究代表者名
東洋大学・理工学部・岡本　幸雄

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・我妻　和明、東北大学・金属材料研究所・佐藤　成男

１．はじめに

プラズマ窒化による表面処理法は耐摩耗性、疲労強度の向上、また、耐食性の向上に際だつ効果をもたらす。このため、鉄、チタン、アルミなどの多くの素材に表面処理がなされ、材料の高機能化に利用されている。プラズマ窒化処理は、低真空下で形成される窒素プラズマを、高温に保持された試料表面で窒化反応させることによりなされる。

形成される窒化層の化合物、結晶構造は窒素分圧に依存し、窒素分圧が低い場合、十分な窒化反応が生じず、期待される高い特性は望めない。ひるがえせば、高窒素圧により、短時間で高窒化反応を生じさせうることが期待できる。本研究では、大気圧での窒素プラズマ形成が可能なマイクロ波誘導プラズマを利用した高窒素雰囲気プラズマを利用した窒化膜生成プロセスを開発する。この手法により、短時間での高窒化処理を実現することを目的としている。なお、この手法で開発された窒化膜について成膜時のプラズマ発光特性と形成される薄膜の構造・電子状態の解析から、窒化膜形成メカニズムについても詳細に解析する。

また、プラズマ窒化における素過程は、プラズマによる窒素ラジカルの励起とそれによる表面反応に基づく。したがって、この反応メカニズムの理解には窒素の励起状態の把握と最表面で生じる窒化反応の相関に関する基礎研究が必要となる。そこで、グロー放電発光分析装置を利用した窒化時におけるその場分光分析を行い、あわせて、X 線光電子分光法（XPS)、オージェ電子分光法（AES）によるナノオーダー表面の化学状態を詳細に解析する。これら測定、解析に基づき窒素励起種と窒化膜形成のすることも目的の一つとする。

２．研究経過

大気圧下における窒化膜形成を目指し、Okamoto-cavity を用いたマイクロ波誘導プラズマ窒化処理装置の開発を進めている（Fig.1)。安定なプラズマを得るために、プラズマトーチの試作、ならびに、窒化処理用試料チャンバーの開発を行い、大気圧雰囲気においても酸素レベルの低い窒化膜成膜の目処を立てた。

また、プラズマ励起による窒素ラジカルと窒化膜形成に関する研究においては、窒素ラジカル種の制御が必要となる。この課題に対しバランスガスに He、Ne、Ar を加えることでそれぞれのメタステーブル状態からの energy transfer に基づく励起質素分子（N_2*）および窒素分子イオン（N_2^+）の population 制御が実現した。この現象を利用した窒素ラジカルコントロールにより、窒素ラジカルと表面窒化反応の素過程に関する詳細な情報を得るに至っている。

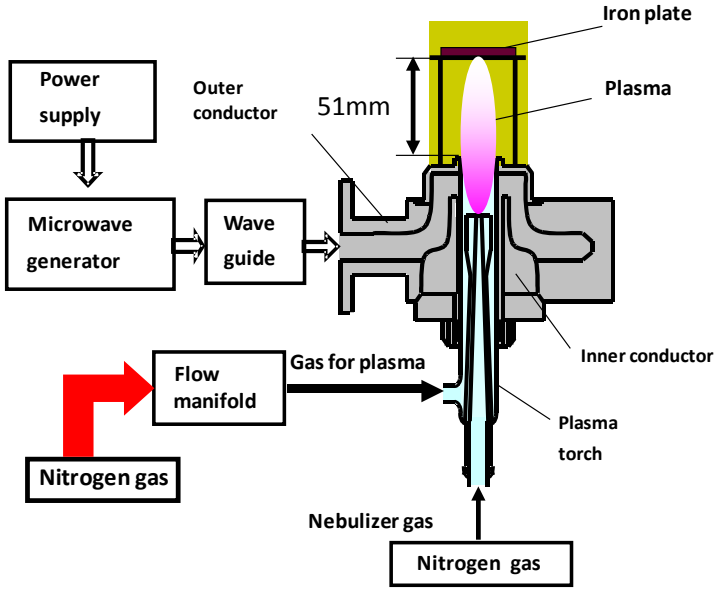


Fig. 1 Schematic diagram of Okamoto-cavity microwave-induced plasma apparatus.

３．研究成果

３．１　マイクロ波誘導プラズマ窒化処理装置の開発

窒化処理には Fig.1 に示した大気圧マイクロ波誘導窒素プラズマ発生装置を用いた。マイクロ波電力により発生したマイクロ波電界(表面波)によって窒素ガスをプラズマ化した。窒素ガスの流量は 10L/min で、トーチ(放電管)に導入し、トーチの先端内部から前方にプラズマを発生させた。試料には４N の高純度鉄の板を用い、プラズマ先端に設置して窒化処理を行った。トーチの先端から試料までの距離は 5.1cm とした。窒化膜作製のパラメータとしては、マイクロ波電力と窒化時間(プラズマ照射時間)とした。形成された窒化膜のデプスプロファイルは高周波グロー放電発光分析法を用いて、結晶相は X 線回折法を用いて調べた。

窒化時間に伴う窒化膜の窒素濃度の深さ分布の変化を Fig.2 に示す。成膜時のマイクロ波電力は 700W である。窒化時間 20s で約１μm の窒化膜が形成された。短時間で窒化処理ができることが分かった。そして、窒化時間の増加に伴い、窒素濃度の深さ方向の勾配が緩やかになり、膜厚の増加につながることが明らかになった。60s の比較的短い時間で10μm以上の窒化膜を形成することができた。短時間で厚い窒化膜を形成できた理由は、プラズマが基板温度を上昇させ、窒素の拡散を促進させたためと考えられる。

窒化相としては、Fe_4N が優先的に形成されることが X 線回折測定から明らかとなった。ただし、窒化時間の増加と共に、γ-Fe が形成された。今後、これらの結晶相の窒化時間による形成・遷移、およびこれら相の深さ分布に対する窒化膜形成のための諸条件について検討する。

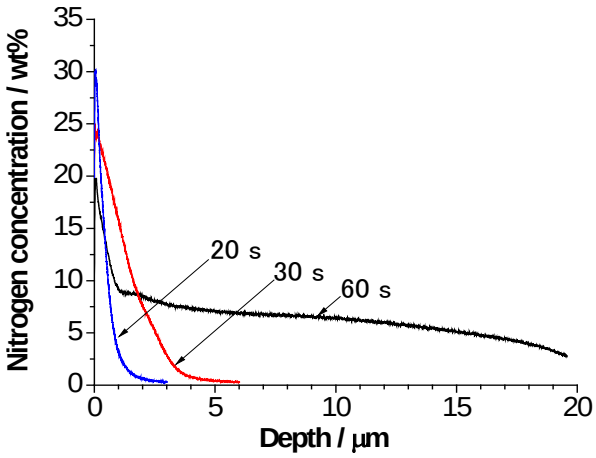


Fig.2. Depth distributions of the nitrogen concentration in the nitrided layer formed on the iron plate as a parameter of nitriding time.

３．２　グロー放電発光分析装置を用いた窒素ラジカルコントロールによる表面制御

窒素励起状態のコントロールは、希ガスー窒素混合ガスを用いたグロー放電プラズマから行う。一般に希ガスプラズマはその準安定原子の状態密度が高い。このため、希ガスの準安定原子から窒素への energy transfer が生じうる。この際、希ガスの準安定原子のエネルギー準位はガス種により大きく変わるため、希ガス種を変えることで、窒素の励起状態を変えることが可能になる。例えば、アルゴン、ネオン、ヘリウムのメタステーブルのエネルギー準位を比較すると、$E_{He} > E_{Ne} >> E_{Ar}$ となるため、このエネルギー準位に応じた、窒素励起状態の遷移が期待される。このような現象を系統的に調べるため、アルゴン、ネオン、ヘリウムを混合ガスとして加え、窒素励起状態を調べた。なお、形成された表面窒化層はオージェ電子分光法（Auger electron spectroscopy: AES）による深さ方向の組成分布、ならびにX線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)により各元素の化学状態を解析した。これらの情報をもとに、表面の窒化の強さを評価し、窒素の励起状態との相関を解析した。

窒化膜はプラズマにより励起される Ar^+、Ne^+によるスパッタ効果より、表面エッチングと窒化が同時に進行する。つまり、連続的に無垢な基材表面での窒化現象が生じることになり、表面窒化の素過程を捉えていることになる。Ne+N_2 より作製された窒化層の窒素濃度は Ar＋N_2 より高い実験結果が AES より明らかとなった。つまり、Ne+N_2 混合ガスプラズマはより高い窒化能を持つことが理解できる。また、He(1.33kPa)+Ar(27Pa)+N_2(67Pa)混合ガスプラズマで窒化した場合についても、窒素濃度の高い表面窒化層が形成されることが確認された。さらに XPS による窒化膜の化学状態の評価から、窒素が高配位で金属と結合していることが明らかとなった。これらの実験事実は窒素の励起状態の差異が形成される窒化膜の化学状態に密接な関係を有していることを示唆している。同時に、窒素の励起状態コントロールより、窒化膜形成制御の可能性を明示している。

４．ま と め

従来のプラズマ窒化は減圧雰囲気下での処理を要した。一方、本研究で開発しているマイクロ波誘導プラズマ窒化処理装置は、大気圧下で安定なプラズマ発生とそれによる窒化処理が可能であることをいくつかの実験結果より立証することができた。今後、窒化処理に対する諸条件（ガス種、プラズマ出力等）の制御により窒化膜の最適化を行い、本手法の実用への展開を狙う。

また、プラズマにより励起された窒素のラジカル種は窒化膜形成に密接な関係を持つことが明らかとなった。この点を踏まえ、マイクロ波誘導プラズマにおける窒素励起状態の評価も行っていく予定である。

光電子分光および光吸収分光の原子スケール分析への応用

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・川口和弘

１．はじめに

ナノ粒子から構成される新規機能性材料の創製が注目されているが，その分析法は，従来通り透過型電子顕微鏡や原子間力顕微鏡等の直接観察が主流である。これらの方法は，研究室レベルで非常に有用な分析法であるが，試料作製の困難さや，観察領域の制限があるため，すべての研究者に対して有用な分析法ではない。本研究では，以上の問題点を克服すべく，X線光電子分光（XPS）および光吸収の分光学的手法により，簡便，迅速かつ正確に原子レベルのクラスターからナノ粒子に至る広範囲のサイズ領域のキャラクタリゼーション法を開発・確立することを最終目標にして，その基礎研究を行う。とくに，マトリックスに埋め込まれたクラスター，ナノ・サブナノ粒子のサイズや存在状態分析など，キャラクタリゼーション法を確立し，それらの三次元状態分析の可能性を探る。

２．研究経過

本研究は平成２１年度から開始した。本年度では，SiO_2 中に Ag および Au イオン注入を用いて，Ag および Au クラスター，ナノ・サブナノ粒子を作製し，透過型電子顕微鏡の断面観察により深さ方向の存在状態・サイズ分布を観察した。マトリックスに埋め込まれたクラスター，ナノ・サブナノ粒子の XPS と光吸収分光を行い，スペクトルとクラスターサイズや粒径との相関を見出すことを目標とした。

３．研究成果

350 keV Ag^+イオンを単結晶 Si 上の熱酸化膜 SiO_2 に注入した。注入量は 1.2×10^{17} ions/cm^2 である。Ag^+イオン電流密度は 10 μA/cm^2 程度であり，注入中の試料温度は 150 °C 程度であった。ラザフォード後方散乱法（RBS），X 線光電子分光法（XPS），X 線回折（XRD）および透過電子顕微鏡（TEM）観察により，注入後の試料のキャラクタリゼーションを行った。RBS による Ag 濃度分布測定では，注入 Ag イオンの投影飛程である 125 nm 近傍に Ag が集中することが分かった。また，SiO_2/Si 界面近傍にも，Ag の存在を確認した。XPS および XRD では，Ag は酸化されていないことが分かった。Fig. 1 は Ag イオン注入試料の断面 TEM 像である。深さ 125 nm を中心に，粒径 30 nm 程度の粒子が規則的に２次元配列している。さらに，SiO_2/Si 界面に沿って，粒径 2 nm 程度の粒子が配列していることが観察された。このように，SiO_2/Si 基板への Ag イオン注入では，ほぼ均一粒径を有する Ag ナノ粒子が規則配列することが分かった。規則配列の機構は不明であるが，規則配列ナノ粒子は，単電子デバイスなどへの応用が期待されるため，その機構解明と再現性の確認が必要である。

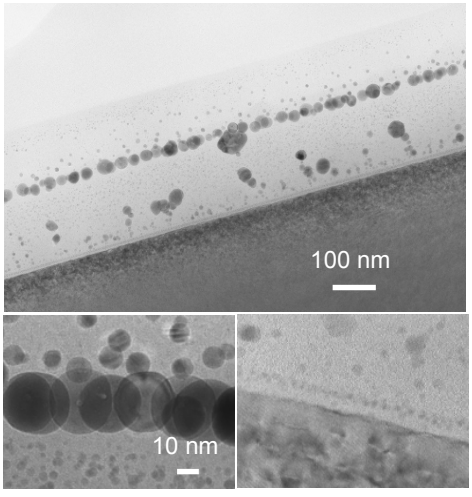


Fig. 1 XTEM micrographs of Ag-implanted SiO_2/Si at depths of (a) 0−300 nm, (b) ~125 nm and (c) ~300 nm.

500 keV Au^+イオン注入では，Au 濃度分布に応じた Au ナノ粒子粒径分布が得られた。また，Ar スパッタエッティングを用いて，深さ方向の XPS Au 4*f* 内殻準位結合エネルギーと価電子帯幅の変化を調べた結果，ともに Au 濃度依存性を見出すことができた。

４．ま と め

ナノ粒子生成のためにイオン注入を用いた結果，Ag ナノ粒子の規則配列を見出すことができた。次年度では，規則配列機構の解明を進めるとともに，本来の目的である，イオン注入で生成したクラスター・ナノ粒子の光電子分光および光吸収分光を行う予定である。 これにより，マトリックスに埋め込まれたクラスター，ナノ・サブナノ粒子のサイズや存在状態分析などのキャラクタリゼーション法の確立を目指す。

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

１．はじめに

テラヘルツ波(0.1-10THz)発生源は、新規的な周波数光源として近年急速に開発が進められ、既にいくつかの発生メカニズムをもつ多種の光源が活用されている。しかし、光源や分光機器の開発が進む一方で、THz 帯の増幅器は未だに実現していない。もし、THz 増幅器が実現すれば、高強度 THz 波を用いた非線形効果のような未開拓領域の応用研究が可能になるなど、その意義は非常に大きい。

その実現のためには、増幅器の候補となる結晶の THz 領域における光学特性を知る必要がある。そこで、我々のグループでは、β-バリウムボレート(βBBO;β-BariumBorate)等の THz 帯特性を調べてきた。その結果、THz 帯特性には、主に集団的なフォノン挙動が関与していると推測されたために、密度汎関数法を用いたフォノンモードの算出を試みている。

本研究では、THz 波増幅用結晶として KTP に注目し、KTP の擬似位相整合を利用した差周波発生による THz 発生を目指した。

２．研究経過

まず初めに、THz 領域における KTP の光学特性を調べるため、透過スペクトルを測定した。続いて、1.21 μm に波長を固定した光と、1.199 μm から 1.21 μm の範囲で波長を変えた光との差周波として発生する THz 波の振動数を計算により求めた。

３．研究成果

透過スペクトル測定の結果、0.5～2 THz で 40% の高い透過率を持つことが分かった。光源の仕様を考慮すれば 0.3 THz くらいまで高透過率であることが期待される。

続いて、差周波として発生する THz 波の振動数を東北大金属材料研究所のスーパーコンピューター等を利用して計算した。その結果、発生する THz 波の振動数は 0.3～2 THz であった。THz 波発生にあたって、KTP 結晶はわずか 0.08 度しか回転させる必要がないことも明らかにした。

４．ま と め

今回、擬似位相整合 KTP 結晶の差周波発生による THz 源を考案した。その結果、KTP の透過率と運動量保存則より、計算の結果 0.3～2 THz の範囲で THz 波が発生することを示し、また、その際 KTP 結晶は 0.08 度しか回転させる必要がないことを示した。

以上から、今回考案した擬似位相整合 KTP 結晶を用いた差周波発生による THz 波発生は、波長可変 THz 源としての可能性を持つことを示すことに成功した。このことは、同じ非線形結晶である BBO 結晶を利用した THz 増幅を初めとして、高強度 THz 波の実現に向けて非常に意義のある成果であると言える。

有機酸存在下で生成した４価アクチノイド水酸化物固相の状態分析

研究代表者
京都大学大学院・工学研究科・佐々木隆之

研究分担者
京都大学大学院・工学研究科・小林大志

１．はじめに

高レベル放射性廃棄物処分の安全評価において、アクチニド元素の４価イオンは地下水中に存在する様々な有機アニオンと相互作用し、錯体および固相を形成する複雑な挙動を示す。安全評価の信頼性向上には、地下水環境中でのこれらの化学反応の解明、溶解度の予測に基づいて、核種移行量を定量的に把握することが必要である。4 価イオンは、水溶液中において加水分解する傾向が非常に強く、有機アニオン共存下における溶解度制限固相の形成は、有機アニオンとの錯生成反応と加水分解の競争反応であると考えられる。これまで我々は、アクチニド元素の４価イオンとしてトリウム、有機アニオンとしてカルボン酸を用い、溶解度の決定と熱力学的な予測モデルの確立を進めてきた。カルボン酸共存下でのトリウム溶解度は、カルボン酸を含まないときのそれより数桁低い。このことから、トリウムとカルボン酸が形成した新たな固相の溶解度積によって溶解度が支配されているとの仮説を提案した。このような仮説を証明する目的で、金研アルファ放射体実験室に設置されている元素分析装置を用いて固相の組成のうち、特に、トリウムに対するジカルボン酸の存在比を明らかにした。

２．研究経過

Th 溶液に種々のカルボン酸を添加し、pH を調整、沈殿を生成させた。試料溶液を一定期間静置し、平衡 pH を測定した後、遠心沈降により固液を分離した。上澄み液を捨てた後、固相を湿潤させたまま取り出し、容器に封入した。一連の操作は、京都大学原子炉実験所内の実験施設において行った。固相試料を貴施設に移送した後、開封して乾燥後、試料を秤量し、元素分析装置により含有 C、H などの存在比を測定した。さらに、試料の一部を硝酸に溶解し、直ちに溶解液に含まれる Th および Na 濃度を ICP-AES により定量した。

３．研究成果

構造の異なる直鎖状のジカルボン酸であるシュウ酸およびマロン酸存在下で生成する固相に含まれる Th, Na, C, H 元素の含有量から推定した固相の組成は、既に得られている固相の熱重量分析（TGA）および示差熱分析（DTA）の結果と一致した。すなわち、シュウ酸存在下の酸性 pH 条件では、OH を含まない

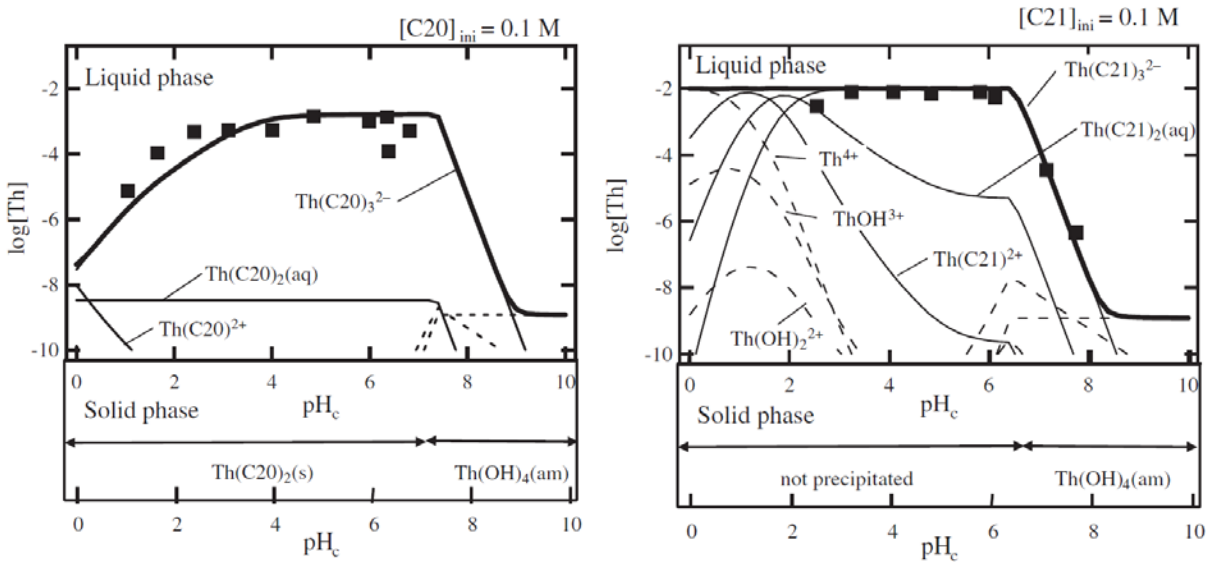


図１．　0.1mol/dm³シュウ酸(左)およびマロン酸(右)存在下でのTh(IV)溶解度と溶解度制限固相[1)]

Thとシュウ酸の 2 元系の固相の存在が確認され、既報の熱分析やX線回折法(XRD)による結果を支持することが分かった。さらに、Thとこれらジカルボン酸（C2x）との 2 元固相（$Th(C2x)_2$）を酸性pH領域における溶解度制限固相、水酸化物（$Th(OH)_4(am)$）を中性pH領域における溶解度制限固相と仮定し、ジカルボン酸存在下におけるThの見かけの溶解度を解析することで、溶解度の定量的評価に必要な熱力学データである溶解度積を求めることができた（図１）。

４．ま と め

アクチニド元素の 4 価イオンの地下水環境中における移行評価の信頼性向上には、地下水中に存在する様々な有機アニオンとの錯生成および固相形成反応を理解する必要がある。特に、見かけの溶解度から溶解度制限固相を仮定する場合、元素分析による固相組成の推定は大きな役割を果たす。本年度の研究では、２種類の直鎖状のジカルボン酸存在下での酸性、中性およびアルカリ性 pH 条件で生成した固相の組成を推定し、溶解度制限固相設定の根拠とすることができた。このとき、固相組成は溶液条件により変化していることが確認され、今後、信頼性の高い溶解度評価に向けて、構造の異なる他の有機酸で、同様の研究を継続することが重要であり、また固相組成の溶液条件による変化についてより詳細な考察を行う必要がある。本研究は、緊急課題として採択していただき、貴施設の関係各位のご協力のもとで効果的に成果を上げることができた。ここにお礼申し上げます。

1) Taishi KOBAYASHI, Takayuki SASAKI, Ikuji TAKAGI and Hirotake MORIYAMA, J. Nucl. Sci. Technol., Vol. 46, p.1085-1090 (2009).

研究課題名
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、大山研司、
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・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

高温超伝導のメカニズムにおける格子の役割の重要性は ARPES によるバンドの 50-80meV に観測される kink や同位体置換による T_c 変化などから 再認識されている。また一方で、高温超伝導体に共通する砂時計型の 100-300meV 程度のエネルギースケールを持つ磁気励起が最近報告され始めてい る。このような格子ダイナミクスや磁気励起の研究において中性子散乱は最も強力な測定手段であるが、現在用いられている PG モノクロメーターでは 80meV 程度までしか選別できない。Cu は結晶面の間隔が 30-300meV 程度の高エネルギーを持つ中性子を選別するのに適しており、既に諸外国の中性子散乱施設で導入実績があるが、日本の 3 軸中性子分光器には設置されていない。構造物性の指針となる phonon や磁気励起を調べる上で、Cu モノクロメーターを作成することは急務である。Cu モノクロメーターには良質な大型単結晶が必要不可欠であり、本研究では優れた結晶育成技術を持つ東北大学金属材料研究所との共同研究、それにコールドプレスによる中性子反射率の向上の研究により、世界最高性能の Cu モノクロメーターの開発を目的とした。

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た。これまでの Cu モノクロメーター開発研究において問題になっていた、「結晶育成方向のモザイクネス(結晶性)の悪化」について、結晶の加熱方法を誘導加熱方式から抵抗加熱方式に変更し、育成条件の最適化を行った。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により、放電加工機と特注固定治具を用いた丁寧な切断加工を行われた。中性子反射率を向上させるコールドプレスについては、これまでの研究での蓄積により、再現性よく反射率の向上が為された。さらに得られた Cu モノクロメーター結晶は、「結晶育成方向のモザイクネス（結晶性)」について問題の無い結晶を厳選し、垂直集光モノクロメーター機構への組みつけが行われた。

３．研究成果

大型単結晶育成については、加熱方法の変更により、上記の問題：「結晶育成方向のモザイクネス悪化」を解決して、モノクロメーターに適した結晶性の優れた大型単結晶を 1 つ得ることに成功した。しかし再現性に乏しく、大型 Cu 単結晶育成には温度分布の最適化に加えて、坩堝形状の見直しが必要との認識に至った。

得られた良質単結晶については、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。昨年度までの研究で問題になっていた「結晶育成方向のモザイクネス悪化」については改善がみられ、垂直方向の集光機能を利用する事により、既存の Cu モノクロメーターより更に 5 倍程度の中性子フラックスの向上が期待されるモノクロメーターを 1 台完成する事に成功した。

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、世界最高クラスの Cu モノクロメーターの開発に成功した。今後の課題として、良質な単結晶を再現性良く得るための結晶育成方法の更なる改善が必要である。

研　究　課　題　名
銅酸化物超伝導体低ドープ領域における磁気励起

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・松田雅昌

１．はじめに

銅酸化物高温超伝導体の大きな特徴の一つとして、電気伝導と磁性が密接に相関していることが挙げられる。超伝導発現機構の解明にはこの関係を明らかにすることが不可欠であり、実験、理論両面からの広範囲な研究が行われている。最近の中性子散乱研究により、大局的な磁気励起スペクトルが系に依らずほぼ共通であり、砂時計(hourglass)の形をしていることが示されている。これらは銅酸化物高温超伝導体に普遍的な性質であると考えられる。一方、絶縁体-超伝導体転移を起こす近傍（斜め非整合磁気相）における磁気励起の研究はほとんど行われていなかった。

２．研究経過

我々は、以前に$La_{2-x}Sr_xCuO_4$絶縁相(x=0.04)の単結晶を用いて実験を行い、磁気分散が$La_{2-x}Sr_xCuO_4$超伝導相で見られる砂時計型と同様であることを明らかにした[1]。x=0.04の試料では磁気励起が非整合から整合になるエネルギーが20 meV程度であるが、15-25 meVの領域はフォノンの影響が大きいために、残念ながら磁気励起の詳細なエネルギー依存性を測定することが困難であった。そこで、次のステップとして、絶縁相においてさらに薄いホール濃度の試料を用いて測定を行った。x=0.02付近の試料では、磁気励起が整合になるエネルギーが10 meV程度になると予想されるため、非整合磁気励起から整合磁気励起への変化を詳細に追えることが期待された。

３．研究成果

$La_{2-x}Sr_xCuO_4$(x=0.04)における磁気励起スペクトルのエネルギー依存性を詳細に測定したところ、図 1 に示すように、10 meV を境界にスペクトルの形状が大きく変化することがわかった[2]。10meV 以下では H 方向に伸びた形状をしているが、10 meV 以上ではほぼ等方的になっている。この結果は、低エネルギー側はストライプ的スピン相関の影響を受けているが、高エネルギー側はほぼ通常のスピン波的描像で記述出来ることを示している。このように詳細なエネルギー変化を観測出来たのは初めてであり、今後の理論的進展が期待される。

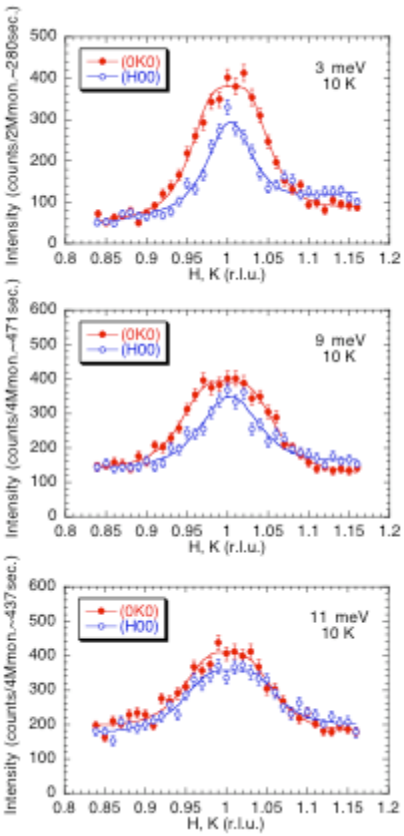


図 1 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$(x=0.04)における磁気励起スペクトルのエネルギー依存性

４．ま と め

銅酸化物超伝導体で観測されている砂時計型磁気励起は、超伝導領域特有の磁気的性質だと思われていたが、絶縁相でも共通の性質であることが明らかになった。この磁気励起は、$La_{2-x}Sr_xCuO_4$絶縁相と同様に斜め非整合磁気相を示す $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ では見られない特異的なものである。銅酸化物の性質を理解するために、今後解明されるべき課題である。

参考文献

[1] M. Matsuda, M. Fujita, S. Wakimoto, J. A. Fernandez-Baca, J. M. Tranquada and K. Yamada, Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 1970001.
[2] M. Matsuda, M. Fujita, J. A. Fernandez-Baca, J. M. Tranquada and K. Yamada, in preparation.

電荷秩序系の共鳴非弾性X線散乱

日本原子力研究開発機構・放射光科学研究ユニット・石井賢司

日本原子力研究開発機構・放射光科学研究ユニット・吉田雅洋

１．はじめに

銅酸化物高温超伝導体などの強相関電子系物質は依然として多くの人の興味を引きつける研究対象となっている。強い電子相関によって生じる様々な電子相の発現メカニズムを明らかにすることは、その中でも重要なテーマである。我々は、これらの物質に対して共鳴非弾性X線散乱法（RIXS）という放射光X線を用いたユニークな分光法を用いて、その電子励起状態についての研究を行っている。この手法の大きな特徴として、（1）波長が原子間隔と同程度であるので運動量依存性が観測できること、（2）内殻共鳴励起状態を散乱プロセスに含むことから元素選択性があること、が挙げられる。

強相関遷移金属酸化物などの電荷ドープされたモット絶縁体では、例えば銅酸化物高温超伝導体のストライプ相などのように、しばしば電荷秩序相が現れる。これらの電荷秩序は通常のパイエルス不安定性による CDW とは異なり強い電子相関を起源とすると考えられ、高いエネルギースケールにまで渡って電子相関の影響を受けた励起状態が存在すると予想される。本研究課題は、これらの電荷秩序相に対して遷移金属の K 吸収端での RIXS 法を適用し、電荷励起状態からその発現メカニズムを明らかにすることを目指すものである。

本報告書で取り上げる銅酸化物 $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ は二本足梯子格子と辺共有一次元鎖が積層した複合格子結晶である。Sr を Ca に置換することで梯子格子にホールがドープされ、Ca 組成の大きい組成（$x \geq 10$）では高圧下で超伝導を示すことが知られている[1]。一方、常圧では伝導物性を担う梯子格子において $x = 0$ で 5 倍周期、$x \sim 11$ で 3 倍周期の電荷秩序相が存在しており[2]、電荷秩序相からの電荷励起状態を調べることを目的として、これらの組成での RIXS 実験を行った。

２．研究経過

実験は SPring-8 の BL11XU に設置された非弾性散乱分光器を用いて行った。$Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ ($x = 0$, 11.5)の単結晶を用い、入射X線のエネルギーは銅のK吸収端近傍の 8993 eV とした。実験でのエネルギー分解能はおおよそ 400 meV である。

３．研究成果

図 1(a)、(b)に $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ ($x = 0$)の 400K、および、8K での RIXS スペクトルを示す。運動量 $\mathbf{q}$ 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、$\mathbf{q} = (q_{rung}, q_{leg})$と表す。スペクトルの 2 eV 以上に存在する分散を持った励起は、Zhang-Rice バンドから銅の上部ハバードバンドへのバンド間励起である。一方、バンドギャップ内にある 1 eV 付近の励起は、梯子格子にドープされたホールのバンド内励起に対応する[3]。ここでは後者の励起に注目する。8K でのバンド内励起強度は、400K と比べて大きく減少しており、電荷秩序（転移温度約 250K）が発達するにつれて大きく電子状態が変化していることがわかる[4]。同様の温度変化は、光学伝導度でも観測されている[5]。さらに、400K のスペクトルでは、電荷秩序の波数 $\mathbf{q}_{co} = (0,2\pi/5)$でのバンド内励起強度が他の運動量と比べて顕著に増大していることがわかる。この $\mathbf{q}_{co}$ 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。

一方、$Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ ($x = 0$)とは異なる周期の電荷秩序が存在する $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$ ($x = 11.5$)では、電荷のダイナミクスは明瞭に異なっている。図 1(c)、(d)に $x = 11.5$ の 400K、および、18K での RIXS スペクトルを示す。図中の破線で示した静的な電荷秩序が観測されている波数 $\mathbf{q}_{co} = (0,2\pi/3)$では、いずれの温度においても $x = 0$ で観測されたようなバンド内励起の強度増大は見られない。一方で、18K では、(0,0)から(0,π)に向けて分散をもつような励起が存在していることがわかる。

以上の結果から、$Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ の電荷秩序は、$x = 0$ と $x \sim 11$ では周期が異なるだけでなく、そこからの励起、すなわち、ダイナミクスの点でも異なっていることが明らかになった。一般に、電子励起スペクトルにはその背後で電子に働く相互作用の影響が現れることから、$x = 0$ と $x \sim 11$ の電荷秩序は、単にホール濃度が変わったために周期が変わったというのではなく、電荷秩序を引き起こすメカニズムが異なっている可能性がある。さらには、この電荷秩序の質的な違いが、高圧下での超伝導発現の有無と関係しているかもしれない。これらを解決するための鍵の一つは、$x \sim 11.5$ の RIXS スペクトルに現れた分散をもった励起の起源を明らかにすることであり、現在、そのための理論計算が進行中である。

４．ま と め

$Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ の梯子格子で見られる電荷秩序の動的な性質を明らかにするために、銅の K 吸収端での共鳴非弾性X線散乱による研究を行った。その結果、5 倍周期の電荷秩序を示す x = 0 と 3 倍周期の電荷秩序を示す x = 11.5 では、全く異なる電荷励起スペクトルが観測された。この違いは、2 つの電荷秩序の起源が質的に異なっていることを示唆している。

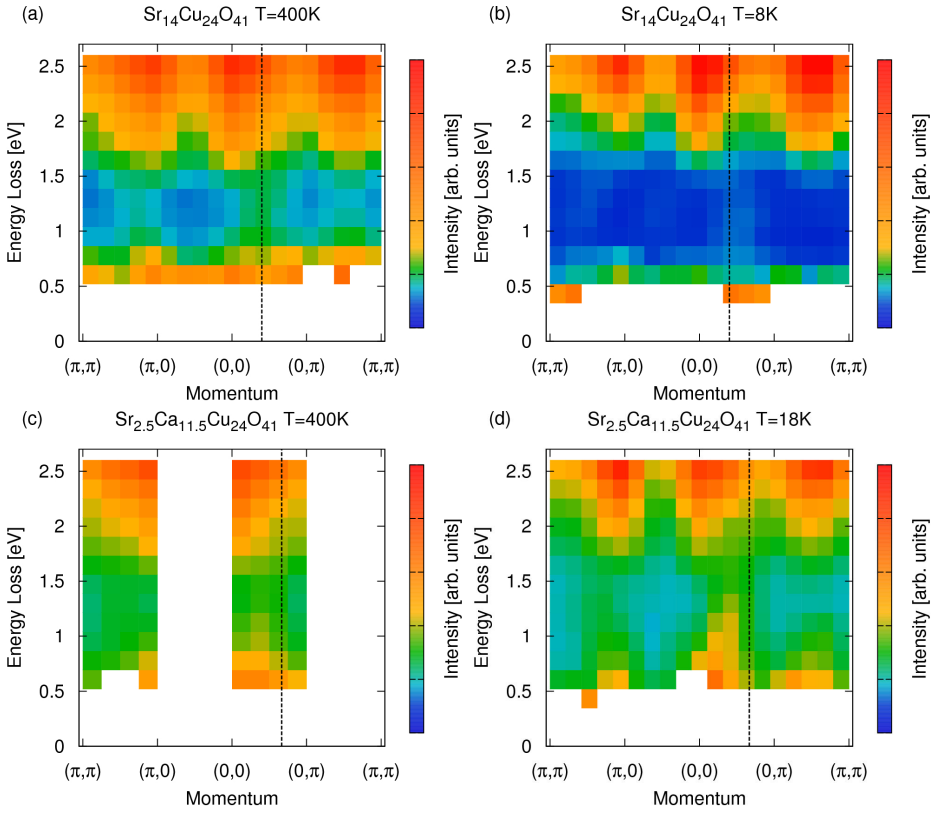


図 1：$Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$、および、$Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$ の共鳴非弾性X線散乱スペクトル。破線は共鳴X線回折[2]で観測された静的電荷秩序の周期に対応する運動量を示す。

参考文献

[1] M. Uehara et al., J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 2764 (1996). [2] A. Rusydi et al., Phys. Rev. Lett. **97**, 016403 (2006). [3] K. Ishii et al., Phys. Rev. B **76**, 045124 (2007). [4] M. Yoshida et al., to be published in Physica C. (http://dx.doi.org/10.1016/j.physc.2009.11.082) [5] H. Eisaki et al., Physica C **341-348**, 363 (2000).

ナノケージ物質の構造と物性に関する研究

滋賀県立大学　奥 健夫、角田 成明、物質材料研究機構　根城 均
東京工業大学 尾上 順、龍崎 奏、高嶋 明人、甲斐 敏浩

１．はじめに

1985 年の C_{60} の発見以来、20 年が経過しようとしているが、炭素系ナノ物質は、基礎的な分野から応用まで、全世界的にますます幅広い展開を見せている。フラーレンナノ構造は炭素系だけにとどまらずに、1995 年に BN ナノチューブが発見されて以来、合成は困難なものの BN 系においてもいくつかの報告が行われ始めている。BN 系ナノ物質は、炭素系ナノ物質と比較して、ワイドギャップ(E_g = 6eV)による優れた電子絶縁性や直接遷移型バンド構造、大気中高温での安定性という特徴を有する。応用可能性としては、BN ナノチューブトランジスタ、単一電子デバイス、単磁区ナノ物質、量子ドット発光素子、超常磁性磁気冷凍、水素吸蔵材料、ナノ電気ケーブル、ナノ温度計、生体内薬品輸送など、さらに将来的には炭素系ナノ物質との融合により、BCN 系ナノチューブ・フラーレン科学の新しい展開が期待される。

本研究では、B 系粉末を窒素ガス雰囲気中で熱処理することにより、BN ナノチューブ構造を形成し、高分解能電子顕微鏡(High-Resolution Electron Microscope: HREM)・STM による原子配列評価や、計算による構造・物性評価を行った。特に今年度は、STM による構造と物性の評価を行った。

２．研究経過及び研究成果

BN ナノ物質の合成として、Fe_4N、 Fe、 FeB、B 粉末及び B 圧粉体上に鉄を蒸着した試料をアルミナボート上に準備し、100 sccm の窒素ガス流下で加熱を行った。加熱条件は 450~1000 ℃である。得られた BN ナノ物質の精製として、HCl、HNO_3、ピリジン処理、遠心分離、高温酸化を行うことにより、BN ナノチューブを選択的に分離した。

JEM-3000F（加速電圧 300 kV）を用いて高分解能電子顕微鏡（HREM）観察を行った。サンプルは、カーボングリッドに試料を分散させることで準備した。HREM 観察は 300 kV 電子顕微鏡で行った。また、合成した物質の組成分析は、JEM3000F に搭載されている EDX (energy disperisve X-ray spectroscopy)分析装置を用いた。HREM 像の画像処理にはフーリエ変換を用いた。HREM による構造像観察の結果から、基本構造モデルを構築した。構造最適化は分子力学及び半経験的分子軌道計算法を用いた。原子の個数が多いため、基本構造を第一原理計算により行い、構造最適化計算の妥当性を調べた。エネルギーレベル及び電子状態密度は、DV-Xα法による第一原理分子軌道計算を用いた。HREM シミュレーションは、Multi-slice 法を用いた。

選択的に分離した BN ナノチューブの STM 像を Fig. 1(a)に示す。Fig. 1(b)は、(a)の拡大図である。Z 軸方向がナノチューブ軸に相当する。Fig. 1(c)は(b)の拡大図である。BN 六員環構造が観察される。同じ場所での I-V 特性を Fig. 1(d)に示す。オンセット電圧が 5V であることがわかる。BN ナノチューブのバンドギャップの計算値は約 5eV であり、よい一致を示している。

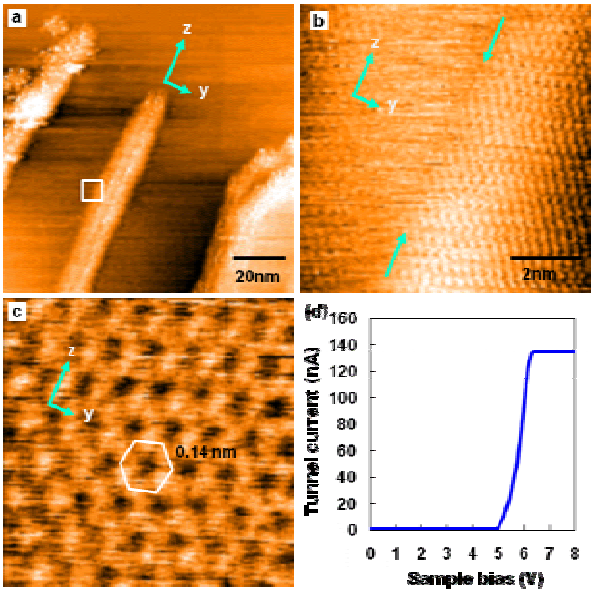


Fig. 1 (a) STM image of BN nanotubes on HOPG. (b) Enlarged image of the surface of the BN nanotube indicated by a square in (a). (c) Enlarged STM image of the BN nanotube. (d) I - V characteristic of the single BN nanotube.

３．まとめ

これらの BN ナノチューブを、今後より詳細に調べていくためには、様々な分離技術の開発及び評価が必要であると考えられる。

【研究部】

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

山口大学・メディア基盤センター・赤井光治

山口大学・理工学研究科・仙田康浩、嶋村修二、放送大学・山口学習センター・松浦満

1．はじめに

クラスレート化合物はナノスケールの篭構造を持ち、篭に内包されるゲスト原子と篭を構成するホスト原子により形づけられている。このような、ホスト-ゲスト構造を持つクラスレート化合物では、弱く篭内に閉じ込められているゲスト原子の非線形原子振動により、ホスト原子の調和振動であるフォノンが強く散乱され、熱伝導度が結晶であるにもかかわらず、ガラス的な振る舞いを示めす。我々は、このようなクラスレート化合物に対し、「Phonon Glass Electron Crystal（PGEC)」の性質が求められる熱電変換材料としての可能性を調べている。熱電材料の特性は性能指数 $Z=\alpha\sigma^2/\kappa$ (α:熱電能, σ:電気伝導度, κ:熱伝導度)により決まり、性能指数が大きいほど熱電性能が高い。性能指数 Z から分かるように低い熱伝導度に加え、高い電気伝導度と熱電能が求められる。このためには、高いキャリアー移動度が必要となる。また、一般に電気伝導度と熱電能はキャリアー濃度に対し相反する依存性を示すため、キャリアー濃度に最適値が現れる。この最適なキャリアー濃度は 10^{19}~10^{20}cm^{-3} 程度の縮退半導体領域に属すことから、半導体が興味の対象となる。

IV 族元素をホスト原子とするクラスレート化合物はダイヤモンド構造を持つ IV 族半導体と同様に共有結合によりネットワークを構成しており、高いキャリアー移動度が期待できると考えられている。ただし、典型的な2元系は金属になることから、$A_8B_{16}C_{30}$(A:アルカリ土類, B:III 族元素, C:IV 族元素)の組成を持ち、一部の IV 族元素を III 族で置換したクラスレート半導体に着目される。このようなクラスレート半導体の格子熱伝導度は約 1W/m·s であり、ガラス並みに低い。一方、キャリアー移動度は程度 10cm²/V·s もしくはそれ以下であり、ダイヤモンド構造を持つ IV 族半導体に較べると、大変低い値を持ち、移動度の向上が課題である。

$A_8B_{16}C_{30}$ 組成のクラスレートは大小 2 種類の篭構造により構成されている。格子熱伝導度は大きな篭に入っているゲスト原子が強く関与しており、小さい篭のゲスト原子は熱伝導度の低減にはあまり関与していないことが報告されている。このように、ナノ構造に起因した、機能分担の仕組みを持っている。本研究では、この点に着目し、ホスト構造を制御することにより、キャリアー伝導についても、機能分担させることを調べている。つまり、ゲスト原子振動がキャリアー散乱に寄与しにくい仕組みが実現できないかどうかである。

２．研究経過

これまでに Si 系および Ge 系について計算を行った。今年度の計算では、Sn 系の可能性について検討を行った。具体的には Sn 系でも合成に成功している $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ クラスレートに対し、小さい篭のゲスト原子を Sr に置き換えた $Sr_2Ba_6Ga_{16}Sn_{30}$ の電子構造および熱電性能計算を行い、Sr 置換の可能性を調べた。計算では、Ga が Sn サイトとランダムに置換することを考慮するためスーパーセルを用いた。電子構造の計算では FLAPW 法による Wien2k コードを用いた。また、熱電性能計算ではリジッドバンド近似を用い、バンド構造に対するキャリアー依存性は小さいとして無視した。

３．研究成果

タイプ I 型クラスレート構造を持つ $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ は n 型半導体として興味を持っており、伝導帯のボトムに注目して、計算の解析を行った。$Sr_2Ba_6Ga_{16}Sn_{30}$ の伝導帯のボトムのキャリアーが構成する状態の空間的広がりを調べたところ、$Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ の同じキャリアーに対する場合に較べ、Sr の周辺に分布し、フォノンと強く相互作用する Ba と分離の傾向は見られる結果となった。しかし、Sr サイトと Ba サイトでは同程度の寄与を示し、Sr 充填による伝導機能の分離効果は不十分との結果となった。バンド構造としても、M 点の寄与が大きく、完全に X 点への移行は見られていない結果となった。熱電性能については、熱電能計算により、$Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ に較べ 10%増大する結果が得られた。これにより、熱電性能は 13%の増大が見込める結果がえられ、バンド構造の変調により、熱電性能の増大は期待できることが分かった。

４．ま と め

今年度の研究では Sn 系クラスレートに注目し、ナノスケールでのゲスト構造の制御により、伝導チャンネルの変調による、熱電性能の高性能化の可能性について検討した。この効果は今回の Sr 充填では、十分な効果が得られないことが分かった。しかし、熱電能の増大により、熱電性能の増大効果は期待できることが分かった。

第　４　部

研究部　若手萌芽研究

生分解性ポリマー充填型多孔質チタンの作製と評価

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　大学院医歯学総合研究科　近藤亮太

１．はじめに

チタンは、生体適合性に優れていることから、医療分野などで広く利用されている。しかし、生体内では、他の金属と同様に異物として認識されることから、生体組織とのさらなる親和性が求められる。また、チタンは、骨に比べて高い弾性率を有している。そのため、これに起因すると考えられる骨の脆弱化が問題となっており、骨と同程度の弾性率（10~30GPa）を有することが理想とされている。

金属の多孔質化は、低弾性率化に極めて有効な手段のひとつである。さらに、多孔質体の空隙部は、セラミックスあるいはポリマーなどの他材料の保持場所として利用できる。したがって、目的とする性質を有する他材料を多孔質体の空隙部に保持することにより、低弾性率の達成とともに生体組織に対する親和性の向上も期待することができる。これまでに、多孔質純チタン（pTi）と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）との利用により、新たな複合化手法であるモノマー含浸重合法が共同研究先の東北大学金属材料研究所生体材料学研究部門において開発されている。ただし、PMMA は特に生体組織との親和性に優れるポリマー材料ではない。そこで、本研究では、生分解性ポリマーであるポリ乳酸（PLLA）に対して、このモノマー含浸重合法を適用し、pTi/PLLA 複合体の作製を試みた。さらに、同手法により作製した pTi/PLLA 複合体の機械的性質について評価した。

２．研究経過

供試材として気孔率 22～50%を有する pTi を用いた。PLLA の原料として、乳酸の環状二量体であるラクチドを用いた。触媒と重合開始剤とをアセトン中にそれぞれ適量混合した後、ラクチドをその溶液中に混合した。ラクチドが溶解した後、アセトン溶液に pTi 試験片を浸漬した。その後、真空オーブン内に設置し、窒素雰囲気下でラクチドの融点以上の温度である 388 K に保持しながら、段階的に減圧することによりアセトンを蒸発・除去した。100 Pa 以下の減圧状態を 0.6 ks 保持して pTi 内部の気泡を除去し、433K の窒素雰囲気にて 3.6 ks 保持した後、100 Pa 以下に減圧し、さらに 3.6 ks 保持して加熱を停止し、オーブン内で徐冷した。固化した PLLA から余分な部分を機械加工により除去し、pTi/PLLA 複合体試験片とした。各試験片に#600 までの耐水研磨紙による湿式研磨を施し、流水で洗浄後、引張試験に供した。

３．研究成果

Fig. 1 に pTi および pTi/PLLA 複合体の引張強さと気孔率との関係を示す。比較として、同図中に PLLA の引張強さおよび皮質骨の引張強さを併せて示す。pTi/PLLA 複合体の引張強さは、全ての気孔率で pTi とほぼ同程度であることがわかる。また、気孔率 45~50%では、PLLA の引張強さとほぼ同程度となっている。pTi/PLLA 複合体では、以前報告している pTi/PMMA 複合体 [1] とは異なり、PLLA 充填による pTi の引張強さの上昇がほとんど認められないことが明らかとなった。これは、PLLA の引張強さ（約 50～80 MPa）が PMMA のそれよりも低いことに起因すると考えられる。一方、pTi/PLLA 複合体の引張強さを皮質骨のそれと比較すると、気孔率 30~40%の場合にほぼ同等となることが明らかとなった。

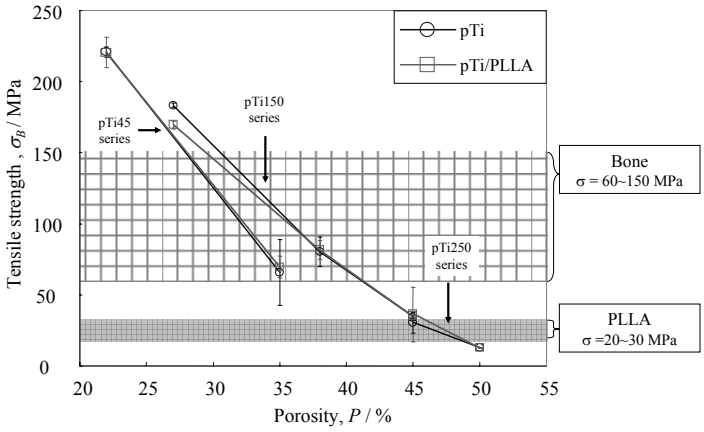


Fig. 1　Tensile strengths of pTi and pTi/PLLA composites.

４．まとめ

本研究では、モノマー含浸重合法による pTi/PLLA 複合体の作製に成功した。さらに、pTi/PLLA 複合体の機械的性質を評価した結果、pTi への PLLA の複合化は、PMMA の複合化とは異なり、引張強さの向上にほとんど寄与しないことが明らかとなった。

熱処理プロセスによる歯科鋳造用 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の高機能化

東歯大理工・武本真治
東北大金研・新家光雄，仲井正昭，堤　晴美

１．はじめに

歯科臨床において、口腔内に装着するクラウン、ブリッジや義歯のクラスプといった金属製補綴装置の腐食は、金属イオンの溶出によってアレルギーを誘引する可能性や補綴装置の破折を引き起こす可能性が危惧される。そのため、耐食性が良好なチタンやその合金を補綴装置に応用する試みが盛んに行われている。その中でも、金属バイオマテリアルとして開発されたTi-29Nb-13Ta-4.6Zr合金（単位mass%、以下TNTZ）は、無毒性・低アレルギー元素から構成され、良好な力学的強度－延性のバランスを示すことから、今後、歯科インプラントや補綴装置への応用が期待されている次世代の金属バイオマテリアルである。一般的に、上述した補綴装置は患部の形状に合わせて個々に成型するテイラーメイドであるため、その多くは歯科精密鋳造法を用いて作製される。チタンおよびチタン合金はその融点が歯科鋳造用合金のそれと比較して高い。その中でも、TNTZはNbおよびTa等の高融点添加元素を多量に含有しているため、その融点（2300 K以上）が非常に高い。それによって、歯科精密鋳造にて作製したTNTZは、ミクロ組織が粗大化することによってその力学的強度が低下することが懸念される。したがって、鋳造TNTZの形状を変化させずに良好な力学的特性を得るためには、歯科精密鋳造後の熱処理プロセスによるミクロ組織の制御が有効であると考えられる。

本研究では、鋳造した TNTZ に力学的特性を付与するための最適な熱処理プロセスを決定することを目的とする。そのために、種々の熱処理プロセスを施した鋳造 TNTZ および比較材として TNTZ についてミクロ組織、機械的特性を調べ、それらの力学的特性及ぼす熱処理プロセスの影響について評価・検討を行った。

２．研究経過

レビテーション溶解および熱間鍛造にて作製したφ25 mmのTNTZをロストワックス法にてドッグボーン型試験片（φ3mm、標点間距離11mm）に歯科精密鋳造した。鋳造試験片を溶体化処理（1063 K、3.6 ks保持後水冷）後、573 K、673 Kおよび723 Kの時効温度にて一定時間の保持後、水冷の時効処理を累積時効（1h、2 h、4 h と 2 倍で時効時間が累積）にて施した。各時効処理後にビッカース硬さ試験を行い、時効硬化曲線を求め、亜時効(UA)、最高時効(PA)、および過時効(OA)時間を決定した。決定した時効処理を施したドッグボーン型試験片から 3 mm×1 mm の試料を作製し、鏡面研磨を施した後、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡によりミクロ組織観察および X 線回折による相の同定を行った。また、時効処理を施したドッグボーン型試験片の機械的特性を引張試験(クロスヘッドスピード：0.5mm･min^{-1}))により評価した。以後，各試験片を TNTZ$_{\text{熱処理条件}}$ (ex. TNTZ$_{598\text{K PA}}$)）と表記する．

３．研究成果

TNTZ$_{598\text{ PA}}$、TNTZ$_{673\text{ PA}}$および TNTZ$_{723\text{ PA}}$の時効時間ならびにその際の硬さは、それぞれ 1839.6 ks、Hv394、1839.6ks、Hv347 および 457.2 ks、Hv277 であった。OM 観察より、いずれの試験片においても、表面から中心部にかけて鋳造材特有のデンドライト状の組織が観察された。XRD 測定より、TNTZ$_{\text{ST}}$ではβ相の回折ピークのみが検出されたのに対し、TNTZ$_{598\text{ PA}}$、TNTZ$_{673\text{ PA}}$および TNTZ$_{723\text{ PA}}$ではそれぞれϖ相、ϖ＋α相およびα相の回折ピークがβ相の回折ピークに加えて検出された。すなわち、時効温度によって、種類の異なる第 2 相の析出を制御できることがわかる。Fig. 1 に TNTZ$_{\text{ST}}$、TNTZ$_{598\text{ PA}}$、TNTZ$_{673\text{ PA}}$および TNTZ$_{723\text{ PA}}$の引張強さ、0.2%耐力および伸びを示す。時効処理を施した歯科精密鋳造 TNTZ の引張強さおよび 0.2%耐力は、いずれの時効温度においても、TNTZ$_{\text{ST}}$のそれと比較して著しく上昇しているが、伸びは低下している。特に、TNTZ$_{598\text{K PA}}$の伸びは、１%と著しく低い。これは、脆化相である ω 相が析出したためと考えられる。一方、673 K および 723 K での時効処理では、α相の析出およびそれに伴う ω 相の堆積率の低下あるいは消失により、若干ではあるが伸びが回復したと考えられる。以上のように、熱処理プロセスにより歯科精密鋳造 TNTZ の力学的特性を改善することができる。

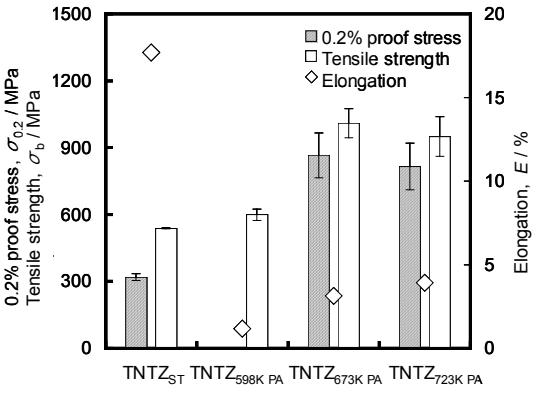


Fig. 1 Tensile strength of TNTZ subjected to each heat treatment process.

４．ま と め

熱処理プロセスにより鋳造 TNTZ のミクロ組織を制御し、力学的特性を改善することができた。なお、最適な熱処理条件は、673 K で最高時効処理を施した場合であった。

ネプツニウム系列核種の内用放射療法への応用

研究代表者名
金沢大学・医薬保健研究域保健学系・鷲山幸信

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・佐藤伊佐務・山村朝雄

１．はじめに

ネプツニウム系列はネプツニウム-237 (^{237}Np)からはじまりビスマス-209(^{209}Bi)で終わる質量数4n+1 の壊変系列である。この系列に属するアクチニウム-225(^{225}Ac)は半減期約 10 日でα壊変し、その後連続的に娘核種が壊変して ^{209}Bi で終わる。このα線を放出する ^{225}Ac を分子標的薬と標識し、薬剤の持つ癌特異的集積性と放射線の持つ殺細胞効果を兼ね添えた核医学内用療法は、従来のβ線を利用した方法と比較して以下の特徴を持つ。α線は体内組織中での飛程（約 50-100μm）が短く照射野が狭いため、腫瘍組織周辺の正常細胞を傷つけにくい。さらに線エネルギー付与(LET)が高い（約100keV/ μm）ため高い治療効果を得ることができる。またα線放出核種はそのほとんどが安定核種になるまでに複数の壊変を行い、これに伴い複数のα線を放出するため、腫瘍近位における線量増強効果が期待される。本研究ではネプツニウム系列核種トリウム-229 (^{229}Th)から ^{225}Ac を化学分離すること、及び悪性黒色腫の治療方法の基礎検討を行った。悪性黒色腫は X 線やγ線への放射線感受性が低く且つ転移後の予後が極めて悪い腫瘍であり、α線での治療効果が期待される腫瘍のひとつである。

２．研究経過

今年度は下記の項目に絞って検討を行った。

1. ネプツニウム系列核種 ^{229}Th から ^{225}Ac を化学分離する条件の確認
2. 悪性黒色種に特異的に集積する放射性薬剤を用いた in vivo イメージング

1.の化学分離条件の確認では ^{229}Th をイオン交換樹脂カラムに着点した。その後 7M HNO_3 を溶離液として試験管に分画捕集し、この試料を Ge 半導体検出器でγ線スペクトロメトリーを行った。
2.の検討では、悪性黒色腫細胞 B16/F1 に発現する MCR1 受容体に特異的に集積する二官能性ペプチド DOTA-Re(Arg^{11})-CCMSH と診断用γ線放出核種インジウム-111(^{111}In)を標識し、B16/F1 を C57BL/6 系マウスの右足に移植したモデルに投与し、2 時間経過後に Cd 半導体ガンマカメラを使って画像を取得した。

３．研究成果

1.の検討では、7M HNO_3 溶液を用いることで、簡単に分離することが確認された。
2.の検討では、C57BL/6 系マウスの右足に移植した B16/F1 に ^{111}In-DOTA-Re(Arg^{11})-CCMSH が集積することを確認した。ペプチド薬剤 DOTA-Re(Arg^{11})-CCMSH は DOTA 部位において、様々な金属イオンと結合する可能性を持つため、^{225}Ac と標識することができれば、^{225}Ac から放出されるα線を腫瘍部位にのみ照射することが可能と考えられる。

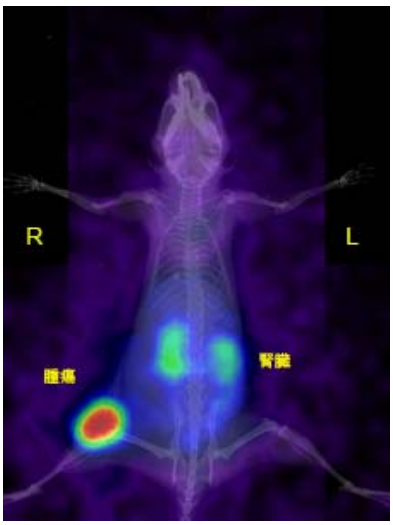


図　悪性黒色腫の in vivo イメージング画像

４．ま と め

今年度の実験では、^{225}Ac の分離条件の検討および ^{225}Ac 標識予定薬剤 DOTA-Re(Arg^{11})-CCMSH を用いた担がんマウスの in vivo イメージングを行った。^{225}Ac を分離する条件は簡単なものであり、今後定期的に分離を行う予定である。また、^{111}In-DOTA-Re(Arg^{11})-CCMSH 薬剤によるイメージングでは悪性黒色腫に特異的に集積することを確認できた。今後は ^{225}Ac と標識し、動物実験による体内分布の測定や腫瘍を移植した実験動物を利用したα線による治療効果を検討していく予定である。

研　究　課　題　名
高圧下巨大ひずみ加工による高圧安定相を利用した純 Ti・Ti 合金の高力学機能化

研究代表者名
豊橋技術科学大学・生産システム工学系・戸高 義一

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・赤堀俊和

１．はじめに

近年、HPT, ECAP, ARB 等の巨大ひずみ加工法が開発された。これらの加工法では、塑性変形による試料形状の減少が殆ど無いため、無限に加工を加えることが可能であり、それにより高密度に格子欠陥を導入することができる。また、巨大ひずみ加工法の中でも、HPT（high-pressure torsion）加工は高圧下で強ひずみ加工できる特徴を有する。これまでの研究において、純 Ti を、高圧相であるω相の状態で HPT 加工することで、ω相が常温・常圧下でも残留することを明らかにした。本研究では、HPT 加工による純 Ti・Ti 合金の相変態挙動と組織変化を調査するとともに、圧力誘起相変態を利用した純 Ti・Ti 合金の力学特性の高機能化を最終目標としている。

２．研究経過

直径 20 mm, 厚さ 0.85 mm の純 Ti の円板を、圧縮圧力 5 GPa, 回転速度 0.2 rpm, 回転回数 N = 5 の条件で HPT 加工し、供試材とした。これらの試料について、組織, 熱的安定性, 力学特性を調査した。

３．研究成果

中性子は高い物質透過性をもつため、試料内部からの回折を調べることができる。中性子回折は、HPT 加工後の円板を 5 mm に重ねて試料とし、JAEA RESA-1 にて常温・常圧下で行なった。中心からの距離 r（歪量）が大きくなるのに従って高圧安定相であるω相割合が増加し、r > 4 mm （相当歪 $\varepsilon_{eq} > 110$）でほぼω相単相になることが分かった。ω相単相領域は、高転位密度を有する 300 nm 程度のサブミクロン結晶粒組織であり、ビッカース硬さは Hv 3.7 GPa の高硬度を示した。

DSC 測定（20 ℃/min）によりω相の熱的安定性を調査した結果、ω相は 150 ℃付近でα相へ逆変態することが分かった。100, 110, 120 ℃での等温保持における電気抵抗率の変化を測定したところ、ω→α変態に対応する著しい電気抵抗率の低下が認められた。その結果より相変態の活性化エネルギーを求めたところ、143.6 kJ/mol であった（図 1）。この値はα-Ti の自己拡散の活性化エネルギーに近いことから、HPT 加工で残留したω相のω→α変態は拡散律速であると考えられる。

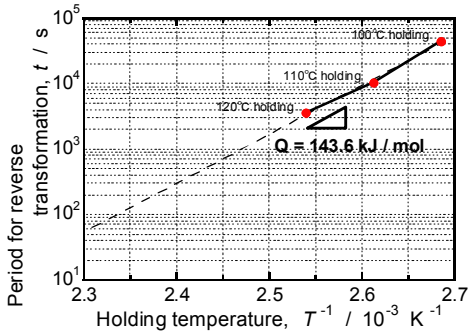


図 1　等温保持温度の違いによる相変態温度・時間の変化を示した Arrhenius プロット.

ミニチュア試験片による引張試験の結果、ω相単相からなる試料では、引張強度 1.9 GPa と高強度を示したが、破断伸びはわずかに 5 %であった。一方、150 ℃, 1 h の熱処理を施した試料では、nm サイズとμm サイズの結晶粒からなるバイモーダル組織（α相）を形成（図 2）し、引張強度 1.1 GPa の高強度を維持したまま、破断伸びが 50 %まで向上した。この引張特性は Ti-6Al-4V 合金に匹敵する。

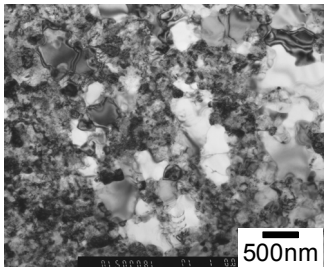


図2　HPT 加工後 150 ℃, 1 h 熱処理した試料の TEM 組織.

４．ま と め

HPT 加工で形成したサブミクロン結晶粒組織は、低温（150 ℃）での熱処理においてさえも、低転位密度のμm サイズの結晶粒組織となる。電気抵抗率の測定結果と合わせて考えると、拡散に伴う組織変化と考えられる。しかしながら、低温でこのような再結晶的な組織変化が生じる理由については不明である。

また、電気抵抗率の測定結果を利用して、熱処理によるω→α相割合を制御することが可能と考えられる。バイモーダル組織の定量的な組織制御による高強度・高延性発現の可能性が示唆された。

【研究部】

研　究　課　題　名
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
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 T_g =2/3 T_m）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。金属ガラスは指向性の低い金属結合で成立つため、構造的に均質で、そのことが高いガラス形成能を発揮する要素であると信じられてきた。ところが 2000 年に、現在までに開発された金属ガラスの中で最も高いガラス形成能を有することで知られる Pd-Ni-Cu-P 系金属ガラスに対して、ガラス遷移温度直下で超音波を印加した場合、ガラス母相内に動的部分結晶化相が網目状に発達する結果を申請者らが報告した [1]。均質ガラスの筆頭例であるべきだったこの金属ガラス内に、元々、強結合領域（SBR）と弱結合領域（WBR）によって構成される数 nm 程の不均質構造が発達していたことが明らかになり、現在、金属ガラスの不均質性と諸特性との関係に国の内外を問わず注目が集まっている。1978 年に Argon は、金属ガラスの降伏起源がナノスケールのせん断誘起緩和域(STZ)の発生にあり、これが拡大・統合することによってマクロ的な最大せん断すべり帯（シアバンド）の形成に至る機構を発表し、これが広く認知されている [2]。STZ をより多く発生できる金属ガラスは、より多くの外的付加エネルギーをその発生エネルギーに費やすことができるために靭性を稼ぐことができる上、多数のシアバンドを形成することができるので延性も顕著に現れるはずであろう。それでは金属ガラス中のどのサイトが STZ 化するのだろうか？申請者らが先に Pd 基金属ガラスにおいて観測した数 nm 程の WBR が優先的に STZ 化すると考える。従って、この WBR の実体や動的緩和機構を把握することは、これまでポアソン比等で間接的に議論されてきた金属ガラスの室温強度・靭性・延性の抜本的な理解に繋がると考えられる。それではこの内在的不均質性は、金属ガラスの過冷却液体の粘性率にはどのように反映するのだろうか？特にガラス遷移温度直上では、WBR および SBR の二つの領域が熱活性によって過冷却液体に遷移する動的緩和過程が重なって、マクロな粘性率が決定されると考えられる。従って、この WBR と SBR の実体、動的緩和・活性化機構とそれらの相互関係を把握することは、これまでフラジリティで間接的に議論されてきた粘性率の温度依存性の抜本的な理解に繋がると考えられる。そこで本研究では、金属ガラスの・靭性・延性（ポアソン比）と過冷却液体粘性率の温度依存性（フラジリティ）が密接な関係を有し、いずれも内在的不均質性に支配されることを種々の金属ガラスを用いて実験的に証明し、金属ガラスにおける力学的物性の発生機構の本質を浮き彫りにすることを目的とした。

２．研究経過

金属ガラスの本質は緩和でありその諸性質を支配している。この緩和現象は、そのガラス自体の構造や組織に密接に関連するため、金属ガラスが合金系に依存した種々のナノスケール不均質性(SBR や WBR)を有するならば、高分子がその複雑構造に関連したα, β, γ 等の緩和分散を呈するように、金属ガラスもその内在不均質性を反映した種々の動的緩和現象が温度域・周波数領域で分散して観測されるはずである。この測定結果を通して、種々の動的緩和における緩和時間の分布や活性化エネルギーを導出することができ、その大きさから緩和機構を考察することが出来る。更に、動的緩和は、金属ガラスに応力またはひずみ周期振動を与えることによって、内部構成原子またはその集団等のセグメントが相対的位置を可逆的に変化した場合に観測されるので、緩和発生サイトを機械的にシャッフルさせることと同じであり、このシャッフルを、構造が準安定に維持される時間より長く施すことによって、緩和サイトを強制的に相変態させることができる。よって、金属ガラスの動的緩和分散および動的結晶化組織を精査することによって、金属ガラス中に内在する構造的不均質性が把握できるものと考えられる。現在、金属-金属系および金属-半金属系金属ガラスについて、動的緩和挙動や動的結晶化挙動の違いを系統的に調査している。

３．研究成果

上記のような研究経過の中、本年度中にまとまった共同研究成果に焦点を絞って簡単に報告する。金属ガラスの動的緩和挙動と、(準) 静的高温粘性流動や室温延性上の特徴を結び付けて議論するためには、動

的周波数(ω)と（準）静的ひずみ速度($\dot{\varepsilon}$)間に存在する関係式について言及しなければならない。動的緩和挙動で導出される特性の内、弾性エネルギーおよび粘性損失エネルギーは、それぞれ、貯蔵弾性率(E')および損失弾性率(E'')とよばれ、見掛けの弾性エネルギーは複素弾性率、$|E^*| = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2}$ となる。いま、この動的複素弾性率が（準）静的変形下で観測される応力-ひずみ曲線上の変形初期における直線の傾き(E_{ap})に等しいとして考察を進めていく結果、$\omega = \dot{\varepsilon}/\varepsilon_y$ との関係式を導出することが出来た。ここでは、ε_y は降伏ひずみであり、金属ガラスの降伏ひずみの組成・温度・速度依存性は小さく 0.02 程度として近似的に扱うと、最終的に $\omega \approx 50\dot{\varepsilon}$ が導出される。図 1 は、$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ (a)および $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$ (b)の金属ガラスについて、上式を満足する $\omega = 5\times10^{-2}$ rad s^{-1} および $\dot{\varepsilon} = 1\times10^{-3}$ s^{-1} で測定した $|E^*|$ および E_{ap} の温度依存性を示しており、これらの重なり具合から、比較的 Strong な Zr 基金属ガラスにおいても、比較的 Fragile な Pd 基金属ガラスにおいても、関係式 $\omega \approx 50\dot{\varepsilon}$ が有効であることが実験的に確かめられた。

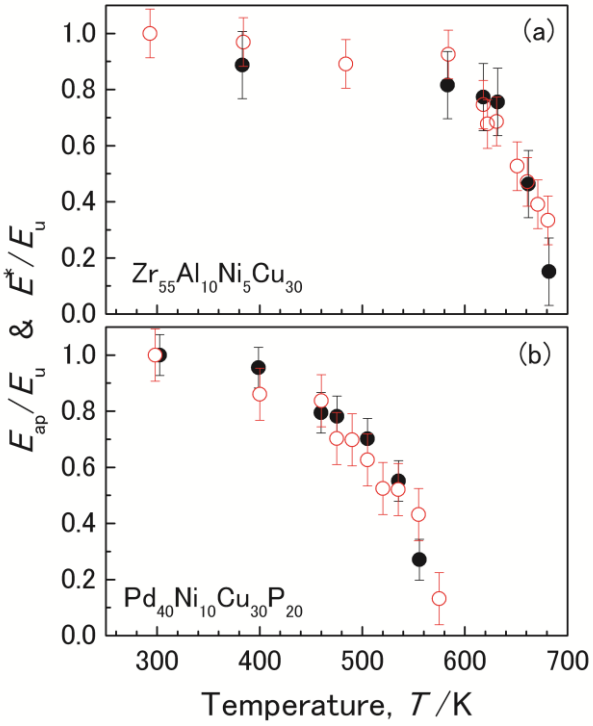


図 1: $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 金属ガラス(a)、および、$Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$ 金属ガラス(b)における動的複素弾性率(E^*)と準静的見掛けのヤング率(E_{ap})の温度依存性（ただし、動的周波数は $\omega = 5\times10^{-2}$ rad s^{-1} であり、準静的ひずみ速度は $\dot{\varepsilon} = 1\times10^{-3}$ s^{-1} と設定し、$\omega \approx 50\dot{\varepsilon}$ を満足する）

４．ま と め

金属ガラスの動的緩和および（準）静的緩和挙動を結びつける動的周波数とひずみ速度の関係は、金属ガラスの降伏ひずみが、合金系・温度や速度依存性が小さいことを利用して近似的に $\omega \approx 50\dot{\varepsilon}$ と導出することができた。この関係について、典型的金属-金属系および金属-半金属系金属ガラスを用いて調査し、その有効性を実験的に明らかにした。今後は、金属ガラスの内在不均質性を動的緩和によって明らかにし、この不均質性が（準）静的変形環境で発現する室温延性・靭性や高温域における粘性流動特性に及ぼす影響について、今回導出した関係式を用いて議論する。

発表論文

H. Kato, T. Ichitsubo, H. Igarashi, A. Inoue, *Appl. Phys. Lett.*, 95 (2009) 231911.

学会等発表

(1) H. Kato, A. Inoue, T. Ichitsubo, J. M. Pelletier and J. Saida
Dynamic α- & β- Relaxations in Metallic Glasses
The International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, 2009.9.02. Rome (Italy)
(2) H. Kato, T. Ichitsubo, J. M. Pelletier and A. Inoue
Mechanical Relaxations in Metallic Glasses
The 7th International Conference on Bulk Metallic Glasses, 2009.11.5. Busan (Korea)

シリコン・カーボン混晶の熱的安定性への格子歪みの影響

山梨大学大学院・医学工学総合研究部　有元圭介
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

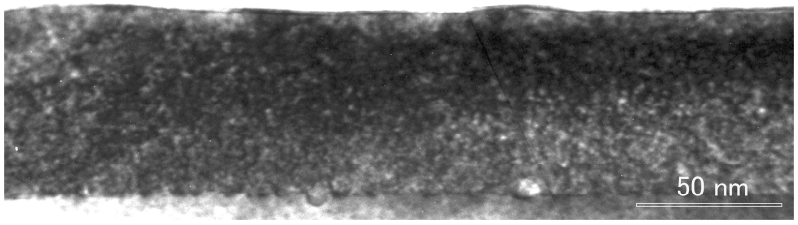
シリコン・カーボン混晶は、電子デバイスのチャネル材料や、Si-MOSFET のチャネル領域に応力を印加するためのストレッサとしての利用が想定される半導体である。この材料の問題点として、熱処理を施すと、β-SiC 相の析出を伴って母相の炭素組成が減少するということが報告されている。半導体デバイスの作製過程においては、不純物活性化や熱酸化などのプロセスにおいて試料は高温下にさらされる。β-SiC 相の析出は、歪みによるバンド構造変調効果を減ずるだけでなく、電気伝導における散乱要因となるため、素子特性の劣化につながる。熱処理におけるシリコン・カーボン複合体の形成については、歪みが駆動力となるという説がある（H.J. Osten 他、Semicond. Sci. Technol. 11, 1678)。本研究では、歪み $Si_{1-x}C_x$/Si 薄膜を微細化し、応力を緩和することによってシリコン・カーボン混晶の熱的安定性が変化するかどうかを調べた。

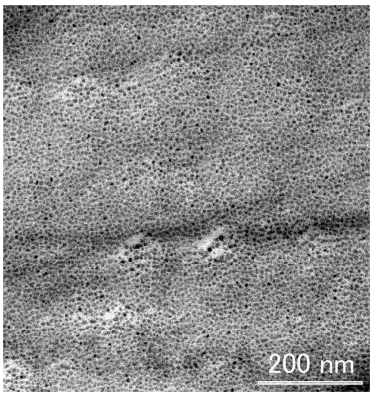
2．研究経過

化学気相成長法によって、炭素組成 1%、膜厚 80 nm の $Si_{1-x}C_x$ 層を p 型 Si(100)基板上に形成した。X 線回折測定と SIMS 測定の結果から、炭素原子のほぼ全てが格子位置にあり、$Si_{1-x}C_x$ 層と Si 基板の格子整合が保たれていることが確認された。次に、試料の表面にドライエッチングによって 1.5 μm の幅をもった溝を形成した。これにより、$Si_{1-x}C_x$ 層に印加されていた応力は部分的に緩和される。この試料に対して 900℃・N_2 雰囲気下で 60 分間熱処理を施し、断面を電子顕微鏡で観察した。

3．研究成果

図 1 に、微細化を行わなかった試料の透過電子顕微鏡像を示す。この試料は 900℃・N_2 雰囲気下で 30 分間熱処理を行ったものである。断面像・平面像ともに、粒状のコントラストが顕著である。回折図形の分析から、膜中にはβ-SiC 相が析出していることが確認された。転位等の結晶欠陥は観察されていない。これは、転位の形成によって歪みを緩和する他の多くの半導体ヘテロ構造とは大きく異なる点である。一方、微細化後に熱処理を施した試料の電子顕微鏡像を図 2 に示す。今回の観察は走査透過型電子顕微鏡を用いて行った。その結果、β-SiC 相の析出は確認されなかった。図 1 の試料に関する X 線逆格子マッピング測定の結果、$Si_{1-x}C_x$ 層と Si 基板の格子整合は熱処理後も保たれるが、格子位置炭素組成が低下したことにより、歪み率が低下していることが分かった。このことから、β-SiC 相の析出は歪み率エネルギーの解放と少なくとも連動した変化であるといえる。しかしながら、格子歪みがβ-SiC 相形成の駆動力の一部となっているかどうかを確認するためには、微細化した試料の歪み量の変化とミクロ構造の変化を更に詳細に調べる必要がある。





断面像　　平面像

図 1 微細化を行わなかった試料の透過電子顕微鏡像（900℃・30 分）

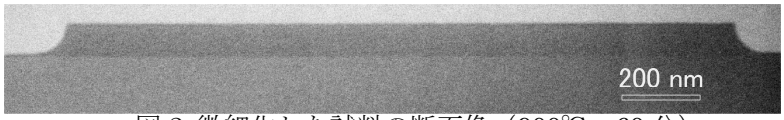


図 2 微細化した試料の断面像（900℃・60 分）

4．ま と め

微細化により応力を部分的に緩和された $Si_{1-x}C_x$ 層では、熱的安定性が増す可能性があることが分かった。熱的安定性は電子デバイスへの応用上大変重要な問題であり、今後詳細を調べていく予定である。

電子スピン共鳴による I-III-VI_2 族化合物半導体の欠陥構造の解明

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-VI_2 族化合物半導体が注目されている。しかしながら、この材料を用いた太陽電池の最高効率は、ここ数年間、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の解明が進んでいないことが考えられる。したがって、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を用いて、電子スピン共鳴(ESR)により、格子欠陥の同定を行うことを目的とする。蛍光 X 線を用いた元素分析やフォトルミネッセンス法による光学的特性のデータとも比較・対照し、より信頼性の高い固有欠陥の同定を行うことで、太陽電池用薄膜中に存在する欠陥種を同定する際の有用なデータを提供する。

２．研究経過

結晶はホットプレス法により、700℃で 1 時間、25MPa の圧力下で、育成した。これまでに I/III 族元素比を変数とした無添加 $CuInS_2$ バルク(5 種類)と $AgInS_2$ バルク(5 種類)および鉄族元素添加 $CuInS_2$ バルク(10 種類)と $AgInS_2$ バルク(10 種類)、Mn 添加量を変数とした $AgInSe_2$ バルク(3 種類)、$AgGaSe_2$ バルク(3 種類)の計 36 種類のサンプルについて、室温および 10K において ESR 測定を行ってきた。

３．研究成果

Mn 原子を添加した $AgInS_2$ 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。このとき、g 値は 1.98 であった。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 原子を添加した $AgInS_2$ バルクの 10 K における ESR 信号からは、図 1 に示すとおり 2 本の信号が観測されたものの、ハイパーファイン信号は明確には観測されなかった。Mn 原子を添加した $CuInS_2$ バルクの 10 K における ESR 信号からも、図 2 に示すとおり 10 本の信号が観測されたものの、ハイパーファイン信号は明確には観測されなかった。高濃度の Mn 原子を添加した ZnO 結晶や ZnS 薄膜などからも、$AgInS_2$ バルクや $CuInS_2$ バルクと同様な 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。

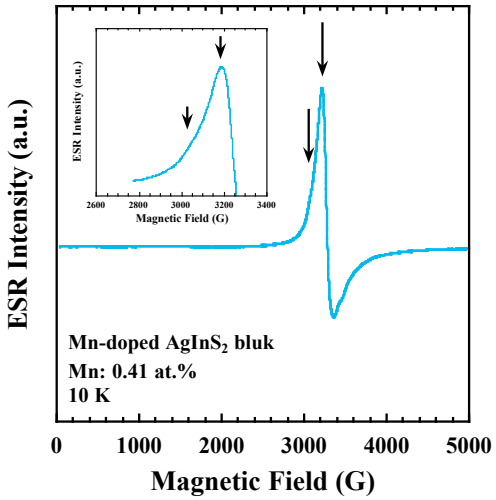


図 1. Mn 添加 $AgInS_2$ 結晶の 10K における ESR 信号

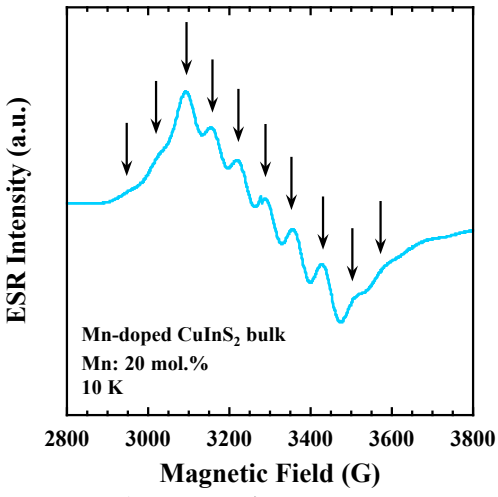


図 2. Mn 添加 $CuInS_2$ 結晶の 10K における ESR 信号

４．ま と め

ホットプレス法により育成を行った I-III-VI_2 族カルコパイライト形化合物半導体バルク結晶の ESR 測定を行った。Mn 原子を添加した $AgInS_2$ バルクおよび $CuInS_2$ バルクから、Mn に起因した欠陥と考えられる ESR 信号が観測された。今後、無添加 $AgInS_2$ バルクおよび $CuInS_2$ バルクを含め、さらに蛍光 X 線を用いた元素分析やフォトルミネッセンス法による光学的特性のデータとも比較・対照し、より信頼性の高い固有欠陥の同定を進める。

【研究部】

研究課題名
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

研究代表者名
東京都市大学・総合研究所・ 澤 野 憲 太 郎

研究分担者名
東京都市大学・総合研究所・ 星 裕 介、 那 須 賢 太 郎
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

半導体集積回路（LSI）技術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、LSIの最重要素子である、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 は大きな格子不整合(4.2%)が存在し、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が、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（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、固体ソース MBE 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 MBE を用いた歪み 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

これまでにガスソース MBE による SiGe バッファー層の形成手法を、イオン注入法を導入することによって進めてきており、薄い膜厚で高品質なバッファー層の形成に成功している。そこで今回は、歪み Ge チャネル層のガスソース成長に焦点を絞った。特に成長される Ge 層の歪み緩和を抑制すべく、低温での成長を試みた。ガスソース成長の場合、成長温度の低温化に伴って成長速度が大きく低下してしまうため、まずは適度な成長温度の条件出しを進めた。また、変調ドープデバイスの作製のために、Ge チャネル層上に SiGe スペーサー層を形成し、その後のドーピング構造は固体ソース MBE により行った。Ge チャネル層の歪み評価は X 線回折逆格子空間マッピング（XRD RSM）法により行い、電気伝導特性評価はホール測定により行った。

３．研究成果

図１に作製した試料の XRD RSM 像を示す。明瞭な Ge 層のピークが確認され、良質な結晶性を有していることが分かる。ピーク値の Qx に注目すると、SiGe バッファー層のそれと、Ge チャネル層のそれがほぼ等しく、すなわち面内格子定数が両層で等しいことを示している。つまり、Ge 層が完全に SiGe 緩和バッファー層に格子整合して（Pseudomorphic に）成長

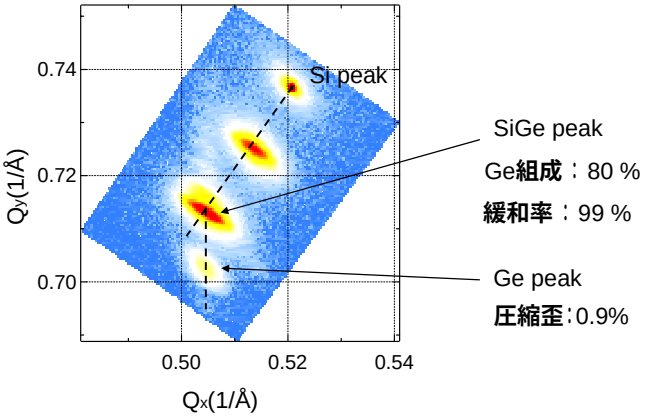


図１　歪み Ge チャネル試料の XRD RSM 像

しており、転位発生に伴う歪み緩和が完全に抑制されていると言える。このピーク値から得られた歪み量は 0.9 %であり、移動度向上に十分な量が得られている。なおこの試料の Ge 成長温度は 450℃であり、今回作製した他の試料の結果を考慮すると、この温度が最適値であった。

図２にこの構造の正孔移動度、正孔密度の温度特性を示す。低温領域で正孔密度、移動度ともに一定となる、この系での典型的な振る舞いが見られ、良質な 2 次元正孔ガスがGeチャネル層内に形成されていることが示された。特に低温の正孔移動度は 12000 cm^2/Vs、室温移動度は 1000 cm^2/Vsと非常に高く、これまでに固体ソースMBEで報告されている値とほぼ同等である。すなわち、ガスソースMBEでも固体ソースと同様に良質なGeチャネル層が形成でき、高移動度が達成できることが示されたと言える。ガスソースMBEを用いてこのような高移動度が得られたのはこれが初である。さらに今後、歪みをより大きくさせることで、移動度をさらに向上させることが可能であると考えられ、成長条件のさらなる最適化が望まれる。

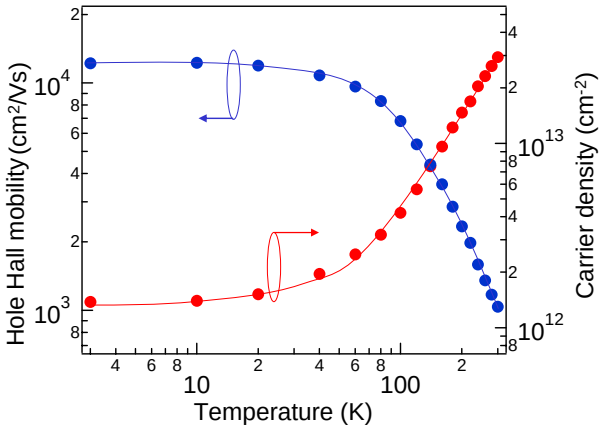


図２　歪み Ge チャネル試料の電気伝導特性

４．ま と め

次世代 CMOS の高移動度チャネルとして、歪み Ge チャネル構造の開発を行った。通常固体ソース MBE など低温成長を得意とする手法によって形成されるが、今回はより量産化に有利、かつ結晶性の向上が望まれるガスソース MBE を用いたチャネル形成を試みた。成長温度の最適化により、0.9 %の圧縮歪みを有する完全歪み Ge チャネル層の形成に成功し、さらに低温、室温ともに高移動度を得ることができた。これらの結果は、歪み Ge チャネルデバイスの実用化へ向けてガスソース成長が非常に有効であることを示している。

【研究部】

研　究　課　題　名
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

研究代表者名
東京都市大学・総合研究所・夏　金松

研究分担者名
東京都市大学・総合研究所・富永　隆一郎
東京都市大学・大学院工学研究科電気工学専攻・深水　聖司
東京都市大学・大学院工学研究科電気工学専攻・武田　雄貴

１．はじめに

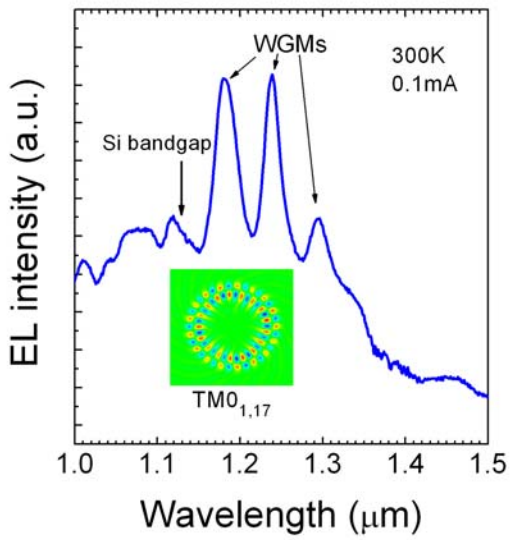
Si-based light-emitting devices are the core components for the next-generation optoelectronic integration on Si platform. In order to develop Si or Si-based materials as efficient light-emitting media, different kind of quantum structures have been introduced into Si-based materials to create active light-emitting centers. In our research, Ge self-assembled quantum dots are used as the light-emitting centers. However, the efficiency and spectrum purity of light emission from Ge dots is low, and far from the level of practical devices. The proposal is embedding Ge quantum dots into optical microcavities to utilize the optical resonance.

２．研究経過

Multiple layers of Ge self-assembled quantum dots were grown on silicon-on-insulator wafers by the gas-source molecular beam epitaxy in IMR. Then, electron-beam lithography (EBL) and reactive dry etching were used to form different optical microcavities on the wafer. The fabricated devices were characterized by room-temperature (RT) photoluminescence using a micro-photoluminescence system. For current-injected Si-based light emitting devices, p-i-n junctions were fabricated in the devices by multiple steps of EBL, ion-implantation, metal lift-off, and plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD). Current-injected devices were characterized by RT electroluminescence measurements.

３．研究成果

Very sharp resonant peaks were observed in the spectra recorded from microring resonators at RT. For a microring resonator with a 2-μm diameter, a recording quality factor of ~4000 was achieved. Current-injected light-emitting devices based photonic crystal nano-cavities and microdisk resonators were fabricated and tested. The figure on right side shows the RT electroluminescence spectrum of a 1.8-μm-big microdisk resonator with Ge dots. Clear resonant peaks were observed in the wavelength range of 1.1 to 1.4 μm. These peaks correspond to the whispering gallery modes (WGMs), which is confirmed by FDTD simulations. The inset shows the calculated mode profile of the WGM located around 1.2 μm.



４．ま と め

We have embedded Ge dots into different optical microcavities. RT photoluminescence spectra from microring resonators shown sharp resonant peaks with quality factor up to 4000. Clear resonant electroluminescence from current-injected microdisk with Ge dots was observed at RT for the first time.

1. Jinsong Xia, et. al., 'Room-temperature electroluminescence from Si microdisks with Ge self-assembled quantum dot', submitted to Applied Physics Letters.
2. Jinsong Xia, 'Current-injected Si microdisk with Ge self-assembled quantum dots', 2nd Photonics and OptoElectronics Meetings (POEM 2009), Wuhan China, Aug. 2009 (invited talk)
3. Jinsong Xia, et. al. 'Si-Based Light Emitting Devices Based on Ge Self-Assembled Quantum Dots in Optical Microcavities', 2009 International Symposium on Crystal Science and Technologies, Yamanashi Japan, Dec. 2009 (invited talk)

研　究　課　題　名
フラワー状構造窒化インジウムの結晶成長に関する研究

研究代表者名
静岡大学・工学部・坂元尚紀

研究分担者名
静岡大学・工学部・脇谷尚樹

１．はじめに

窒化インジウムはバンドギャップエネルギー約 0.7eV の化合物半導体である。赤外光に相当するバンドギャップを利用し、赤外発光・受光素子などへの応用 が期待されている物質である。我々はこれまでに、大気圧ハライド CVD 法により Si 基板へフラワー状構造を有する窒化インジウムを作製することに成功している。フラワー状構造は窒化インジウムの単結晶から成り立っているため、結晶格子面を反映した六回対称性を持った構造をしている。フラワー状構造 InN の応用分野は、近赤外光を利用した光通信技術が最適と考えている。応用形態としては発光のみならず、透明基板からの透過光を利用した 分光素子としても利用可能と考えている。近赤外光は空気散乱による信号ロスが少なく、かつ人体に無害な光として、室内や屋外での光通信への応用が期待されている。フラワー状構造 InN は InN の結晶構造を反映した六回対称性を有する形状であり、花柱・花弁のなす角度が厳密に一定であるため、指向性の高い発光・分光素子として 応用可能であると考えられる。通常、CVD 法による InN 成長では薄膜成長が起こることが一般的であるが、本実験条件においてはフラワー状構造を有する形状に成長が起こる。このことは薄膜とは全く異なる成長様式による結晶核発生・結晶成長が起きていることを意味している。現在は結晶核発生の本質的な原因が明らかになっていないが、これを理解することによりフラワー状構造 InN や柱状構造成長した InN のパターニングが可能となれば、さらに応用可能性が広がる。将来的なパターニングの可能性を検討するためにも、本研究提案である結晶成長様式に対する理解は必要不可欠であると考えている。
本研究計画では、TEM を利用した結晶断面の微構造および結晶構造解析等により、フラワー状構造窒化インジウムの結晶成長過程を詳細に検討することを最終的な目的とする。

２．研究経過

初めに TEM を利用した結晶断面を得るために、FIB(Focused Ion Beam)による加工を試みたが、フラワー状構造 InN はイオンビームによるダメージを極めて受けやすく、たちまち形状が変化してしまうために、通常の手法では加工が非常に困難であることが分かった。対応策としてはミリング条件の見直し、FIB 以外の手法による加工や試料表面への保護層のコーティング等の方法を検討中である。
TEM 用断面加工が困難であるため、Si 基板およびサファイア a 面基板を用い、異なる基板上へ成長させ XRD により解析することでフラワー状構造 InN の結晶成長メカニズムの調査を行った。その結果、Si(100)基板上およびサファイア a 面基板上のいずれにおいてもフラワー状構造を有する InN 微粒子が得られることが分かった。また XRD 極点測定により、フラワー状構造 InN の結晶構造はいずれの基板上でも六方晶 InN であったが、面内配向性が異なり、Si 基板上では無配向であるのに対し、サファイア基板上では六回対称性を有する面内配向性が確認された。この原因は InN との格子整合の違いにあると考えられ、基板上における結晶核からの成長様式にも影響を与えていることが示唆された。このことから、InN の結晶成長には基板との相互作用が大きく影響を与えている可能性が考えられる。特にサファイア a 面基板上における面内配向性の原因は格子マッチングによることが示唆される。現在はこれらの試料について時系列を追った成長過程を XRD により解析中である。

３．研究成果

1. "APHCVD 法により作製されたフラワー状構造 InN の結晶成長に及ぼす基板の影響"坂元尚紀　他、日本セラミックス協会　第 29 回エレクトロセラミックス研究討論会（東京）(2009)
2. "APHCVD 法により作製された柱状／フラワー状 InN 結晶の結晶成長"坂元尚紀　他、2009 年秋季 第 70 回応用物理学会学術講演会（富山）(2009)
3. "Oriented Crystal growth of Flower-like Structured InN on Sapphire Substrate by Halide Chemical Vapor Deposition" N. Sakamoto et al., ICMAT2009&IUMRS-ICA2009(Singapore)(2009)

４．ま と め

フラワー状構造 InN の結晶成長機構解明のため、薄片化により TEM を用いた解析を目指していたが、現段階では加工の困難さのために TEM 観察には至っていない。異なる基板上への成長を通じて、サファイア基板上では格子マッチングを強く反映した結晶成長が起きていることが明らかとなった。来年度はミリング条件等の見直しによる試料薄片化と TEM 観察、および時系列を追った詳細な結晶成長機構解明を行いたい。

新規機能性複合層状化合物の作製及び構造・物性評価

荻野拓

１．はじめに

層状酸化物は銅酸化物高温超伝導体の高い超伝導転移温度や $LaMnO_3$ 系における巨大磁気抵抗効果など、その構造に由来した特異な物性を示すことが知られる。特に 2008 年に、フルオライト型の酸化物層とニクタイド層が積層した構造を持つ *RE*FeAsO (*RE*: 希土類元素)において 50K を超える高い超伝導転移温度（T_c）が報告されており、酸化物層と 15 族・16 族元素層との積層構造を有する層状複合アニオン化合物が注目を集めている。これらの材料系は、複数のアニオンを有することにより特異な構造及び物性を示すと考えられるが、系統的な材料探索が行われておらず、まだ多くの物質開発の余地が残されている。我々は、超伝導や透明導電体としての興味から以前より複合層状化合物の材料探索を行っており、特にペロブスカイト酸化物層とフルオライト型硫化物層を有する層状酸硫化物について多くの新物質を発見している。そこで、これまでの知見を生かし、酸化物層とリン・砒素・硫黄やセレンなどのアニオン層が積層した複合層状化合物について、独自の観点から新規物質を設計し、合成を行うことで従来にない優れた機能性を有する新物質を開発する。これらの系は、酸化物層の構造・導入可能な元素に関してはフルオライト型酸化物層より遥かに多様性に富んでいる。申請者はペロブスカイト型酸化物層を有する酸硫化物研究の過程から、これらの系ではまだ多くの材料探索の余地があることを明らかにしている。そこで本研究では、ペロブスカイト酸化物層を有する層状複合アニオン化合物について新物質を探索し、その固体物性を明らかにした上で、超伝導性や透明導電性など優れた機能性を発現させることを目的として実験を行った。

２．研究経過

我々はこれまでの層状酸硫化物の新物質探索の過程で、複合層状化合物相の生成には合成温度領域における価数安定性及び構造安定性が非常に重要であることを見出している。過去に申請者が発見した $(Cu_2S_2)(Sr_2CuO_2)$は、高温超伝導体の特徴である 2 次元的な CuO_2 面を持つ物質である。しかし通常の固相反応温度である 600℃～1000℃での反応では酸化還元反応が進行して原料が $SrSO_4$ と Cu に分解し、酸硫化物相は得られない。これは硫黄存在下の高温では Cu の+0 価（金属 Cu）が安定なためである。しかし価数安定性を考慮し、微細粉原料を用いて 400℃程度で固相反応を行うことではじめて、層状酸硫化物を見出している。また層状酸硫化物の既報の物質の軸長・イオン半径等から構造安定性を検討し、酸化物層の厚み y が薄い場合は硫化物層の母相である Cu_2S の格子定数（≒Cu_2S_2 層の理論的な a 軸長）により構造が制約されるが、相対的に酸化物層が厚い場合には構造的な自由度が高く様々なカチオンが導入可能であることを見出し、酸化物層に Sc や Ba などを導入することで新たな物質を発見している。これらの知見から、酸セレン化物・酸リン化物・酸砒化物などについてもスクリーニングしたところ、多くの材料探索の余地が残されていることが分かった。特に酸化物層としてペロブスカイト構造を持つ物質は、酸硫化物・酸砒化物などで一部の物質が知られているもののほとんど材料探索が行われておらず、新物質探索の余地は非常に大きい。そこでこれらの知見を元に、本研究ではペロブスカイト酸化物層を有する層状複合アニオン化合物について精力的に新物質の探索を行った。

３．研究成果

FeAs, NiAs, P, SrO, MgO, Fe, Ti, TiO_2, Sc_2O_3, Cr_2O_3,等の原料粉末をアルゴン雰囲気下のグローブボックス中で仕込み組成の比に混合し、ペレット成形を行った。試料を真空下の石英管に封入し、1000℃～1300℃の温度で焼成した。作製した試料の相の同定と格子定数の精密化は粉末 X 線回折(XRD)により行った。また、合成に成功した新物質に対しては Rietan-2000 を用いて Rietveld 法により構造を精密化した。試料の物性は、SQUID 磁束計による磁化測定、交流四端子法による抵抗率測定などを行い評価した。

まず本系の過去の研究と材料探索の過程から、層状複合アニオン化合物の設計指針を確立した。第 1 に、ペロブスカイト層とアンチフルオライト層のカチオンは、アニオン Xや結晶構造に応じた価数を有する必要があり、特に合成温度領域で目的価数を有している必要がある。またそれぞれのカチオンのイオン半径はペロブスカイト型層の Tolerance factor が 0.9 ~ 1.0 の範囲にある組み合わせでなければならず、さらにアンチフルオライト型層との格子整合性も考慮しなければならない。また、酸化物層・アンチフルオライト型層それぞれの元素選択においては、酸塩基反応における HSAB 則と同様の考え方が必要であることが分かった。各々のカチオン・アニオンを酸・塩基に見立てた場合、O が硬い塩基、X が軟らかい塩基に相当するため、硬い酸（カチオン）ほど酸素との結合を、軟らかい酸ほど X との結合を形成する傾向があることを見出した。そのため、M は M' より”硬い”カチオンでなければならない。本年度は、アンチフルオライト型層として、超伝導体となることが期待できる FePn 層及び NiPn 層(Pn = P, As)を持つ物質を中心に新物質探索を行った。上記の指針に基づき系統的な材料探索を行ったことにより、$(Fe_2As_2)(Sr_4Sc_2O_6)$、

$(Fe_2As_2)(Sr_4Cr_2O_6)$、$(Fe_2P_2)(Sr_4Sc_2O_6)$、$(Ni_2P_2)(Sr_4Sc_2O_6)$、$(Ni_2As_2)(Sr_4Sc_2O_6)$の 5 種類の新物質を発見した[1-3]。発見した新物質はいずれも図 1 のような結晶構造を持ち、非常に二次元性の高い構造を有していることが特徴である。これら新物質の帯磁率及び抵抗率を測定した結果、$(Fe_2P_2)(Sr_4Sc_2O_6)$、$(Ni_2P_2)(Sr_4Sc_2O_6)$、$(Ni_2As_2)(Sr_4Sc_2O_6)$の三種の新物質において完全反磁性とゼロ抵抗を確認し、新超伝導体であることを明らかにした。特に$(Fe_2P_2)(Sr_4Sc_2O_6)$は超伝導転移温度が 17 K と、常圧で As を含まない鉄系超伝導体として最も高い転移温度を有していた（図 2)。また一連の新物質の構造的特徴を明らかにし、これらの物質が 1111 系より長い Fe-*Pn* 距離を有し、鉄ニクタイド層の構造的完全性が 1111 系よりも相対的に高いことを明らかにした。鉄系超伝導体では、鉄ニクタイド層の局所構造が超伝導転移温度を決定する重要因子とされており、$(Fe_2P_2)(Sr_4Sc_2O_6)$の高い転移温度もこのためと考えられる。またこれら一連の発見を契機として、現在ペロブスカイト酸化物層を有する鉄砒化物は、非常に多くの研究者が参入する鉄系超伝導体の中でも最も研究の活発な一分野となっている。本系が発見されて 10 日前後で他グループによる研究も開始され、現在までに 37K の超伝導転移温度を持つ$(Fe_2As_2)(Sr_4V_2O_6)$などいくつかの物質が他のグループにより報告されている。申請者らはこの$(Fe_2As_2)(Sr_4V_2O_6)$についても超伝導転移温度が高圧下で 46 K まで上昇することを明らかにしており[4]この系は鉄系超伝導体の中でも二番目に高い超伝導転移を有する化合物群となっている。

４．ま と め

新しい機能性材料としてペロブスカイト酸化物層を有する層状複合アニオン化合物に着目し、その中で特に Fe*Pn* 層及び Ni*Pn* 層を持つ化合物を探索した。系統的な材料探索の結果、常圧で As を含まない鉄系超伝導体として最も高い転移温度を有する$(Fe_2P_2)(Sr_4Sc_2O_6)$を初め、5 種類の化合物を発見した。またこれらの化合物の構造的特徴を明らかにした。現在は FeAs 層を有する新物質へのキャリアドープによる超伝導の発現、発見した超伝導体群の T_c の向上、さらなる新物質の探索などを進めている。

[1] H. Ogino, Y. Matsumura, Y. Katsura, K. Ushiyama, S. Horii, K. Kishio and J. Shimoyama, Supercond. Sci. Technol. **22** (2009) 075008. (SUST Highlights of 2009)

[2] H. Ogino, Y. Matsumura, Y. Katsura, K. Ushiyama, S. Horii, K. Kishio and J. Shimoyama, Supercond. Sci. Technol. **22** (2009) 085001. (SUST Highlights of 2009)

[3] Y. Matsumura, H. Ogino, Y. Katsura, S. Horii, K. Kishio and J. Shimoyama, *Appl. Phys. Express* **2** (2009) 063007

[4] H. Kotegawa, T. Kawazoe, H. Tou, K. Murata, H. Ogino, K. Kishio and J. Shimoyama, *J. Phys. Soc. Jpn* **78** (2009) 123707.

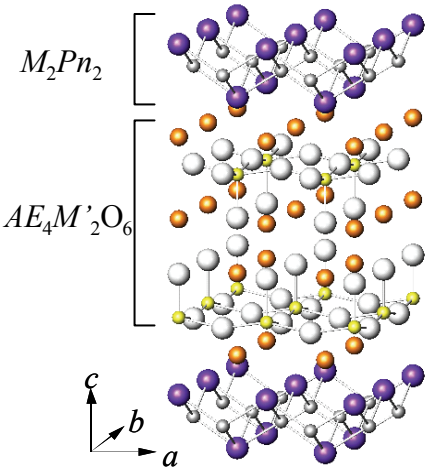


図 1 $(M_2Pn_2)(Sr_4M_2O_6)$の結晶構造

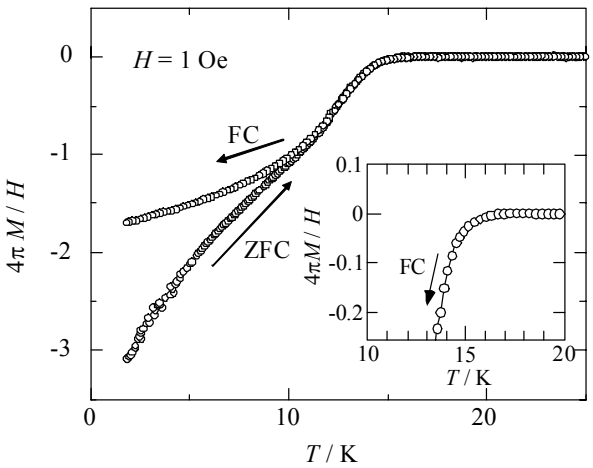


図 2 $(Fe_2P_2)(Sr_4Sc_2O_6)$の磁化率の温度依存性

研　究　課　題　名
$Fe(Se_{1-x}Te_x)_y$の磁気揺らぎと Te-Fe-Te 角の関係

研究代表者名
九州工業大学・大学院生命体工学研究科・飯久保 智

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・藤田　全基

１．はじめに

超伝導転移温度 T_c が 50K を超える新規 Fe 系高温超伝導体は、その超伝導発現メカニズムに関して大きな注目を集めている。その高い T_c に寄与している具体的な要因を、実験的に明らかにすることは最重要課題であるといえる。この系の超伝導は磁気秩序相の近傍で発現することから、磁気揺らぎの振舞いが注目される。また結晶構造との関連性では、李らが粉末中性子回折を用いた詳細な構造解析により、As-Fe-As 角と T_c の間に密接な相関があることを明らかにしている。そこで本研究は、新規 Fe 系高温超伝導体の結晶・磁気構造と、磁気揺らぎの研究を系統的に行い、それらの間にどのような相関関係があるかを明らかにすることを目的とした。

２．研究経過

$Fe(Se_{1-x}Te_x)_y$は、T_c~14Kとやや低いながらも最も単純な結晶構造を持ち、他の鉄系超伝導体よりも単純な物性が観測されると期待される。特にこの系の非超伝導組成では反強磁性秩序が観測されるが、その反強磁性磁気構造が他のFeAs系と異なっており、超伝導相の磁気揺らぎとどのような関わりを持っているかが興味深い。そこで今年度は、$Fe(Se_{1-x}Te_x)_y$の動的なものも含めた磁気相関が他のFeAs系とどのように違うかを詳細に調べる目的で、中性子回折実験と中性子非弾性散乱を行った。実験には、東北大所有の中性子散乱装置、HERMES、AKANE、TOPANを使用した。実験に用いた試料は、$Fe(Se_{1-x}Te_x)_{0.92}$のうち、超伝導相(x=0.75)、反強磁性相(x=1)の二つを用いた。

３．研究成果

まず反強磁性相の $FeTe_{0.92}$ では、報告されている通り FeAs 系とは異なる磁気構造を有することを確認した。また、動的な磁気相関においても、他の FeAs 系とは明確に異なっていることが示された。ところが超伝導相の $Fe(Se_{0.25}Te_{0.75})_{0.92}$ では、中性子非弾性散乱の結果、FeAs 系と共通の波数ベクトルを持つ磁気揺らぎが~10meV 付近のエネルギー域に存在することを明らかにした。この結果は、超伝導とその共通の磁気揺らぎが密接な関わりを持つことを示している。これに関して、論文発表（Antiferromagnetic Fluctuations in $Fe(Se_{1-x}Te_x)_{0.92}$ (x=0.75, 1) Observed by Inelastic Neutron Scattering; S. Iikubo, M. Fujita, S. Niitaka, and H. Takagi, Journal of the Physical Society of Japan 78, 103704, (2009)）と日本物理学会、超伝導国際会議 M2S-IX に成果発表を行った。一連の成果は$Fe(Se_{1-x}Te_x)_y$の磁気揺らぎの研究における、国内で最初の実験結果である。

４．ま と め

本研究では $Fe(Se_{1-x}Te_x)_y$ 系の磁気揺らぎに着目し、超伝導発現メカニズムに対する磁気揺らぎの役割について調べた。今回、超伝導領域で共通の波数ベクトルを有する磁気揺らぎが観測されたことで、磁気揺らぎの超伝導に果たす役割が重要であることが示唆された。一方、本測定に用いた試料は粉末試料であったために、空間の異方的な情報が損なわれているとともに、詳細を議論するには強度も十分でなかった。そこで次年度以降は単結晶を用いて、磁気揺らぎの更なる詳細な性質を明らかにしていくことが必要であると考えている。

ラーベス相金属間化合物磁性体の磁気体積効果

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

最近、有限温度で強磁性転移を起こす物質について、熱電効果、強磁性形状記憶効果やハーフメタル特性など多様な機能性が注目されており、材料応用化を視野に入れた研究が活発に行なわれている。本研究では強磁性相転移近傍での巨大磁気熱量効果(エントロピー放出や吸収)や巨大体積磁歪(磁気相転移にともなう歪み)を探索する。

強磁性転移の起源は、その物質が「遍歴電子系」か「局在スピン系」で大きく異なる。通常磁気熱量効果の大きさは相転移に伴う磁化(電子スピンの自由度変化に付随する磁気モーメント変化)と熱膨張(又は収縮)の2つによって決まるが、遍歴電子系物質は磁気転移に伴う体積異常が必ず正である(膨張する)。一方、局在スピン系物質の場合、結晶学的には体積異常が正(膨張)にも負(収縮)にもなり得る。具体的に言えば、磁気転移によって収縮する物質を選べば、磁化と収縮によるエントロピー変化は符号が同じため、両者の相乗効果による大きなエントロピー変化が期待出来る。

ラーベス相金属間化合物はＡ，Ｂ二元合金系のＡＢ２組成で形成される金属間化合物で、Ａ，Ｂ元素として希土類元素や遷移元素を含むものが多く磁性研究の対象として重要である。特に C15 型物質 AB2 は立方晶の簡単な結晶構造で理論的な考察も行ない易く、A に希土類もしくはアクチノイドを選ぶ事により強磁性転移を持ち、B の遷移金属によって遍歴電子系にも局在スピン系にもなる。本研究で様々な化合物を作製および評価する事により、強磁性体全般について磁気体積効果や磁気熱量効果に関して統一的な理解を得ることを目的とした。

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 0.2㎜/min.であった。できあがった単結晶はサイズが約 3.5～4.0㎜φ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) $CeAl_2$ は T_N~3.8 K の反強磁性体、$ErAl_2$ は T_C~15 K の強磁性体である。本研究では $Ce_xEr_{1-x}Al_2$ 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 近傍においてスピ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。

(2) RAl_2 (R=Gd,Tb,Dy)はすべて強磁性体で、T_C~はそれぞれ 173K, 105K, 60K である。これらの系はどれも強磁性転移に伴って負の熱膨張、すなわち体積収縮が起こる点が特徴的である。この事実は、系の強磁性が希土類原子核の持つ 4f 電子の局在磁気モーメントに起因している事を意味する。本研究では単結晶を用いて、熱膨張の異方性の観測を行った。全ての結晶軸において強磁性相・常磁性相の両方で熱膨張は一致した。つまり結晶は構造相転移を起こしておらず、立方晶を保っている。この場合、体積膨張 ω=ΔV/V と線膨張 Δl/l は簡単な関係式 ω=3Δl/l で表せるので、モデル計算を簡略化する事が出来る。本研究では RAl_2 (R=Gd, Tb, Dy)の 3 種について磁化・比熱・熱膨張といった基礎物性測定をおこない、磁気交換相互作用の体積依存性 dJ/dω および磁気熱量効果の大きさを求めた。

４．ま と め

本年度は得られた単結晶を用いて、圧力誘起量子相転移の探索および磁気体積効果を支配する交換相互作用の実験的観測をおこなった。どちらも精密な実験を要するもので、純良な単結晶育成は必要不可欠なものである。今後さらなる単結晶純良化や新物質探索から、圧力誘起超伝導や巨大磁気体積効果、巨大磁気熱量効果など新奇物性の探索を試みる。

中空構造を有する磁性ナノ粒子の磁気特性

研究代表者名
大阪大学・産業科学研究所・仲村龍介

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・水口将輝，高梨弘毅

１．はじめに

近年，ナノ粒子やナノロッドなどの低次元ナノ構造体の形態を制御し，機能性を付与する研究が展開されている．特に，粒子内部に孔を有するナノ中空粒子はユニークなナノマテリアル構造体として，注目されている．研究代表者らはこれまでに，金属ナノ粒子(Cu, Zn, Al, Ni, Fe)を大気中で酸化させると中空構造の酸化物ナノ粒子が形成する現象を系統的に研究し，その形成メカニズムや構造安定性を明らかにした[1,2]．形成メカニズムに関する知見は確立されつつあり，現在，様々な物性の評価に関心が寄せられている．中空粒子の磁気特性については，磁区構造変化に関する理論計算[3]や γFe_2O_3 中空粒子の磁気特性に関する実験研究[4]がなされている．しかしながら，研究例はこれらに限られ，更なる研究の進展が望まれる．本研究では，Ni および Fe ナノ粒子を酸化させて得られる中空構造の NiO および Fe_3O_4 の磁気特性を評価した．

２．研究経過

電子ビーム蒸着装置を用いて，Al_2O_3 基板(4×4×1mm^3)上に Ni および Fe ナノ粒子を作製した．基板温度を 873~973 K とし，粒径を 10~50 nm の範囲で制御した．なお，蒸着量の膜厚換算値を 5nm の一定値とした．その後，400℃の温度範囲において大気中で酸化させ，中空構造の NiO および Fe_3O_4 を形成させた．SQUID を用いて，5 および 295 K において-40~40 kOe の範囲における磁化曲線を測定した．また，磁場冷却(Field Cooling, FC)および無磁場冷却(Zero Field Cooling, ZFC)下での磁化測定を行った．FC 測定では 30 kOe の磁場を印加した状態で，ZFC 測定では磁場を印加しない状態で，それぞれ室温(295 K)から 5K まで冷却した後に，無磁場で 5K から 295K まで昇温し磁化を測定した．測定した磁化の値から，Al_2O_3 基板のみから得られた磁化の値を差し引き，ナノ粒子の磁化を算出した．すべての測定において，膜面を磁場に平行とした．

３．研究成果

図 1(a)に NiO 中空粒子の磁化曲線を示す．磁場の印加にしたがって磁化が飽和へ向かう挙動が見られる．バルク体では反強磁性体の NiO はナノ粒子となるとフェリ磁性を示すと言われており[5]，異なった挙動が観測された．20~30nm および 30~50nm の異なる粒径範囲の NiO 中空粒子から得られた磁化曲線はほぼ一致している．図 1(b)に示すように，フェリ磁性体の Fe_3O_4 中空ナノ粒子においても，NiO と同様の磁化曲線が得られた．図 2(a)および(b)に NiO および Fe_3O_4 中空ナノ粒子の FC 測定の結果を示す．いずれも，温度上昇に伴い磁化が減少しており，ナノ粒子の超常磁性的な挙動が示唆される．ZFC の磁化測定では，磁化の値は SQUID の測定下限の 10^{-6} emu 近傍の値を示し，温度に対して一定であった．

酸化物ナノ中空粒子を高温でアニールすると，内部の孔は収縮および消滅し，中実な粒子となる．NiO 中空粒子を大気中，650℃で 10h アニールした試料の磁化曲線を測定した．その結果を，図 1(a)の中空粒子の結果とともに図 3 に示す．わずかではあるが，中空粒子のほうが飽和磁化は小さく，磁化が飽和しやすい傾向を示した．

４．ま と め

反磁性のアルミナ基板上に中空ナノ粒子を作製し，その磁化を測定することができた．研究成果で述べたように，ZFC の測定において磁化の極大値は出現せず，ブロッキング温度を評価することはできなかった．冷却後に弱い磁場を印加した状態での測定が必要と思われる．特に，中空粒子と孔のない中実粒子においてブロッキング温度に違いが生じるか否か検討が必要である．さらに，膜面を磁場に垂直とした測定を行い，これまでの結果との比較から，粒子間相互作用の議論も課題である．

参考文献
[1] Nakamura et al.: J. Appl. Phys., 101(2007)074303.
[2] Nakamura et al.: Acta Mater., 57(2009)4261.
[3] Goll et al.: Phys. Rev. B, 70(2004)184432.
[4] Cabot et al.: Phys. Rev. B, 79(2009)094419.
[5] Kodama et al.: Phys. Rev. Lett., 18(1997)1393.

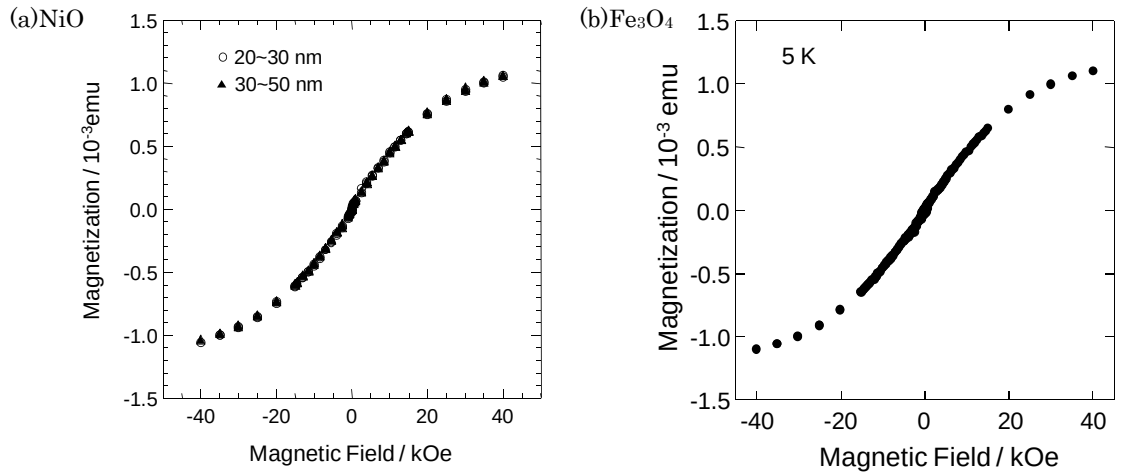


図 1. (a)NiO および(b)Fe_3O_4 中空粒子の 5K における磁化曲線. (a)には 20~30nm および 30~50nm の 2 種類の粒径分布をもつ試料から得られた磁化曲線を示している.

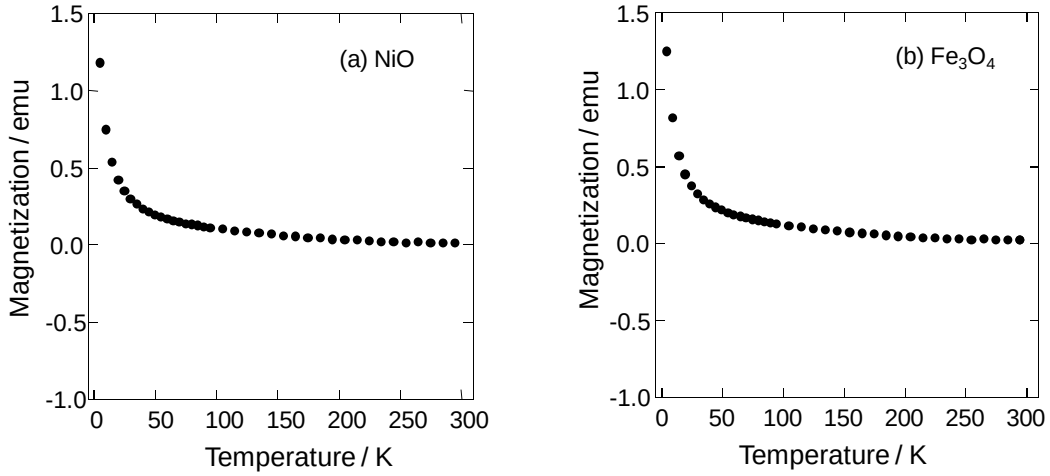


図 2. (a)NiO および(b)Fe_3O_4 中空粒子における 30kOe 磁場冷却.

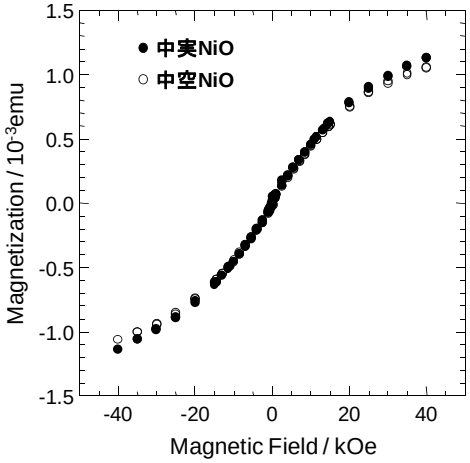


図 3. NiO 中空および中実粒子の 5K における磁化曲線.

RF マグネトロンスパッタリング法によるシリコン徐放型リン酸カルシウムコーティング膜の作製とその評価

東北大学大学院工学研究科　材料システム工学専攻　上田　恭介

1. はじめに

チタンおよびチタン合金は優れた機械的特性、耐食性および生体適合性を有するために硬組織代替デバイスとして用いられている。硬組織代替デバイスには骨との迅速で強固な結合が求められているが、リン酸カルシウムコーティングはチタンの骨適合性向上に有効な手段の一つであるため、多くの研究が行われている。当グループでは低温、薄膜プロセスが可能である RF マグネトロンスパッタリング法に着目し、チタン基板上にβ型リン酸三カルシウム($Ca_3(PO_4)_2$, β-TCP)ターゲットを用いて非晶質リン酸カルシウム(ACP)および結晶質相であるオキシアパタイト($Ca_{10}(PO_4)_6O$, OAp)の作製および生体内外評価を行ってきた。その中でコーティング膜の熱処理による結晶性増加により、擬似体液中および生体内への溶解性が減少することを明らかにしてきた。

一方、Si は骨形成に遺伝子レベルで関与しているという報告がなされており、ハイドロキシアパタイト($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, HAp)や TCP などのリン酸カルシウムへの Si 添加は骨適合性を向上させることが知られている。Kasuga はスキャフォルド用生体活性ガラスとして $60CaO\text{-}30P_2O_5\text{-}7Na_2O\text{-}3TiO_2$ (mol%, PIG3)を開発し、優れた骨適合性を報告してきたが [1]、Si を添加することで更なる生体適合性の向上が期待される。

本研究では Si 含有 PIG3 ターゲットを用いた RF マグネトロンスパッタリング法によるチタン基板上への Si 含有リン酸カルシウム薄膜の作製およびその評価を目的とした。

Table 1 Deposition conditions

RF power, P / W:	75, 150
Total pressure, P_{tot} / Pa:	0.5, 5
Gas flow rate / $m^3 \cdot s^{-1}$:	3.3×10^{-7}
Sputtering gas:	Ar-O_2 (C_{O2} = 0 ~ 50%)
Substrate temperature:	R. T.
Target:	PIG3, 3Si-PIG3

2. 研究経過

2.1 コーティング膜の作製

鏡面研磨工業用純チタン(CP Ti, 10×10×1 mm)を基板として、RF マグネトロンスパッタリング法によりコーティング膜を作製した。ターゲットには、PIG3 および PIG3 に SiO_2 を 3mass%添加した 3Si-PIG3 をそれぞれ使用した。$CaCO_3$、Na_2CO_3、TiO_2 および H_3PO_4 を目的の組成となるように秤量し超純水にてスラリーを作製した。このスラリーを乾燥後プラチナ坩堝中で 1673 K、1.8 ks 溶融し、キャストした。得られたキャスト材を 923 K、10.8 ks 大気中にて熱処理後、φ 49 mm×5 mm に整形しターゲットとして使用した。また、3Si-PIG3 においてはスラリー作製時に SiO_2 粉末を添加し、1873 K にて溶解した。成膜条件をまとめたものを Table 1 に示す。

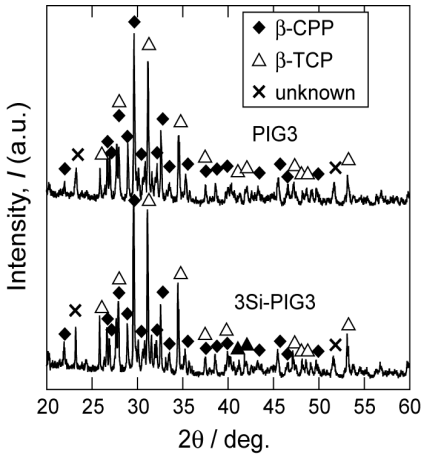


Fig. 1 XRD patterns of the PIG3 and 3Si-PIG3 targets.

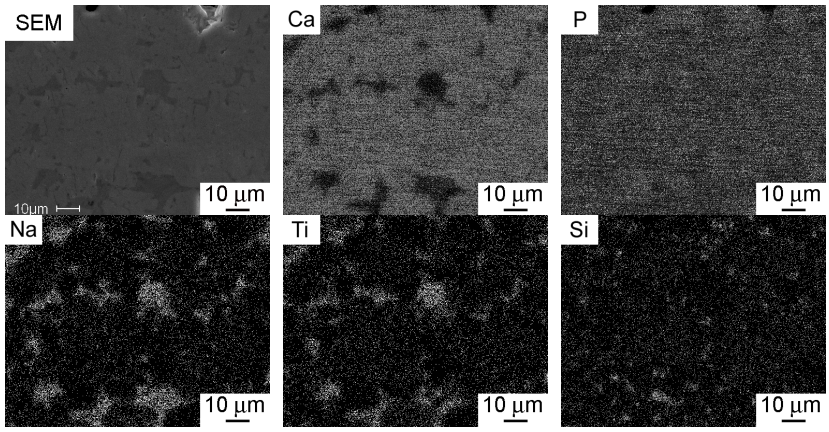


Fig. 2 SEM image and EDX mapping of 3Si-PIG3 target.

2.2 評価

コーティング膜は薄膜 XRD(α-2θ, α = 1°)、FTIR およびラマン分光法(反射法)による相同定、SEM による表面観察、EDX による組成分析をそれぞれ行った。成膜速度は触針式段差計にてコーティング膜厚を測定することで求めた。

3. 研究成果

3.1 ターゲットの作製

Fig. 1 に PIG3 および 3Si-PIG3 ターゲットの XRD パターンを示す。PIG3、3Si-PIG3 ともにβ-$Ca_2P_2O_7$ (CPP)およびβ-TCP 相が確認された。Fig. 2 に 3Si-PIG3 ターゲット表面の EDX による組成マッピングを示す。Si の存在が確認されたが、各元素はいずれも分相していた。しかし、分相はミクロ的であるためスパッタリング用ターゲットとして問題ないと判断した。

3.2 コーティング膜の評価

Fig. 3 に PIG3 および 3Si-PIG3 ターゲットを用いて成膜した際の成膜速度を RF 出力(P)、チャンバー内圧力(P_{tot})、スパッタガス中の酸素濃度(C_{O2})に関してまとめたものを示す。RF 出力の増加、チャンバー内圧力および酸素濃度の低下に伴い成膜速度は増加することが明らかとなった。また、ターゲットの種類による成膜速度の大きな差は確認されなかった。Fig. 4 に PIG3 および 3Si-PIG3 ターゲットを用い各条件にて成膜した際の XRD パターンを示す。なお、成膜時間を制御することで膜厚は 0.5 μm に統一した。得られたコーティング膜は主に ACP 相であったが、一部の条件で ACP と結晶質相である OAp の混相が確認された。Fig. 5 に P = 150 W、P_{tot} = 5.0 Pa、C_{O2} = 0%にて成膜したコーティング膜の EDX およびラマンスペクトルを示す。いずれのターゲットを用いた場合においても EDX スペクトルから Ca、P、O、Na および Ti のピークが検出された。ただし Ti に関してはコーティング膜および基板両方に由来するピークである。3Si-PIG3 ターゲットを用いたコーティング膜では、EDX 分析で Si の存在が確認され、ラマンスペクトルからは Si-O 結合に起因するピークが確認された。以上のことから、3Si-PIG3 ターゲットを用いることで Si 含有非晶質リン酸カルシウムコーティング膜を作製できることが確認された。

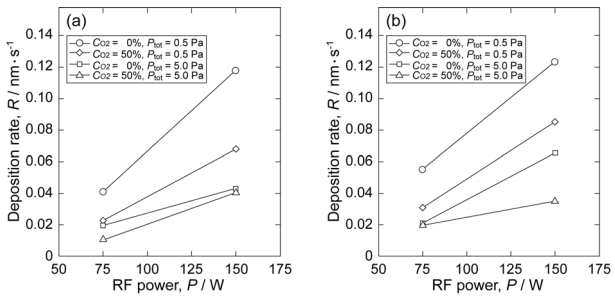


Fig. 3 Effect of RF power on deposition rate of coating films fabricated using (a) PIG3 and (b) 3Si-PIG3 targets at various total pressures and oxygen gas concentrations for 9.0 ks.

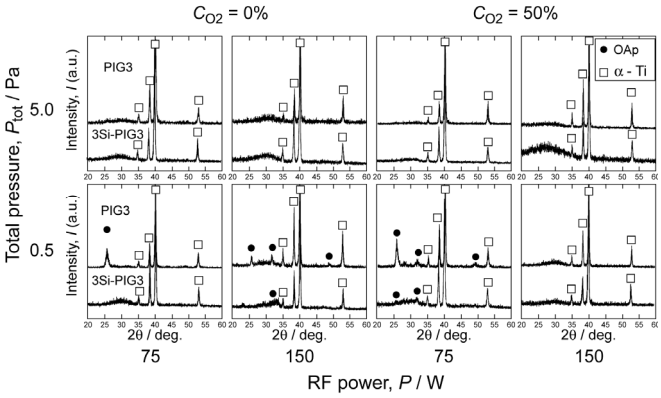


Fig. 4 XRD patterns of coating films with the thickness of 0.5 μm fabricated using PIG3 and 3Si-PIG3 targets under various deposition conditions.

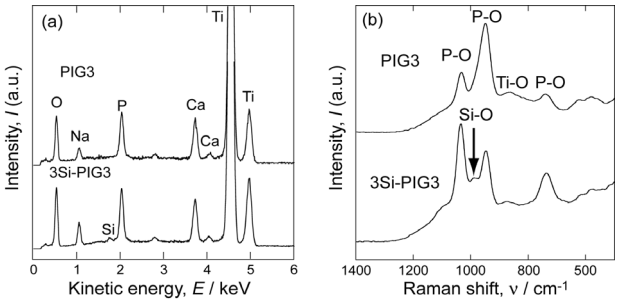


Fig. 5 (a) EDX and (b) Raman spectra of coating films with the thickness of 0.5 μm fabricated using PIG3 and 3Si-PIG3 targets at P = 150 W, P_{tot} = 5.0 Pa and C_{O2} = 0%.

4. まとめ

本年度は、RF マグネトロンスパッタリング法によりチタン基板上に Si 含有非晶質リン酸カルシウムコーティング膜を作製することに成功した。しかしながら、Si イオンの溶解性評価までは行うことができなかった。溶解性評価として、擬似体液中浸漬試験を行う予定であるが、これらのコーティング膜は高い溶解性を持つことが予想されるが、今後はその生体外評価によりプロセスの最適化を行う必要があると考えられる。

参考文献

1) Kasuga: Acta Biomaterialia, 1 (2005), 55-64.

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

１．はじめに

アクチノイド元素の化学は、「The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements」シリーズ（2006 年出版、全 5 巻）としてまとめられているが、この分野の「錯体化学」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されている。本研究の目的は、吸光係数の高い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、新規な発光性低原子価ウラン錯体を創製することである。すなわち、5*f* 軌道由来の発光を集光配位子によって制御することを目指している。本年度は、ウランの模擬物質となるランタニド（4*f* 軌道を有する）を用いた強発光性のテリビウム錯体の合成に成功し、その光機能を解明することができた。さらに、電解合成法で調整した塩化ウラン（$U(III)Cl_3$）が、低原子価ウラン錯体の出発原料として有用であることを明らかにした。

２．研究経過

ヨウ化テリビウム（$Tb(III)I_3$）と独自に開発したフェニルカルバゾリル基を導入した集光配位子 Cp^{PhCar} (η^5-$C_5Me_4CH_2C_{18}H_{12}N$)のカリウム塩とをテトラヒドロフラン（THF）中、室温で 12 時間撹拌することにより、目的とするテルビウム錯体$[Tb(Cp^{PhCar})_2I(THF)]$ (**1**)を白色粉末として収率 83%で得た。得られた白色粉末をジエチルエーテルより再結晶し、単結晶 X 線構造解析に適した結晶を得た。また、結晶を THF に溶解し、吸収および発光スペクトルを測定した。塩化ウラン（UCl_3）は、山村、白崎らが最近開発した簡便な電解合成法によって調整した。

３．研究成果

図には、新規に合成したテリビウム錯体 **1** の分子構造およびその X 線構造解析の結果を示した。テリビウム周りの配位環境は、集光配位子が二つとヨウ素および THF の酸素原子が配位した 8 配位の歪んだ擬四面体構造であることがわかった。元素分析の結果は、計算値（$C_{60}H_{60}IN_2OTb$: C, 64.87; H, 5.44; N, 2.52）と実測値（C, 64.69; H, 5.72; N, 2.66）が一致した。吸収スペクトルからは、296, 331, 345 nm に導入した集光配位子の $^1\pi$–π^*遷移に基づく吸収が観測できた。それぞれ波長におけるモル吸光係数は、4.56×10^4, 0.88×10^4, 0.84×10^4 M^{-1} cm^{-1} であった。これらの吸収帯を励起すると、Tb(III)の $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 6-3) 遷移に由来する特徴的な緑色の *f*–*f* 発光が観察された。驚くべきことに、その発光量子収率は 0.62 であった。すなわち、集光配位子からテリビウム金属中心への効率の良いエネルギー移動が達成されている。一方、電解合成法で調整した塩化ウラン（$U(III)Cl_3$）と集光部位を導入していない配位子 Cp* (η^5-C_5Me_5)との反応により、既知錯体$[U(Cp^*)_2Cl(THF)]$ (**2**)の合成を試みた。元素分析、単結晶 X 線構造解析の結果より、前述のテルビウム錯体 **1** と類似の配位構造を有する低原子価ウラン錯体 **2** が合成できていることを確認した。これまで知られている方法では、錯体 **2** を得るためには 4 価ウランを原料として 3 段階の合成ステップを必要としたが、簡便な合成ルートを見つけることができた。

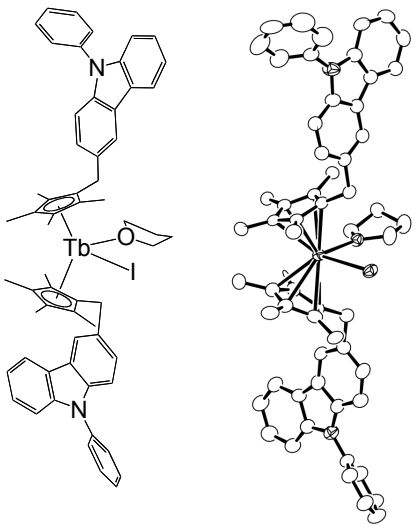


図 集光配位子を有するテリビウム錯体 **1** の分子構造とその ORTEP 図.

４．ま と め

平成２１年度の共同研究を通して、低原子価発光性ウラン錯体の創製に向けた、「集光配位子の機能」および「出発原料の反応性」に関する重要な知見を得ることができた。

【研究部】

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・塗溶、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。そこで、本年度は、二元系 Al−Mg 合金に形成される酸化皮膜構造を時間的遷移に注目し、皮膜構造を詳細に調べ、その形成メカニズムを明らかに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

酸化前の Al−Mg 合金は、Al_2O_3 からなる不動態皮膜に覆われているが、短時間酸化から MgO 皮膜が形成されることがわかった。したがって、初期の酸化は Mg の外方拡散によって進行しているといえる。その際、Mg 濃度や水蒸気濃度の増加にともなって、酸化皮膜は厚く成長し、酸化が促進されることがわかった。また、酸化時間の増加につれて、乾燥大気雰囲気および水蒸気含有雰囲気いずれにおいても、平滑な MgO 皮膜から非常に多孔質な MgO 酸化皮膜へ遷移することが明らかとなった（Fig 参照）。その際、水蒸気の存在により平滑な MgO 皮膜から多孔質な MgO 皮膜への遷移時間は増加し、水蒸気は多孔質な MgO 皮膜やノジュール形成を抑制することが明らかとなった。これは、水蒸気によって MgO より安定に存在する Mg 水酸化物を形成するためと考えられるが、その裏付けはまだ取れていないので今後の検討課題である。

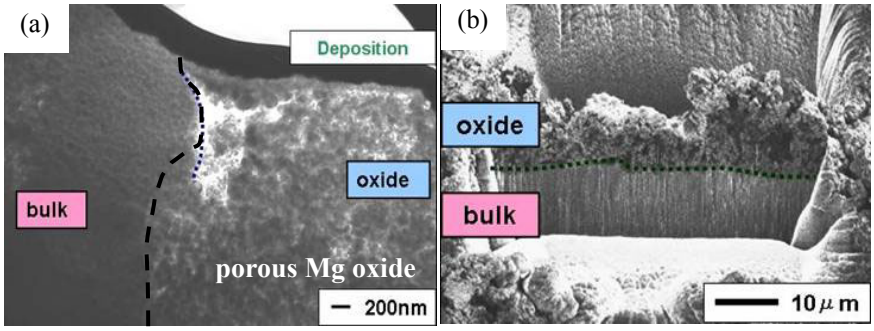


Figure TEM (a) and SEM (b) micrographs of the cross-sectional Al-5%Mg alloys oxidized at 73 K for 86.4 ks in (N_2-20%O_2)-19.7%H_2O (a) and dry N_2-20%O_2 (b) atmospheres.

４．ま と め

本研究では、Al−Mg 合金に形成された酸化皮膜構造について調べ、その形成メカニズムについて検討した。以下に得られた結果を示す。

1. 酸化前は不動態アルミナ皮膜が形成されているが、酸化初期から層状の MgO 皮膜が形成される。その際、Mg 濃度や水蒸気濃度の増加により、酸化皮膜は厚く成長する。
2. 酸化が進行するにつれ、平滑な MgO 皮膜は厚く成長する。その後、局部的に MgO 皮膜／素地界面に多孔質な MgO が形成して、試料表面に拡がり、全面が多孔質な MgO 皮膜で覆われる。
3. 水蒸気の存在および Mg 濃度の減少により、多孔質な MgO 皮膜への遷移を抑制できる。

以上の結果をふまえて、詳細なメカニズムを構築するとともに、研究の一部を論文として投稿する予定である。

研　究　課　題　名
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

１．はじめに

二酸化チタン（TiO_2）は、紫外線（UV）を照射するのみで、有害化学物質を酸化分解して最終的には二酸化炭素と水に出来ることから、脱臭、水処理、大気浄化、防汚、殺菌、および抗菌などを目的とした環境浄化材料として多くの分野で応用されている（Fig. 1）。Wang らは、この光触媒 TiO_2 コーティングに UV を照射すると、表面の濡れ性を示す接触角が著しく低下することを見出した（Fig. 2）[1]。この光誘起超親水化現象は、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、近年、医療器具、自動車用・浴室用ミラーなどに広く実用化されている。ところで、光誘起親水化が発現するメカニズム関しては、決定的なモデルがなく、現在も議論の只中にある。有力なモデルとしては、① 光触媒作用による吸着炭素の分解、② 光照射により生成される酸素空孔上への水酸基の吸着など挙げられるが、これらモデルの正当性を裏付ける決定的な実験証拠はまだ得られていない。

本研究では、X 線光電子分光法（XPS）を利用して光触媒 TiO_2 表面の UV 照射反応を精密解析することで、光誘起親水化現象発現のメカニズムに関する決定的証拠を得ることを目指した。

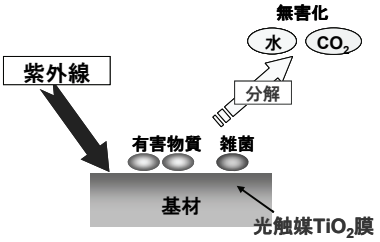


Fig.1. TiO_2 の環境浄化作用

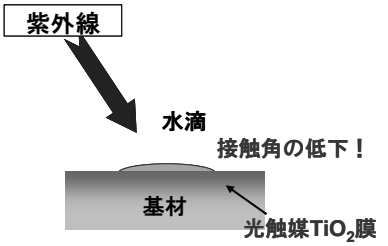


Fig.2. TiO_2 の光誘起親水化作用

２．研究経過

X 線光電子分光法（XPS）は固体の表面から数ナノメートルの深さ領域における元素の同定、定量および化学状態分析に広く使用されている分析方法であり、固体表面で引き起こされる反応現象の解析において非常に有効な手段である。XPS による表面反応分析では、一般に、反応前後の試料を測定し、そのスペクトルの変化を解析する。しかし、XPS の分析領域は極表面であるので、僅かな時間であっても大気に晒すと、反応後の試料が空気中成分と再び反応したり、空気中の炭素によって表面が汚染されたりするので、精確な解析結果が得られない。この因子を排除し、精密な分析をおこなうためには、反応させた試料を大気に晒すことなく XPS 測定するための工夫が必要となる。

本研究では、高真空装置中で試料処理および測定の全てをおこなうことで大気暴露のよる影響を排除し、表面反応を精密に解析することを試みた。Fig. 3 は、本研究のために構築した *in-situ* XPS 測定装置の概略図である。試料処理チャンバは、ターボ分子ポンプによって～10^{-6} Pa まで排気できる。酸素ガスは可変リークバルブより導入し、そのガス圧は圧力計で監視できる。紫外線は、サファイヤ製ビューポートから試料表面に照射する。照射した試料は、チャンバを減圧した後、トランスファーロッドで大気に晒すことなく XPS 測定チャンバまで搬送し、速やかに測定を開始できる。

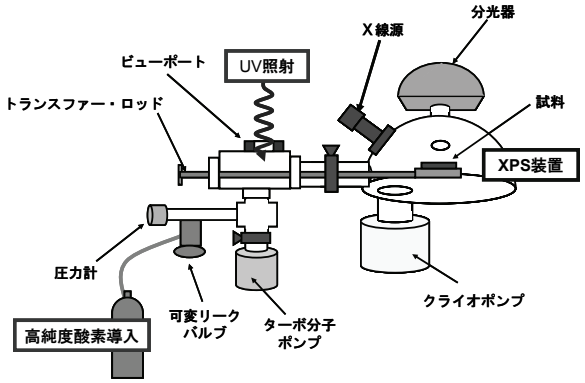


Fig. 3. *in-situ* XPS 分析装置の概念図

３．研究成果

本研究では、高濃度硫酸浴中にて陽極酸化をおこなうことでチタンの表面に光触媒 TiO_2 皮膜を作製した。我々は、陽極酸化における化成電圧を変化させることで、光誘起超親水性を発現する TiO_2 皮膜、および発現しない TiO_2 皮膜を作製できること報告している[2]。本研究ではこの作り分けの技術を利用して、“**Sample A :** UV 照射をしても接触角に変化がない TiO_2 皮膜”、“**Sample B :** UV 照射によって接触角が著しく低下する TiO_2 皮膜”の２種を作製し(Fig. 4)、これらに表面における UV 照射反応を *in-situ* XPS を用いてそれぞれ解析した。

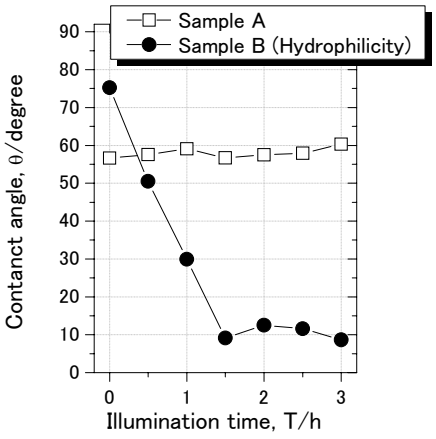


Fig. 4.UV 照射による接触角の変化 [2]

in-situ XPS を用いて測定した UV 照射による C 1s XPS スペクトルの変化を Fig. 5 に示す。UV 照射は真空中および分圧 10 kPa の高純度酸素雰囲気中にてそれぞれおこなった。真空中で紫外線照射をおこなった場合は、C 1s スペクトルの変化は観察されない。しかし、酸素雰囲気中の場合は、UV 照射による C 1s スペクトル 289eV 付近の増大が認められる。スペクトル中において、285eV 付近は表面汚染炭素に相当し、289eV 付近は、カルボキシ基等の化学状態に相当する。また、スペクトルの変化は、Sample B より、Sample A のほうが大きい。

Fig. 6 は、酸素雰囲気中 UV 照射による表面炭素量の変化を示す。親水性を示す Sample B 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 Sample A では減少しない。親水性を示す Sample B は、光触媒特性にも優れることから[2]、吸着炭素の減少は、光触媒による分解であると考えられる。また、O 1s XPS スペクトルにおいては、試料の親水性に関わらず、酸素雰囲気下 UV 照射により表面水酸基（OH^-）が増加した[3]。これらの結果は、親水性の発現には、光触媒作用による吸着炭素分解が必要不可欠であることを示唆するものである。

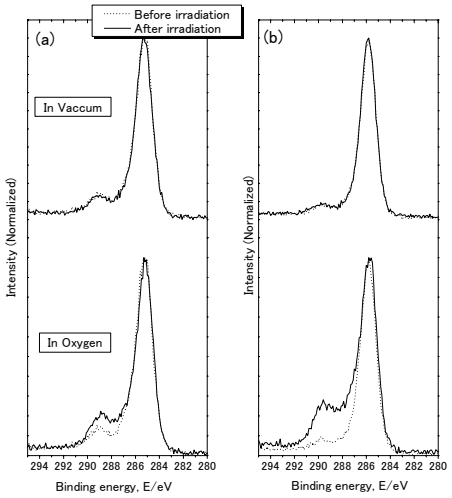


Fig.5. UV 照射による C 1s XPS スペクトルの変化：
(a) Sample A, (b)Sample B [3]

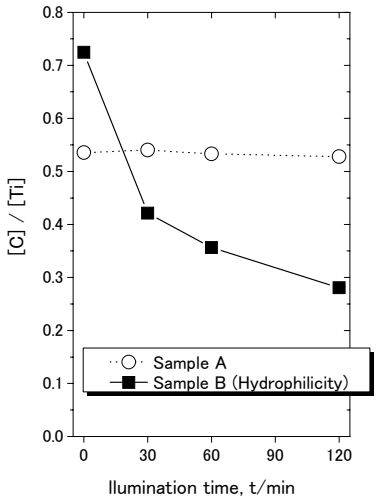


Fig. 6. 酸素雰囲気下 UV 照射時間の増加に伴う表面炭素量の変化 [3]

４．ま と め

in-situ XPS を利用して光触媒 TiO_2 表面の UV 照射反応を精密解析することで、親水性を示す TiO_2 表面では、酸素雰囲気下 UV 照射により吸着炭素が減少することを明らかにした。このような変化は、親水化を示さない TiO_2 表面では観察されないため、親水性の発現には、光触媒作用による吸着炭素分解が必要不可欠であることが示唆された。

[1] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe; ***Nature*** 388 (**1997**) 431
[2] N. Masahashi, S. Semboshi, N. Ohtsu, M. Oku; ***Thin Solid Films*** 516 (**2008**) 7351
[3] N. Ohtsu, N. Masahashi, Y. Mizukoshi, K. Wagatsuma; ***Langmuir*** 25 (**2009**) 11586

変調バイアス電流導入法を用いた高周波グロー放電発光分析法の高感度化

研究代表者
名古屋大学・エコトピア科学研究所　児玉　憲治
研究協力者
東北大学・金属材料研究所　我妻　和明

１．緒言

高周波グロー放電 (radio-frequency glow discharge, RF-GD) プラズマでは、プラズマ中の電子と正電荷粒子の大きな移動度の差により生起する電場により、自己バイアス電圧 (self-bias voltage) と呼ばれる直流電圧が試料電極と接地電極間に発生する。RF-GD 放電管に高周波フィルタおよび負荷抵抗器からなる電気回路を接続することにより、プラズマ本体を含む電気回路を通じて、この自己バイアス電圧を駆動力とする直流電流をプラズマ内に流すことができる。この電流をバイアス電流 (bias current) と呼ぶことにする [1]。バイアス電流により新たな電子流がプラズマ中に導入され、その電子衝突による試料原子の励起が起こり、RF-GD プラズマからの発光強度は増大することが期待される。実際、励起エネルギーが比較的小さい (3 - 5 eV) の中性原子線は、発光強度が 10-20 倍となることを既報にて報告している [2,3]。さらに、直流バイアス電流はスイッチング素子により容易にパルス電流とすることができる。パルスバイアス電流はプラズマからの発光信号に周期的に変動する成分を作り出し、すなわち RF-GD プラズマを変調することができる。この変動成分のみを変調測定法により選択的に検出することにより、結果として発光信号を低雑音レベルおよび低バックグラウンド強度で測光することが可能となる。我々は、変調発光信号を高速フーリエ変換器 (fast Fourier transform analyser, FFT) を使用して検出する、新しい計測方法を開発している [4]。本研究では、この測定法を鋼中のマンガンの定量分析に応用した例を報告する。

２．測定原理と装置

Fig. 1 は、測定系のブロック図を示している。グロー放電発光源は研究室において自作したものであり、絶縁部以外は真鍮製である。その構造は Grimm により公開されたモデルに準じたものを採用した。中空陽極の内径は 8.0 mm、陽極／陰極（試料）間の距離は 0.2-0.4mm に調整された。高周波電源（SRF-02A 型、新電元工業 (株)）および整合器（SMB-02 型、新電元工業（株））がプラズマ生成のために用いられた。この電源は、13.56 MHz の周波数で 200W の最大電力を供給することができる。RF プラズマに誘起される自己バイアス電圧は、高耐圧のコンデンサとコイルを使用して自作したローパスローパスフィルタを用いて分離した [1]。 ローパスフィルタと直列接続した負荷抵抗を介して、GD プラズマを含む閉回路を構成し、バイアス電流を発生させた。バイアス電流の値は負荷抵抗の抵抗値を変えることによって調整した。バイアス電流は中空陽極から多数の電子をプラズマ中に導入する。これらの電子が様々な衝突過程により分析原子の励起に寄与して、結果として GD プラズマからの発光強度を増大させる [3]。バイアス電流値が一定の場合には発光強度も変動しないが、スイッチング回路をこの制御回路に直列に接続して一定の周波数で開閉を行うと、バイアス電流もその周波数で変動することになる。従って、発光信号もスイッチング周波数と同期変動する強度成分を持ち、言い換えれば変調を受けることになる。スイッチング回路には photoMOS リレーデバイス（AQY210EH、パナソニック（株）) を使用した。スイッチング回路に使用したパラメータ（波形、周波数、デューティ比等）は、デジタルファンクションジェネレータ（DF-1906 型、NF 回路ブロック（株））により設定を行った。フォト結合素子を用いたタイミングパルスは、高周波回路から制御系を完全に分離することができるため、高周波漏れによる外乱を抑えて精密な制御回路を構成することができる。

発光信号は走査型分光器（P-5200 型、日立）、および光電子増倍管（R955、浜松ホトニクス（株））を用いて分散・検出された。分光器は焦点距離 0.75m の Czerny-Turner 型モノクロメータであり、格子溝 3600 grooves/mm、ブレーズ波長 200 nm の回折格子を使用したものである。FFT 演算処理は高速フーリエ変換器（SR-760 型、Stanford Research Systems, USA) を用いて行った。分光器からの発光信号は高速フーリエ変換器に内蔵されたアナログ－デジタル変換回路によりデジタル信号としてサンプリングされ、その後高速フーリエ変換のアルゴリズムに従って、信号はその構成周波数毎の成分に分離して記録される。これをパワースペクトルと呼んでいる。パワースペクトルからバイアス電流により変調された成分のみをパソコン上で分離すると、変調周波数と異なる雑音成分等を完全に除去する

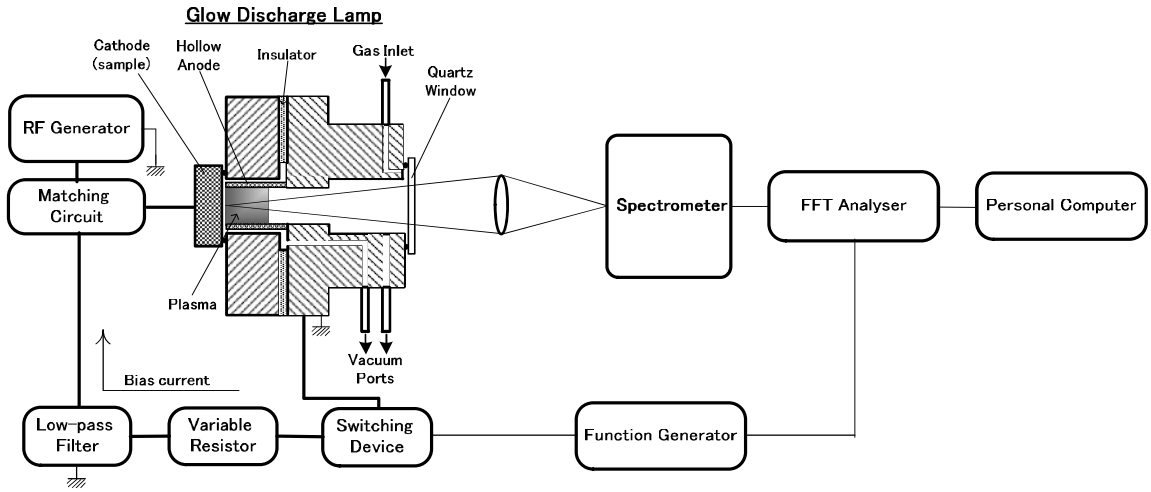


Fig. 1　　Block diagram of the measuring system.

ことが可能となる。FFT 演算は非常に高速であるため、計算機は一つのパワースペクトル演算に使用されたデジタルデータの一部を、次のスペクトル演算に重複して使用することができる。このようなデータの重複利用により、短い測定時間で多数回のパワースペクトルを得ることができるため、それらを平均化してパワースペクトルのノイズ成分や他の周波数成分の除去に加えて、高い測定精度で発光強度を評価することができる。

３．結果および考察

Fe-Mn 系標準物質 (0.49、0.20 mass% Mn)、および純鉄試料 (<0.001 mass % Mn) を用いて、Mn I 403.305 nm の FFT スペクトルの振幅を測定したところ、基本周波数として設定した 77 Hz の振幅は試料中のマンガン含有量と明快な相関を示し、Fig. ２に示すように、FFT スペクトルの振幅値とマンガン濃度の間に直線検量線が得られた。純鉄試料においてもバックグラウンドレベルの変動は極めて小さく、FFT の信号強度を精度良く決めることができる。これらの検量線の傾きから、3sigma 検出限界を算出したところ、1.6 x 10^{-5} mass % Mn(Mn I 403.305 nm)、2.6 x 10^{-5} mass % Mn(Mn I 403.076 nm) となった。この結果は、提案した測定方法が鉄鋼中のマンガン分析に関して十分な検出感度を有し、優れた分析特性を持つことを示している。本法は、発光分析法の検出感度を改善する方法として極めて有効である。

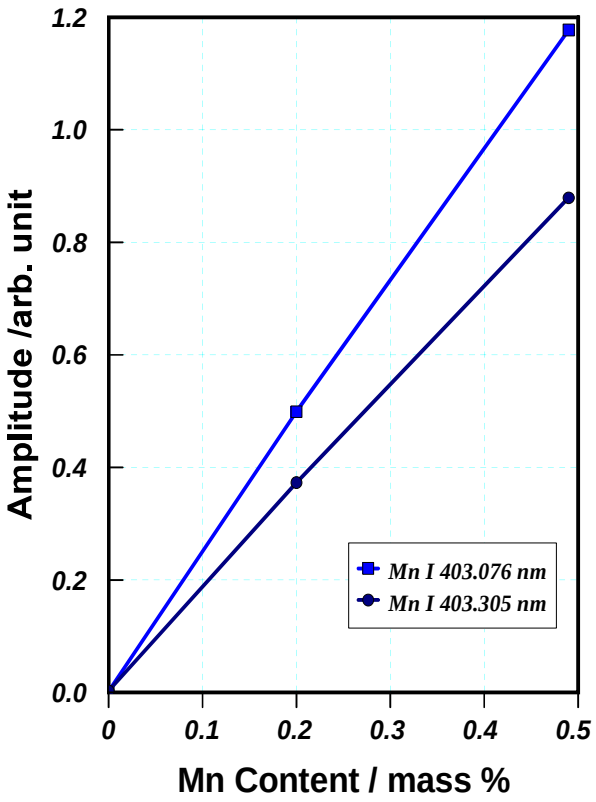


Fig. 2　　Calibration curves using the amplitude of the FFT fundamental components for Mn I 403.076 nm and Mn I 403.305nm. Samples: Fe-based alloys containing 0.49, 0.20, and less than 0.001 mass % Mn; rf forward power: 120 W; modulation frequency: 77 Hz (duty ratio of 50%); bias current: 22.8 mA (effective value).

参考文献

[1] K. Wagatsuma, H. Matsuta: Spectrochim. Acta; 1999; 54B; 527-535.

[2] K. Wagatsuma: Spectrochim. Acta; 2000, 55B, 833-838.

[3] K. Kodama, K. Wagatsuma: Spectrochim. Acta; 2004; 59B; 429-434.

[4] K. Wagatsuma, S. Urushibata: Microchem. J.; 2010; 95; 107-112.

マルチフェロイック物質 RMn$_2$O$_5$ 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・坂本勇馬

１．はじめに

マンガン酸化物 RMn_2O_5（R は Bi, Y, 希土類）は巨大な電気磁気効果を示す物質として知られ，盛んに研究されている．この物質の特徴は，強誘電性と反強磁性が共存し，その秩序変数が互いに強く結合しており，R サイトを様々な希土類元素に置き換える事で多彩な磁気誘起誘電性（磁場印加による電気分極の増大，減少，向きの 90 度回転等）を示す事である．この系では長周期磁気秩序が起こり，その磁気伝播ベクトルの温度変化と強誘電電気分極の変化と密接に関係している．しかし，強誘電性と反強磁性が微視的にどのように結びついているのか，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 $HoMn_2O_5$ 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．今年度は物理的圧力の代わりに，元素置換による化学的圧力を用いて，この系の磁性と誘電性がどのように変化するかを調べた．選んだ物質は $YMn_{2-x}Ga_xO_5$ である．Ga 置換量の異なる数種類の単結晶を育成し，中性子回折と誘電分極測定を行い，磁性と誘電性の Ga 置換相図を明らかにした．（図 1 参照）

３．研究成果とまとめ

YMn_2O_5 は単位格子内に Mn^{3+} と Mn^{4+} のサイトが独立して存在し，それぞれのスピンが相互作用し合って磁気的なフラストレーションが生まれ，温度の低下とともに長周期磁気秩序が逐次的に起こる．本研究で $YMn_{2-x}Ga_xO_5$ の中性子結晶構造解析を行った結果，Mn^{3+} サイトのみが Ga^{3+} イオンに置換されていることが分かった．Ga^{3+} は非磁性イオンである事から，Ga 置換により Mn^{3+} サイトのスピンが希釈される．東北大学金属材料研究所所有の中性子三軸分光器 AKANE を用いて $YMn_{2-x}Ga_xO_5$ における磁気伝播ベクトルの測定を行った結果，Ga 置換が進むにつれて，中間温度で現れる格子整合磁気秩序相が抑制され，Ga 置換濃度 0.12 付近で完全に消失する事が分かった．この相では大きな電気分極が現れる事から，この相の強誘電発現において，Mn^{3+} サイトのスピンが重要な役割を担っている事が分かった．来年度の共同利用では，この系の磁気構造を明らかにして，強誘電相発現に最も重要な磁気相互作用が何かを明らかにしたい．

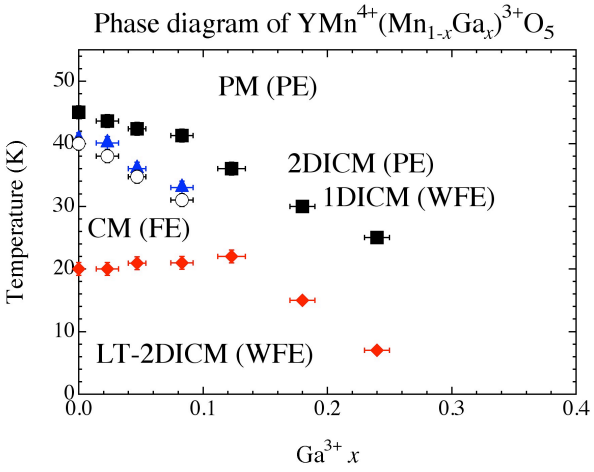


図 1：$YMn_{2-x}Ga_xO_5$ る事が分の磁性—誘電性相図の Ga 濃度依存性．図中の略称は PM:常磁性相，2DICM:二次元変調格子不整合磁気相，1DICM:一次元変調格子不整合磁気相，CM:格子整合磁気相，LT-2DICM:低温二次元変調格子不整合磁気相，PE:常誘電相，WFE:弱強誘電相，FE:強誘電相に対応．

研　究　課　題　名

電荷揺らぎを持つ幾何学的スピンフラストレーション系のスピン励起と格子振動の中性子散乱研究

研究代表者名
富安啓輔
東北大学　大学院理学研究科　物理学専攻

研究分担者名
藤田全基
東北大学　金属材料研究所

１．はじめに

幾何学的スピンフラストレーション系は新奇な常磁性相を引き出す概念として非常に興味を持たれている。フラストレート系では正三角形や正四面体に基づく原子配置がスピン基底状態に巨視的な縮退を引き起こすため、向きの自由度だけを持つ古典スピン近似は破綻する。その結果、系内のフラストレーションを解消するために何らかの特別な現象や機構が具現化すると期待されている。

これまで絶縁体についてはかなりの研究が行われて来たが、電気伝導を示す幾何学的フラストレーション系はまだあまり理解が進んでいない。しかし、例えば YMn_2 や LiV_2O_4 が重い電子（ゾンマーフェルト係数は数 100 倍）を示すこと、AlV_2O_4 が七量体スピン一重項という特殊現象を示すかもしれないことが報告されている。おそらくスピン系のフラストレーションを解消するため、電荷の自由度に著しい影響をもたらした結果だと思われる。そこで、本研究では、キャリアドープを行った幾何学的スピンフラストレーション系の中性子散乱に向けた萌芽研究を行った。

２．研究経過

(A) 絶縁体ではあるが、キャリアドープに伴う置換試料の実験に関する感触をつかむべく $(Zn_{1-x}Co_x)Cr_2O_4$ の合成、磁化測定、中性子実験を行った [K. Tomiyasu *et al.*, JPSJ **78**, 084704 (2009)]。
(B) 伝導体であることが期待される $(Zn_{1-x}Ge_x)Co_2O_4$ の合成を試みた。
(C) 別の導電性フラストレート系の調査を行った。

３．研究成果

(A) 本固溶体のエンドメンバーである $ZnCr_2O_4$ は典型的な幾何学的スピンフラストレート現象であるスピン分子というスピン相関を示し、もう一方のエンドメンバーである $CoCr_2O_4$ は円錐らせん型の磁気構造を示すので、両者のスピン相関を関係づけることは難しいように思われる。しかし、実験の結果、磁化と中性子回折パターンが共に系統的な系統を示すこと、特に、Zn ドープによってらせん型スピン相関がスピン分子から螺旋へ徐々に変化することを発見した。
(B) 今のところ固溶体が合成できていない。通常の固相反応法に加え、FZ 法による融解合成も試みたが、X 線回折プロファイルが $ZnCo_2O_4$ と $GeCo_2O_4$ の重ね合わせとなってしまう。
(C) 大型単結晶の育成が可能な金属間化合物 Mn_3Pt を探し出すことに成功した。弾性散乱成分と準弾性散乱成分の測定から、すでに強い幾何学的スピンフラストレート系であることが証明されている。しかし、スピンフラストレート系で最も重要と期待されるスピン揺らぎの全体像、すなわち幅広い $(\boldsymbol{Q}, E)$ 空間の非弾性散乱成分が未だ測定されていない。

４．ま と め

スピネルにおいて A サイト置換がフラストレーション研究に有効な手法であることを実証した。しかし同時に、固溶体が出来やすい系とそうでない系が存在することも明らかとなった。来年度は、合成条件の工夫と、新たな金属間化合物 Mn_3Pt とその周辺物質の研究を進めて行く予定である。

第　５　部

研究発表リスト

平成21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				国際会議・国内学会・シンポジウム等における発表				研究成果による工業所有権出願件数
	重点研究	一般研究	若手萌芽研究	ワークショップ	重点研究	一般研究	若手萌芽研究	ワークショップ	重点研究	一般研究	若手萌芽研究	ワークショップ	
1. 金属・合金		16	5	1		10	1			18	4		
2. 半導体		5	4			12				28			
3. セラミックス		5	2			3				1	3		
4. 超伝導材料		7	1	1		2				6			
5. 磁性、磁性材料	3	13	2		3	7	1		6	15			1
6. 複合材料		4	1							3			
7. 生体材料						2				4	3		
8. 非晶質・ガラス、液体状態、準結晶		2			4	3			5	9		4	
9. 薄膜、超微粒子		5				11			1	46			
10. 精製、溶解、凝固、接合、相図		2											
11. 結晶成長、欠陥	1	4				11				14			
12. 表面、界面		1											
13. 結晶構造(X線、電子線回折)		4				4		2		7		2	
14. 電気的、光学的性質		6	1			7				17	4		
15. 電気化学的性質、腐食、触媒			1			1				2			
16. 機械的性質	1												
17. 低温						1				2			
18. 強磁場、高圧				1						1			
19. 超高温、プラズマ		1				2							
20. 照射、原子力(材料)						2				5			
21. 照射、原子力(アクチノイド)		3					1				2		
22. 分光、分析、NMR、メスバウアー		5	2			2	1	7		6		14	
23. 中性子、電子、イオン、X線散乱		3	2	3			2	1			2		
24. 計算材料科学	1	2			2	5			2	7			
小　計	6	88	21	6	9	85	6	10	14	191	18	20	1
合　計	121				110				243				1

発　表　論　文

金属、合金

1. 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,109,2009,593-598

2. Effect of Heat Treatment on Microstructure Evolution in Mo/Mo_5SiB_2 Alloys,Song-Ho Ha, Kyosuke Yoshimi, Kouichi Maruyama,日本学術振興会耐熱金属材料第１２３委員会研究報告,50・3,2009,315-324,修士

3. 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,517,517,2009,

4. 重水素雰囲気中で時効したCu-3at.%Ti合金の組織および硬さ・導電性に及ぼす時効温度の影響,千星聡, 西田智哉, 沼倉宏, T. Al-Kassaab and R. Kirchheim,銅と銅合金,48,2009,86-91

5. Zr-Cu-Al系金属ガラス合金の過冷却液体領域における年度の組成依存性,山田昌弘,谷本陽佑,山崎徹,菊池丈幸,横山嘉彦,井上明久,材料,59,2010,124-129,博士

6. Dehydriding process of α -AlH3 observed by transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy,S. Muto, K. Tatsumi, K. Ikeda and S. Orimo,Journal of Applied Physics,Vol. 105,2009,123514 1-4

7. Corrosion mehcanism of Ti-Cr alloys in solution containing fluoride,Shinji Takemoto, Masayuki Hattori, Masao Yoshinari, Eiji Kawada, Katsuhiko Asami, Yutaka Oda,10.1016/j.dental.2008.09.005,Dental Materials,25,2009,467-472

8. Zr70Ni16Cu6Al8バルク金属ガラスの変形に及ぼすひずみ速度の影響,城田明典,徳永仁夫,藤田和孝,横山嘉彦,山崎徹,井上明久,材料,59,2010,118-123,博士

9. Microscopic Coexistence of Ferromagnetism and Superconductivity in Single-Crystal UCoGe,Hattori, Kenji Ishida, Yusuke Nakai, Eisuke Osaki, Kazuhiko Deguchi, Noriaki K. Sato, and Isamu Satoh,10.1143/JPSJ.79.023707,Journal of the Physical Society of Japan,Vol. 79, No. 2,,2010,023707 1-4,博士

10. As-cast Microstructure and Their Changes by Heat Treatment in Mo-Si-B Ternary Alloys,Song-Ho Ha, Kyosuke Yoshimi, Kouichi Maruyama,日本学術振興会耐熱金属材料第１２３委員会研究報告,50・2,2009,243-254,修士

11. As-cast Microstructure of Mo-Si-B Ternary Alloys and Their Evolution by Heat Treatment,Song-Ho Ha, Kyosuke Yoshimi, Kouichi Maruyama,Proceedings of Processing and Fabrication of Advanced Materials XVIII,2,2009,937-946,修士

半導体

1. Transformation of a SiC nanowire into a carbon nanotube,Hideo Kohno, Yuhki Mori, Satoshi Ichikawa, Yutaka Ohno, Ichiro Yonenaga, and Seiji Takeda,10.1039/b9nr00163h,Nanoscale,1,2009,344

2. TlInGaAsN/TlInP量子井戸構造中の自発的ナノスケール相分離,石丸　学,田中裕輔,長谷川繁彦,朝日　一,佐藤和久,今野豊彦,日本金属学会会報「まてりあ」,48,2009,591

3. Room-temperature epitaxial growth of high-quality m-plane InGaN films on ZnO substrates,K. Shimomoto, A. Kobayashi, K. Ueno, J. Ohta, M. Oshima, H. Fujioka, H. Amanai, S. Nagao, and H. Horie,10.1002/pssr.200903072,Phys. Status Solidi Rapid Research Letter,2,2009,124-126,博士

4. Structural Elements of Ultrashallow Thermal Donors in Silicon Crystals,Akito Hara, Teruyoshi Awano, Yutaka Ohno and Ichiro Yonenaga,Jpn. J. Appl. Phys.,accepted for publication,2010

5. Direct observation of carrier depletion around a dislocation in GaP by scanning spreading resistance microscopy,T. Yokoyama, R. Takenaka, Y. Kamimura, K. Edagawa, I. Yonenaga,10.1063/1.3266926,APPLIED PHYSICS LETTERS,Vol .95, No. 20,2009,202108

6. Ultrashort-period lateral composition modulation in TlInGaAsN/TlInP structures,M. Ishimaru, Y. Tanaka, S. Hasegawa, H. Asahi, K. Sato, and T. J. Konno,10.1063/1.3117507,Applied Physics Letters,94,2009,153103 1-3

7. Converting an insulating silicon nanochain to a conducting carbon nanotube by electrical breakdown,Takafumi Nogami, Yutaka Ohno, Satoshi Ichikawa, and Hideo Kohno,10.1088/0957-4484/20/33/335602,Nanotechnology,20,2009,335602

8. ペンタセンFETの 伝導機構,丸本一弘,低分子有機半導体の高性能化、(サイエンス＆テクノロジー、東京),2009,29-40

9. ESR studies of ambipolar charge carriers in MIS diodes of regioregular poly(3-hexylthiophene)/PCBM composite,S. Watanabe, H. Tanaka, H. Ito, K. Marumoto and S. Kuroda,Synthetic Metals,159(9-10) ,2009,893-896,博士

10. Electron Spin Resonance of Charge Carriers in Organic Field-Effect Devices,S. Kuroda, S. Watanabe, K. Ito, H. Tanaka, H. Ito and K. Marumoto,Applied Magnetic Resonance,36(2-4),2010,357-370

11. Electron spin resonance and electron-nuclear double-resonance of photogenerated polarons in polyfluorene and its composite with fullerene,K. Marumoto, M. Kato, H. Kondo, S. Kuroda, N. C. Greenham, R. H. Friend, Y. Shimoi and S. Abe,Physical Review B,79(24),2009,245204 1-11,修士

12. 電子スピン共鳴法(ESR)を用いた有機トランジスタ界面のミクロ特性評価法,丸本一弘,有機デバイスのための界面評価と制御技術、(シーエムシー出版、東京),2009,21-34

セラミックス

1. Synthesis of Single Crystal $(Mg_{1-x}Fe_x)_{1-\delta}$ O (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

2. Moderate temperature and high-speed synthesis of α -Al2O3 films by laser chemical vapor deposition using Nd:YAG laser,H. Kadokura, A. Ito, T. Kimura, T. Goto,10.1016/j.surfcoat.2009.12.029,Surface and Coatings Technology,204 (14),2010,2302-2306,修士

3. Texture and orientation characteristics of α $-Al_2O_3$ films prepared by laser chemical vapor deposition using Nd:YAG laser,A. Ito, H. Kadokura, T. Kimura, T. Goto,10.1016/j.jallcom.2009.09.088,Journal of Alloys and Compounds,489 (2) ,2010,469-474

超伝導材料

1. Microscopic Coexistence of Ferromagnetism and Superconductivity in Single-Crystal UCoGe,Tetsuya OHTA, Taisuke HATTORI, Kenji ISHIDA, Yusuke NAKAI, Eisuke OSAKI, Kazuhiko DEGUCHI, Noriaki K. SATO, and Isamu SATOH,10.1143/JPSJ.79.023707,J. Phys. Soc. Jpn,79, No.2,2010,023707 1-4,博士
2. Superconductivity in alkali-metal-doped picene,R. mitsuhashi, Y. Suzuki, Y. Yamanari, H. Mitamura, T. Kambe, N. Ikeda, H. Okamoto, A. Fujiwara, M. Yamaji, N. Kawasaki, Y. Maniwa, Y. Kubozono,10.1038/nature08859,Nature,464 (7285),2010,76-79

磁性、磁性材料

1. Study of ferro-antiferromagnetic transition in [001]-oriented $L1_0$ $FePt_{1-x}Rh_x$ film,T. Hasegawa, J. Miyahara, T. Narisawa, S. Ishio, H. Yamane, Y. Kondo, J. Ariake, S. Mitani, Y. Sakuraba, K. Takanashi,10.1063/1.3261839,J. Appl. Phys.,106,2009,103928
2. The negative volume magnetostriction of $GdAl_2$ with a cubic Laves structure,Takayuki Oishi, Masashi Ohashi, Haruhiko Suzuki, Isamu Satoh,10.1088/1742-6596/200/8/082022,Journal of Physics: Conference Series,200,2010,082022-1-4,博士
3. Templating Odd Numbered Magnetic Rings: Oxovanadium Heptagons Sandwiched by β - Cyclodextrins,Hoshino, N. Nakano, M. Nojiri, H. Wernsdorfer, W. Oshio, H,10.1021/ja9066496,J. Am. Chem. Soc.,131,2009,15100-15101,修士
4. Ferromagnetic Dy-Ni and Antiferromagnetic Dy-Cu Couplings in Single-Molecule Magnets $[Dy_2Ni]$ and $[Dy_2Cu]$,Okazawa A, Nogami T, Nojiri, H, Ishida T,10.1021/ic900951p,Inorganic Chemistry,48,2009,3292
5. Magnetic properties and exchange couplings of one-dimensionally arrayed 4f-3d heterometallic $[Ln_2Cu_2]_n$ compounds,Okazawa A , Watanabe R , Nojiri H , Nogami T , Ishida T,10.1016/j.poly.2008.12.035,Polyhedron,28,2009,1808-1813,修士
6. Undecanuclear Mixed-Valence 3d-4f Bimetallic Clusters,Shiga, T. Onuki, T. Matsumoto, T. Nojiri, H. Newton, G. N. Hoshino, N.Oshio, H.,10.1039/b905480d,Chem. Commun.,2009,3568-3570
7. Cobalt Antiferromagnetic Ring and Grid Single-Molecule Magnet,Shiga, T.;Matsumoto, T.Noguchi, M. Onuki, T. Hoshino, N. Newton, G. N. Nakano, M. Oshio, H.,10.1002/asia.200900216,Chem. - Asian J.,4,2009,1660-1663
8. Molecular Magnets Containing Wheel Motifs,Hoshino, N. Ako, A. M. Powell, A. K.Oshio, H.,10.1021/ic801776w,Inorg. Chem.,48,2009,3396-3407
9. Chiral dinuclear complexes with tetradentate ligands derived from (R)-(+)-1,1'-binaphthyl-2,2'-diamine,Hoshino, N.Shiga, T. Nihei, M. Oshio, H.,10.1016/j.poly.2008.11.029,Polyhedron28,2009,1754-1757
10. First-order transition switch-off of superconductivity in UGe_2,N. Kabeya, R. Iijima, E. Osaki, S. Ban, K. Imura, K. Deguchi, N. Aso, Y. Homma, Y. Shiokawa, and N.K. Sato,10.1016/j.physb.2009.07.082,Physica B,404,2009,3238-3241,修士
11. Spin Hall effect and Nernst effect in FePt/Au multi-terminal devices with different Au thicknesses,T. Seki, I. Sugai, Y. Hasegawa, S. Mitani and K. Takanashi,Solid State Communications,Vol. 150,2010,496-499

生体材料

1. Ti-Cr-Sn-Zr合金の機械的性質,村山洋之介、佐々木秀一,新潟工科大学紀要,No.14,

2. Mechanical Properties of Ti-Cr-Sn-Zr Alloys,佐々木秀一,村山洋之介,木村久道,千葉晶彦,Mat. Sci. Forum,vol. 638-642,2010,635-640,2009,1-8

非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

1. Magnetic Properties of Structure-Disordered Heavy Fermion Ce-Mn alloys,Yusuke Amakai, Shigeyuki Murayama, Yoshihisa Obi, Hideaki Takano, Naoki Momono, Koki Takanashi,10.1088/1742-6596/200/1/012006,Journal of Physics: Conference Series,200,201,012006 1-4

2. Zr-Cu-Al系金属ガラス合金の過冷却液体領域における粘度の組成依存性,山田昌弘,谷本陽佑,山崎　徹,菊池丈幸,横山嘉彦,井上明久,材料,第59巻第2号,2010,124-129,博士

3. Evidence of a heavy fermion state in the disordered Ce-alloys system without translation symmetry,Yusuke Amakai, Shigeyuki Murayama, Yoshihisa Obi, Hideaki Takano, Koki Takanashi,10.1103/PhysRevB.79.245126,PHYSICAL REVIEW B,79,2009,245126 1-6

4. $Zr_{70}Ni_{16}Cu_6Al_8$ バルク金属ガラスの低温下における引張塑性変形挙動,徳永仁夫,新田勇平,城田明典,藤田和孝,横山嘉彦,山崎　徹,井上明久,日本金属学会誌,第73巻第12号,2009,919-923

5. Malleable hypoeutectic Zr-Ni-Cu-Al bulk glassy alloys with tensile plastic elongation at room temperature,Yoshihiko Yokoyama, Kazutaka Fujita, Alain Reza Yavari and Akihisa Inoue,10.1080/09500830902873575,Philosophical Magazine Letters,Vol. 89, No. 5,2009,322-334

6. Solubility of Thorium(IV) in the Presence of Oxalic and Malonic Acids,Taishi KOBAYASHI, Takayuki SASAKI, Ikuji TAKAGI, Hirotake MORIYAMA,JOURNAL OF NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY,Vol. 46, No. 11,2009,1085-1090,修士

7. $Zr_{70}Ni_{16}Cu_6Al_8$ バルク金属ガラスの引張・圧縮塑性変形に及ぼすひずみ速度の影響,城田明典,徳永仁夫,藤田和孝,横山嘉彦,山崎徹,井上明久,材料,第59巻第2号,2010,118-123

薄膜、超微粒子

1. Antiferrodistortive Structural Phase Transition in Compressively-strained Epitaxial $SrTiO_3$ Film Grown on (La, Sr)(Al, Ta)O_3 Substrate,T.Yamada, T.Kiguchi, A.K.Tagantsev, H.Morioka, T.Iijima, H.Ohsumi, S.Kimura, M.Osada, N.Setter, and H.Funakubo,Integrated Ferroelectrics,2010,in press

2. Vibrational and electronic spectra of Con+(CH3OH)3 (n=1-3) measured by infrared photodissociation spectroscopy,Shinichi Hirabayashi, Masahiko Ichihashi, Yoshiyuki Kawazoe, Tamotsu Kondow,10.1016/j.cplett.2010.03.021,Chem. Phys. Lett,2010,in press

3. Anisotropic transport in epitaxial graphene on SiC substrate with periodic nanofacets,S.Odaka, H.Miyazaki, S,-L Li, A.Kanda, K.Morita, S.Tanaka, Y.Miyata, H.Kataura, K.Tsukagoshi, and Y. Aoyagi,Applied Physics Letters,96 (6),2010,062111 1-3

4. Structures and Reactions of Methanol Molecules on Cobalt Cluster Ions Studied by Infrared Photodissociation Spectroscopy,Shinichi Hirabayashi, Ryuji Okawa, Masahiko Ichihashi, Yoshiyuki Kawazoe, Tamotsu Kondow,10.1063/1.3121503,J. Chem. Phys,130, 16,2009,164304 1-7

5. Boron nitride nanocage clusters, nanotubes, nanohorns, nanoparticles, and nanocapsules,T. Oku , I. Narita , N.Koi , A. Nishiwaki , K. Suganuma, M. Inoue, K. Hiraga, T. Matsuda, M. Hirabayashi, H. Tokoro, S. Fujii, M. Gonda, M. Nishijima, T. Hirai, R. V. Belosludov and Y. Kawazoe,10.1007/978-1-4419-0086-9_6,B-C-N nanotubes and related nanostructures, Editor: Y. K. Yap, Springer,Chapter 6,2009,149-194

6. Application of X-ray Photoelectron Spectroscopy to Characterization of Au Nanoparticles Formed by Ion Implantation into SiO_2,K. Takahiro, S. Oizumi, K. Morimoto, K. Kawatsura, T. Isshiki, K. Nishio, S. Nagata, S. Yamamoto, K. Narumi, H. Naramoto,10.1016/j.apsusc.2009.05.104,Applied Surface Science,256,2009,1061-1064

7. 劈開法で得た単層・多層グラフェンの電子・スピン・クーパー対伝導,神田晶申,後藤秀徳,塚越一仁,応用物理学会応用電子物性分科会誌,第15巻第3号,2009,114-119

8. Resistance modulation of graphite/graphene film controlled by gate electric field,H.Miyazaki, S.Li, A.Kanda, and K.Tsukagoshi,Semiconductor Science and Technology,25 (3),2010,034008 1-8

9. Dependence of proximity-induced supercurrent on junction length in multilayer-graphene Josephson junctions,A. Kanda, T. Sato, H. Goto, H. Tomori, S. Takana, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi,Physica C,2010,in press

10. Fabrication of ultrashort graphene Josephson junctions,H. Tomori, A. Kanda, H. Goto, S. Takana, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi,Physica C,2010,in press

11. Inverse spin valve effect in multilayer graphene device,H. Goto, H. Tomori, S. Tanaka, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi, A. Kanda,Journal of Physics, Conference Series,2010,in press

結晶成長、欠陥

1. Field-Effect Transistors Based on Organic Single Crystals Grown by Improved Vapor Phase Method,Takeshi Yamao, Keiichiro Juri, Akira Kamoi, and Shu Hotta,10.1016/j.orgel.2009.06.017,Organic Electronics,Vol. 10, No. 7,1241-1247,2009

2. “Numerical analysis of the formation of Si3N4 and Si2N2O during a directional solidification process in multicrystalline silicon for solar cells”,Sho Hisamatsu, Hitoshi Matsuo, Satoshi Nakano, Koichi Kakimoto,Journal of Crystal Growth,Vol.311,2009,2615-2620,修士

3. Improvements of morphologies and emission characteristics of highly purified organic oligomer semiconductors,Takeshi Yamao, Takuya Sakaguchi, Keiichiro Juri, Hiroko Doi, Akira Kamoi, Naotoshi Suganuma, Shu Hotta,10.1016/j.tsf.2009.07.005,Thin Solid Films,Vol 518, No. 2,2009,489-492

4. “Modeling and simulation of Si crystal growth from melt”,Lijun Liu, Hiroaki Miyazawa, Satoshi Nakano, Xin Liu, Zaoyang Li, and Koichi Kakimoto,10.1002/pssc.200880705,Physica status solidi,C6, No.3,2009,645-652,博士

5. “Analysis of local segregation of impurities at a silicon melt-crystal interface during crystal growth in transverse magnetic field-applied Czochralski method”,Koichi Kakimoto, Lijun Liu,Journal of Crystal Growth,Vol.311,2009,2313-2316

6. “Distributions of light elements and formation of their precipitations in multicrystalline silicon for solar cells grown by directional solidification”,Hitoshi Matsuo, Sho Hisamatsu, Yoshihiro Kangawa, and Koichi Kakimot,Journal of the Electrochemical Society,Vol.156, NO.9,2009,H711-H715,修士

7. Crystal growth of $CsLiB_6O_{10}$ in dry atmosphere and from a stoichiometric melt composition,M. Yoshimura, Y. Shimizu, M. Nishioka, Y. Fukushima, Y. Kaneda, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki,10.1016/j.jcrysgro.2009.10.043,Journal of Crystal Growth,2010,in press, 博士

8. 非線形光学結晶$CsLiB_6O_{10}$を用いた深紫外コヒーレント光の発生,吉村政志,森勇介,佐々木孝友,光学,Vol.38, No.8,2009,423-430

9. 非線形光学結晶育成技術の現状と動向,森勇介,吉村政志,レーザー研究,Vol.38, No.2,2010,84-88

10. Reduction of grown-in dislocation density in Ge Czochralski-grown from the B_2O_3-partially-covered melt,T. Taishi, Y. Ohno, I. Yonenaga,10.1016/j.jcrysgro.2009.09.001,J. Cryst. Growth,311,2009,4615-4618

11. Equilibrium segregation coefficient and solid solubility of B in Czochralski Ge crystal growth,T. Taishi, Y. Ohno, I. Yonenaga,10.1016/j.tsf.2009.09.132　105,Thin Solid Films,518,2010,2409-2412

結晶構造（X線、電子線回折）

1. Calcium silico-phosphate in angrite revisited,Mikouchi T., Sugiyama K., Kato Y., Yamaguchi A. and Kaneda K.,Meteoritics and Planetary Science,Meteoritics and Planetary Science,44(S7),2009,5351

2. Mineralogy of calcium silico-phosphates in angrites compared with related phases in heated eucrite and synthetic analog,Mikouchi T., Sugiyama K., Kato Y., Yamaguchi A., Koizumi E. and Kaneda K.,Lunar and Planetary Science,XLI,2010,#2343

3. Crystal structure and chemistry of conichalcite, $CaCu(AsO_4)(OH)$,Shunsuke Sakai, Akira Yoshiasa, Kazumasa Sugiyama and Ritsuro Miyawaki,10.2465/jmps.080430,J Minerl. Petrol. Scie,104,2009,125-131

4. X-ray analysis of precipitates formed in copper-base alloys,S. Sato, Y. Takahashi, T. Sanada, K. Shinoda, K. Wagatsuma and S. Suzuki,Advances in X-ray analysis,52,2009,9-14

5. Small-angle X-ray scattering characterization of precipitates in Cu-Ti alloys,S. Sato, Y. Takahashi, T. Sanada, K. Wagatsuma, S. Suzuki,J. Alloy. Compd.,477,2009,846-850

6. X-ray Absorption Near Edge Structure of Amorphous Ce_xRu_{100-x},Yingjie Li, Naoyuki Ohnishi, Ikuo Nakai, Yusuke Amakai, Shigeyuki Murayama,10.1143/JPSJ.78.094717,Journal of the Physical Society of Japan,Vol.78, No.9,2009,094717 1-4

電気的、光学的性質

1. Organic-Crystal Light-Emitting Field-Effect Transistors Driven by Square-Wave Gate Voltages,Takeshi Yamao, Kohei Terasaki, Yasuhiro Shimizu, and Shu Hotta,10.1166/jnn.2010.1798,Journal of Nanoscience and Nanotechnology,Vol. 10, No. 2,2010,1017-1020

2. Improved Device Performance of Organic Crystal Field-Effect Transistors Fabricated on Friction-Transferred Substrates,Takeshi Yamao, Hiroshi Akagami, Yoshihiro Nishimoto, Shu Hotta, Yuji Yoshida,10.1166/jnn.2009.1360,Journal of Nanoscience and Nanotechnology,Vol. 9, No. 11,2010,6271-6276

3. Gain-narrowed emissions from oligomer crystals assisted by interference exposure,Takeshi Yamao, Takeshi Inoue, Yuki Okuda, Takashi Ishibashi, Shu Hotta, Naoto Tsutsumi,10.1016/j.synthmet.2009.01.,Synthetic Metals,Vol. 159, No. 9-10,2009,889-892

4. Improved Field-Effect Transistor Characteristics of an n-Type Semiconducting Thiophene/Phenylene Co-Oligomer,Takeshi Yamao, Yasuhiro Shimizu, Hirofumi Kuriki, Toshifumi Katagiri, and Shu Hotta,10.1143/JJAP.49.01AB01,Japanese Journal of Applied Physics (Special Issue),Vol. 49, No. 1,2010,01AB01/4

5. A High Optical-Gain Organic Crystal Comprising Thiophene/Phenylene Co-Oligomer Nanomolecules,Takeshi Yamao, Kazunori Yamamoto, and Shu Hotta,10.1166/jnn.2009.465,Journal of Nanoscience and Nanotechnology,Vol. 9, No. 4,2009,2582-2585

6. Refractive Index along the Molecular Long Axis of an Orthorhombic Thiophene/Phenylene Co-Oligomer Crystal,Takeshi Yamao, Kazunori Yamamoto, Takeshi Inoue, Yuki Okuda, Yuki Taniguchi, Shu Hotta,10.1143/JJAP.48.04C174,Japanese Journal of Applied Physics (Special Issue),Vol. 48, No. 4,2009,04C174/4

7. High Mobility and Luminescent-Efficiency in Organic Single-Crystal Light-Emitting Transistors,Satria Zulkarnaen Bisri, Taishi Takenobu, Yohei Yomogida, Hidekazu Shimotani, Takeshi Yamao, Shu Hotta and Yoshihiro Iwasa,10.1002/adfm.200900028,Advanced Functional Materials,Vol. 19, No. 11,2009,1728-1735

電気化学的性質、腐食、触媒

1. Grating-Assisted Spectrally-Narrowed Emissions from an Organic Slab Crystal Excited with a Mercury Lamp,Shu Hotta, Yoichi Sakurai, Yuki Okuda, Tomoharu Miki, Kazuyuki Matsunaga, Fumio Hirato, Takeshi Yamao, and Hiroshi Jinnai,10.1166/jnn.2010.1743,Journal of Nanoscience and Nanotechnology,Vol. 10, No. 1,2010,440-447

低温

1. Simultaneous Metal-Insulator and Spin-State Transition in $(Pr_{1-y}RE_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$ (RE = Nd, Sm, Gd, and Y),Tomoyuki NAITO, Hiroko SASAKI, and Hiroyuki FUJISHIRO,10.1143/JPSJ.79.034710,Journal of the Physical Society of Japan,Vol. 79, No. 3,2010,034710 1-5,博士

超高温、プラズマ

1. 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,10.1016/j.jnucmat.2009.01.235,Journal of Nuclear Materials,390-391,2009,916-920

2. 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. Tsushiya,Journal of Plasma and Fusion Research SERIES,Vol.8,1374-1378

照射、原子力（材料）

1. A study of the interaction between irradiation induced-defect and a line dislocation in bcc-iron,S. Fujita, T. Okita, E. Kuramoto and N. Sekimura,10.1016/j.jnucmat.2008.12.067,Journal of Nuclear Materials,386,2009,93-96,修士

2. Inn-induced sels-organized ripple patterns on graphite and diamond surfaces,K. Takahiro, K. Ozaki, K. Kawatsura, S. Nagata, S. Yamamoto, K. Narumi, H. Naramoto,10.1016/j.apsusc.2009.05.103,Applied Surface Science,256,2009,972-975

照射、原子力（アクチノイド）

1. アルファ線を利用した核医学治療,鷲山幸信,PET journal,No.9,2010,36-38

分光、分析、NMR、メスバウアー

1. Hydrocarbon Decomposition on a Hydrophilic TiO_2 Surface by UV Irradiation,N. Ohtsu, N. Masahashi, Y. Mizukoshi, K. Wagatsuma,Spectral and Quantitative Analysis Using in-Situ XPS Technique,25,2009,11586-11591

2. ホウ酸メチル蒸留分離／クルクミン吸光光度法によるケイ素、ゲルマニウム中の微量ホウ素の定量,石黒 三岐雄,我妻 和明,分析化学,58,2009,373-377

3. Hydrocarbon decomposition on a hydrophilic TiO_2 surface by UV irradiation: Spectral and quantitative analysis using in-situ XPS technique, N. Ohtsu, N. Masahashi, Y. Mizukoshi, K. Wagatsuma,10.1021/la901505m,Langmuir,25(19),2009,11586-11591

4. Temporal Variation in Gas Temperature at the Atomization Stage in Several Types of Graphite Furnaces for Atomic Absorption Spectrometry,T. Ashino, H. Shimabukuro, S. Morimoto, K. Wagatsuma,Anal. Sci.,25,2009,1261-1264

5. Surface analysis of nitride layers formed on Fe-based alloys through plasma nitride process,S. Sato, K. Omori, S. Araki, Y. Takahashi, K. Wagatsuma,Surf. Interface Anal.,41,2009,496-501

6. 耐フッ化水素酸仕様の誘導結合プラズマ発光分光分析装置における発光強度に及ぼす溶解酸の影響,石黒 三岐雄,板垣 俊子,我妻 和明,分析化学,58,2009,833-837

7. One and Two-photon Excited Optogalvanic Spectra of Argon in the Wavelength region of 735-850 nm,H. Matsuta, K. Wagatsuma, and K. Kitagawa,Analytical Sciences,26,2010,25-31

8. Determination of phosphorus in steel by the combined technique of laser induced breakdown spectrometry with laser induced fluorescence spectrometry,H. Kondo, N. Hamada, K. Wagatsuma,Spectrochim. Acta,64B,2009,884-890

9. Comparison in the analytical performance between krypton and argon glow discharge plasmas as the excitation source for atomic emission spectrometry,K. Wagatsuma,Anal. Bioanal. Chem.,393,2009,2067-2074

10. Selection of Optimum Analytical Lines for the Determination of Several Alloyed Elements in Steel Samples in Glow Discharge Optical Emission Spectrometry with Krypton and Argon,K. Wagatsuma,ISIJ Int.,49,2009,1184-1190

中性子、電子、イオン、X線散乱

1. Unquenched Geometric Frustration Effect on Spiral Spin Correlation in Magnetically Ordered Phase,Keisuke TOMIYASU, Kazumasa HORIGANE, Toshio YOKOBORI , Yusuke KOUSAKA, Miwako TAKAHASHI, Haruhiro HIRAKA, Jun AKIMITSU, and Kazuyoshi YAMADA,10.1143/JPSJ.78.084704,J. Phys. Soc. Jpn,78(8),2009,084704 1-5

2. Antiferromagnetic Fluctuations in Fe(Se1-xTex)(0.92) (x=0.75, 1) Observed by Inelastic Neutron Scattering,S. Iikubo, M. Fujita, S. Niitaka, H. Takagi,10.1143/JPSJ.78.103704,Journal of the Physical Society of Japan,Vol. 78, No. 10.2009.103704 1-4
3. Nondestructive Depth Resolved Analysis by using Grazing Exit Fluorescence-Yield X-ray Absorption Spectroscopy,Shinoda, S. Sato, S. Suzuki, T. Uruga, H. Tanida, H. Toyokawa, Y. Terada, and Y. Takagaki,J. Surf. Anal.,15,2009,295-298

計算材料科学

1. Exact Diatonalization Caluculations of Hole Binding around Ni Impurities in Ni-substituted Cuprate Superconductors,K. Tsutsui, A. Toyama, T. Tohyama, S. Maekawa,10.1103/PhysRevB.80.224519,80,2010,224519 1-5

2. “Effects of Hydrogen-Bonding Environments on Protonation States around the Entrance of Proton Transfer Pathways in Cytochrome c Oxidase”, Kamiya K, Shigeta Y, Oshiyama A,10.1063/1.3108383,AIP Conference issue,1102,2009,257-261

3. Comment on “New Metallic Carbon Crystal”,Y. Yao, J. S. Tse, J. Sun, D. D. Klug, R. Martonak and T. Iitaka,Physical Review Letters,102,2009,229601

4. “Sequence dependent proton-transfer reaction in stacked GC pair I: The possibility of proton-transfer reactions”, Matsui T, Sato T, Shigeta Y,10.1002/qua.22092,International Journal of Quantum Chemistry,109,2009,2168-2177

5. “Accurate Description of Phase Diagram of Clathrate Hydrates at the Molecular Level”,N. S. Venkataramanan, R. Sahara, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe,10.1063/1.3276282,Int. J. Mol. Sci.,10,2009,1601-1608

6. “Sequence-dependent proton-transfer reaction in stacked GC pair II: The origin of stabilities of proton-transfer products”,Matsui T, Sato T, Shigeta Y, Hirao K,10.1016/j.cplett.2009.07.054Chemical Physics Letters,478,2009,238-242

7. Diffuse and doubly split atom occupation in hexagonal LiBH4,Tamio Ikeshoji, Eiji Tsuchida, Kazutaka Ikeda, Motoaki Matsuo, Hai-Wen Li, Yoshiyuki Kawazoe and Shin-ichi Orimo, 10.1063/1.3264953, APPLIED PHYSICS LETTERS,95,2009,221901

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. 鉄鋼材料と合金元素, 沼倉 宏,東北大学多元物質科学研究所資源変換再生研究センターシンポジウム,2009.11.7,仙台市

2. ARBで超強加工した純鉄中の結晶欠陥とその密度に及ぼす固溶炭素・窒素の影響,森本肇,沼倉宏,千星聡,寺田大将,辻伸泰,日本金属学会2010年春期大会・日本鉄鋼協会2010年春季講演大会（合同セッション）,2010.3.30,つくば市

3. 歯科鋳造用高クロム高窒素含有Niフリー Co-Cr-Mo合金の組織と機械的特性,野村直之, 土居 壽, 堤 祐介, 大家 渓, 塙 隆夫, 千葉晶彦,日本歯科理工学会,2009.10.1,鹿児島

4. VISOCOUS FLOW BEHAVIOURS OF SUPERCOOLED LIQUIDS IN HYPOEUTECTIC Zr-Cu-Ni-Al BULK METALLIC GLASSES,T. Yamasaki, M. Yamada, T. Kikuchi, Y. Yokoyama, T. Yamamoto, T. Ishikawa and A.Inoue,The 7th International Conference on Bulk Metallic Glasse,2009.11.4,Busan, Korea

5. VISCOSITY AND MECHANICAL PROPERTIES OF HYPOEUTECTIC Zr-Cu-Ni-Al BULK METALLIC GLASSES,M. Yamada, T. Mori, T. Kikuchi, T. Yamasaki, Y. Yokoyama, H. Kurishita and A.Inoue,The 7th International Conference on Bulk Metallic Glasses,2009.11.2,Busan, Korea

6. ナノ結晶Ni-W合金の引張強度、変形特性,水津泰士,藤田和孝,園部昌子,鍋島隆行,山崎徹,日本金属学会春期146回大会,2010.3.28,筑波大学筑波キャンパス

7. Zr-Cu-Ni-Al系金属ガラス合金の過冷却液体粘度と圧縮変形特性,森毅,山田昌弘,山崎徹,横山嘉彦,井上明久,日本金属学会春期第146回大会,2010.3.29,筑波大学筑波キャンパス

8. Zr-Cu-Ni-Al系金属ガラスの過冷却液体粘性に及ぼすAg, Pd, Au, Pt添加の影響,荻野洋行,山田昌弘,山崎 徹,菊池丈幸,横山嘉彦,井上明久,日本金属学会春期第146回大会,2010.3.28,筑波大学筑波キャンパス

9. 電析により作製されたナノ結晶Niの変形機構,長谷隆之,小泉雄一郎,園部昌子,山崎徹,寺田大将,辻伸泰,日本金属学会秋期第145回大会,2009.9.15,京都大学吉田キャンパス

10. Zr-Cu-Al系およびZr-Cu-Ni-Al系金属ガラス合金の過冷却液体年度の合金組成依存性,森毅,谷本陽佑,山崎 徹,菊池丈福,横山嘉彦,井上明久,日本金属学会秋期第145回大会,2009.9.15,京都大学吉田キャンパス

11. 亜共晶Zr-Cu-Ni-Al系金属ガラスの過冷却液体領域における粘性と機械的特性,山田昌弘,山崎 徹,菊池丈幸,横山嘉彦,栗下裕明,山本篤史郎,井上明久,日本金属学会秋期第145回大会,2009.9.16,京都大学吉田キャンパス

12. アルミニウム水素化物の脱水素化過程の解明,池田一貴, 李海文, 折茂慎一, 巽　一厳, 武藤俊介, 湯川　宏, 森永正彦, 橋　邦彦, 伊藤秀明, 兜森俊樹, S. Kato, M. Bielmann, A. Borgschulte, A. Züttel,日本金属学会2010年春期大会,日本金属学会2010年春期大会,2010.3..28,つくば市

13. α -AlH_3 水素吸蔵材料の TEM-EELS 分析,巽　一厳,武藤俊介,池田一貴, 折茂慎一,日本金属学会2010年春期大会,2010.3..28,つくば市

14. As-cast Microstructure of Mo-Si-B Ternary Alloys and Their Evolution by Heat Treatment,Song-Ho Ha, Kyosuke Yoshimi, Kouichi Maruyama,Processing and Fabrication of Advanced Materials XVIII,2009.12.12,仙台市

15. Solidification Behavior and Microstructure Evolution by Heat Treatment in Mo-Si-B Ternary Alloys,Song-Ho Ha, Kyosuke Yoshimi, Kouichi Maruyama,日本金属学会秋期第145回大会,2009.9.15,京都大学吉田キャンパス

16. As-cast Microstructure and Their Changes by Heat Treatment in Mo-Si-B Ternary Alloys,Song-Ho Ha, Kyosuke Yoshimi, Kouichi Maruyama,日本学術振興会耐熱金属材料第１２３委員会,2009.7.13,東京

17. Effect of Heat Treatment on Microstructure Evolution in Mo/Mo_5SiB_2 Alloys,Song-Ho Ha, Kyosuke Yoshimi, Kouichi Maruyama,日本学術振興会耐熱金属材料第１２３委員会,2009.11.10,東京

18. Mo_{ss}-Mo_5SiB_2 Eutectic Reaction in Liquidus Projection of Mo-Si-B System,河星鎬, 吉見享祐, 丸山公一,日本金属学会春期第146回大会,,2010.3.30,筑波大学筑波キャンパス

19. 熱処理プロセスによる歯科精密鋳造Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr合金の高力学機能化,堤　晴美, 新家光雄, 赤堀俊和, 仲井正昭, 福井壽男,第55回日本歯科理工学会学術講演会,2010.4.17,東京

20. 歯科精密鋳造したTi-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の高力学機能化,堤 晴美, 新家光雄, 赤堀俊和, 仲井正昭, 山中智仁,東北大学金属材料研究所第１１７回　所内（春季）講演会,2009.5.14,仙台

21. 歯科鋳造用Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr合金のミクロ組織制御と高力学機能化,堤　晴美, 新家光雄, 赤堀俊和, 仲井正昭, 福井壽男, 小川道治,軽金属学会第116回春期大会,2009.5.21,登別市

22. Improvement in mechanical properties of dental precision cast Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr by microstructural control,H. Tsutsumi, M. Niinomi, T. Akahori, M.Nakai, H. Fukui and M. Ogawa,International Conference on Materials for Advance Technologies (ICMAT2009),2009.6.28,シンガポール

半導体

1. Spontaneous formation of ultra-short-period lateral composition modulation in TlInGaAsN/TlInP structures,M. Ishimaru, Y. Tanaka, S. Hasegawa, H. Asahi, K. Sato, T. J. Konno,2009 International Conference on Indium Phosphide and Related Materials,2009.5.10,カリフォルニア州、米国

2. TlGaInAsN/TlInP量子井戸中へのlateral composition modulationの自発的形成,石丸　学,田中裕輔,長谷川繁彦,朝日　一,佐藤和久,今野豊彦,日本顕微鏡学会第65回学術講演会,2009.5.27,仙台

3. ZnO(1-100)基板上へのm面InAlN室温成長,梶間智文,上野耕平,藤井智明,小林　篤,太田実雄,藤岡　洋,尾嶋正治,第70回応用物理学会学術講演会,2009.9.10,富山

4. ZnO基板から面内に異方的歪みを受けたm面InGaNの光学特性,小林　篤,下元一馬,上野耕平,太田実雄,藤岡　洋,尾嶋正治,第70回応用物理学会学術講演会,2009.9.10,富山

5. Structural and Optical Properties of Thick M-plane InGaN on ZnO Substrates Prepared with Room Temperature Epitaxial Growth Technique,Atsushi Kobayashi, Kazuma Shimomoto, Kohei Ueno, Jitsuo Ohta, Hiroshi Fujioka, Masaharu Oshima,8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-8),2009.10.20,チェジュ,韓国

6. Room-Temperature Layer-by-Layer Growth of InAlN on Atomically Flat ZnO(000-1) Substrates,Tomofumi Kajima, Kohei Ueno, Tomoaki Fujii, Atsushi Kobayashi, Jitsuo Ohta, Hiroshi Fujioka, Masaharu Oshima,Oshima,8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-8),2009.10.20,チェジュ,韓国

7. Transformation of insulating Si nanochains into conducting carbon nanotubes by electrical breakdown,Hideo Kohno, Takafumi Nogami, Yutaka Ohno, and Satoshi Ichikawa,ALC'09,2009.12,Maui, USA

8. Transformation of insulating nanowires into carbon nanotubes by applying an electric current,H. Kohno, T. Nogami, Y. Ohno, S. Ichikawa,22nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference,2009.11,Sapporo, Japan

9. Transformation of an insulating silicon nanochain into a conducting carbon nanotube by selective Joule heating,H. Kohno, T. Nogami, Y. Ohno, S. Ichikawa, and S. Takeda,5th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium,2009.9,Osaka University, Japan

10. 電気的ブレイクダウンによるシリコンナノチェイン/カーボンナノチューブ変換,河野日出夫,野上隆文,市川聡,大野裕,竹田精治,日本物理学会,2009.9,熊本

11. 電気的ブレイクダウンによるシリコンナノチェイン/カーボンナノチューブ変換,河野日出夫,野上隆文,市川聡,大野裕,竹田精治,応用物理学会,2009.9,富山

12. Thermoelectric properties and electronic structure of the type-I clathrate K_8Sn_{44},M. Hayashi, K. Kishimoto, K. Kishio, K. Akai, H. Asada, T. Koyanag,4th ACCMS-VO,2010.1.12, 仙台

13. Si 単結晶中転位を利用した磁性細線の作製,竹中利枝, 上村祥史, 枝川圭一,日本金属学会2010年春季大会,2010,3,28,つくば市

14. Catohodoluminescence characterization of nanoscale silicon chips fabricated by diamond turning,H. Onodera, J. Yang, T. Sekiguch,JSEM2009,2009.8.26,ソウル、韓国

15. ナノ構造を有するSi切りくずの発光特性,小野寺尚志,闇　紀旺,関口隆史,応用物理学会,2010.3.20,平塚市

16. Molecular Reconstructions on Semiconductor Surfaces and Interfaces of High-Mobility Organic Crystals as Investigated by Electron Spin Resonance,K. Marumoto,International IMR Workshop on Group IV Spintronics,2009.10.5,Sendai, Japan

17. ESRによる有機材料の電荷輸送現象の解析,丸本一弘,日本学術振興会　情報科学用有機材料142委員会「有機光エレクトロニクス部会　第33回研究会」,2009.4.22,東京

18. ヨウ素気相ドーピングされたルブレン単結晶のESRによる評価,新井徳道,丸本一弘,後藤博正,村上浩一,富成征弘,竹谷純一,下位幸弘,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年秋季 第70回応用物理学会学術講演会,2009.9.8,富山

19. ヨウ素気相ドーピングされたルブレン単結晶の 電子スピン共鳴,丸本一弘,新井徳道,後藤博正,村上浩一,富成征弘,竹谷純一,下位幸弘,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2009年秋季大会,2009.9.27,熊本

20. 高移動度ルブレン単結晶のFET界面および結晶表面における分子再構成の電子スピン共鳴研究,丸本一弘,有機単結晶表面構造ミニワークショップ,2009.10.13,和光

21. ルブレン単結晶トランジスタのESRによる界面および表面分子配向観測,丸本一弘,新井徳道,後藤博正,村上浩一,木島正志,富成征弘,竹谷純一,下位幸弘,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,2009.11.10,神戸

22. SAM界面処理された高移動度ルブレン単結晶FETのESRによる評価,丸本一弘,新井徳道,後藤博正,木島正志,村上浩一,富成征弘,竹谷純一,下位幸弘,田中久暁,黒田新一,嘉治寿彦,西川尚男,竹延大志,岩佐義宏,2010年春季 第57回応用物理学関係連合講演会,2010.3.19,平塚

23. 電場誘起ESRによる有機半導体界面の電子状態観測,丸本一弘,日本物理学会第65回年次大会,2010.3.20,岡山

24. 高移動度ルブレン単結晶トランジスタの半導体 界面状態の電子スピン共鳴観測,丸本一弘,新井徳道,後藤博正,木島正志,村上浩一,富成征弘,竹谷純一,下位幸弘,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65回年次大会,2010.3.21,岡山

25. 電場誘起ESR法によるP3HT/PCBM複合体デバイスの界面 分子配向評価,渡辺峻一郎,田中久暁,伊東裕,黒田新一,丸本一弘,下位幸弘,2009年秋季 第70回応用物理学会学術講演会,2009.9.8,富山

26. 有機FET 材 料におけるESR g値の理論的研究,下位幸弘,丸本一弘,黒田新一,日本物理学会第65回年次大会,2010.3.21,岡山

27. ペンタセンFETデバイスにおける電場誘起ESR信号の温度依存性,黒田新一,金子和晃,渡辺峻一郎,田中久暁,伊東裕,丸本一弘,.竹延大志,岩佐義宏,日本物理学会第65回年次大会,2010.3.21,岡山

28. 高移動度導電性高分子におけるキャリアの電場誘起ESR,石原健二,渡辺峻一郎,田中久暁,伊東裕,丸本一弘,黒田新一,日本物理学会第65回年次大会,2010.3.21,岡山

セラミックス

1. APHCVD法により作製されたフラワー状構造InNの結晶成長に及ぼす基板の影響,坂元尚紀,杉浦永,符徳勝,谷尚樹,鈴木久男,第２９回エレクトロセラミックス研究討論会,2009.10.23,東京

2. Oriented Crystal growth of Flower-like Structured InN on Sapphire Substrate by Halide Chemical Vapor Deposition,Naonori Sakamoto, Haruka Sugiura, Naoki Wakiya, and Hisao Suzuki,ICMAT 2009 & IUMRS-ICA 2009,2009.6.30,Suntec Singapore International Convention & Exhibition Centre, Singapore

3. APHCVD 法により作製された柱状／フラワー状InN 結晶の結晶成長,坂元尚紀,杉浦　永,符　徳勝,脇谷尚樹,鈴木久男,2009 年秋季 第70回応用物理学会学術講演会,2009.9.9,富山

4. Nd:YAGレーザーを用いたレーザーCVD法による配向性α -Al2O3膜の合成,門倉歩久斗,伊藤暁彦,木村禎一,後藤孝,粉体粉末冶金協会秋季大会,2009.10.29,名古屋

超伝導材料

1. Interplay of Superconductivity and Ferromagnetism in Uranium Compound UCoGe,K. Deguchi, S. Ban, E. Osaki, I. Satoh, N. K. Sato,9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity,2009.9,東京

2. Tricritical point of ferromagnetic transition in UGe_2,N. Kabeya, R. Iijima, E. Osaki, S. Ban, K. Imura, K. Deguchi, N. Aso, Y. Homma, Y. Shiokawa and N. K. Sato,International conference on magnetism 2009,2009.7,Karlsruhe, Germany

3. 製法の異なるNb3Sn超電導線の事前曲げ効果の3次元歪解析,延原正彦,村瀬暁,七戸希,淡路智,西島元,渡辺和雄,低温工学・超電導学会,2009.11.16,岡山市

4. Coated Conductor の事前曲げ効果の有限要素法による3次元歪解析,中島康希,村瀬暁,七戸希,淡路智,西島元,渡辺和雄,低温工学・超電導学会,2009.11.16,岡山市

5. Magnetic Dispersion of the Diagonal Incommensurate Phase in Lightly-Doped La_2-x_Sr_x_CuO_4_,M. Matsuda, M. Fujita, S. Wakimoto, J. A. Fernandez-Baca, J. M. Tranquada, and K. Yamada,9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S-IX),2009.10.23,東京

6. 辺要素を用いた3次元有限要素法による超伝導体の磁束密度分布解析,加藤龍蔵,日本物理学会,2010.3.23,岡山市

磁性、磁性材料

1. ニッケル(II)とランタニド(III)を組み合せた新規の四核錯体の構造と磁性,渡邉　亮,岡澤　厚,森　文仁,野上　隆,野尻 浩之,石田 尚行,日本化学会第三回関東支部大会,2009.9.4,東京

2. 遷移金属イオンを変えた[DyMDy]型三核錯体における単分子磁石性能の比較,岡澤　厚,野尻 浩之,野上　隆,石田 尚行,第59回錯体化学討論会,2009.9.25,長崎

3. [LnMLn]型錯体における4f-3dスピン間の交換相互作用,岡澤 厚,根津 将,野尻 浩之,石田 尚行,第3回分子科学討論会2009,2009.9.23,名古屋

4. Ln(III)-V(IV)錯体の磁気構造の解明とLn(III)-Cu(II)錯体との比較,渡邉　亮,岡澤　厚,藤原慶,野上　隆,野尻 浩之,石田 尚行,第48回電子スピンサイエンス学会,2009.11.10,神戸

5. RE-3dヘテロメタル分子磁石のESRによる評価,野尻浩之,林美咲,田中豪,吉居俊輔,A. Gomella,石田尚行,岡澤厚,第48回電子スピンサイエンス学会,2009.11.10,神戸

6. サレン型配位子を用いてランタノドイオンと遷移金属イオンを組み合わせたヘテロスピン2核錯体の交換相互作用,渡邉亮,藤原慶,岡澤厚,田中豪,吉居俊輔,野尻浩之,石田尚行,日本化学会第90春季年会,2010.3.27,大阪

7. ニッケル酸化物の励起スペクトルに関する理論的研究,筒井健二,遠山貴己,小椎八重航,前川禎通,日本物理学会2009年秋季大会,2009.9.26,熊本

8. Fabrication of nano dot array by using ferro-antiferromagnetic transition in $L1_0$ FePtRh film,T. Hasegawa, J. Miyahara, T. Narisawa, Y. Kondo, H. Yamane, J. Ariake, and S. Ishio,20th International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces (ICMFS 2009),2009.9.27,Berlin, Germany

9. [001]垂直配向$L1_0$ FePtRh 薄膜における強磁性-反強磁性相変化を利用したドット配列の作製,長谷川崇,石尾俊二,近藤祐治,山根治起,有明順,第33回日本磁気学会学術講演会,2009.9.12,長崎

10. SiO_2添加/急速加熱処理による$L1_0$FePt薄膜の低温規則化,成澤貴大,長谷川崇,石尾俊二,山根治起,第33回日本磁気学会学術講演会,2009.9.12,長崎

11. Templating Odd Numbered Magnetic Rings, Oxovanadium Heptagons, Sandwiched by b-Cyclodextrins,N. Hoshino, M. Nakano, H. Nojiri, W. Wernsdorfer, H. Oshio,Phase transition and Dynamical properties of Spin Transition Materials 2010,2010.2.6,つくば市

12. Sm-Ru系金属間化合物の作製と磁気的性質,佐藤基承,雨海有佑,村山茂幸,高野英明,桃野直樹,日本物理学会,2009.9.25,熊本

13. ラーベス相希土類化合物$SmRu_2$の作製と磁気的性質,佐藤基承,雨海有佑,桃野直樹,高野英明,村山茂幸,日本金属学会・日本鉄鋼協会北海道支部冬季講演大会,2010.1.22,札幌

14. FePt(001)薄膜の局所仕事関数像,川越　毅,水口将輝,三谷誠司,高梨弘毅,日本磁気学会学術講演会,2009.9.14,長崎

15. パルス強磁場下での軟X線MCD測定技術の開発,中村哲也,鳴海康雄,広野等子,児玉謙司,林美咲,角田匡清,金道浩一,野尻浩之,木下豊彦,日本物理学会,2009.9.27,熊本

16. 25 Tesla Pulsed High Magnetic Field System for Soft X-ray Spectroscopy,M.Hayashi et al.,37th International conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics,2009.7.11,Vancouver

17. 単原子層制御蒸着法により作製された$L1_0$型FeNi合金薄膜の垂直磁気異方性と局所構造・局所磁性,壬生攻,小嶋隆幸,水口将輝,高梨弘毅,日本物理学会　第65回年次大会,2010.3.21,岡山

18. 有機ビラジカルBIP-V2の磁気相互作用,多田晶美, 西原禎文, 細越裕子, 野尻浩之, 松尾晶, 金道浩一,日本物理学会第65回年次大会,2010.3.22,岡山

19. Anomalous Hall Effect Measurement of Reentrant Spin Glass NiMn in Mesoscopic Region,Ryo Iguchi, Hideyuki Maki and Tetsuya Sato,International Conference of Magnetism 2009,2009.7.30,ドイツ、カールスルーエ

20. スピングラス/強磁性接合における逆スピンホール効果の研究,井口亮,安藤和也,斎藤英治,佐藤徹哉,日本物理学会　2009年秋季大会,2009.9.27,熊本

21. スピングラス/強磁性接合におけるスピンダイナミクス,井口亮,安藤和也,斎藤英治,佐藤徹哉,日本物理学会　65回年次大会,2010.3.22,岡山

複合材料

1. First-Principles Calculation of Beta-Form Belite Substituted with Trace Impurity,R. Sakurada, A. K. Singh, M. Uzawa and Y. Kawazoe,34th Conference on Our World in Concrete and Structures,2009.8,16,シンガポール

2. First-Principles Study on Crystal Structure of Beta-Form Belite,R. Sakurada, A. K. Singh, M. Uzawa and Y. Kawazoe,The 4th Asian Particle Technology Symposium,2009.9.24,ニューデリー、インド

3. First-Principles Study on Crystal Structure of Cement Clinker Compound,R. Sakurada, A. K. Singh, M. Uzawa and Y. Kawazoe,The 4th General Meeting of Asian Consortiun on Computational Materials Science-Virtual Organization,2010.1.12,仙台

生体材料

1. Ti-Cr-Sn-Zr合金の相安定性と機械的性質,村山洋之介,佐々木秀一,木村久道,千葉晶彦,Srinivasan Rajagopalan,Hamish L. Fraser,日本金属学会,2009.9.15,京都

2. Ti-Cr-Al系合金の機械的性質,佐々木秀一,村山洋之介,木村久道,千葉晶彦,Srinivasan Rajagopalan,Hamish L. Fraser,日本金属学会,2009.9.16,京都

3. Mechanical Properties of Ti-Cr-Sn-Zr Alloys,佐々木秀一,村山洋之介,木村久道,千葉晶彦,THERMEC2009,2009.8.26,Berlin, Germany

4. β 型Ti合金の疑似体液中でのスライディング摩耗特性,三浦永理,Wenjun. Liu, Gene E. Ice, 佐藤尚,渡辺義見,日本金属学会秋期大会,2009.9.16,京都大学吉田キャンパス

5. モノマー含浸・重合法による多孔質純チタン/生分解性ポリマー複合体の作製,石井大輔, 新家光雄, 仲井正昭, 赤堀俊和, 堤晴美,東北大学金属材料研究所講演会,2009.5.14,仙台

6. モノマー含浸重合法による多孔質純チタン/生分解性ポリマー複合体の作製と評価,石井大輔, 新家光雄, 仲井正昭, 赤堀俊和, 堤晴美, 大西隆, 大津直史,日本バイオマテリアル学会,2009.11.17,京都

7. モノマー含浸重合法により作製した多孔質チタン/生分解性ポリマー複合体の引張および圧縮特性,石井大輔, 新家光雄, 仲井正昭, 赤堀俊和, 堤晴美, 大西隆, 大津直史,本金属学会東北支部研究発表大会,2009.12.5,岩手

非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

1. Tensile Plastic Deformation Behavior of Zr70Ni16Cu6Al8 Bulk Metallic Glass at Cryogenic Temperature,Hitoo Tokunaga, Kazutaka Fujita, Yoshihiko Yokoyama and Akihisa Inoue,The 7th International Conference on Bulk Metallic Glasses,2009.11.1,釜山、韓国

2. EFFECT OF TEST PIECE THICKNESS ON FRACTURE TOUGHNESS IN Zr-BASED BULK METALLIC GLASS,Kazutaka Fujita, Hitoo Tokunaga, Yoshihiko Yokoyama and Akihisa Inoue,The 7th International Conference on Bulk Metallic Glasses,2009.11.1,釜山、韓国

3. 亜共晶Zr-Ni-Cu-Al BMGの引張挙動に及ぼすひずみ速度と低温度の影響,新田勇平(学),徳永仁夫,藤田和孝,横山嘉彦,井上明久,日本金属学会2010年春期大会,2010.3.28,つくば市

4. Zr基バルク金属ガラスのクリープ変形挙動,河村祐平 (学),木村真嗣 (学),藤田和孝,横山嘉彦,井上明久,日本金属学会2010年春期大会,2010.3.28,つくば市

5. 低温における亜共晶$Zr_{70}Ni_{16}Cu_6Al_8$ BMGの引張特性,小山順平(学),徳永仁夫,藤田和孝,横山嘉彦,井上明久,日本金属学会2010年春期大会,2010.3.28,つくば市

6. Magnetic Properties of Structure-Disordered Heavy Fermion Ce-Mn Alloys,S. Murayama, Y. Obi, H. Takano, N. Momono, K. Takanashi,International Conference of Magnetism 2009,2009.7.27,ドイツ, カールスルーエ

7. アモルファスSm_xRu_{100-x}合金の磁気的性質Ⅱ,雨海有佑,太田新,佐藤基承,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,2009.9.25,熊本

8. 構造不規則型Ce合金の重い電子状態,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,2009.9.25,熊本

9. 非ブロッホ型Ce合金の重い電子状態,雨海有佑,村山茂幸,小尾俶久,二木治雄,新学術領域研究「重い電子の形成と秩序化」第2回研究会,2009.8.19,広島

10. アモルファスSm－Ru合金の熱膨張,雨海有佑,佐藤基承,高野英明,桃野直樹,村山茂幸,小尾俶久,高梨弘毅,日本金属学会・日本鉄鋼協会北海道支部冬季講演大会,2010.1.22,札幌

11. 構造不規則型Ce合金の重い電子と超伝導,雨海有佑,Symposium on quantum fluctuation and quantum critical phenomena,2009.11.13,金沢

12. 4価金属水酸化物の溶解度に及ぼす有機酸の影響(4),小林大志,佐々木隆之,森山裕丈,日本原子力学会 春の年会,2010.3.28,水戸

13. Behavior of free volume in bulk ZrCuAl metallic glass after irradiation,Yuka Fukumoto, Akito Ishii, Akihiro Iwase, Yoshihiko Yokoyama, Fuminobu Hori,Advanced Science Research Symposium (ASR2009) Positron, Muon and other exotic particle beams for materials and atomic/molecular sciences,2009.11.10,東海

14. Effect of thermal annealing on the local structure in ZrCuAl bulk metallic glass,A.Ishii, A.Iwase, Y.Fukumoto, Y.Yokoyama, T.J.Konno and F.Hori,Int. Symp. on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM2009),2009.7.5,北京、中国

15. 水ーイオン液体(EI-HSO_4)混合系における局所構造および拡散挙動の解析,上口憲陽,佐藤成男,平井宏和,高橋洋平,佐藤秀紀,竹川寿弘,我妻和明,第50回電池討論会,2009.12.1,京都

16. 高エネルギーX線散乱法を利用した$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$金属ガラスのその場歪み解析,佐藤 成男,鈴木 裕士,菖蒲 敬久,今福 宗行,土屋 佳則,我妻 和明,加藤 秀実,才田 淳治,第53回日本学術会議材料工学連合講演会,2009.10.19,京都

17. 中性子回折法によるZrC結晶粒子分散Zr-Al-Ni-Cuバルク金属ガラスの圧縮変形挙動評価,鈴木 裕士,才田 淳治,勝山 仁哉,今福 宗行,Setyawan A.D.,加藤 秀実,佐藤 成男,第53回日本学術会議材料工学連合講演会,2009.10.19,京都

18. Local deformation analysis in $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ metallic glass under tensile stress by in-situ high energy X-ray diffraction,S. Sato, H. Suzuki, T. Shobu, M. Imafuku, Y. Tsuchiya, K. Wagatsuma, H. Kato, A. D. Setyawan and J. Saida,The 5th International Conference on Mechanical Stress Evaluation by Neutrons and Synchrotron Radiation (MECA SENS V),2009.11.10,水戸

薄膜、超微粒子

1. ナノ結晶Ni-W 合金の引張強度・変形特性,水津泰士(学),藤田和孝,園部昌子,鍋島隆行,山崎徹,日本金属学会2010年春期大会,2010.3.28,つくば市

2. 大気圧マイクロ波誘導窒素プラズマを用いた鉄基材表面の窒化,荒井勇喜,佐藤成男,山下昇,古城篤志,岡本幸雄,我妻和明,日本鉄鋼協会大１５９回春季講演大会,2010.3.29,つくば市

3. Reactions of Size-Selected Copper Cluster Cations with Oxygen Molecule: Relation with the Electronic Shell Structure,平林慎一,市橋正彦,近藤保,第25回化学反応討論会,2009.6.1,大宮

4. 酸素分子による銅クラスターイオンの酸化反応：反応のサイズ偶奇性の発現と消失,平林慎一,市橋正彦,近藤保,2009.9.24,名古屋

5. Size Evolution of Strictures and Oxidation Activity in Copper Cluster Cations,Masahiko Ichihashi, Shinichi Hirabayashi, Yoshiyuki Kawazoe, Tamotsu Kondow,The Fourth General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization (ACCMS-VO),2010.1.13,仙台

6. Size-Evolution of Structures and Reactivity of Copper Cluster Cations,Masahiko Ichihashi, Shinichi Hirabayashi, Tamotsu Kondow,4th Jekyll Island Conference on Clusters and Nanostructures,2010.2.16,Georgia, U.S.A

7. 銅クラスターへの酸素吸着反応: サイズによるクラスターの構造転移と反応性変化,市橋正彦,平林慎一,川添良幸,近藤保,日本物理学会 第65回年次大会,2010.3.20,岡山

8. Molecular-dynamics simulation of argon-cluster fragmentation upon impulsive excitation,A. Terasaki, T. Kondow,The Fourth General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization (ACCMS-VO),2010.1.13,仙台

9. Electronic states of the silver dimer ion: Measurement and analysis of photodissociation spectra,K. Egashira, C. Bartels, C. Kasai, A. Terasaki, T. Kondow,The Fourth General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization (ACCMS-VO),2010.1.13,仙台

10. 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,応用物理学会,応用物理学会,2009,つくば市

11. ナノカーボン材料への電子・スピン注入と量子伝導,神田晶申,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、ナノ統合拠点物性科学WG連続研究会、「ナノ構造体の電気伝導」,2009.6.30,東京

12. 劈開法で得た単層・多層グラフェンの電子・スピン・クーパー対伝導,神田晶申,後藤秀徳,塚越一仁,応用物理学会応用電子物性分科会研究例会「グラフェンの形成・基礎物性とデバイス展開」,2009.7.17,東京

13. Anomalous temperature dependence of critical supercurrent in multilayer graphene coupled to superconductors,A. Kanda, H. Goto, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi, H. Yoshioka, M. Hayashi,The 18th International Conference on Electronic Properties of Two-Dimensional Systems (EP2DS-18),2009.7.20,神戸

14. Superconducting proximity effect through single-layer and multilayer graphene films,M. Hayashi, H. Yoshioka, A. Kanda,The 18th International Conference on Electronic Properties of Two-Dimensional Systems (EP2DS-18),2009.7.20,神戸

15. Effect of current annealing on electronic properties of multilayer graphene,S. Tanaka, H. Goto, H. Tomori, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi and A. Kanda,Graphene Tokyo 2009,2009.7.25,東京

16. Superconducting transition of multilayer graphene coupled to superconductors,A. Kanda, H. Goto, H. Tomori, S. Tanaka, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi, H. Yoshioka, and M. Hayashi,Graphene Tokyo 2009,2009.7.25,東京

17. Proximity-induced supercurrent in single-layer graphene,H. Goto, H. Tomori, S. Tanaka, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi and A. Kanda,Graphene Tokyo 2009,2009.7.25,東京

18. Observation of superconducting proximity effect in single and multi-layer graphene,A. Kanda, H. Goto, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi, M. Hayashi, H. Yoshioka,9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity,2009.9.10,東京

19. グラフェントランジスタの電界効果,神田晶申,宮崎久生,塚越一仁,応用物理学会2009年度秋季講演会シンポジウム「新しいパイ電子系と高性能新型トランジスタ」,2009.9.9,富山

20. 2層グラフェンにおける超伝導近接効果,林正彦,神田晶申,吉岡英生,日本物理学会2009年秋季大会,2009.9.26,熊本

21. 単層グラフェンの超伝導近接効果,後藤秀徳, 友利ひかり,田中翔,大塚洋一,塚越一仁,神田晶申,日本物理学会2009年秋季大会,,2009.9.26,熊本

22. 電場下における多層グラフェンの特異な近接効果誘起超伝導転移,神田晶申,林正彦,吉岡英生,後藤秀徳,友利ひかり,田中翔,大塚洋一,塚越一仁,日本物理学会2009年秋季大会,2009.9.26,熊本

23. バリスティックグラフェン接合の作製と電気伝導測定,友利ひかり,後藤秀徳,田中翔,大塚洋一,塚越一仁,神田晶申,日本物理学会2009年秋季大会,,2009.9.26,熊本

24. グラフェンにおける電気伝導の層数効果II,田中翔,後藤秀徳,友利ひかり,大塚洋一,塚越一仁,神田晶申,日本物理学会2009年秋季大会,,2009.9.26,熊本

25. Gate modulation of spin transport in multilayer graphene,神田晶申,International IMR Workshop on Group IV Spintronics,2009.10.6,仙台

26. グラフェン多層膜におけるスピン伝導の電界制御,後藤秀徳, 友利ひかり,田中翔,大塚洋一,塚越一仁,神田晶申,東京大学物性研究所短期研究会”ディラック電子系の物性—グラフェンおよび関連物質の最近の研究”,2009.10.22,柏

27. バリスティックグラフェン接合の作製と電気伝導測定,友利ひかり,後藤秀徳,田中翔,大塚洋一,塚越一仁,神田晶申,東京大学物性研究所短期研究会”ディラック電子系の物性—グラフェンおよび関連物質の最近の研究”,2009.10.22,柏

28. グラフェンの超伝導近接効果,神田晶申,東京大学物性研究所短期研究会”ディラック電子系の物性—グラフェンおよび関連物質の最近の研究”,2009.10.24,柏

29. Unconventional proximity-induced superconducting transition in multilayer graphene,A. Kanda, H. Goto, H. Tomori, S. Tanaka, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi, H. Yoshioka, M.. Hayashi,22nd International Symposium on Superconductivity (ISS2009),2009.11.4,つくば

30. Fabrication of ballistic graphene Josephson junctions,H. Tomori, H. Goto, S. Tanaka, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi, A. Kanda,22nd International Symposium on Superconductivity (ISS2009),2009.11.4,つくば

31. Spin and Cooper-pair transport in single and multi-layer graphene devices,A. Kanda,The 4th Hiroshima Workshop on Sustainable Materials Science,2009.11.14,東広島

32. Fabrication of a ballistic graphene junction,H. Tomori, H. Goto, S. Tanaka, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi, A. Kanda,The 4th international symposium on atomic technologies (ISAT-4),2009.11.18,舞子

33. Gate modulation of spin transport in multilayer graphene,H. Goto, S. Tanaka, H. Tomori, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi, A. Kanda,The 4th International Symposium on Atomic Technology (ISAT-4),2009.11.18,舞子

34. Effect of current annealing on electronic properties of multilayer graphene,S. Tanaka, H. Goto, H. Tomori, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi, A. Kanda,The 4th International Symposium on Atomic Technology (ISAT-4),2009.11.18,舞子

35. Electron Transport in Multilayer Graphene,A. Kanda,The 4th International Symposium on Atomic Technology (ISAT-4),2009.11.18,舞子

36. Superconducting proximity effect in graphene,A. Kanda,Graphene Workshop 2009,2009.11.24,アントワープ、ベルギー

37. グラフェンにおける超伝導近接効果,神田晶申,第2回連携ミニ研究会（筑波大-KEK）「グラフェン・グラファイトとその周辺の物理」,2009.11.27,つくば

38. Gate modulation of spin transport in multilayer graphene,A. Kanda, H. Goto, S. Tanaka, H. Tomori, Y Ootuka, K. Tsukagoshi,International Symposium on Advanced Nanostructures and Nano-Devices (ISANN),2009.12.3,ハワイ、アメリカ合衆国

39. Superconducting proximity effect in single and multilayer graphene,A. Kanda, H. Goto, H. Tomori, S. Tanaka, Y Ootuka, K. Tsukagoshi, M. Hayashi, H. Yoshioka,International Symposium on Advanced Nanostructures and Nano-Devices (ISANN),2009.12.3,ハワイ、アメリカ合衆国

40. グラフェンの基礎物性と応用の可能性,神田晶申,社団法人未踏科学技術協会第6回バイオナノテクフォーラムイブニングセミナー21,2010.2.19,東京

41. Temperature dependence of proximity-induced supercurrent in single and multi-layer graphene,A. Kanda, H. Goto, H. Tomori, S. Tanaka, Y Ootuka, K. Tsukagoshi, M. Hayashi, H. Yoshioka,2010 APS March Meeting,2010.3.17,ポートランド、アメリカ合衆国

42. Superconducting Proximity Effect in Monolayer and Bilayer Graphene: Critical Current and Pair Amplitude,M. Hayashi, H. Yoshioka, A. Kanda,2010 APS March Meeting,2010.3.17,ポートランド、アメリカ合衆国

43. 数層グラフェンにおける超伝導近接効果,神田晶申,後藤秀徳,友利ひかり,田中翔,大塚洋一,塚越一仁,林正彦,吉岡英生,日本物理学会2010 年年次大会,2010.3.21,岡山

44. グラフェン多層膜の高電界下における電気伝導,後藤秀徳,田中翔,友利ひかり,大塚洋一,塚越一仁,神田晶申,日本物理学会2010 年年次大会,2010.3.21,岡山

45. Impact of Strain Modulation on Two Instabilities in (100)-Epitaxial $SrTiO_3$ Thin Films,T.Yamada, A.K.Tagantsev, T.Kiguchi, T.Iijima, M.Osada, J.Trodahl, H.Morioka, N.Setter, and H.Funakubo,Joint meeting of 12th International Meeting on Ferroelectricity and 18th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (IMF-ISAF-2009),2009.8.26,西安、中国

46. Strain-Controlled Epitaxial Perovskite Films For The Induced Ferroelectricity,T.Yamada, T.Kamo, A.K.Tagantsev, I.Takuwa, T.Kiguchi, T.Iijima, M.Osada, O.Sakata, D.Su, N.Setter, and H.Funakubo,International Conference on Electroceramics 2009 (ICE2009),2009.12.17, ニューデリー、インド

47. 面内圧縮歪みチタン酸ストロンチウム薄膜におけるAntiferrodistortive相転移と強誘電相転移,山田智明, A.K.Tagantsev, 木口賢紀, 飯島高志, 長田実, J.Trodahl, 森岡仁, N.Setter, 舟窪浩,日本物理学会領域10誘電体分科　第1回誘電体若手秋の学校,2009.10.9,.熱海市

結晶成長、欠陥

1. Effect of composition on the secondary phase crystallization and seed/crystal interface in lithium niobate crystal grown by the vertical Bridgman (VB) technique,T. Taishi, N. Bamba, K. Hoshikawa, Y.Ohno, I. Yonenaga,The 17th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy,2009.8,Lake Geneva, USA

2. STUDY OF PHASE SELECTION DURING SOLIDIFICATION FROM SUPERCOOLED LIQUIDS BY USING HIGH ENERGY X-RAY DIFFRACTION COMBINED WITH LEVITATION TECHNIQUE,渡邉　匡人,New Materials Design Technology For the Next Generation of Performed Components,2009.5.19,アルジェ, アルジェリア

3. In-situ observation of structure change during solidification from supercooled liquid by high energy x-ray diffraction technique,渡邉　匡人,The 2nd China-Japan Crystal Growth and Technology Symposium,2009.7.22,大阪

4. Simulation for point defects in unidirectional solidified single silicon for solar cells,Xuejiang Chen, Satoshi Nakano, Lijun Liu, and Koichi Kakimoto,3rd International Workshop on Science and Technology of Crystalline Si Solar Cells,2009.6.3,Trondheim, Norway

5. Numerical investigation of solidification process of multi-crystalline silicon grown by directional solidification method,Koichi Kakimoto,International Workshop on Science and Technology of Crystalline Si Solar Cells,2009.6.3,Trondheim, Norway,

6. Numerical investigation of heat and mass transfer during a unidirectional solidification process in crystalline silicon for solar cells,Sho Hisamatsu, X. J.Chen, Hotoshi Matsuo, Hiroaki Miyazawa, Satoshi Nakano , Lijun Liu, Yoshihiro,Kangawa,IWMCG-6,2009.8.11,LAKE GENEVA, WISCONSIN, USA

7. Numerical analysis of mc-Si crystal growth,K. Kakimoto (invited), H. Matsuo, S. Hisamatsu, B. Ganesh, G. Bing, X.J. Chen, L. Liu, H. Miyazawa and Y. Kangawa, GADEST 2009,2009.9.26,Dölnsee-Schorfheidenorth of Berlin, Germany

8. Coherent UV light generations by using borate crystals,M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, Y. Kitaoka, Y. Kaneda, T. Kawamura, and Z.M. Wang,The Second China-Japan Crystal Growth and Technology Symposium,2009.7.21,大阪

9. Effect of water impurity in $CsLiB_6O_{10}$ crystals on bulk laser-induced damage threshold and transmittance in the ultraviolet region,Kawamura, M. Yoshimura, Y. Honda, M. Nishioka, Y. Shimizu, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki,Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO),2009.5.31,Maryland, USA

10. Crystal growth of $CsLiB_6O_{10}$ in dry atmosphere and from stoichiometric melt composition,T. Kawamura, M. Yoshimura, M. Nishioka, Y. Shimizu, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki,17th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-17),2009.8.9,Wisconsin, USA

11. The influence of cooling rate after crystal growth on the CsB_3O_5 (CBO) crystal quality,Z.M. Wang, D. Rajesh, M. Yoshimura, H. Shimatani, T. Kawamura, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki,17th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-17),2009.8.9,Wisconsin, USA

12. B_2O_3被覆Ge融液からの低転位密度CZ-Ge結晶成長,太子敏則,伊勢秀彰,大野裕,米永一郎,第70回応用物理学会学術講演会,2009.9.8,富山

13. B_2O_3被覆融液からの無転位Ge単結晶成長と評価,太子敏則,伊勢秀彰,大野裕,徳本有紀,米永一郎,第39回結晶成長国内会議,2009.11.12,名古屋

14. CZ-Ge 結晶成長における酸素の混入と偏析現象,太子敏則,伊勢秀彰,大澤隆亨,徳本有紀,大野裕,米永一郎,第57回応用物理学関係連合講演会,2010.3.17,平塚

結晶構造(X線、電子線回折)

1. Calcium phosphate in angrite revisited,Mikouchi T., Sugiyama K., Kato Y., Yamaguchi A. and Kaneda K.,72nd Annual Meeting of The Meteoritical Society,2009.7.17,ナンシー、フランス

2. Mineralogy of calcium silico-phosphates in angrites compared with related phases in heated eucrite and synthetic analog,Mikouchi T., Sugiyama K., Kato Y., Yamaguchi A., Koizumi E. and Kaneda K.,41st Lunar and Planetary Science Conference,2010.3.4,ヒューストン、アメリカ

3. Three-dimensional atomic image obtained by x-ray fluorescence holography around the Tl atoms in $TlInSe_2$ thermoelectric material,S. Hosokawa, N. Hoppo, K. Hayashi, K. Mimura, K. Wakita, N. Mamedov,11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure,2009.10.6,奈良

4. Zn-Kalpha x-ray fluorecence holography of gamma-ray detector material $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$,N. Happo, M. Fujiwara, K. Tanaka, S. Hosokawa, K. Hayashi,11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure,2009.10.6,奈良

5. Recent advances in x-ray fluorescence holography,K. Hayashi, N. Hoppo, S. Hosokawa, T. Matsushita,11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure,2009.10.7,奈良

6. シンポジウム「原子分解能を持つX線・電子線ホログラフィー」蛍光X線ホログラフィーの応用,細川伸也,日本物理学会第65回年次大会,2010.3.21,岡山

7. Wear Properties of Single Phase Ti Alloys and Surface Damage Characterization by X-Ray Diffraction,Eri Mirua-Fujiwara, G. Ice, H. Sato, Y. Watanabe,2010 TMS Annual Meeting & Exhibition,2010.2.17,Seattle, WA, USA

8. 析出強化型合金における析出物成長と転位再配列の解析-X線散乱法からのアプローチ,佐藤 成男,我妻 和明,日本学術振興会、製鋼第19委員会製鋼計測化学研究会第47回会議,2009.10.9,仙台

9. Characterization of aging behavior of precipitates and dislocations in copper-based alloys,S. Sato, Y. Takahashi, K. Wagatsuma and S. Suzuki,Denver X-ray Conference 2009: Denver,2009.7.27,コロラドスプリングス、アメリカ

電気的、光学的性質

1. Liquid Phase Crystal Growth of an Alternating Co-Oligomer Composed of Thiophene and Phenylene Rings,Takeshi Yamao, Yoshihiro Nishimoto, Hiroshi Akagami, Toshifumi Katagiri and Shu Hotta,2009 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2009),2009.10.9,Sendai Kokusai Hotel, Miyagi, Japan

2. Melt-molding of Uniaxially-Oriented Crystal Domains onto a Substrate,Takeshi Yamao, Keiichiro Juri, Takuya Sakaguchi, Hirofumi Kuriki, Akira Kamoi, and Shu Hotta,The 31st International Symposium oon Dry Process (DPS2009),2009.9.24,Busan Exhibition & Convention Center, Busan, Korea

3. Photopumped Laser Oscillations of Alternating Thiophene/Phenylene Co-Oligomer Crystals,Takeshi Yamao, Yuki Okuda and Shu Hotta,The 1st Asian Conference on Organic Electronics (A-COE),2009.9.4,Luigans hotel, Fukuoka, Japan

4. Novel Structural Modifications for High Performance Light-Emitting Transistors and Its Spectrally Narrowed Emission,Satria Zulkarnaen Bisri, Kosuke Sawabe, Taishi Takenobu, Takeshi Yamao, Shu Hotta, Yoshihiro Iwasa,日本物理学会 第65回年次大会,2010.3.22,岡山大学 津島キャンパス

5. 両極性単結晶発光トランジスタにおける発光の先鋭化,Satria Bisri, 竹延大志, 澤部宏輔, 奥田祐樹, 山雄健史, 堀田収, 岩佐義宏,応用物理学会 第57回応用物理学関係連合講演会,2010.3.20,東海大学 湘南キャンパス

6. 有機トランジスタからの電流励起狭線化発光 (III) -回折格子を備えたゲート絶縁膜-,山雄健史, 櫻井陽一, 寺崎皓平, 清水康弘, 陣内浩司, 堀田収,応用物理学会 第57回応用物理学関係連合講演会,2010.3.18,東海大学 湘南キャンパス

7. 有機トランジスタからの電流励起狭線化発光 (II) -DFBをもつ有機積層超構造-,牧野吉剛, 日野出大輝, 寺崎皓平, 岡田哲周, 山雄健史, 堤直人, 堀田収, 堀田収,応用物理学会 第57回応用物理学関係連合講演会,2010.3.18,東海大学 湘南キャンパス

8. 有機トランジスタからの電流励起狭線化発光 (I) -有機蒸着膜と結晶の積層構造-,有機トランジスタからの電流励起狭線化発光 (I) -有機蒸着膜と結晶の積層構造-,岡田哲周, 寺崎皓平, 山雄健史, 堀田収,応用物理学会 第57回応用物理学関係連合講演会,2010.3.18,東海大学 湘南キャンパス

9. pn接合有機発光トランジスタ,寺崎皓平, 仙石倫章, 山雄健史, 堀田収,応用物理学会 第57回応用物理学関係連合講演会,2010.3.18,東海大学 湘南キャンパス

10. ナノキャビティーを備えた有機半導体結晶薄膜の蛍光特性,櫻井陽一, 杉森秀一, 赤神博, 松永和之, 山雄健史, 堀田収, 陣内浩司,高分子学会 第58回高分子討論会,2009.9.17,熊本大学 工学部 黒髪キャンパス

11. 干渉露光で作製した一次元周期構造を利用した有機分子結晶の光学特性,牧野吉剛, 日野出大輝, 井上丈嗣, 山雄健史, 堀田収, 堤直人,高分子学会 第58回高分子討論会,2009.9.16,熊本大学 工学部 黒髪キャンパス

12. レーザー光励起による有機半導体結晶のレーザー発振と光学特性評価,奥田裕貴, 山本一統, 山雄健史, 堀田収,高分子学会 第58回高分子討論会,2009.9.17,熊本大学　工学部　黒髪キャンパス

13. 有機半導体結晶を用いた高性能発光トランジスタの開発,寺崎皓平, 清水康弘, 山雄健史, 堀田収,第58回高分子討論会,2009.9.17,熊本大学　工学部　黒髪キャンパス

14. 有機発光トランジスタのデバイス形態制御,梶原健太郎, 寺崎皓平, 清水康弘, 山雄健史, 堀田収,第58回高分子討論会,2009.9.17,熊本大学　工学部　黒髪キャンパス

15. 交互(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー 結晶の光学特性評価,山雄健史, 奥田裕貴, 堀田収,応用物理学会 第70回応用物理学会学術講演会,2009.9.9,富山大学　五福キャンパス

16. 疎水処理基板を用いたn型C_{60}FETの大気曝露効果,藤原明比古,末清雅人,仕幸英治,蓬田陽平,竹延大志,岩佐義宏,久保園芳博,日本物理学会2009年秋季大会,2009.9.27,熊本市

17. $K_{0.3}MoO_3$単結晶のSTM観察Ⅱ,真木一,秀南正史,戸畑仁志,西嵜照和,小林典男,岡安悟,日本物理学会2009年秋季大会,2009.9.25,熊本市

18. Synthesis and Luminescence Property of Novel Lanthanide Complexes Having Photosensitizing Ligand,Takeshi Yatabe, Hidetaka Nakai, Koichi Nozaki, and Kiyoshi Isobe,18 th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds,2009.7.5,札幌

19. テルビウム錯体の発光に及ぼす集光配位子の効果,谷田部剛史,中井英隆,野崎浩一,林宜仁,磯辺清,第59回錯体化学討論会,2009.9.26,金沢

20. Current-injected Si microdisk with Ge self-assembled quantum dots (invited talk),Jinsong Xia, Seiji Fukamizu, Noritaka Usami, Yasuhiro Shiraki,the 2nd Photonics and OptoElectronics Meetings (POEM 2009),2009.8.10,武漢　中国

21. Si-Based Light Emitting Devices Based on Ge Self-Assembled Quantum Dots in Optical Microcavities (invited talk),夏　金松,2009 International Symposium on Crystal Science and Technologies,2009.12.4,山梨

電気化学的性質、腐食、触媒

1. LPDによるマグネシウムの防食,藤田諒太,坂入正敏,永田晋二,化学系学協会北海道支部2010年冬季研究発表会,2010.1.26,札幌

2. LPDを用いるチタニア被覆によるマグネシウムの耐食性向上,藤田諒太,坂入正敏,永田晋二,電気化学第77回大会,2010.3.31,富山

低温

1. $(Pr_{1-y}RE_{y)1-x}Ca_xCoO_3$(RE=Gd, Y)の金属・絶縁体およびスピン状態転移への磁場効果,内藤智之,佐々木寛子,藤代 博之,西嵜照和,小林典男,物理学会,2010.3.22,岡山

2. $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$系酸化物の金属－絶縁体転移における元素置換効果,佐々木寛子,内藤智之,藤代 博之,物理学会,2009.9.26,熊本

強磁場、高圧

1. Mechanism of nanofragmentation accompanied by shock-induced phase transition in mullet,T. Atou, N. Kawai, K. G. Nakamura, K.Kondo, S. Ito, M. Kikuchi,Joint AIRAPT-22 and HPCJ-50,2009.7.29,Tokyo, Japan

照射、原子力（材料）

1. Aluminum coating to suppress loss of light elements in polymer foils during MeV proton irradiation,M. Saito, F. Nishiyama, K. Kobayashi, S. Nagata, K. Takahiro,15th International conference on Radiation Effect in Insulators,2009.9.2,イタリア、パドヴァ

2. Effect of microstructure on ion-irradiation-induced hardening in A533B model alloys at 563K,K. Murakami, H. Abe, T. Iwai , S. Tamura, Y. Katano, T. Iwata, T. Nishida, N. Sekimura,2009 International Congress on Advances in Nuclear Power Plants (ICAPP '09),2009.5.12,東京

3. A533B 鋼のイオン照射硬化における金属組織の影響,村上健太, 関村直人, 岩井岳夫,阿部弘亨,田村　賢,日本原子力学会,2009.9.18,仙台

4. 鉄薄膜の低温イオン照射による欠陥の回復挙動,村上健太,岩井岳夫,片野吉男,岩田忠夫,阿部弘亨,鬼塚貴志,関村直人,日本金属学会,2010.3.29,つくば

5. Japanese Contribution to International Collaboration on Ageing Management,Naoto Sekimura,3rd International Symposium on the Ageing Management & Maintenance of Nuclear Power Plants,2009.10.7,東京

照射、原子力（アクチノイド）

1. α 核種による治療の基礎と応用,鷲山幸信,日本核医学会,2009.10.1,旭川

2. 核医学と放射化学の学際領域 －核医学治療の最前線－,鷲山幸信,日本放射化学会,2009.9.29,東京

分光、分析、NMR、メスバウアー

1. ^{55}Mn NMR Study on Heavy Fermion State in Structure-Disordered Ce-Mn Alloys,H. Niki, R. Mahoe, N. Fukuyoshi, H. Okuda, M. Yogi, Y. Amakai, H. Takano, S. Murayama, Y. Obi,International Conference on Magnetism 2009,2009.7.27,ドイツ, カールスルーエ

2. Analysis of plasma-nitriding layers on Fe-based alloy samples,S. Sato, K. Ohmori, Y. Takahashi, S. Araki,Asia Steel International Conference 2009,2009.5.27,プサン、韓国

3. The effect of the excitation state of nitrogen on the surface nitridation of steels using glow-discharge plasma,H. Hirai, S. Sato, S. Araki, K. Wagatsuma,International Green Energy Conference,2009.11.12,チャンウォン、韓国

4. 窒素混合ガスグロー放電プラズマを用いた鉄鋼の表面窒化に与える窒素励起状態の影響,平井 宏和,佐藤 成男,荒木 祥和,我妻 和明,日本分析化学会第５８年会,2009.9.26,札幌

5. プラズマ窒化における窒素励起状態と鉄表面窒化状態の相関解析,佐藤成男,平井宏和,荒木祥和,我妻和明,日本鉄鋼協会大１５９回春季講演大会,2010.3.29,つくば

6. グリム型グロー放電管を用いたアルゴンの１及び2光子励起光ガルバノスペクトル,松田秀幸,我妻　和明,北川邦行,日本分析化学会第58年会,2009.9.26,札幌

7. 鉄鋼材料に関する分析・解析技術の研究展開,我妻 和明,日本鉄鋼協会第199回西山記念講座,2009.10.13,東京

8. 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",芦野 哲也,島袋 治樹,森本 峻,我妻 和明,日本学術振興会、製鋼第１９委員会製鋼計測化学研究会第４７回会議,2009.10.9,仙台

9. パルスバイアス電流導入型高周波グロー放電分光法の分析特性の評価,漆畑 里美,我妻 和明,日本分析化学会第５８年会,2009.9.26,札幌

10. 二次元イメージ分光システムを用いたパルスグロー放電プラズマの空間分解測定,松浦 宗彦,我妻 和明,日本分析化学会第５８年会,2009.9.26,札幌

11. 黒鉛炉原子吸光分析法における2元系金属モディファイヤーの効果,森本 峻,芦野 哲也,我妻 和明,日本分析化学会第５８年会,2009.9.26,札幌

12. 耐フッ化水素酸仕様の誘導結合プラズマ発光分光分析装置における分析精度に及ぼす溶解酸の影響,石黒 三岐雄,板垣 俊子,我妻 和明,本分析化学会第５８年会,2009.9.25,札幌

13. 窒素混合ガスグロー放電プラズマを用いた鉄鋼の表面窒化に与える窒素励起状態の影響,平井 宏和,佐藤 成男,荒木 祥和,我妻 和明,日本分析化学会第５８年会,2009.9.25,札幌

14. 二次元イメージ分光器を用いたスパーク放電プラズマ発光分析法による鉄鋼試料の分析精度の改善,我妻 和明,日本学術振興会、製鋼第１９委員会製鋼計測化学研究会第４６回会議,2009.5.11,東京

15. Prescise and rapid determination of minor alloyed elements in steel materials by radio-frequency glow discharge optical emission spectrometry associated with pulsed-bias-current introduction technique,K. Wagatsuma,Asia Steel International Conference 2009,2009.5.27,プサン、韓国

16. Analysis of plasma-nitriding layers on Fe-based alloy samples,S. Sato, K. Ohmori, Y. Takahashi, S. Araki,Asia Steel International Conference 2009,2009.5.27,プサン、韓国

17. Metallurgical consideration on calibration curve for binary alloy samples in low-pressure argon laser-induced atomic emission spectrometry,Y. Sasaki and K. Wagatsuma,International Green Energy Conference,2009.11.2,チャンウォン、韓国

18. Plasma for selective detection of the modulated emission signal with a fast Fourier transform (FFT) analyzer,S. Urushibata, K. Wagatsuma,International Green Energy Conference,2009.11.2,チャンウォン、韓国

19. Spatially-resolved observation of glow discharge plasma by using a two-dimensionally imaging spectrograph,M. Matsuura, K. Wagatsuma,International Green Energy Conference,International Green Energy Conference,2009.11.2,チャンウォン、韓国

20. The effect of the excitation state of nitrogen on the surface nitridation of steels using glow-discharge plasma,H. Hirai, S. Sato, S. Araki, K. Wagatsuma,International Green Energy Conference,2009.11.12,チャンウォン、韓国

中性子、電子、イオン、X線散乱

1. 新規鉄系超伝導体 Fe(Se1-xTex)y の中性子散乱,飯久保智,藤田全基,新高誠司,高木英典,日本物理学会,2009,東京

2. Neutron scattering study of Fe(Se1−xTex)0.92(x = 0.75, 1),S. Iikubo, M. Fujita, S. Niitaka, H. Takagi, H. Ohtani, M. Hasebe,M2S-IX,2009.9.9,東京

計算材料科学

1. “First Principles Calculations on Improved Hydrogen Storage Materials″,H. Mizuseki, N. S. Venkataramanan, R. Sahara, and Y. Kawazoe,Russian-Japanese Workshop (Review Conference) ″State of Materials Research and New Trends in Materials Science″,2009.8.3,Novosibirsk, Russia

2. “First Principles Calculations on Improved Hydrogen Storage Materials″,N. S. Venkataramanan,水関博志,佐原亮二,川添良幸,First Principles Calculations on Hydrogen Storage Properties of MOFs, Organic Hosts, and BN Fullerenes,2009.9.17,京都

3. Exact Diagonalization study for Ni substitution effect in d-p Model,K. Tsutsui, A. Toyama, T. Tohyama, S. Maekawa,ICC-IMR workshop ″Physics on Transition Metal Based Superconductors″,2009.6.26,仙台

4. Theoretical study of Resonant Inelastic X-ray Scattering Spectrum in the Hubbard Ladder,K. Tsutsui, T. Tohyama, S. Maekawa,The 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S),2009.9.8,東京

5. “Electron conduction of metal containing artificial DNA”,Y. Shigeta, T. Matsui,International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2009, (INVITED),2009,Rhodes, Greece

6. “Energy Compensation Mechanism for Protonation States of a Asp-His Pair at entrance of D pathway in Cytochrome c Oxidase”Y. Shigeta, K. Kamiya,International Meeting of Metalloprotein Functions, (INVITED),2009.7.31,兵庫

7. 「金属蛋白質の触媒反応の理論解析」,重田育照,神谷克政,第47回生物物理学会年会 (INVITED),2009.10.31,徳島

8. First-principles study of guest-atom effects on electronic structure and thermoelectric properties in clathrate semiconductors,K. Akai, K. Kishimoto, Y. Kono, S. Yamamoto, H. Takagi, T. Koyanagi,28th International Conference on Thermoelectrics,2009.7.28,Freiburg, Germany

9. Theoretical prediction of thermoelectric properties in double-filled type-I Sn clathrates,K.Akai, K. Kohno, K. Kishimoto, T. Koyanagi,4th ACCMS-VO,2010.1.12,仙台

発　行　日　　2010 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