







A new CZ method for Ge crystals free from dislocations Toshinori Taishi, Institute of Carbon Science and Technology, Shinshu University Ichiro Yonenaga, IMR, Tohoku University

Recently, Ge has been revisited for applications in ultra-fast Ge-MOSFET devices and solar energy converters for its favorable basic properties of intrinsic carrier mobility and lattice matching. For the realization of such applications, high quality Ge crystals are needed. We developed a new CZ method for growing such high quality Ge crystals from a melt covered with liquid B₂O₃. The dislocation density of the crystal in the photograph was almost zero.



はじめに

研究部共同利用委員会 委員長 米 永 一 郎

平成 22 年度の研究部共同研究報告をお届けいたします。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、これま での全国共同利用・共同研究を推進し、材料科学研究を発展させる使命を担っ ております。3月11日の未曾有の震災では皆様にご心配・ご高配を頂きまし た。現在、早急に復興すべく全所を挙げて取り組んでおります。また、研究拠 点として、被災されました研究者・グループへの支援にも最善を尽くしてまい ります。今後とも皆様のご協力・ご支援をお願い致します。

平成 22 年度の研究部の共同研究では、国立大学法人 77 件(36 大学)、公立 大学 6 件(2 大学)、私立大学 16 件(15 大学)、国立共同利用機関 3 件(2 機関)、 独立行政法人 11 件(4 機関)、高等専門学校 4 件(4 高専)、の合計で 117 件が 採択・実施されました。

本報告は平成22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(68件)、金属ガラス総合研究センター(113件)、強磁場超伝 導材料研究センター(76件)および計算材料科学センター(20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23年 6月

平成22年度 研究部共同研究 採択一覧(機関別件数)

国立大学法人		公立大学			
北海道大学	2	大阪府立大学	5		
室蘭工業大学	1	兵庫県立大学	1		
北見工業大学	1	小計	6 件		
弘前大学	1	私立大学			
秋田大学	1	東北学院大学	1		
岩手大学	1	学習院大学	1		
東北大学	12	東京歯科大学	1		
筑波大学	2	東京都市大学	2		
東京大学	5	日本大学	1		
東京工業大学	3	中央大学	1		
東京医科歯科大学	2	慶應義塾大学	1		
横浜国立大学	2	東洋大学	1		
電気通信大学	1	新潟工科大学	1		
静岡大学	2	愛知学院大学	1		
福井大学	1	豊田工業大学	1		
金沢大学	3	関西学院大学	1		
信州大学	2	奈良女子大学	1		
山梨大学	2	足利工業大学	1		
名古屋大学	2	広島工業大学	1		
名古屋工業大学	3	小計	16 件		
三重大学	1	国立共同利用機関			
豊橋技術科学大学	1	高エネルギー加速器研究機構	1		
奈良先端科学技術大学院大学	1	核融合科学研究所	2		
京都大学	5	小計	3 件		
京都工芸繊維大学	1	独立行政法人			
大阪大学	6	物質・材料研究機構	4		
大阪教育大学	1	宇宙航空研究開発機構	1		
岡山大学	2	産業技術総合研究所	2		
広島大学	1	日本原子力研究開発機構	4		
和歌山大学	1	小計	11 件		
島根大学	1	高等専門学校			
山口大学	1	秋田工業高等専門学校	1		
九州大学	3	ーノ関工業高等専門学校	1		
九州工業大学	1	仙台高等専門学校	1		
佐賀大学	1	宇部工業高等専門学校	1		
熊本大学	1 77 休	小計 A 計	<u>4件</u> 117 休		

研究部共同研究等件数調

・平成18年度~22年度

	基盤研究		萌芽	研究	<u>⇒</u> +		
	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	121	121
平成22年度	(2) 3	(2) 3	93	93	16	15	6	6	118	117

* ()はワークショップで内数

目

次

第1部 研究部 重点研究

金属・合金

1.	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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	1

生体材料

非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

第2部 研究部 ワークショップ開催

金属・合金

1.	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·····	18
2.	金属系バイオマテリアルの力学的および生物学的生体機能性の付与 - 骨機能再建	・再
,	生マテリアルの創製に向けて-	
	新家 光雄	23

超伝導材料

3.	スペクトロスコピーと高温超伝導研究の最前線	
	森 道康 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	27

結晶構造(X線、電子線回折)

4. 原子分解能ホログラフィーによる中距離局所構造のサイエンス

大門	宵	 	 	 	32
	ידל				- 04

照射、原子力(材料)

5.	原子炉圧力容器鋼照射脆化機構研究の最近の進展	
	永井 康介	36

中性子、電子、イオン、X線散乱

6.	中性子新時代のマテリアルサイエンス: J -PARC をどう使うか	
	大山 研司 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	41

第3部 研究部 一般研究

金属・合金

1.	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
石	开究	
	堀 史説 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	44
2.	第一原理分子動力学シミュレーションによるリチウム伝導体の研究	
	土田 英二・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	46
3.	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	47
4.	プラズマ窒化技術の開発と窒化膜の解析	
	岡本 幸雄	48
5.	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 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	50
6.	β チタン合金の相安定性と機械的性質	
	村山 洋之介	52
7.	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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	53
8.	単純熱処理を施した歯科用セミプレシャス合金の特異強化挙動を応用した高力学機	能
1	Ł	
	福井 壽男・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	54
9.	高容量 CaLi ₂ -LaNi ₅ 系新規水素吸蔵合金の作製	
	牧原 義一 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	55
10.	Ti 合金を用いた新型菊花火の開発	

	丁 大玉 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	56
11.	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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	58
12.	非磁性金属中に形成された Co, Fe, Ni 微粒子の構造と磁気特性の関係	
	竹田 真帆人	60
13.	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・・・・・・	61
14.	蛍光 X 線ホログラフィーによる TiNi 系形状記憶合金の研究	
	高橋 正光	62
15.	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 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	64

半導体

16. א	ガラス上に形成された大粒径 poly-Si 薄膜および poly-SiGe 薄膜におけるゲッタリン
1	优多
	原 明人
17.	水素終端シリコン表面を利用したマイクロ融液結晶成長制御
	東 清一郎······ 67
18.	シリコン系ナノ材料の構造安定化と機能付与
	関口 隆史
19.	半導体中転位の光学的・電気的性質
	枝川 圭一・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 70
20.	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
21.	Zn0 基板を利用した高品質 III 族窒化物薄膜の作製
	藤岡 洋・・・・・ 73

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	74
23.	再使用型宇宙往還機の耐熱材料の試験評価技術に関する研究	
	八田 博志・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	76
24.	両極性遷移金属酸化物の高温輸送特性評価	
	高橋 純一・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	78

超伝導材料

25.	ウラ	系磁性超伝導体の単結晶育成と物性研究
20.	//	小脳上位四子件シー相相自成しの上別

	佐藤 憲昭·····	80
26.	量子化磁束の動的秩序化と格子方位	
	小久保 伸人	81
27.	事前曲げ歪効果のNb ₃ Sn, 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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	83

磁性、磁性材料

28.	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·····	85
29.	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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	87
30.	ウラン化合物における量子相転移の研究	
	石田 憲二 ・・・・・	89
31.	量子ビームと数値シミュレーションによるスピン系の新奇量子相の探索	
	坂井 徹	90
32.	遷移金属炭化物を用いた分子スピントロニクスの研究	
	三谷 誠司	91
33.	格子系と結合した低次元量子スピン系の磁気励起	
	遠山 貴巳······	92
34.	S=1/2 および S=1 種を含む有機磁性体の磁場中物性	
	細越 裕子	93
35.	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達	尊
	川越 毅	94
36.	原子層制御交互蒸着法による L1。型および L2」型規則合金薄膜の作製と磁気特性の	最
遃	社	
	壬生 攻	96
37.	希土類多核錯体における磁気的相互作用の改善と新規単分子磁石への展開	
	石田 尚行	97
38.	光スピン間相互作用を利用した、スピン流の高速計測と制御	
	塚本 新	99
39.	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磁気特性	
	石尾 俊二・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	00
40.	$Ln_{18}Li_8Fe_5O_{39}$ (Ln = La, Pr, Sm, Eu)の結晶構造と磁気的性質(スピングラス状態):	陽
イ	オンとスピン配列の相関	
	大石 克嘉 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	02
41.	マルチフェロイック物質 $R \operatorname{Mn}_2 O_5$ における圧力誘起磁気秩序と誘電性	

	木村 宏之・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	104
42.	回転電極法による磁気冷凍用メタ磁性型球状材料の組織制御評価	

藤田	麻哉	 	 105
лж н	PPT HX		100

複合材料

43.	微量元素で置換されたセメントクリンカー化合物の結晶構造と水和反応性
	桜田 良治・・・・・ 106
44.	マルチフェロイクス効果を利用したコンポジットアクチュエータ・センサ材料の開発
	古屋 泰文

生体材料

45.	MAO 処理による TNTZ 合金の硬組織適合性の向上	
	堤 祐介 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	110
46.	Ti 合金の液中でのフレッティング摩耗挙動	
	三浦 永理・・・・・・	111
47.	力学特性を局所的に制御した高機能化骨代替インプラント材料の創製	
	石本 卓也 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	113

非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

48.	シリサイド半導体による Si 系薄膜結晶太陽電池	
	末益 崇・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	114
49.	バルク金属ガラスのガラス遷移温度以下における一定荷重下の変形特性	
	藤田 和孝・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	115
50.	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・・・・・・	116
51.	核燃料サイクルに関わるアクチノイド固液反応の基礎と応用	
	佐々木 隆之・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	118

薄膜、超微粒子

52.	サブナノクラスターの機能を活用	した新物質の創製を	目指す実験と大規模計算との	の協
同				

寺嵜 亨・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 120

53. 近赤外線吸収特性を有する金属ナノ粒子の微細構造解析

興津	健二	• •	•	•••	•	•••	••	•	• •	•••	•	•	• •	•	•	• •	•	•	•	•••	•	•	• •	•••	•	•	• •	•	•	•	••	•	•	•	•	•	• •	•	•	1	2	1
----	----	-----	---	-----	---	-----	----	---	-----	-----	---	---	-----	---	---	-----	---	---	---	-----	---	---	-----	-----	---	---	-----	---	---	---	----	---	---	---	---	---	-----	---	---	---	---	---

54. 新奇ダブルペロブスカイト酸化物の合成と磁性評価 大友 明・・・・・・ 122

精製、溶解、凝固、接合、相図

55.	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	124

結晶成長、欠陥

56.	ハイブリッド外場を用いた対流高精度制御半導体結晶成長法の創製	
	柿本 浩一	125
57.	AlN 中のマイクロパイプ生成機構の解明	
	西谷 滋人	127
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	腹
評	2. 低于这些人的意思,我们就能够得到这些人的。""你们就是我们的问题,我们就能够得到我们的问题,我们就能够得到我们的问题,我们就能够不是我们的问题,我们就能能	
	番場 教子・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	128
59.	アニオン欠陥制御による高抵抗結晶の作製	
	武田 博明 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	129
60.	引き上げ法ゲルマニウム結晶成長における酸素輸送機構の解明	
	太子 敏則 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	130
61.	結晶成長界面における界面エネルギーと界面構造	
	渡邉 匡人	131

表面、界面

62.	レーザー照射を利用した鉄鋼材料表面窒化	
	大津 直史・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	132

結晶構造(X線、電子線回折)

63.	単体ヒ素の新構造とランダム構造	
	吉朝 朗 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	134
64.	熱電材料物質 TlInSe₂の3次元原子イメージ	
	細川 伸也 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	135
65.	隕石中に見られる Ca ₂ SiO ₄ -Ca ₃ (PO ₄) ₂ 固溶体の構造	
	三河内 岳 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	137
66.	三次元透過電子顕微鏡法によるシリカメソ多孔体の構造評価	

阪本	康弘	• • • •	•••	• • •	• •	•••	• •	• •	•••	•••	• •	••	••	••	•••	•	• •	•	•••	•••	• •	•	• •	•	• •	••	•••	1	3	8
----	----	---------	-----	-------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	----	----	----	-----	---	-----	---	-----	-----	-----	---	-----	---	-----	----	-----	---	---	---

電気的、光学的性質

67.	半導体ナノ構造の物性と構造変換の透過型電子顕微鏡その場評価	
	河野 日出夫·····	139
68.	光エネルギー変換材料のための新規低原子価ウラン錯体の開発	
	中井 英隆 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	140
69.	擬一次元 CDW 物質 K _{0.3} MoO ₃ の低温 STM/STS 観察	
	真木 一	141
70.	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	加性
\mathcal{O}	研究	
	穂坂 紀子・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	142
71.	希土類化合物の強磁場物性測定	
	海老原 孝雄	144

電気化学的性質、腐食、触媒

72.	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 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	145

機械的性質

73.	高圧中性子回折実験に用いる、金属ガラスガスケットの開発	
	小松 一生	147

低温

74.	有機モット絶縁体における量子スピン液体状態の不純物効果	
	米山 直樹・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	148
75.	Pr-Ca-Co-0における金属・絶縁体転移と A サイトランダムネスの相関	
	内藤 智之・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	150
76.	鉄砒素化合物 Ba (FeAs)₂のディラックコーン状態の磁気抵抗による解明	
	谷垣 勝己	152

強磁場、高圧

77. 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	••		•	•••		•	•••	•	•••	•	• •	•	•••	·	••	•	••	•	•	••	•	•••	•	••	•	•••	•	•	••	• •	•]	15	53	3
----	----	----	--	---	-----	--	---	-----	---	-----	---	-----	---	-----	---	----	---	----	---	---	----	---	-----	---	----	---	-----	---	---	----	-----	---	---	----	----	---

超高温、プラズマ

78.	高温プラズマ閉じ込め実験装置における水素リサイクリングの能動的制御法の確立	•
	徳永 和俊	154

照射、原子力(材料)

79.	LHD	プラ	ズマ	対向権	才料表	面に	形成る	された	2	ック	スマ	マテ	リア	ル	堆積	暑中(の水	素同	位体の)
定	量評	価																		

長坂 琢也	57
-------	----

照射、原子力(アクチノイド)

82.	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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	159
83.	f 金属錯体の磁気異方性制御	
	梶原 孝志・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	160

分光、分析、NMR、メスバウアー

84.	第一原理計算による THz パラメトリック増幅用 BBO 結晶フォノン解析	
	猿倉 信彦	161
85.	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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	162
86.	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	163

中性子、電子、イオン、X線散乱

87.	フェルミ面の自発的対称性の破れの物理	
	山瀬 博之・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	64

00. 甲性丁生敗癿側足による軽単頭仲希小糸化物の構迫胜4	88.	中性子全散乱測定による軽量錯体系水素化物の構造解	枖
-------------------------------	-----	--------------------------	---

大友 季哉	 166

計算材料科学

90.	精密第一原理計算と実験との協同によるナノ物質研究	
	大野 かおる・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	170
91.	熱電材料等の材料特性の計算機シミュレーションによる予測	
	嶋村 修二・・・・・	171
92.	ナノ磁性の第一原理計算	
	斎藤 峯雄·····	172

第4部 研究部 若手萌芽研究

金属・合金

1.	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	173
2.	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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	174

半導体

3.	シリコン・カーボン混晶薄膜の電気伝導特性に関する研究	
	有元 圭介	176
4.	Si(111) 基板上への一軸歪み Ge チャネル形成と結晶性評価	
	澤野 憲太郎 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	178

セラミックス

5.	. 放電プラズマ焼結による ZrB ₂ -SiC 共晶系超高温構造材料の開発金属ガラスにおける	5構
	造不均質性とガラス転移機構との相関解明	
	堀田 幹則 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	180
6.	. 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	181

磁性、磁性材料

7. 中空構造を有する磁性ナノ粒子の磁気特性
 仲村 龍介 ······ 182
 8. 空間反転対称性を持たない重い電子系化合物の中性子散乱による研究
 金子 耕士 ····· 183

複合材料

9. 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

結晶構造(X線、電子線回折)

10.	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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	185
11.	液中レーザーアブレーション法による可溶性有機ナノ粒子作製	
	尾崎 信彦	187

中性子、電子、イオン、X線散乱

12.	Fe(Se _{1-x} Te _x) _y の磁気揺らぎの中性子散乱研究	
	飯久保 智 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	189
13.	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	王子散乱研究	
	富安 啓輔	190

第5部 研究発表リスト

1.	平成22年度研究部共同研究分野別研究発表一覧	191
2.	発表論文 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	192
3.	国際会議・国内学会・シンポジウム等における発表・・・・・・・・・・・・・・・	199

第 1 部

研究部 重点研究

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 受け入れ研究者 東北大学・金属材料研究所・松岡隆志

研究分担者名

三重大学大学院工学研究科・三宅秀人、弘前大学・大学院理工学研究科・岡本浩 東京農工大学・共生科学技術研究院・熊谷義直、 立命館大学・グローバル・イノベーション研究機構・武内道一、 東北大学・金属材料研究所・片山竜二、千葉大学・工学研究科・石谷 善博 東京大学・生産技術研究所・藤岡洋、福井大学・工学研究科・山本暠勇 東北大学・多元物質科学研究所・秩父重英、三重大学・工学研究科・伊藤智徳 京都工芸繊維大学・基盤科学部門・播磨弘、三重大学・大学院工学研究科・Ma Bei 三重大学・大学院工学研究科・宮川鈴衣奈

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、窒化物半導体の結晶成長、物性評価および素子利用の観点から多元的な研究を進めるという 主旨のもと、受け入れ研究者である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、窒化物半導体分野で金研と多元研が協力して研究拠点となることを目指している.

2. 研究経過

H22 年度には、下記 2 つの研究会を開催し、共同研究の進捗状況について議論した. 第3回の研究会では、松岡隆志教授から共同研究の主旨説明があり、その後、窒化物研究に関する9件の講演があった. 第4回の研究会では、11件の講演があり、活発な議論がなされました.

(1)第3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22年10月25日(月)13:30-17:00
 10月26日(火)9:30-11:15
 会場:東北大学金属材料研究所2号館講堂

研究会の概要

- ▶ 松岡隆志(東北大金研):はじめに 本共同研究の趣旨および共同研究体制のあり方について説明があった.
- ▶ 藤岡 洋(東大生研): PSD 法による高品質窒化物成長の検討 窒化サファイア基板上に PLD 法で成長した AIN 膜には、面内の回転ドメインが存在すること、また、 窒素ラジカル照射によるドメインの消去について報告があった.
- 杉田憲一(福井大学): MOVPE 法 InN, GaN 成長についての近況報告 InN の MOVPE 成長における Cp₂Mg 供給効果および触媒を用いた MOVPE 法による GaN の低温成長に 関する報告があった.
- ▶ 岡本 浩(弘前大学): DLTS 装置の構築と欠陥評価 DLTS 評価装置の構築および欠陥評価の紹介があった.
- 木村健司(東北大金研):加圧 MOVPE 成長 InNの相純度の成長温度依存性 高品質 InNの結晶成長を目指して、XRD 極点図形を用いて、ウルツ鉱型と閃亜鉛鉱型の方位関係と相 純度に関する報告があった。
- ▶ 石谷善博(千葉大学):p型n型InNの非輻射電子・正孔再結合過程 InNの発光効率がキャリアダイナミクスの点で、どのような機構に支配されているかを明らかにする ため、赤外分光エリプソメトリを用いた光学測定およびPL測定を行った。
- ▶ 秩父重英(東北大多元研):フェムト秒電子ビームを用いた窒化物半導体の時間分解分光計測 アモノサーマル法成長 GaN 基板上の MOVPE ホモエピタキシャル相および AIN エピタキシャル薄膜につい

て時間分解フォトルミネセンスおよびカソードルミネセンスが行われた.

- ▶ 三宅秀人(三重大学):選択成長により形成されたボイドを利用した窒化物半導体膜の反り制御 GaN 成長中の基板の反り観察と CL 測定によりボイド形成による反り制御を評価した.また、溝加工 AlN/Sapphire 基板上へ HVPE 法で AlN 成長し、その断面 CL 像を観察した
- ▶ 武内道一(立命館大学):紫外 LED によるオゾンセンサー 深紫外 LED を用いた水処理の特徴および紫外線を用いた水の消毒に関する発表があった.また,深紫 外 LED を用いたオゾン検出についても報告があった.
- ▶ 福山博之(東北大多元研): Ga-Al フラックスを用いた AlN の液相成長 窒化サファイア基板上に Ga-Al フラックスを用いた AlN の液相成長法を試み,良好な AlN 膜が得られ たことについて報告があった.
- (2)第4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23年1月17日(火)13:30-17:00
 1月18日(水)9:30-11:15
 会場:東北大学金属材料研究所4号館5F508-509号室

研究会の概要

- ▶ 松岡隆志(東北大金研):はじめに 本共同研究の研究体制のあり方および今年度の成果の取りまとめについて説明があった.
- ▶ 藤岡 洋(東大生研):窒化サファイア基板上 PXD エピ成長の特性 PXD 法により窒化サファイア基板上にエピ成長させた AlN 膜に回転ドメインが存在すること,また, エッチングによって表面微細構造を観察した結果について報告があった.
- 金 廷坤(京都工芸繊維大): Al_xGa_{1-x}N 混晶膜の組成決定について Al_xGa_{1-x}N 混晶膜の組成決定について XRD 法とラマン分光法を比較し, XRD 法は EDS の結果をよく再 現するのに対し、ラマン分光法は残留応力に敏感であることを報告した.
- ▶ 崔 正煮(東北大金研):極性・非極性 InGaN/GaN 多重量子井戸 LED の光学特性の比較 ウルツ鉱構造の結晶が有する分極に関する説明および極性・非極性の違いによる InGaN / GaN 多重量 子井戸の温度依存 PL および時間分解 PL について報告があった.
- ▶ 正直花奈子(東北大金研):m 面 GaN 基板上の InGaN 薄膜の In 濃度の基板傾斜角依存性 m-GaN 基板上の InGaN を XRD 逆格子マップにより評価し、面内の異方的な格子緩和の存在を確認し たことを報告した。
- ▶ 三宅秀人(三重大学): AlGaN 薄膜への電子線励起による 250nm 帯深紫外光源開発 電子線励起深紫外光源の開発に向けて, Si ドープ AlGaN の MOVPE 成長と発光特性について発表があ り, Si ドープによって発光強度は大幅に向上したとの報告があった.
- ▶ 宮川鈴衣奈(三重大学): MOVPE 法によるサファイア上への AIN 成長における界面制御 800~900℃で成長した AIN バッファー層はアモルファスな膜である一方,1200℃以上では,AIN バッ ファー層とサファイア界面に AIO_xN_{1-x}層の形成が認められ,結晶性も向上したとの報告があった.
- ▶ 馬 蓓(三重大学):r面サファイア上へのa面GaN成長における異方性歪み a面GaN成長過程においてその場観察で反りの起因を分析した.また,昇温時,降温時の反りの異方 性を観察し,1090℃および室温での応力計算を行った結果について報告した.
- ▶ 杉田憲一(福井大学):中間組成域 InGaNの MOVPE 成長についての近況報告 MOVPE 法 InGaN 成長において Mg 供給に伴う結晶性への影響について検討し、Mg 供給量の増加に伴 い、c 軸長が短くなること、また立方晶の混在が認められることを報告した.
- ▶ 石谷善博(千葉大学): p型 InN における Mg アクセプタの活性化エネルギー N 極性 InN 中の Mg アクセプターの活性化エネルギーは, Mg 密度および温度に大きく依存することが 報告された.
- ▶ 伊藤智徳(三重大学): 窒化物半導体の構造安定性とエピタキシャル関係 経験的な原子間ポテンシャルとひずみエネルギーを考慮した計算によって, GaN, InN, AlN 各薄膜の 構造安定性について検討した.
- ▶ 福山博之(東北大多元研):反応性スパッタ法による窒化サファイア基板上へのc軸配向 AIN 膜成長 Alターゲットを用いた反応性 RF スパッタ法によって窒化サファイア基板上へのホモエピ成長を試み, 良好な c軸配向 AIN 膜を得られることを報告した.

3. 研究成果

(1)分担課題: InN のラマン散乱分光 - 表層評価へ向けて

研究分担者:京都工芸繊維大 播磨 弘

研究成果

「加圧 MOVPE 成長 InN 薄膜の評価」と題して、良質の InN 膜を MOVPE 成長させるため、比較的高い窒素ガス雰囲気のもとで InN 膜成長を試み、ラマン散乱による試料の結晶性評価を行った。

反応炉の窒素ガス雰囲気を約1、2、3気圧と変えて成長させた InN 膜のラマンスペクトルを比較観察した。図1は E₂(high)フォノン信号の測定例で、窒素ガス圧が高いほど鋭い信号ピークが得られ、結晶性が向上するのがわかる。図2は各窒素ガス圧のもとで成長温度と III/V 属原料ガス供給比を少しずつ変えて成長させた試料の同フォノンピーク半値幅の分布をプロットしたものである。窒素ガス圧が高いほど半値幅は小さくなり、分布範囲も狭くなって半値幅の再現性が向上するのがわかる。ただし、六方晶 InN(▲●■)成長の許容条件範囲は狭くなり、場合によっては立方晶 InN(▼)が混入することが確認された。



(2)分担課題:HVPE 法による InGaN 結晶の成長と評価

研究分担者:東京農工大学 大学院工学研究院 応用化学部門 熊谷義直

研究成果

窒化物半導体結晶による InGaN 系の緑色発光素子開発を大きく進展させる要素として,格子整合 InGaN 基板の実現が挙げられる.本研究では InGaN 厚膜結晶の高速成長をハイドライド気相成長(HVPE)法で実現 することを最終目的とし,平成 22 年は InN の HVPE 法を詳細に検討した.

サファイア基板上 InN 成長時の窒素源(アンモニア)の供給分圧が初期核発生およびその後の結晶性に 与える影響を検討し、以下の点が明らかとなった. 有機金属気相エピタキシー(MOVPE)法等の他の手法と は正反対に、InCl₃と NH₃を原料とする HVPE 法では、成長初期の NH₃供給分圧の増加により初期核密度 が下がる(図 3). 初期核密度が低い状態形成後に InN 成長を引き続き行うことで、表面モホロジーおよび X線回折ロッキングカーブ半値幅が大幅に改善された InN 層が成長できる(図 4).

0.030 atm

0.15 atm

0.38 atm



1 μm

図 3 Sapphire 基板上に 500℃にて様々な NH₃供給分圧で InN 成長を 10 min 行った後の表面(InCl₃供給分圧 は一定)



1 µm

図 4 500℃にて, (a) 0.030 atm, 10 min および(b) 0.38 atm, 10 min にて初期核形成後,引き続き InN を約 0.8 ミクロン成長した後の表面(数値は X 線回折ロッキングカーブ半値幅)

(3) 分担課題: MOVPE 法による InGaN 成長:組成制御

研究分担者:福井大 山本研究室

研究成果

 $In_xGa_{I-x}N$ 膜(x=0~0.8)を相分離を起こさせず,また,金属 In も生成しないような条件で作製した.図5 は $In_xGa_{I-x}N$ 膜の XRD の結果を示す.また,図6は,TMI/(TMI+TEG)比をパラメータにして,成長 温度と $In_xGa_{I-x}N$ 膜の組成の関係を示す.



(4)分担課題:窒化物半導体の構造安定性とエピタキシャル関係

研究分担者:三重大 伊藤研究室

研究成果

経験的な原子間ポテンシャルとひずみエネルギーを考慮した計算によって,GaN,InN,AIN 各薄膜の構造 安定性について検討した.GaN への Mg のドーピング挙動について,下記のように,半極性 GaN(1101)表 面:H-終端表面で Mg の取り込み量が増大するという結果を得た.



図 7

(5)分担課題:サファイア窒化法により作製した高品質 AIN 基板上へのホモエピタキシャル成長 研究分担者:東大生研 藤岡研究室,東北大多元研 福山研究室

研究成果

サファイア窒化法により作製した高品質 AIN 基板上に PXD 法を用いて AIN ホモエピタキシャル成長を 行い,その構造特性および成長機構を調べた.図8に示すように,AIN エピタキシャル成長前に窒素ラジ カル処理を施すことで、結晶方位のずれたドメインの混入を抑制できることが分かった.また,窒素ラジ カル処理の有無による AIN 表面モフォロジーの変化を調べた結果,図9に示すように,窒素ラジカル処理 を施さない AIN ホモエピ膜の表面は数百 nm のカラム状構造であるが窒素ラジカル処理を行った試料の表 面は平坦であった.→表面平滑な高品質 N 極性 AIN として有望であることが分かった.



ラジカル処理時間0min



数百nmのカラム状構造

ラジカル処理時間30min



2次元的に成長した平坦な表面

図9

4. まとめ

H22 年度はメンバーを拡充し、さらに包括的に、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ことができた.この共同研究コミュニティから、下記のように共同研究の芽が出始めている.

口頭発表

(1) 上野,太田,藤岡,福山:サファイア窒化法により作製した高品質AIN基板上へのホモエピタキシャル 成長

第57回応用物理学関係連合講演会(2010年3月17-20日, 東海大学)

(2) 野村,奥村,三宅,平松,江龍,福山:減圧 HVPE 法による AlN ホモエピタキシャル成長 第 58 回応用物理学関係連合講演会 (2011 年 3 月 24 日~27 日,神奈川工科大学)

(3) 上野,太田,藤岡,福山:窒化サファイア基板上に成長したAIN薄膜の微細構造観察 第58回応用物理学関係連合講演会 (2011年3月24日~27日,神奈川工科大学)

論文

(1) K. Ueno, J. Ohta, H. Fujioka and H. Fukuyama, Characteristics of AlN Films Grown on Thermally-Nitrided Sapphire Substrates, *Appl. Phys. Exp.*, **4** (2011) 015501.

特許 (1) 特許申請1件

研究課題名

新規医療用プローブ材料創製および有効性計測と大規模計算との協同

研究代表者名 独立行政法人 物質·材料研究機構 材料研究機構 根城 均

研究分担者名

東北大学 未来科学技術研究センター 池庄司 民夫 東北大学 金属材料研究所 水関 博志 東京工業大学 原子炉工学研究所 尾上 順 滋賀県立大学 工学部 奥 健夫 東京工業大学 理工学研究科 高嶋 明人

1. はじめに

迅速病診断はがん手術において、病変の悪性か否かの診断のみならず、切除断端におけるがんの遺残 の有無を判定し、正確にがんを切除するために欠かせない、すなわち病巣の完全な切除を目指す上で 有用な検査であることから、個々の患者の病状に合わせた、いわばテイラーメイドメディスンを実現 する基本的検査法と言うことができる。特に近年がんの手術において癌の罹患臓器を全摘することな く温存する術式が増えていることから迅速病理診断の重要性はとみに増しつつある。しかしすべての 病院に病理医がいるわけではないため、必ずしもいつでもどこの病院でも迅速病理診断が可能なわけ ではない。現実的には多くの病院では病理医がいないために迅速病理診断を行うことができない。し たがってすべての病院でがん手術を精細に行うためには従来の迅速病医理診断に代わる新しい検査 法が必要である。すなわちがん組織・細胞の形態並びに生物学的特性を検出する新しい高感度計測法 が必要である。

形態観察を行う場合、細胞1個レベルでのがんの検出が求められるため、より精細な光学的計測装置 が求められている。これには少なくとも細胞の輪郭と核、細胞小器官がわかるレベルの分解能つまり 100nm以下の空間分解能が必要となる。

癌の組織では、癌の有無およびその盛衰とともに自家発光のスペクトルが変化する。現在はマーカ ーをつけ、発光波長を知っておいてフィルターで検出するために空間および波長分解能ともに十分で はない。この現状を打開するために、3次元画像を得、かつスペクトルが高分解能で測定できれば、 癌をその場で分光分析できるための手法を開発する。

2. 研究経過

癌の新規医療用プローブ材料創製および有効性分光分析へ向けて基礎的計測システムの研究開発を 行った。癌の部位ごとの発光スペクトル情報は膨大であり分光分析するためには既存の手法では適 切ではなく、本研究で新規に開発した手法を仮称ローカル刺激グローバル読み出しメモリーと呼ぶ。 基板上に金属クラスターを分子架橋によりクラスター相互に接続することにより分子架橋の仕方か らクラスター相互の相互作用はすべて異なる構造となる。このクラスター系を金属基板上に担持しそ の上に2次元の微細ホールを配列したホールアレイではさむ(図2-1)構造を作製する。このクラ スター系が電子注入により発光すると、その発光はホールアレイの中の架橋の複雑な相互作用および 近接場光相互作用などにより、多様な発光スペクトルを生成するものとする。これを各ホールごとに 分光してスペクトルを同時に測定し(図2-2)、そのスペクトルに適当な閾値を与えて1か0にニ 値化し、それをそのホールアレイの一つが持つコードとするときこのコードがホールごとに異なるな らばそれは各々のホールのアイデンティティーになる。ホールーつを読むことによりコードが取り出 せるというのは、究極的にはホール一つから細胞情報が読み出せるあるいは臓器情報を読み出せると いうことにつながる。これがローカル刺激グローバル読み出しメモリーの原理である。このときファ イバーバンドルの各々のファイバーでそれぞれのホール(図2-3、図2-4)に対応させて、一度 に分光するという画期的な仕組みの大変インパクト有る使い方となるが、このローカル刺激グローバ ル読み出しメモリーを実現するためにはいくつかの方法がある。



基板上にカーボンナノチューブ(図3-1)をもつれた状態に担持し上側基板に同様に担持した。こ のカーボンナノチューブを電極としこの間に発光性分子(例えばポルフィリン分子 図3-2)を挟 んだ構造を作製した。カーボンナノチューブの配列複雑性および発光分子の配置の複雑性がシステム の複雑性を生む。電子励起により分子を発光させ、光は上側基板に組み込んだ微細ホールの列で読み 込み、この発光を各ホールに対応した多点・同時スペクトル測定を行った。ある注目する波長で0,1 でコード化することにより、各点でのある時間における情報をコード化することができた。このとき 各点においては、その発光分子の環境がすべて異なることを反映し異なるスペクトルとなった。カー ボンナノチューブはその伸縮性を反映し空間的に多様な配列を示すが、この空間的に多様な配列を示 す各点に発光分子が配列する組み合わせは、フラクタルの特性を示す。したがって、近接場の到達範 囲の特性を利用することにより、どの距離で検出するかにより各種の波数の発光を観測することが可 能となった。以上のようにこのカーボンナノチューブおよびポルフィリン分子を用いた素子は空間 的、電子的、および近接場的にフラクタルな畳み込みの構造を持っている。





図3-1 カーボンナノチューブ

図3-2 ポルフィリン分子

3次元構造作製技術を活用することにより、図3-3、図3-4に示すように同様のシステムは光を 検出器に導入するファイバーを2次元に配列した構造を発光分子の近傍に保持することによっても 可能となった。このときにファイバー先端は導電性かつ光を透過する酸化錫(ITO)でコートすること により電子励起を行うことが可能である。ここで重要な要素技術は、光導波路の空間サイズである。 すなわち、発光性分子の分子間相互作用の違いによる発光スペクトルの差を情報として利用するとい う概念であるために、スペクトルの差が出ることが必須の条件である。然るに、単一の発光検出回路 に含まれる発光分子の和が多くなっては、各々の単一発光検出回路ごとの差が出にくくなることは自 明である。したがって、単一の発光検出回路に含まれる発光分子の和を有意差が出る程度までに減少 させる、言い換えると発光検出ファイバー先端の径を小さくすることが重要である。一方、各々のフ ァイバーはファイバー間の情報平均化をなくするためには CCD 検出器の1 画素に対応する必要があ る。すなわち数 nm と数 μ m という1000倍異なるサイズを接合するためのテーパーのついた深掘 り加工の技術開発が必須要件となる。



図3-3 光ファイバープローブ



図3-4 マルチプローブ



図3-5 分光システム

(3-2). 実現方式2。

絶縁性基板上に金属クラスターをランダムに配列し、このクラスター間を有機分子で接合することに よりクラスターのサイズ、間隔および接合する分子の和および空間配置で複雑性を織り込んだ。基板 の相対する辺に電極を取り付け、電子励起することにより電子のトンネルするパスの複雑性がシステ ムの複雑性を生む。入力はこのクラスターの中のあるひとつの直上に鋭い針でバイアスを印加するこ とで電子のトンネルを制御することで、ローカル刺激グローバル読み出しをおこなった(図3-6)。 絶縁性基板の一方の辺に取り付けられた電極から複数の電子が注入され、分子架橋(図3-7)を通 じて複雑系をトンネル現象で伝播する。対向する辺に配置された電極を用いて空間的にあらゆる遍歴 をしてきた電子を集め、これをスペクトル分析する。このときに分子架橋クラスターのある一点の直 上にローカル刺激を与えるプローブを担持し、たとえばポテンシャルを印可することにより、2次元 の電子のパスを制御する。このときにコレクターで集められた電子は刺激を与えられなおかつグロー バルな遍歴情報を担った電子として分析される。周波数領域で0,1のコード化することにより、グロ ーバルな情報をコード化することができる。





図3-6 ローカル刺激グローバル読み出し概念図 図3-7 分子架橋クラスター構造

(3-3). 実現方式3。

絶縁性基上に方式2と同様にクラスターを配列するが具体的な手法は以下のように行った。絶縁性基 板上に大きさ 5nm程度の金属島を同じく 5nm程度間隔をあけて2次元に成長させた。10mm×10mmの基 板上には10¹²個の島が堆積することになる。これらの島の間を有機分子で架橋することで島の間を 電子はトンネル現象で伝導することが可能である。これらの島に電子を注入し島で局在することで、 電子はエネルギーを光として散逸する(クーロンブロッケイド)。発光波長が適切な域になるように 第1原理計算で最適な島のサイズおよび島の間隔を設計する。これらの島はある注目する島は、隣接 する島と分子で架橋されているために電子的な相互作用がある。さらに、電子励起が緩和する際にこ のスケールでは近接場が生じるが、近接場の到達距離は強い波数依存性を持っているために、注目す る島は隣接する島のみならずその周辺の島まで階層的に相互作用を行う。このため、この分子架橋島 系はきわめて複雑な階層構造を持った相関系となる。

(3-4). 理論計算

理論グループでは、複数ポルフィリン分子の場合の単一ポルフィリンと比較したシミュレーションを 行い、これらの結果が本実験による複雑性と比較された。複数のポルフィリン分子を相互作用させた ときに、分子単体と比較していかに複雑な振る舞いをするか、単一のポルフィリン分子では発現しな い新規な特性がシミュレーションで見出されており、本提案の複雑系分子配列にこの手法を適用する ことで複雑性解析を進める。

生体内部においても複雑性の基礎になるポルフィリン分子が複数会合したときの複雑性について理 論計算を行った(図3-8)。それぞれ単体、二量体、4量体の場合の芳香環の相対的な位置により 全系として異なるエネルギーをとる。



図3-8芳香族性(ピンク)と反芳香族性(水色)の組み合わせによる多量体

さらに単体のポルフィリン分子が金電極に接続した場合にポルフィリン分子コアの電極に対する相対 位置の変化に対応してエネルギーダイアグラムの変化を求め(図3-9)分子内官能基の電極に対す る位置により meso, beta1, beta2の各々の場合によりきわめて複雑な状態密度を取ることが明らかと なった。



図 3-9 mezo, beta1, beta2 配置による状態密度

さらに4量体を構成する各々のポルフィリン芳香環の位相の組み合わせにより全系の電子系について その共役性を明らかにした(図3-10)。各々のポルフィリン環の芳香族性および反芳香族性の組み 合わせにより4量体においてきわめて異なる全系の芳香族性および反芳香族性(位相状態)を明らか にした。



図3-10 複数のポルフィリン分子の相互作用により発現する新規な特性

4. まとめ

近接場光相互作用の階層性を利用する原理に基づき、しみこみ深さとそれに対応する異なる波数を持つ近 接場光相互作用の相関を、ホールアレイを用いて測定する独自技術を基盤とする計測法によって測定し、 そのデータ解析を階層理論に基づいて行うことによって、内部の電磁場およびこれと結合した電子過程の 様相を明らかにすることができた。ポルフィリン分子の会合体および環境との複雑性の結果を元に複雑系 とパーコレーションとの関係を明らかにしていく。さらにポルフィリン分子の会合体の光線力学的療法へ の適用も検討していく。

研究課題名

メゾスケール構造制御による高強度ナノ結晶合金および金属ガラスの開発

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

宇部工業高等専門学校・藤田和孝,徳永仁夫,東北大学金属材料研究所・横山嘉彦,加藤秀実 兵庫県立大学大学院(院生)・荻野洋行,森毅,辻芳学,島田祐貴,上野 景子,高島佐衣,平山恵里, 宇部工業高等専門学校(専攻科生)・新田勇平,三隅孝祐,水津泰士,河村祐平,笹原祐一

1. はじめに

ナノ結晶合金や金属ガラス合金は優れた機械的特性を有するとともに極めて均質な材料であり、次世代のナノ・マ イクロマテリアルとして注目されている。しかしながら、これら材料は硬質材料であり、一般に、塑性変形中の加工硬 化は生じない。このため、これら材料は引張変形中には Shear Band と呼ばれる局所的な塑性変形を生じて、脆性 的に破壊する。このため、ナノ結晶材料中に粗大な延性のある粒子を分散させたり、金属ガラス中にデンドライド状 の延性のある金属析出相等をマイクロスケールで析出させ、高強度と高延性を同時に発現させる方法が提案され ており、Prof. E. Ma や Prof. D. H. Kim らを先駆者として、多くの試みが報告されているが¹⁴⁾、これらの組織制御で は圧縮試験下では一定の効果が見られるものの、母相の劣化を招き、引張条件下での脆性的挙動の防止には至 っていない。また、マイクロオーダの材料の不均質性が生ずることから、マイクロマテリアルとしての利用には不向き となる。さらに、従来からのマイクロマテリアルは主として Si のみが実用材料として利用されているが、本質的に脆い ため、延性のある金属材料の開発が望まれている。

本研究では、電解析出法及び液体急冷法を利用して、ナノ結晶合金や金属ガラス合金中に、「メゾスケールの偏 析構造」を形成させるとともに、大きな塑性変形性能を発現させるためのメゾスケール構造の最適化と、その塑性変 形機構を明らかにする。

2. 研究経過

本申請者の山崎らは、電解析出法を用いた高強度 Ni-W 系ナノ結晶合金を開発し⁵⁻⁸、Ni 含有量を増加させてい くと、4000GPa に迫る超高引張強度を示しつつ、加工硬化を伴う塑性変形の発現を見出している。TEM 観察による と、平均粒径が 5~10nm のナノ粒子が集合しサブミクロンレベルの 2 次粒子を形成している。このナノ粒子集合体 の界面部分は厚さ 20~30nm 程度の Ni が高濃度に偏析したナノ界面組織が形成されており、メゾスケールの網目 状偏析構造が形成されている。このような、「メゾスケールの網目状偏析構造」の形成により、軟質の Ni-rich ナノ界 面層が変形パスとして作用し、引張塑性変形能と加工硬化性能を発現させると推定している。一方、高強度の金属 ガラスについても、引張試験条件下では塑性変形を殆ど示さないが、横山、山崎らにより、Zr 基金属ガラスの合金 組成を、亜共晶組成側にシフトさせると、構造緩和中の脆化が大きく抑制されること、また、藤田、横山らにより、引 張条件下での塑性変形の発現も観察されている⁹⁻¹⁰。最近の研究からも、金属ガラス中に弾性率の高い領域と低 い領域がメゾスケールに混在していることが推定されており、合金組成の亜共晶化により、金属ガラス中にもメゾス ケールの不均一組織が形成されている可能性が考えられる。

3. 研究成果

3-1. 電解析出 Ni-W 合金の組織¹¹⁾

Fig. 1 に、電解析出法により作製した Ni-W 合金の表面形状のSEM観察結果を示す。ここでは、電析 基板となる Cu 板の表面粗さをエッチング処理により変化させ、電析 Ni-W 合金の表面形状に与える影響 をしらべた。Ra=4.5nmの光沢 Cu 基板表面上にアモルファス Ni-22.3 at. % W 合金を電析すると光沢な表 面形状の電析膜の形成が観察されたが、Ra=3.0nmの光沢 Cu 基板であってもナノ結晶組織を有する Ni-16.9 at. % W 合金を電析すると、網目状の表面組織が観察され、その粒径は約 0.5 µm 程度であった。 Cu 基板表面粗さを大きくすると、その表面に電析した Ni-W 合金の表面の網目状組織も大きくなることが 観察さ、Cu 基板表面粗さを Ra=65 nm まで大きくすると、Ni-W 合金表面に現れる網目状構造も粒径 5µm 程度まで拡大した。

Fig. 2 に、電解析出 Ni-W 合金の高分解能 TEM 観察結果を示す。アモルファス Ni-22.3 at. % W 電析合 金の制限視野電子線回折図形においては、Fig. 2 (a), (b)に示すように、ブロードなデバイリングが認めら れ、明視野像もアモルファス構造特有の無特徴な組織が観察される。一方、Ni 含有量が増加し、Ni-16.9 at. % W 合金の場合では、Fig. 2 (c), (d)に示すように、サブミクロンレベルの粒組織が見られるようになり、 その界面部分は、厚さ 20~30nm 程度の Ni が高濃度に偏析したナノ界面組織の形成が見られ、



Figure 1 Scanning electron micrographs of surface morphologies of amorphous and nanocrystalline Ni-W electrodeposits. R_a-values indicate the average surface roughness of the Cu-substrate before electrodeposition.



Figure 2 Transmission electron micrographs showing the amorphous Ni-22.3 at. % W (a, b) and the nanocrystalline Ni-16.9 at. % W electrodeposited alloys (c, d). In the nanocrystalline Ni-W alloy, mesoscale grain structure with the grain size of about 500 nm was observed and quite thick grain boundary with 30-50 nm in width was observed.

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メゾスケールの網 目状偏析構造が形成されていた。

3-2 電解析出 Ni-W 合金の引張試験¹²⁾

Fig. 3 にアモルファス Ni-22.3 at. % W およびナノ結晶 Ni-16.9 at. % W 電析合金の引張試験により得ら れた応力・歪線図を示す。両合金ともに、公称破断応力値は、約 2.8 GPa 程度であったが、最終破断までの 塑性変形量に大きな差が認められ、アモルファス Ni-22.3 at. % W 合金においては、約 0.2 %程度であった が、ナノ結晶 Ni-16.9 at. % W 合金においては、顕著な加工硬化を伴って約 0.8 %程度の塑性変形が認めら れた。最終破断面の断面収縮率から、破断時の真応力を求め、図中に×印で示した。アモルファス Ni-W 合金においては、断面収縮率は小さく、破断時の真応力は 3.4 GPa であったが、ナノ結晶 Ni-W 合金にお いては 30 %の断面収縮率が観察され、破断時の真応力は 4.1 GPa にまで達した。

ナノ結晶 Ni-W 電析合金において観察された顕著な加工硬化を伴う塑性変形能の改善は、Fig. 2 に示した「メゾスケールの網目状偏析構造」の形成により、軟質の Ni-rich ナノ界面層が変形パスとして作用し、引張塑性変形能の改善に寄与したものと考えられる。



Figure 3 Stress-strain curves obtained by the tensile tests for (a) amorphous Ni-22.3 at. % W and (b) nanocrystalline Ni-16.9 at. % W electrodeposits.



Figure 4 SEM micrographs of the Ni-16.9 at. % W tensile test specimen after fracture, showing the large necking near the fracture surface.



Figure 5 SEM micrographs of fractured surface of the Ni-16.9 at. % W tensile test specimen.

Fig. 4 に、メゾスケールの網目状偏析構造を有するナノ結晶組織 Ni-16.9 at. % W 電析合金の引張試験 後の試験片形状の SEM 観察結果を示す。破面近傍で大きな塑性変形が生じていることが観察され、最終 破断面における断面収縮率は約 30%にも達していた。しかしながら、このような大きな塑性変形は破断面 から垂直方向に約 5µm の距離までに限定されていた。このような塑性変形領域を拡大させることができれ ば、さらなる引張時の塑性変形伸びが発現できると考えられる。

Fig. 5 に、同試料の引張破断面の SEM 拡大写真を示す。図から明らかなように、破面には延性なディン プルパターンが観察される。この原因として、硬質なナノ結晶合金においても、局所的な塑性変形が生ず ることにより、局所的温度上昇が生じて、破面近傍においては、大きな軟化が生じていることが考えられ る。今後は、引張試験における、ひずみ速度と加工硬化発現との関係を検討するとともに、温度上昇によ る軟化現象との相関性を検討することが必要と考えられる。

3-3 Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの過冷却液体粘性と機械的性質

Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスは優れた機械的性質を示すが、上述のナノ結晶材料と同様に塑性変形時に加工硬 化を生じないことから、局所的なせん断帯を発生させて脆性的に破壊する。この変形挙動はせん断帯内部 に生ずる過冷却液体の粘度に依存していると考えられ、過冷却液体の粘度を上昇させることにより、金属 ガラスのせん断変形を抑制できると考えられる¹³⁻¹⁵⁾。一方、Zr-Cu-Ni-Al 系合金に貴金属元素 (Pd, Pt, Ag, Au) を添加すると過冷却液体中にナノスケールの正 20 面体準結晶相 (I相) が析出することが知られており、 過冷却液体粘度の大幅な増加が期待できる.著者らのこれまでの研究においても、Zr₆₅Cu₂₀Ni₅Al₁₀金属ガラス は、約 120K に及ぶ広い過冷却液体温度領域 (*ΔT*_x)を示すが、この合金に Pd 等の貴金属を微量に添加すると、 過冷却液体中にサブミクロンサイズの準結晶を析出し、粘度が大幅に増加することを見出している。 本研究では、Zr₆₅Cu₂₀Ni₅Al₁₀合金を基準組成 として、種々の貴金属(Pd, Pt, Ag, Au)を添 加した合金を作製し、過冷却液体粘性とI相 析出挙動との関係についてしらべた。また過 冷却液体粘度と局所的なせん断帯の形成挙 動および機械的性質との関係について検討 した。

Fig. 6 に $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$, $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ および $Zr_{65}Cu_{17}Ni_5Al_{10}M_3$ (M=Pd, Pt, Ag, Au) 合金の DSC 測定結果を示す. ここでは、加 熱速度は 40K/min とした。 $Zr_{55+x}Cu_{30-x}Ni_5Al_{10}(X=0, 5, 10)金属ガラスにおいて、Zr 含$ $有量の増加に伴って <math>T_g$ は連続的に低下し、 Zr含有量が55 at. %から65 at.%に増加すると ΔT_x は約 86 K から 119 K にまで拡大した。そ れに伴って結晶化時の主な析出相は準安定 な fcc-Zr_2Ni から安定な Zr_2Cu に変化した。こ れら合金に Pd, Pt, Ag, Au等の貴金属元素を3 at. %添加したところ、Zr が65 at.%では過冷 却液体領域に I 相の析出がみられたが、60 at.%以下では I 相の析出はみられなかった。

一方、Zr 含有量の増加に伴って T_{g} は大き く低下し、 ΔT_{x} が大きく上昇した。 Zr₆₅Cu₂₀Ni₅Al₁₀ 金属ガラスに貴金属を添加す ると、発熱ピークの分離を伴った ΔT_{x} の大幅 な減少が確認された.貴金属添加合金の第一 ピークはI相の析出に対応しており、これら I相は第2発熱ピーク温度までに平衡相であ る Zr₂Cu や Zr₆Al₂Ni 等に変態することを XRD 測定により確認した。

Fig. 7 に各種金属ガラスの過冷却液体の粘 度測定結果を示す。過冷却液体領域における 粘度の温度依存性は、圧子貫入法により一定 荷重条件下で測定した。加熱速度は400K/min とした。試料形状は ϕ 8mm 厚さ約 2mm の円 盤状とした. DSC によりガラス転移温度(T_g) および結晶化温度(T_x)を測定した. Zr₆₅Cu₂₀Ni₅Al₁₀ 合金の粘度は温度の上昇とと もに大きく減少し、結晶化の開始に伴って上 昇した。最低粘度は 8.8×10⁵ Pa·s と低い値を 示した。一方、貴金属添加による Tg の変化 はほとんど観察されず、軟化開始温度は Zr₆₅Cu₂₀Ni₅Al₁₀ 合金と近い値を示したが、貴



Figure 6 DSC curves of $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$, $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ and $Zr_{65}Cu_{17}Ni_5Al_{10}M_3$ (M=Pd, Pt, Ag, Au) BMGs at the heating rate of 40 K/min.



Figure 7 Viscosity of the supercooled liquids of $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$, $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ and $Zr_{65}Cu_{17}Ni_5Al_{10}M_3$ (M=Pd, Pt, Ag, Au) BMGs at the heating rate of 400 K/min.

金属添加によりI相の析出が生じ、温度上昇に伴う粘度の低下は大きく抑制された。

これら貴金属の添加によって過冷却液体粘性の増加した金属ガラスは、大きな圧縮変形伸びを示すとと もに、引張試験結果においても塑性変形伸びが観察された。Fig.8 に、Zr₆₅Cu₁₇Ni₅Al₁₀Au₃ BMG の引張試験 結果を示す。ひずみ速度が 5x10⁻¹/s と速い場合には、約 1500MPa で降伏を生じ、その後は加工軟化を伴っ て、大きな塑性変形伸びが観察された。一方、ひずみ速度を 5x10⁻⁴/s まで遅くすると、約 1500MPa 付近の 降伏強度付近で僅かな加工硬化を生じるとともに、大きな加工軟化を伴わずに塑性変形を生じていた。

金属ガラスを構造用材料として利用するとき、加工軟化現象の防止は最も重要な課題であり、上述の結果は、この課題を解決する糸口になるものと考えられる。Fig.8において、高ひずみ速度においては顕著な加工軟化現象が認められたが、低ひずみ速度において加工軟化の程度が大きく軽減されている。この原因として、塑性変形時に形成された Shear Band 内の過冷却液体が、ひずみ速度が低いほどI相等の析出に必要な時間的余裕が生じて、過冷却液体の粘度の上昇が生じていることが考えられる。



Figure 8 Stress-strain curves obtained by the tensile tests under various strain rates for the $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ BMGs.

4. まとめ

ナノ結晶合金および金属ガラスは、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 ーな変形により塑性変形を生じる.ここで、ナノ結晶合金においては、破断面は延性なディンプルパター ンを示し、主せん断帯近傍の数µmの領域まで大きな塑性変形を拡大させることができ、加工硬化を伴った 1%程度の塑性変形を発現させることができた。これは、局所変形時の温度上昇による軟化現象と関係して いると考えられ、今後は、ひずみ速度や雰囲気温度と引張時の塑性変形量との相関性を検討することが必 要である。一方、金属ガラスにおいては、引張変形時のせん断帯中の過冷却液体の粘度が上がると加工硬 化が生じることが期待され、貴金属を添加することにより過冷却液体中に準結晶相が析出しやすくするこ とにより、粘度を上昇させたところ、顕著な塑性変形の発現と、加工軟化の抑制を実現することができた。 今後は、過冷却液体中で準結晶相の析出挙動を制御することにより、明瞭な加工硬化の発現を目指す。

参考文献

[1] Y. Wang, M. Chen, F. Zhou and En Ma: Nature: 419, (2002) 912-915.

- [2] S. Cheng, E. Ma, Y. M. Wang, L. J. Kecskes, K. M. Youssef, C. C. Koch, U. P. Trociewitz and K. Han, Acta Mater.: 53, (2005) 1521-1533.
- [3] Y. C. Kim et al., Mat. Sci. & Eng. A: 375-377, (2004) 749-753.
- [4] J. M. Park, H.J. Chang, K.H. Han, W. T. Kim, D. H. Kim: Scripta Materialia: 53, (2005) 1-6.
- [5] T. Yamasaki, P. Schlossmacher, K. Ehrlich and Y. Ogino, NanoStructured Materials, 10, 375-388 (1998).
- [6] T. Yamasaki, Sripta Materialia, 44, 1497-1502 (2001).
- [7] 山崎 徹, 表面技術, 55, 242-247 (2004).
- [8] H. Yokoyama, T. Yamasaki, T, Kikuchi et. al., Materials Science Forum, 561-565, 12965-1298 (2007).
- [9]Y. Yokoyama, T. Yamasaki, P. K. Liaw, A. Inoue, Acta Materialis 56, 6097-6108 (2008).
- [10]Y. Yokoyama, K. Fujita, A. Inoue et. al., Philosophical Magazine Letters, (2008), in press.

[11] T. Yamasaki and K. Fujita, Extended abstract book of the Int. Symp. on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM 2010), 4 pages.

- [12] K. Fujita, T. Suidu and T. Yamasaki, Materials Science Forum, <u>654-656</u>, (2010) 1118-1121.
- [13] T. Yamasaki, M. Yamada, T. Mori, T. Kikuchi, Y. Yokoyama, A. Inoue and D. H. Kim, Materials Science Forum, Vol. 654-656 (2010), 1046-1049.
- [14] 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, 124-129 (2010).
- [15] 城田明典, 德永仁夫, 藤田和孝, 横山嘉彦, 山崎 徹, 井上明久, 材料, 59, 118-123 (2010).

第 2 部

研究部 ワークショップ開催

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

鉄鋼、非鉄材料をはじめとする素材産業界は世界的な<u>価格、原料調達</u>、さらに<u>品質</u>の競争の中にある。 この情勢の中、それぞれの分野において、分析技術の進展が要求されている。

価格については、各生産工程における分析効率化による消費エネルギー・コスト削減に基づく工程制御 や品質管理の向上が求められている。例えば鉄鋼製造においては、アジア諸国の急速な経済成長に支えら れて粗鋼は空前の需要拡大が続いているが、大量生産鋼の生産に関しては国際間の激しい価格競争にさら されている。この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。

<u>原料調達</u>のついては、近年の世界的な素材需要の激化による原料の高騰が続いている。その課題に対し、 生産現場においては材料歩留まりの向上による効率化が要求されオンサイト分析の精度向上が要求されて いる。また、リサイクルによる素材確保にも視点が向けられている。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、効率的なオンサイト分析によるリサイクル 技術の確立が要求され、同時に精度を求めた分析技術の進展も必要となっている。このような背景により、 分析・解析技術の精度向上や新しいオンライン分析、その場解析技術が要求されている。

一方、素材産業の世界的優位を目指すには<u>品質の向上や新素材開発</u>が不可欠である。それに伴い材料の 高度化が進められ、それに対応する新素材分析技術の進展も要求されている。例えば鉄鋼における介在物 制御は鉄鋼の歴史と共にある積年のテーマであるが、近年、ナノからミクロのマルチスケールの介在物制 御、さらに多成分系の介在物制御が飛躍的に進展しており、新しい高機能鉄鋼材料の開発へと進んでいる。 このような複雑化する介在物制御に追従する分析・解析の進展が要求されている。

以上の社会情勢を踏まえ、"金属素材産業に資する分析・解析法の研究"をトピックとしたワークショッ プを開催する。金属材料研究所研究部共同研究の場を最大限活用し、素材産業に携わ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。このワークショップ を通じ、国内の分析にかかわる研究者のみならず、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い、国内の分析にかかわる研究者。技術者のネットワーク拡充を図る。

2. 研究経過

平成20年に開催したワークショップの継続課題であり、主要テーマは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)、化学分析、また、素 材特性の発現メカニズムの理解につながる最新の機器分析に関する研究の報告がなされた。あわせて各分 析テーマでの課題が提起され、平成21年度ワークショップへの課題とした。

平成21年度は12月6-7日に開催し、講演数24件、参加者は総数が113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16名の参加があった。平成20年度の研究報告からの進 展と、最近のレーザー、プラズマ分光分析技術の研究動向とトピックに関する講演が行われた。これらの 講演では、日本分光学会の協賛により、多数の講演協力が得られた。また、材料特性の向上に資する分析 技術をテーマとする分析セッションも設けた。このため、日本鉄鋼協会評価・分析・解析部会「鋼中非金 属介在物粒子の多面的評価」研究会、および同部会の「複雑構造をもつ機能性物質のキャラクタリゼーシ ョン」フォーラムとの Joint meeting とし、素材開発から現象解析のための分析・解析に関する討論がな された。

3. 研究成果

素材原料の解析、オンライン分析、またリサイクル品を原料とするための分析技術をトピックとしたセッション、材料特性を理解するための電子線、X線等を利用した分析技術に関するセッション、ならびに 鋼中非金属介在物粒子の多面的評価に対する新しい分析法に関するセッションにて研究報告が行われた。 これらの討論を通じ、それぞれの分析技術に関する課題とそれに対する答えが報告された。同時に、今後 の研究展開への新たな指標が提示された。本ワークショップは国内主要機関の研究者が集う場となり、従 来異分野とされていた研究者も一同に会する場となった。本ワークショップを通じ、異分野の分析研究者 者間での新しい共同研究の連携、また、新テーマでの金研共同利用研究への展開が図られた。 分野別の講演数は次の通りである。

●素材原料、オンライン分析、またリサイクル品を原料とするための分析技術

- ・レーザー・プラズマ発光分光分析に関する研究報告(10件)
- ・化学分析法の課題と応用(4件)
- ●材料特性を理解するための分析技術(6件)

●鋼中非金属介在物粒子の多面的評価に対する新しい分析法(4件)

各セッションで行われた講演の概要を以下に示す。

3.1 素材原料、オンライン分析、またリサイクル品を原料とするための分析技術 ~ レーザー・プラズマ発光分光分析に関する研究報告 ~ (10件)

1) 吉川 孝三(北海道大学 大学院工学研究院)

"LIBS による鉄鋼材料中炭素濃度のオンライン分析について"

レーザ誘起プラズマ発光分析法(LIBS)を用いて、特殊鋼中に含有する炭素の定量分析について 測定を行った。簡便な試料処理にて迅速測定が可能な特性を生かして、生産現場におけるオンライン分 析の可能性について報告があった。また、現場への適用に際する被検体鋼材表面荒さの影響に関する計 測データの紹介がなされ、あわせて、Arガスパージによる計測データの信頼性向上の結果についても 報告がなされた。

2) 吉川 典彦(名古屋大学 工学研究科)

"LIBSによる粉体中微量元素濃度計測とステンレス鋼主要成分分析"

レーザ誘起プラズマ発光分析法(LIBS)を用いて、土壌中の汚染物質である Pb, B, Cr, Cd の定量 分析についての報告がなされた。さらにLIBSの特性である、その場分析が可能であることに着目し て、環境中の Liの分析が試みられた。さらに、ステンレス鋼種の迅速分別を目的として、LIBSによ り測定された合金添加元素の含有量に基づく評価方法が紹介された。測定精度の向上や、計測時間の更 なる短縮等多くの課題を残しているが、オンサイト、オンラインでの計測法実用化は期待できる。今後 はデータの蓄積と共に問題点の改良を行うことが報告された。

5) 義家 亮(名古屋大学 工学部)

"ガス中微量元素のオンライン分析"

LIBSによるガス中微粒子に含まれる有害元素のモニタリング法が紹介された。燃焼廃棄物・排ガ ス中の微量元素の直接定量は、プロセス制御や環境評価において重要な情報を提供する。リモートセン シングが可能なLIBSの特性を生かして、このような分析分野、また石炭ガスを利用するプラント等 での応用が期待される。

4) 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による次世代核燃料物質の迅速分析法の開発(現状と将来計画)"

LIBSおよび共鳴分光法を用いた核燃料物質のリモートセンシング法の開発の現状について報告された。ウラン酸化物試料の組成・不純物定量、その高感度化方法の検討、同位体分析から得られる分析 情報について示された。同時にレーザー遠隔分析技術の有効性、さらに今後の塩化分析システムの実燃 料分析に不可欠な基本データが示された。

5)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)

"二種混合元素を母材とする試料に含まれる不純物のレーザーブレークダウン発光スペクトル"

LIBSによる定量分析の対象として、U、Puのように多数の発光線からなる複雑なスペクトルを もつ元素をマトリックスとした場合の、不純物元素の定量の可能性について測定を行った。スペクトル パターンを詳細に検討することにより、良好な検量線を与える分析線を見出すことでき、数%程度の不 純物でも検量線にはほとんど影響しない分析を可能とした。

6)大場 正規(日本原子力研究開発機構 遠隔・分光分析研究グループ)

"ダブルパルス LIBS におけるアブレーションパルスのデフォーカス効果"

2波を連続的に照射するLIBSにおける、レーザアブレッション現象の解析を行い、レーザ光の集 光位置等の測定条件の最適化を試みた。また、レーザ照射時の蒸発体積等の基本的パラメータについて 考察した。

7) 北川 邦行(名古屋大学 工学部)
"高温場中の分光法による元素分析"

高温場に於いて用いられる様々な分光分析法について紹介された。具体的研究例としては、直接分析 のためのレーザ支援-熱電極高周波へリウム放電励起源の開発、直接分析のための原子磁気旋光分光法 の原子吸光分析への応用、さらに材料劣化モニタリングのための化学種分布二次元化を行うため、CC Dカメラや高速ビデオカメラを用いた高温炎と材料の接触部位観察法の確立とその解析結果について報 告がなされた。

8) 岡本 幸雄(東洋大学 理工学部)

"ヘリウム大気圧マイクロ波プラズマを用いた微粒子分析法の開発"

微粒子の組成のリアルタイム解析に対する分析法としてHeマイクロ波誘起プラズマ発光分析法が提案された。報告では微粒子がプラズマにより原子化し、発光する際に問題となる微粒子サイズの影響について考察した結果が報告され、そのため異なる粒度分布を持つ粒子に対し測定した。発光信号と試料 微粒子の粒子径や分布度数についての相関関係を調べることにより、本法の単粒子分析への適用について示された。

9) 我妻 和明(東北大学 金属材料研究所)

"高周波グロー放電発光分析におけるスペクトル線干渉の特徴"

高周波グロー放電発光分析法において、バイアス電流をパルス化し、それにより変調される発光成分 をFFTアナライザにより選択検出することにより、スペクトル干渉が除去できる場合があることが報 告された。具体的には、鉄鋼試料中の微量銅を定量する場合に、分光干渉が除去され、S/N,S/B 両面の向上が確認され、本法の有効性が示された。本研究により、高周波グロー放電発光分析法におけ る検出感度と精度の飛躍的な向上が図られた。

10) 沖野 晃俊(東京工業大学 大学院総合理工学研究科)

"大気圧プラズマソフトアブレーション法を用いた表面付着物質の高感度分析"

大気圧下で生成するAr/Heプラズマを用いて、試料表面の汚染物質等を除去する表面処理法を開発した。プラズマは極めて穏やかな表面反応に留まるため、生体、紙、プラスチック等の素材にも適用可能であり、新しい表面処理方法として注目される。また、このプラズマを応用したイオン付着試料分析装置の開発への展開を進めている。

3.2 素材原料、オンライン分析、またリサイクル品を原料とするための分析技術 ~ 化学分析法の課題と応用 ~ (4件)

1)津越 敬寿(産業技術総合研究所 計測標準研究部門)

"イオン付着イオン化質量分析法と多変量解析技術による植物油脂の異同識別の検討"

ソフトイオン化質量分析法は、測定対象分子種のフラグメンテーションが起こりにくいため、試料そのものの分子量情報が得られるという特性を持つ。この特性を生かして、各種植物油脂の質量スペクトル認識および多変量解析により、混合油脂試料における混合比の推定を可能とした。報告では、植物油脂の異同識別や特性評価に適用された例について報告があり、同時に油脂中の微量成分検出、同定への適用についても報告された。

2) 上原 伸夫(宇都宮大学 工学研究科)

"エチレングリコールによる鉄鋼スラグ中のフリーライム抽出
 一何が起こっているのか,精度向上のための検討―"
 鉄鋼スラグに含まれる CaOは、スラグの有効利用を妨げる物質としてその含有量の正確な測定が必要

鉄鋼スワクに含まれる CaO は、スワクの有効利用を妨ける物質としてその含有重の正確な側定が必要 とされる。従来法であるエチレングリコールによる溶解法は測定機関間で分析値にバラツキが生じるこ とが報告されており、その要因を解明する必要がある。この問題に対し、CaO のエチレングリコールに 対する溶解反応を粘性試験、X線小角散乱法、および吸収スペクトルから解析した。この結果 CaO はエ チレングリコールを架橋しゲル化することが理解され、このゲル化の再現性が分析値のバラツキの要因 であることを説明した。この問題に対し、今後より精確な定量値を得るための改良法について報告が行 われた。

3) 芦野 哲也(東北大学 金属材料研究所)

"ふっ化物分離-モリブドけい酸青吸光光度法による金属試料含有微量けい素定量における コンタミネーションの評価と低減化の検討"

鉄鋼中の微量Siを吸光光度法で定量するためには、ブランク値の低減が第一義的に求められる。このようなブランク値を与える原因として環境からの汚染についてさまざまな検討を行い、試薬の選択、実験器具の洗浄方法等について示した。また、それに基づく、高精度分析の技術指針について、提案がなされた。

4) 渡辺 充(株式会社リガク X 線解析事業部)

"蛍光 X 線分析法によるファンダメンタルパラメーター法を用いたニッケル合金と高合金の同時分析" 一般的な蛍光 X 線分析の定量解析ではファンダメンタルパラメーター法が多用される。しかしながら、 ユーザーはファンダメンタルパラメーター法をブラックボックス化しており、その精度に対する知見が ないまま利用さているが現状である。そこで、ファンダメンタルパラメーター法における三次励起の影響、バックグラウンドの影響、スペクトルの重なり補正等、様々な補正の説明と、それらによる精度向 上について紹介があり、同時に鉄鋼における微量から高含有率の合金の分析精度を検証した結果につい て報告がなされた。

3.3 材料特性を理解するための分析技術(6件)

1) 大津 直史(北見工業大学 機器分析センター)

"超高真空中破断を利用した XPS 精密定量のための検量線作成の試み"

XPS における定量分析は理論値に基づく感度係数から行われる場合がほとんどである。これは金属試料のような表面が酸化しやすい材料では、精確な検量線を得ることが困難なためである。しかしながら、理論値に基づく感度係数を利用した場合、プラズモンロスピーク、サテライトピークなどの影響を考慮していないため、大きな誤差が生じうる。この課題に対し、高真空中で試料表面を露出させ、そのまま XPS 測定を行うことで、検量線を作成することを提案した。本手法は従来法と比べ、極めて高い精度で解析しうることを立証した。

2) 柏倉 俊介(東北大学金属材料研究所)

"MAS-NMR 及び FIB-TOF-SIMS を組み合わせたフライアッシュ中のホウ素の化学形態分析" "MAS-NMR 及び FIB-TOF-SIMS を組み合わせたフライアッシュ中のホウ素の化学形態分析" 日本国内の石炭火力発電所から年間に1千万トン規模で排出されている産業廃棄物である微粒子状の石 炭フライアッシュが含有し、その高度再利用を図る上で阻害要因となる環境規制物質であるホウ素は、 従来のX線を用いた分析ではその軽元素であるなどの特性上、その分析及び形態の特定が困難であった。 本報告では新たに石炭フライアッシュ中のホウ素に対して MAN-NMR 及び FIB-TOF-SIMS を適用し、 フライアッシュ中でのホウ素の主要形態がホウ酸カルシウムであり、粒子表面に濃化しているため、希 酸による洗浄で十分に除去可能であることを突き止めた。

3) 大野 智也(北見工業大学 工学部)

"ラマン分光法と XRD による強誘電体薄膜の残留応力評価"

強誘電体薄膜の電気特性は薄膜内部の残留応力の影響を強く受ける。この薄膜の残留応力を評価する ため、ラマン分光法と XRD による残留応力評価を試みた。ラマン分光法では、スペクトルのピークシ フトが応力と共に大きくなるが、その絶対値は直接的に求めることができない。そこで、X 線残留応力 測定法から導かれる絶対値をもとにピークシフトが応力の検量線を作成し、ラマン分光法による応力評 価が可能となった。ラマン分光法はマイクロメーターオーダーの分析がかのうであることから、実装を 想定した微細領域の応力評価への応用の可能性の道を開いた。

4) 池松 陽一(新日本製鐵株式会社 先端技術研究所)

"収差補正STEM法による鉄鋼材料のナノキャラクタリゼーション"

鉄鋼材料における偏析、相変態、析出などの現象を原子レベルで解析するため、収差補正 STEM による組織解析を行った。講演では収差補正 STEM の装置概要について説明があり、解析例として、結晶粒界に偏析した微量添加元素の濃度プロファイルが示された。この例では数 ppm の極微量のボロン添加により、ボロンが粒界に数 at%の濃度で偏析することが確認された。この測定は、STEM-EELS 測定により行われたが、感度係数などの補正により、精度向上を図っていることが報告された。

5) Eui-Pyo Kwon(東北大学 多元物質科学研究所)

"Microstructural characterization of advanced high strength steels"

EBSDによる鉄鋼組織解析に関する講演がなされた。特にマルテンサイト変態に視点を向け、形状記 憶合金の変態相との方位関係に関する考察が報告された。また、ならびに TRIP 鋼における残留オース テナイトのマルテンサイト変態についても報告があり、異なるオーステンパー条件により残留オーステ ナイト量を制御された試料について解析し、変形に伴うオーステナイト相のマルテンサイト変態につい ての議論があった。残留オーステナイト量に依存して、マルテンサイト変態の変化量が変わり、それに より機械特性に大きな差異がもたらされることが報告された。

6) 佐藤 成男(東北大学 金属材料研究所)

"X線散乱法を用いた金属組織の歪み解析"

X線回折法で観測される回折ピークに対し、近年のラインプロファイル解析理論を用い、合金中に形成されるミクロ組織構造の評価を行った。報告ではTWIP鋼を例に、加工に伴う転位の定量評価がなされ、その物性との相関が議論された。また、ミクロ組織のより深い解釈のために、集合組織毎の転位キ

ャラクタリゼーションに取り組んだ。この研究では、集合組織成分と転位形成との相関を議論するため の新しい測定法が提案され、その測定法から導かれた集合組織に依存する不均一な転位分布状態の評価 に成功した結果が報告された。

3. 4 鋼中非金属介在物粒子の多面的評価に対する新しい分析法(4件)

1) 井上 亮 (東北大学 多元物質科学研究所)

"鋼中微細非金属介在物粒子の三次元的観察による介在物生成機構の考察"

介在物形成メカニズムの究明を目指し、介在物断面の SEM 観察を行った。介在物は内部方向に化合物の複相構造を持つことがあることを示した。電子線の拡がりによる分解能劣化の問題を克服するため、オージェ電子分光分析を行い、数 nm の分解能での元素マッピングに成功した。この方法で、TiO_x-Al₂O₃系介在物を解析し、複合介在物の生成メカニズムの究明ならびに、その生成モデリングを新たに提唱した。

2) 水上 和実(新日本製鐵株式会社 先端技術研究所)

"スパーク放電発光分析法による状態別分析法の開発"

鋼中の介在物と固溶成分を迅速に分別定量する方法として、スパーク放電発光分析により得られる信 号パルス分布を評価する方法がある。研究では、介在物の選択放電現象を詳細に解析することにより、 介在物の分布状態をより精度良く測定できる方法について報告された。従来法では困難であった、介在 物の含有量が多い試料においても正確に形態別分析が可能となった。

3) 城代 哲史(JFE スチール株式会社 スチール研究所)

"高強度鋼中合金元素の固溶成分定量法の開発"

析出強化鋼の析出物の微細化が進む中、従来の電解による残渣物を定量する方法では、分析値が低値 を示す事が指摘されている。これは電解時に析出物が溶液に固溶することが原因と予想されている。そ こで、電解時の溶液に存在する合金源を定量し、ここから正確な析出量を求める方法を開発した。報告 では Ti 析出物を例に報告が行われ、従来法で解析した場合の解析誤差と本手法の有効性が示された。ま た、多様な析出物系への展開が示唆され、今後の鉄鋼業における分析精度向上の可能性について検討し た結果が報告された。

4) 菊地 正(山口東京理科大学 基礎工学部)

"He-MIP-AES による鉄鋼中の MnS および TiC 分析" 鉄鋼試料中の介在物として存在する、MnS および TiC を電解抽出し、その化学組成や粒度分布につい てH e マイクロ波誘導プラズマ発光分析法にて測定した。本法を介在物分析に適用するための課題につ いて議論された。

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。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、新しい分析ニーズ、シーズの提案 と共に、研究者間の新たなネットワーク形成の芽が形作られた。今後、この討論を活かし、国内の分析技 術が進展し、素材産業の高度化に資することを期待する。 【研究部】

金属系バイオマテリアルの力学的および生物学的生体機能性の付与 - 骨機能再建・再生マテリアルの創製に向けて-

東北大学金属材料研究所 新家光雄

1. はじめに

金属系バイオマテリアルは、セラミックスやポリマーに比べて機械的性質に優れることから、大荷重が 加わる生体硬組織(歯や骨等)の機能を代替する種々の器具等に用いられている。代表的な金属系バイオ マテリアルには、チタンおよびチタン合金、ステンレス鋼あるいはコバルト合金が挙げられ、基礎および 応用の両面から研究・開発が進められている。例えば、チタンおよびチタン合金は、高い強度を有しなが ら、弾性率が低いことが特長として挙げられ、この特長を活かした研究・開発が進められている。すなわ ち、骨の弾性率(10~30GPa)と類似の弾性率を有する低弾性率β型チタン合金の研究・開発が、近年、精 力的に推進され、力学的生体適合性の向上が図られてきている。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) も金属系バイオマテリアルとして新たに開発されたチタン合金であ り、その弾性率は、約 60GPa で、現在最も広く利用されているチタン合金である Ti-6A1-4V ELI 合金のそ れ(約110GPa)に比べて極めて低い値を示す。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、さらに低弾性率を示す金属系バイオマテリアルの研究・開発がなされるようになってきて いる。一方、チタンおよびチタン合金は、毒性やアレルギー性を示さない材料ではあるが、生体内では異 物として認識され、生体活性を示さない。そのため、骨の成分の一つである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を用いて、骨との親和性を改善するための種々の表面処理プロセスが研 究・開発されている。さらには、金属系バイオマテリアルと生体軟組織との親和性や血液に対する適合性 を改善するため、生体機能性ポリマーとの複合化も検討されている。そこで、本ワークショップでは、金 属系バイオマテリアルの力学的および生物学的生体機能性の付与を目的とする研究・開発の成果を持ち寄 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の設計・開発、骨類似機能化、製造プロセス制御によるミクロ組織制御、生体 活性セラミックスによる表面処理プロセスの開発、生体機能性ポリマーとの融合化、超弾性・形状記憶機 能化、生体活性セラミックスの開発、セラミックスとポリマーとの複合材料の開発、動物を用いた力学的 生体適合性評価等に関する研究を進めている生体材料のエキスパートおよび若手を一同に会したワークシ ョップを開催した。

3. 研究成果

2010年8月30日および31日に東北大学金属材料研究所講堂にて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ともに同日開催した。

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力学的および生物学的生体機能性の付与一骨機能再建・再生マテリアルの 創製に向けて一」

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 軽金属学会東北支部

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。

東北大学(教員)33名、東北大学(学生)33名、他大学(教員)36名、他大学(学生)16名、 独立行政法人1名および民間3名

合計:122名



13:30-14:20	電気分極によるセラミックコーティングの生体活性化
	山下仁大東京医科歯科大学生体材料工学研究所
14:20-14:45	骨機能再建のための骨質評価とインプラント設計
	中野貴由大阪大学大学院工学研究科
14:45-15:10	低剛性チタン合金の生体親和性に関する動物実験骨プレート留置に対する骨組織の反応に ついて
	服部友一名城大学理工学部
15:25-15:50	チタン・チタン合金の湿式表面改質による骨伝導性向上
	黒田健介,市野良一,興戸正純 名古屋大学大学院工学研究科
15:50-16:15	チタンへの生体活性ハイブリッド材料コーティング
	春日敏宏 ¹ ,小幡亜希子 ¹ ,新家光雄 ² ,仲井正昭 ² ¹ 名古屋工業大学工学研究科, ² 東北大学金属材料研究所
16:15-16:40	脊椎固定器具用チタン合金の開発
	仲井正昭,新家光雄,成田健吾,趙暁麗,趙幸鋒,柴田稔也 東北大学金属材料研究所
16:55-17:20	高機能アパタイトの合成と金属基板へのコーティング
	中平敦大阪府立大学大学院工学研究科
17:20-17:45	金属ガラス生体材料の創製
	王新敏 東北大学金属材料研究所
8月31日(少	<)
8.30-8.55 (WD 法による純子タンへのハイオセラミックス膜の作製と生体内外評価 塗溶 ¹ ,佐藤充孝 ¹ ,後藤孝 ¹ ,上田恭介 ² ,成島尚之 ² ¹ 東北大学金属材料研究所, ² 東北大学大学院工学研究科
8:55-9:20 \$	新生骨置換を促すリン酸オクタカルシウム骨再生担体
	纷上们也这些化了了。他众了了了你了。""你们们上上们 鈴木治
	東北大学大学院歯学研究科
9:20-9:45	チタン金属の多孔化、生体活性化による整形外科インプラントの開発と臨床応用 竹本充,藤林俊介,中村孝志
	只是你们的"你们的"。我们们就是你们的"你们"。我们们们的"你们"。我们们们就是你们的"你们"。我们们们就是我们的"你们"。
10:00-10:25	金属表面酸化物皮膜と硬組織適合性
	場座天 東京医科歯科大学生体材料工学研究所
10:25-10:50	コラーゲン/水酸アパタイト被覆 PET シートの作製と GBR メンブレンとしての評価
	山形大学大学院理工学研究科



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、金属を専門とする工学研究者だけでなく、セラミックスを専門とする工学研究 者、医学研究者および歯学研究者等が一同に会して、それぞれの立場から、金属系バイオマテリアルの力 学的および生物学的生体機能性の付与に関して議論した。本ワークショップは、研究代表者が本所に異動 してきてから毎年開催してきており、今回で5回目を迎えた。その間、本ワークショップを通じて、異分 野の研究者間の共同研究が開始される等の成果が出てきている。このように、ワークショップという形で 異分野の研究者が会する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 えられる。

研究課題

スペクトロスコピーと高温超伝導研究の最前線

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 東北大学・金属材料研究所・松浦 直人

1. はじめに

物質を材料として活用するために電子状態の理解が必要となる。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。その背景には、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、本格的に稼動を開始したことが挙 げられる。これらの施設により、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得られており、電子状態の時間的・空間的スケールの全貌が解明されつつある。

このような背景をふまえ、スペクトロスコピーの測定手段そのものの進展と、そこから得られた多く の最新実験データに関する情報交換を行うためのワークショップを開催することとなった。特に、銅酸化 物超伝導体や鉄系超伝導体など超伝導体に焦点を絞った討論を行うこととした。

銅酸化物を始めとした強相関電子系では、それまでのバンド絶縁体や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。これらの問題は強相関電子系のスピン・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。 また、鉄系超伝導体は、銅酸化物と同様に層状構造を持つが、スピ ンや電荷などの自由度に加え、軌道の自由度が重要になる。この物質の超伝導状態と、軌道の自由度や結 晶の局所構造との相関を解明することが求められている。

平成21年度に同様なワークショップを開催し、多くの参加者による活発な議論と情報交換が行われ 好評を得た。また、そのとき作成した資料集は、最新の情報を簡潔にまとめたものとして有用だった。平 成22年度は、スペクトロスコピーの進展に重きを置きつつ、高温超伝導研究の新たな発展に向けた基盤 構築を目指した。

2. 研究経過

超伝導研究に的を絞って、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)などの専門家が一同に会するワー クショップはあまりない。このワークショップでは、これら各種スペクトロスコピーの専門家に理論研究 者を加えて、お互いのデータを比較検討しながら議論が進められた。鉄系超伝導体の発見から3年近くが 経過し、凄まじい勢いで実験データが蓄積されているが、超伝導秩序変数の対称性においてすら研究者間 で意見が一致しているとは言えない状況にある。また、第一原理計算に基づく理論計算と実験結果との食 い違いについても解消さたとは言えない。このワークショップを通じて、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、これら未解決となっている問題の解決向けた方向を探った。この議論から、 超伝導研究のみならず、今後の強相関電子系の新しい研究テーマが開拓されると期待される。

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10名の講演者を招待した。また、日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター(センター長:前川禎通)、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:日本原子力研究開発機構 新井正敏)と共催し、各々から海外からの講演者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 2010 年 8 月 9 日(月)~11 日(水)の日程で開催 した。プログラムは口頭発表 35 件で構成し、うち 11 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 20 件、高温超伝導体が 15 件、また、実験 28 件、理論 7 件という 構成であった。参加者は 89 名、うち 17 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。

August 9 (Mon)

-			
13:20-13:30	Opening		
Chair: M. Fujita (IMR)			
13:30-13:55	S. Uchida (Tokyo) Nematicity in cuprates and Fe-arsenides		
13:55-14:20	D. Reznik (Colorado, USA) Interplay between phonons and magnetism in 122 ferropnictides		
14:20-14:45	S. Shamoto (JAEA) Low-energy spin excitations on LaFeAsO _{1-x} F _x		
Break			
Chair: S. Ma	aekawa (JAEA)		
15:00-15:25	Ming Yi (Stanford, USA) Symmetry breaking orbital anisotropy on detwinned Ba(Fe _{1-x} Co _x) ₂ As ₂		
15:25-15:50	A. Fujimori (Tokyo) Three-dimensional electronic structure of Fe pnictides		
15:50-16:15	A. Ino (Hiroshima) Mass-enhancement factor and electron-coupling spectrum in the nodal direction of high- T_c cuprates		
Break			
Chair [:] M. M	fori (JAEA)		
16:30-16:55	P. Prelovsek (Ljubljana, Slovenia) Anomalous transport properties of iron pnictides and cuprates: Phenomenological theory and modeling		
16:55-17:20	H. Kontani (Nagoya) Orbital fluctuation mediated superconductivity in iron pnictides: Analysis of multiorbital Hubbard-Holstein model		
17:20-17:45	E. Kaneshita (Kyoto) Charge and spin excitations in iron pnictides		
18:00-20:00	Banquet		
August 10 (Tue)			
Chair: T. Tohyama (Kyoto)			
9:30-9:55	S. Tajima (Osaka) Anomalous behavior of anti-node electrons in high $T_{ m c}$ superconducting cuprates		
9:55-10:20	A. Pasupathy (Columbia, USA) Visualizing the superconducting phase transition in Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _{8+x} at the atomic scale		

10:20-10:45	T. Nishizaki (IMR) Scanning tunneling microscopy/spectroscopy in iron-pnictide superconductor Ba(Fe _{0.93} Co _{0.07}) ₂ As ₂	
Break		
Chair: Y. Koike (Tohoku)		
11:05-11:30	A.Q.R.Baron (Spring-8) Recent results from inelastic X-ray scattering: Phonons in pnictides (vs. YBCO), anisotropic polarization in NiO, and the next generation	
11:30-11:55	K. Ishii (Spring-8) Dynamical charge correlation in cuprates studied by resonant inelastic x-ray scattering	
11:55-12:20	M. Kubota (PF KEK) Study of strongly correlated electron systems by resonant soft X-ray scattering	
Lunch		
Chair: Y. En	doh (IIA)	
13:50-14:15	J. M. Tranquada (Brookhaven National Lab, USA) Striped superconductivity in La ₂ - _x Ba _x CuO ₄	
14:15-14:40	M. Matsuura (IMR) Possible control of exchange interaction J by Ni-doping in La _{1.85} Sr _{0.15} CuO ₄	
14:40-15:05	Seung-Hun Lee (Virginia, USA) Magnetic correlations in Fe ₁₊₈ (Se,Te)	
Break		
Chair: J. Mi	zuki (Spring-8)	
15:25-15:50	R. Kajimoto (J-PARC) Recent progress in inelastic neutron scattering in J-PARC for the study on strongly correlated electron systems	
15:50-16:15	A. Iyo (AIST) Synthesis of LnFeAsO-based superconductors with heavier Ln=Ho and Er	
16:15-16:40	Y. Takano (NIMS) Mysterious properties in 11 family Fe-based superconductor	
Break		
Chair: T. Yoshida (Tokyo)		
17:00-17:25	Donglai Feng (Fudan, China) Electronic structure of iron-based superconductors and their parent compounds	
17:25-17:50	Y. Ishida (ISSP) Time-resolved ARPES on Cu and Fe based superconductors	
17:50-18:15	T. Shibauchi (Kyoto) Non-Fermi-liquid transport properties and non-universal gap structure in iron-based superconductors	
August 11 (Wed)		
Chair: J. Akimitsu (Aoyama)		

9:00-9:25	Y. J. Uemura (Columbia, USA) Phase separation of unconventional superconductors in the overdoped/pressured regions	
9:25-9:50	T. Adachi (Tohoku) Development of Cu-spin correlation in the Bi-2201 high- T_c superconductor probed by muon spin relaxation	
9:50-10:15	R. Kadono (KEK) Pseudogap state in Bi2201 probed by muon Knight shift	
Break		
Chair: K. Yamada (Tohoku)		
10:35-11:00	G. Khaliullin (MPI, Germany) Enhanced superexchange correlations near the oxygen dopants in cuprate superconductors	
11:00-11:25	Fuchun Zhang (Hongkong, China) Phenomenological theory for under-doped cuprates	
11:25-11:50	M. Ogata (Tokyo) Order parameters and impurity effects in iron-pnictide superconductor	
11:50-12:15	K. Kuroki (Univ Electro-Communications) The origin of the lattice structure sensitivity of the superconductivity in the cuprates and the iron pnictides	
Lunch		
Chair: H. Fukuyama (Tokyo Univ Science)		
13:50-14:15	M. Sato (Nagoya) Study of the superconducting symmetry of LnFe _{1-y} M _y AsO _{1-x} F _x (Ln=La, and Nd; M=Co, Mn, Ru) - Impurity effects and NMR	
14:15-14:40	K. Ishida (Kyoto) NMR studies on iron-pnictide superconductor BaFe ₂ (As _{1-x} P _x) ₂	
14:40-15:05	H. Mukuda & N. Shimizu (Osaka) NMR/NQR studies in multilayered cuprates and Fe-pnictides	
15:05-15:30	Guoqing Zheng (Okayama) Ground state, its doping evolution and the pairing symmetry of high- T_c cuprates and Fe-pnictides revealed by NMR	
15:30-15:40	Closing	

2008年2月に4元系化合物 LaFeAs(O,F)の超伝導転移温度(T)が26K を示すことが報告されて以降、鉄系超伝導体の激しい物質探索競争が行われている。3元系、2元系の化合物に加え、伝導面間に分厚い遷移金属酸化物層を含むような系までが30K以上のT。を有することが見出されている。これら多様な結晶構造をもつ鉄系超伝導体であるが、超伝導状態を得る方法の一つは、銅酸化物と同様に電子密度の制御である。化学置換で電子密度を制御するのだが、酸素をフッ素に置き換える以外に鉄をコバルトに置き換える選択肢がある。また、BaFe₂As₂などの3元系化合物の場合、BaをKに置換することでも電子密度が制御可能である。一方で、砒素をリンに置き換えていくだけでも超伝導状態の出現が報告されている。この場合、結晶全体の電子密度に変化は無いが、化学的圧力を変化させ、結晶に何らかの構造変化を加えたことになる。この点は銅酸化物超伝導体と著しく異なる点である。ワークショップでは、電子密度制御による超伝導相と、化学的圧力を変化させて現れる超伝導相との比較検討が行われた。そして、電子密度制御による超伝導相の対称性はs±であるのに対し、化学的圧力変化で得られた超伝導秩序はs±とは異なる対称性であることが報告された。 鉄系超伝導体における電子状態の異方性についても盛んに議論が交わされた。この物質の母物質は 反強磁性状態であるが磁気転移に構造転移が伴う。双晶を排除した純良結晶の電子密度を精密に制御 して電気抵抗の異方性を測る実験が行われた。その結果、磁気転移に伴い伝導面内の電気抵抗の異方 性が発達することが分かってきた。そして、この輸送係数の実験結果は、円偏光を用いた角度分解光 電子分光(ARPES)によって得られた結果と対応する。ARPESの観測結果から、反強磁性状態でも フェルミ面が残っているが、そこに寄与する鉄の d 軌道が、yz, zx のどちらか一方であることが分か った。また、面内の異方性のみならず、3 次元性が重要になる場合もあることが、ARPESの実験で 明らかになってきた。特に、3z² - r²の寄与と超伝導状態との相関について議論された。このように、 鉄系超伝導体では軌道自由度の果たす役割が大きい。フェルミ面のネスティングによるスピンゆらぎ が超伝導の発現に重要であるという理論研究の報告に加え、軌道揺らぎが超伝導発現の起源だとする 理論報告もなされた。

このように、鉄系超伝導体は、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実験データに関して比較検討を行うことが不可欠であり、このワークショ ップでの総合的な討論を通じて、鉄系超伝導体の超伝導発現機構を精緻な理解へ一歩近づいたと言え る。鉄系超伝導体の発見後間もなく Tcは 55K まで上昇したものの、その後 55K を大きく越える新物 質は発見されていない。一部には Tcの上昇に進展が見られないことを悲観する意見もあるようだ。し かし、最初の銅酸化物超伝導体が 1986 年に発見されてから Tc =130K の水銀系銅酸化物が報告され るまで 7 年近くかかっている。電子状態を詳細に調べ、比較検討を積み重ねることで、より高い Tc を持つ物質を探り当てることが出来るはずである。この物質が、50K 以上の高い臨界温度を持つメカ ニズムは必ずしも解決されたとは言えない。しかし、それが理解された暁には物性物理に新たな視点 が加わり、その先にはより高い Tc 実現を含め、多くの基礎科学および材料科学の発展が待ち受けてい るはずである。

このような研究者たちの努力は、高温超伝導体の発見直後から脈々と続けられているものである。高温 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。高温超伝導体 Bi2212 に は CuO₂ 面内に正孔を供給するための過剰酸素が存在し、空間的不均一性が残ってしまう。幸運にも過剰 酸素は面外にあるため、超伝導性が大きく損なわれることはないようである。むしろ、走査型トンネル顕 微鏡(STM)による観測で、結晶中にランダムに分布した過剰酸素近傍でエネルギーギャップが増大してい ることが報告された。これに対して理論研究の報告もなされ、過剰酸素と頂点酸素の集団が分子のように 振舞い分極することで CuO₂ 面内の電荷を遮蔽し、面内の磁気交換相互作用が増加する機構が提案された。 面外にいる酸素の分極が超伝導性を制御しているという点で物質開発に対する新しい指針を与えていると 言える。STM を用いた別の実験では、擬ギャップ相で面内に異方性が現れることが報告された。このよう な異方性を含めた面内の空間的不均一と擬ギャップとの関係は、ミューオンを用いた実験研究でもなされ た。特に、不均一性とストライプ相との相関が議論された。そして、ストライプ相の詳細な性質について は中性子を用いた実験研究による報告が行われ、密度波状態を背景に持つ新しい超伝導状態の可能性が提 案され、ARPESの実験結果との比較検討が行われた。

低エネルギー入射光を用いたバルク敏感なARPES、時間分解ARPES、高輝度X線を用いた非弾性散乱、 多重入射エネルギー測定を用いた非弾性中性子散乱など、様々な新しい測定手法や実験装置の報告もなさ れた。これらは、いずれも従来のデータを質、量ともに大きく凌駕する驚くべきものであった。

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、今回のワークショップの議論から、軌道自由度の重要性が浮き彫りとなってきた。 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、 空間的不均一性や異方性などの新たな問題が見出されてきた。観測手段や実験装置の進歩にも目を見 張るものがあった。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 をリードしている。どのような困難に直面しようとも、今後もこの分野で研究の方向性を世界に向け 発信し続けていかなければならない。 原子分解能ホログラフィーによる中距離局所構造のサイエンス

研究代表者

奈良先端科学技術大学院大学·物質創成科学研究科·大門寬

共同研究対応者 東北大学•金属材料研究所•林好一

1. はじめに

光電子ホログラフィーや蛍光X線ホログラフィーに代表される原子分解能ホログラフィーとは、2~subÅの波長を 持つX線・電子線・中性子線を物質に照射することにより、内部のソース(原子・核)から発生する電子、蛍光X線、ガ ンマ線などの散乱干渉を観察する、比較的、新しい構造解析手段である。この技術は、「特定元素のまわりの数原 子先の原子配列を三次元的に可視化したイメージとして直接法で観測する」ことを大きな特徴とする。X線光電子ホ ログラフィーにおいても、蛍光X線ホログラフィーにおいても、近年、日本はこの分野で世界をリードし様々な成果を 上げてきた。しかし、それのみではなく、原子ゆらぎの定量化や、表面磁気構造の決定など、従来の手法では求め ることができなかった物理情報をも提供できる手段として常に進化し続けている。

また、長周期の平均的な原子配列を計算と比較して解析するX線、電子線回折や、最近接あるいは第2近接原 子間距離について大きな力を発揮するX線吸収微細構造(XAFS)とは異なり、表面構造や、多くの元素を含んだ 複雑物質におけるクラスター、薄膜などの低次元物質の3次元構造が直接法で得られる解析法として極めて有力 である。そのような観点から、機能性材料の研究者が最も知りたい内容に合致している点も多く、第三の構造測定 手段として、原子分解能ホログラフィーは大きな期待が寄せられている。加えて、基礎的な観点からも、「中距離局 所構造」という新たな内容のサイエンスを展開できる魅力的な学問分野である。他方、昨今のナノサイエンス・ナノテ クノロジーの進展を反映し、微小領域の解析、また、時分割の構造解析等が求められる機会が増えている。従来の 解析技術では、そのような高度なニーズを満たすことは容易ではなかったが、最近、優れた性能を持つ光源や検出 器が続々と開発されており、これまでであれば容易には解くことのできなかった諸問題に明快な解答を与えるべく、 解析技術を大幅に高度化しようという機運が高まっている。本研究では、最新の研究状況、特に「中距離局所構 造」の理解による、機能、物性等に関する未解決問題への取り組み状況や今後の展開を討論するためのワークショ ップを開催する。

2. 研究経過

本研究組織の主体は、大まかにX線光電子ホログラフィーと蛍光X線ホログラフィーのグループによって構成され ている。我々が、光電子ホログラフィーの研究を開始したのは 1996 年、蛍光X線ホログラフィーを開始したのは 1998 年に遡るが、これらのテーマを統合し討論する意義が認められたのは比較的最近のことである。両手法は、測 定手段は異なっても現象としてきわめて類似しており、サイエンスとしてかなりの部分で共通性を持つ。このため、 お互いの技術の情報交換により大きな相乗効果を生み出すであろうことは、これまでも分かっていた。しかしなが ら、それぞれのグループの発表する分野が必ずしも一致しないことなどもあり、交流が必ずしも十分ではなかった経 緯がある。このような流れのなかで、2008 年秋に、本共同研究の対応者の林は SPring-8 利用者懇談会の下で、「原 子分解能 X 線励起ホログラフィー研究会」(http://sekigane.spring8.or.jp/xhologram/)を立ち上げた。その後、定例的 に小規模な研究会を開催している。また、本手法の有用性を広く認知してもらう目的で、2010 年 3 月には日本物理 学会(岡山)でのシンポジウムも開催した。そして、今回のワークショップ開催に至る。開催に当たり、原子分解能ホロ グラフィーに関するもののみでなく、最先端のX線光学素子や放射光・中性子実験施設の近況、本手法の適用が ブレークスルーをもたらすと思われる先端材料に関するトピックを盛り込むことを企画した。

3. 研究成果

2010年11月12日および13日に、東北大学金属材料研究所の2号館講堂にてワークショップを開催した。以下に会場の写真やプログラムを示す。



ワークショップの会場の様子



ワークショップの予稿集

■11月12日(金)

- ▶ 9:00 はじめに
- ▶ 9:10 原子分解能ホログラフィーの歴史

大門寬<奈良先端科大•物質創成科学> 林好一<東北大•金研>

セッション1(座長:細川伸也)

- ▶ 9:30 光電子回折分光法によるグラフェンの局所電子状態解析 松井文彦<奈良先端科大・物質創成科学>
- ▶ 9:50 原子分解能ホログラフィーの再構成理論 松下智裕<SPring-8・JASRI>
- ▶ 10:10 III-V 族化合物半導体表面の光電子回折による構造解析 下村勝<静岡大・電子工学研>
- ▶10:30 休憩

セッション 2(座長:西野吉則)

- ▶10:45 特別講演:フーリエ反復位相回復法と電子回折イメージング 郷原一寿<北海道大学・工学研究科>
- ▶ 11:20 ワイゼンベルグ RHEED による直接的構造解析の試み
 虻川匡司<東北大・多元研>
- ▶ 11:20 逆光電子ホログラフィーの実用性と入射電子線の最適エネルギーに関する考察 上坂彰朗<(株)東北テクノアーチ>

▶12:00 昼食

セッション 3(座長:林好一)

- ▶13:20 特別講演:機能性化合物の単結晶作製 宍戸統悦<東北大・金研・附属金属ガラス総合研究センター>
- ▶13:55 Ti-Ni-Fe 系形状記憶合金における非整合-整合相変態と前駆現象 寺井智之<大阪大・エ>
- ▶14:15 MnドープZnSnAs2薄膜の室温強磁性 内富直隆<長岡技術科学大>

▶14:35 休憩

セッション 4(座長:八方直久)

- ▶14:50 放射光 X 線磁気回折実験による 3d/4f 電子系のスピンおよび 軌道磁気モーメント密度分布の直接観測 鈴木宏輔<群馬大・工>
- ▶15:10 形状記憶合金オーステナイト単結晶の内部組織 山本篤史郎<東北大・金研・附属金属ガラス総合研究センター>
- ▶15:30 YbInCu₄の電子状態と結晶構造 佐藤仁<広島大・放射光科学研究センター>

▶15:50 休憩

セッション 5(座長:高橋敏男)

- ▶16:05 特別講演:金研での中性子ホログラフィー計画:磁気ホログラフィーへの展開 大山研司<東北大・金研>
- ▶16:40 水素吸蔵材料の中性子線ホログラフィー 林好一<東北大・金研>
- ▶17:00 光電子回折法による SiC 上の SiON 薄膜の構造解析 前島尚行<東北大・金研>
- ▶17:08 2ビーム入力多重ブラッグ-ラウエ型干渉計 平野健二<埼玉工大・先端科学研>
- ▶17:16 Mnドープ ZnSnAs₂薄膜の熱処理効果 山神圭太郎<長岡技術科学大>
- ▶17:24 Local structural order in amorphous ternary chalcogenide systems: Magnetic resonance approach Eldar Mamadov<長岡技術科学大>
- ▶17:32 Laをドープしたチタン酸ストロンチウムの構造相転移 尾崎徹<広島工大・工>

■11月13日(土)

セッション 6(座長:松井文彦)

- ▶9:00 表面X線回折法と位相問題
 高橋敏男<東大・物性研>
 ▶9:20 硬X線フーリエ変換ホログラフィーによる磁気イメージング法の開発
- 第120 破入家グラム支援がログラント(による磁気イン) 鈴木基寛<SPring-8・JASRI>
- ▶9:40 Si(111)√3×√3表面超構造の光電子ホログラフィー 橋本美絵<奈良先端科大・物質創成科学>
- ▶10:00 Display-type ellipsoidal mesh analyzer の開発 後藤謙太郎<奈良先端科大・物質創成科学>

▶10:20 休憩

セッション 7(座長:松下智裕)

- ▶10:40 Applications of X-ray Fluorescence Holography to Materials Sciences 細川伸也<広島工大・工>
- ▶11:00 強磁性半導体 Ge0.6Mn0.4Te の蛍光X線ホログラフィー 八方直久<広島市大・情報>
- ▶11:20 蛍光 X 線ホログラフィーによる TlInSe2 の 3 次元原子像 三村功次郎<大阪府大・工>
- ►11:40 3D Local Structure Analysis of Fe doped Ti-Ni Single Crystal by X-ray Fluorescence Holography Hu Wen<SPring-8•JAEA>

セッション8(座長:鈴木基寛)

- ▶13:30 電子回折顕微鏡法を用いた結晶原子配列の可視化 山崎順<名大・エコトピア研>
- ▶13:50 特別講演: SPring-8 XFEL の現状と単一粒子イメージングへの応用 登野<理研 XFEL 推進本部 利用グループ>
- ▶14:25 放射光や自由電子レーザーを用いたコヒーレントイメージング 西野吉則<北大・電子科学研・コヒーレントX線光学研究分野>
- ▶14:45 X線の多波回折による位相計測を利用した Si 結晶中の微小ひずみの測定 矢代航<東大・新領域創成科学>
- ▶15:05 総括 大門寛<奈良先端大・物質創成科学>

4. まとめ

特別講演(35分)が4件、普通講演(20分)が22件、ショートプレゼンテーション(9分)が5件の計31件が発表され、48名の参加者が活発な議論を行った。今後、この議論を基に、微小領域・時分割測定に向けた装置・解析手法の高度化、応用研究に対する今後の指針を検討し、新規ユーザー獲得や新しいホログラフィーサイエンスの開拓を実現していきたい。加えて、XFEL(X線自由電子レーザー)・J-PARC(大強度パルス中性子源)などの新光源利用を想定した新たな提案の創出にも挑戦していきたい。なお、講演の内容の一部は、日本表面科学会の e-journal of Surface Science and Nanotechnology にプロシーディングスとして掲載される予定である。

^{▶12:00} 昼食

研究課題名

原子炉圧力容器鋼照射脆化機構研究の最近の進展(ワークショップ)

研究代表者名 東北大学·金属材料研究所·永井康介

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・阿部弘亨

1. はじめに

低炭素社会の実現に向けて、原子力はこれまでに増してその重要性が再認識されている。革新炉、核融 合炉等の次世代の原子炉は、現実問題として、10年単位での実用化は事実上不可能であり、今社会が最 も求めているのは現存軽水炉をあと数十年、いかに安全に高稼働率、高効率で運転するかである。この観 点から、原子炉構造材料の劣化、特に非常に高い信頼性を要求される圧力容器鋼の照射脆化を材料科学的 に解明し、将来の安全性を科学的見地から担保することは、高い社会的要請がある。

圧力容器鋼の脆化機構研究は、最近、以下の点で大きな進展を見せている。第一は、ナノスケールの材 料解析技術の進展、具体的には、3次元アトムプローブ(3DAP)、陽電子消滅法(PAS)、透過電子顕微 鏡(TEM)、中性子小角散乱(SANS)等の最新の手法の進歩によって、脆化の主因と考えられる、不純物 Cuの照射促進析出、マトリックス欠陥、不純物 P 等の粒界偏析、および最近議論されている Late Blooming Phase、Mn-Ni-Si クラスター等のナノ組織観察が、可能になってきたことである。第2に、第一原理計算や 分子動力学シミュレーション等の計算科学的手法の進歩によって、上記の実験的手法の結果の解釈の高精 度化を通して、ナノ組織形成機構が解明されつつあることが挙げられる。これらの進展を踏まえて、ナノ 組織変化の概念を取り入れた新しいタイプの我が国発の脆化予測式も開発されてきている。

この分野における我が国の研究は質・量ともに世界を先導しており、大学、公的研究機関の研究者だけ でなく、産業界や規制に携わる方々が一堂に会して最新の研究に関して議論することは大きな意義がある。 また、本研究分野は、照射損傷の基礎研究やその他関連の材料研究と相互作用することによって発展して きた。狭義の圧力容器鋼の研究のみに限定せず、最新の関連研究に関して議論し情報交換することも重要 である。これらの目的のために、平成 22 年 7 月 30, 31 日の 2 日間にわたって、東北大学金属材料研究所 においてワークショップ「原子炉圧力容器鋼照射脆化機構研究の最近の進展」を開催した。

なお、本ワークショップを金属材料研究所にて開催することに関しては、照射損傷研究に関する我が国 の研究者コミュニティーから強い要望があった。5年ほど前までは金属材料研究所の原子力関連部門が主 催していたが、その後の世代交代の間、他機関(京都大学原子炉実験所、電力中央研究所、九州大学応用 力学研究所等)で開催されていた。金属材料研究所は当該分野の先導者としての大きな期待を負っており、 それに答えるべく本ワークショップを企画した。

2. 研究経過

原子炉圧力容器鋼の照射脆化研究に関連する研究者を広く対象にしたオールジャパンのワークショップ を開催する。また、個々の研究の詳細な議論はもちろんであるが、それらを統合し脆化の予測に向けた大 きな研究の方向性を見いだす議論に広げることが重要である。このため、大学、国研にとどまらず、電力 会社や関連の民間研究所からの参加者を積極的に受け入れる。このため、所内申請者の永井・阿部に加え て、東京大学の関村直人教授、京都大学の義家敏正教授、木村晃彦教授、九州大学の渡辺英雄教授、日本 原子力機構の鈴木雅秀博士、鬼沢邦雄博士、民間からは、電力中研の曽根田直樹博士、原子力安全システ ム研究所の福谷耕治博士等を中心とした組織委員会を立ち上げ、ワークショップの具体的なプログラム案 を策定した。また金属学会、原子力学会等の関係者の意見も参考にした。

その結果、54 名の参加者があり、21 編の発表がなされた(ちなみに、昨年(九州大学開催)の参加者 28 名、講演 19 件)。このうち、大学、公的研究機関以外の参加者:10 名であった。

開催日時、場所は以下の通りである。 2010年7月30日(金)・31日(土) 日時: 場所: 東北大学多元物質科学研究所材料物性棟大会議室(7/30) 東北大学金属材料研究所2号館講堂(7/31) 経費は以下の通り執行した。 旅費 674,610 円、印刷費 48,720 円:合計 723,330 円 9月末までに、参加者宛に報告書(講演の要約をまとめた CD-ROM)の配布をおこなった。 以下にプログラムを示す。 7月30日(金) 13:30~13:35 開会挨拶 東北大学金属材料研究所 永井康介 座長 渡辺英雄 $13:35\sim 13:55$ 「BWR における圧力容器脆化予測」 東京電力株式会社材料技術センター 浅野恭一 $13:55 \sim 14:15$ 「IVAR program で照射された圧力容器鋼のアトムプローブ測定(仮)」 電力中央研究所狛江研究所 西田憲二 「中性子照射された原子炉圧力容器鋼のナノ組織変化と硬化との対応」 $14:15\sim 14:35$ 東北大学金属材料研究所 蔵本 明 休憩 $14:35 \sim 14:45$ 座長 鎌田康寛 $14:45 \sim 15:05$ 「原子炉圧力容器鋼熱影響部の微視組織と機械的性質」 日本原子力研究開発機構 勝山仁哉 $15:05 \sim 15:25$ 「A533B鋼のイオン照射硬化の微細組織依存性」 東北大学金属材料研究所 阿部弘亨 $15:25\sim 15:45$ 「低温イオン照射を用いた RPV 鋼の欠陥回復特性」 東京大学大学院工学系研究科原子力国際専攻 村上健太 休憩 $15:45 \sim 15:55$ 座長 橋本直幸 「鉄中の格子欠陥(空孔、格子間原子)と炭素の相互作用:第一原理計算」 $15:55 \sim 16:15$ 日本原子力研究開発機構 山口正剛 $16:15 \sim 16:35$ 「照射効果の時間構造」 東京大学 石野 栞 「金属の照射損傷の要素過程の TEM その場観察による研究(仮)」 $16:35 \sim 16:55$ 大阪大学超高圧電子顕微鏡センター 荒河一渡 休憩 $16:55 \sim 17:05$ 座長 関村直人 $17:05\sim 17:25$ 「応力下における原子炉圧力容器モデル合金の損傷形成機構」 九州大学総合理工学府先端エネルギー理工学専攻 關 人史 $17:25\sim 17:45$ 「低合金鋼の照射硬化に対する個別元素の影響」 原子力安全システム研究所 藤井克彦 「照射脆化に関する JNES 研究の最新状況について」 $17:45 \sim 18:15$ (独)原子力安全基盤機構 松澤 寛 懇親会(金研会議室) $18:30 \sim 20:30$

座長 蔵元英一 $9:00 \sim 9:20$ 「炭素の影響を考慮した原子炉圧力容器鋼における照射誘起粒界リン偏析の数値 シミュレーション 日本原子力研究開発機構 海老原健一 「イオン照射した鉄鋼材料における超微小硬さ」 $9:20 \sim 9:40$ 京都大学エネルギー理工学研究所 笠田竜太 $9:40 \sim 10:00$ 「イオン照射した Fe 二元系合金の照射硬化挙動」 京都大学エネルギー科学研究所 藪内聖皓 $10:00 \sim 10:10$ 休憩 座長 永井康介 10:10~10:30 「タングステン空孔での水素捕獲とその安定構造」 九州大学応用力学研究所 大澤一人 $10:30 \sim 10:50$ 「ジルコニウム水素化物に及ぼすイオン照射影響評価」 京都大学エネルギー理工学研究所 大野直子 $10:50 \sim 11:10$ 「オーステナイト系ステンレス鋼のボイドスウェリング潜伏期間内の損傷組織」 京都大学原子炉実験所 義家敏正 休憩 $11:10 \sim 11:20$ 座長 阿部弘亨 「原子炉圧力容器オーバーレイクラッドにおける熱時効による微細組織変化の 3 $11:20\sim 11:40$ 次元アトムプローブ分析| 日本原子力研究開発機構 武内伴照 「中性子照射された 304 ステンレス鋼中の Ni-Si 析出物の 3 次元アトムプローブ $11:40 \sim 12:00$ 観察日 東北大学金属材料研究所 外山 健 $12:00 \sim 12:20$ 「照射ステンレス鋼の変形挙動に対する固溶水素の影響」 (株)原子力安全システム研究所 三浦照光 $12:20\sim 12:25$ 閉会挨拶 東北大学金属材料研究所 阿部弘亨

3. 研究成果

多くの興味ある研究成果が発表され、実りある熱心な討論が行われた。

3次元アトムプローブ法、陽電子消滅法、透過電子顕微鏡法等の最新手法を駆使したナノ組織解析 や、それらと機械的特性との対応について、特に、照射速度の影響、Cu, Mn 等の不純物・溶質元素 の影響、熱影響部等が議論された。また、イオン照射にナノ硬度測定と電気抵抗測定を組み合わせた 研究、引張り応力下での照射損傷発達、第一原理計算による粒界脆化評価、なども報告された。

また、圧力容器ステンレスオーバーレイクラッドの相分離の研究や、高照射ステンレス中に形成する NiSi クラスター、ステンレスの変形挙動、ボイドスウェリング等の関連材料の研究の他、W の水 素捕獲の第一原理計算、転位の一次元運動の TEM 内その場観察等の基礎研究も報告された。 次ベージに、これらの抜粋を示す。

4. まとめ

本ワークショップを通じて、金属材料研究所がこれからも我が国の照射損傷研究を先導していくことを 国内の研究者に明確に示すとともに、国内の研究者コミュニティーの一層の交流・発展にも寄与すること ができた。また、具体的な研究成果の講演(前述)に加えて、産業界のニーズ、規制側のニーズ等の情報 共有がなされ、圧力容器鋼の照射脆化機構研究の今後の方向性についての重要な示唆を得ることができた。 例えば、60-80 年運転を見据えたより高照射量領域の研究の重要性、実機と試験炉の違いを正しく理解し てより高精度の予測につなげること、などである。これらに加えて、関連研究の講演から、圧力容器鋼の 研究への応用や貴重な示唆も得ることができた。

最後に、来年度以降の開催についても、参加者より強く期待された。





研究課題名

中性子新時代のマテリアルサイエンス: J-PARC をどう使うか

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、J-PARCを利用した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しており、今回はとくにICC-IMRの長期プロジェクトの支援もい ただき、国際ワークショップとした。

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、中性子は重要な役割をはたすことができる。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200kW出力の中性子線が安定に発生しており、すでに世界トップの施設と肩を並べている。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。J-PARC装置は国 際的拠点装置となるべき大規模なものであり、たんに東北大だけで検討すればいいものではなく、国 際的な議論を十分につくす必要がある。すでに金研ワークショップ等で国内での議論を重ねてきた が、今回はこのような視点から国際ワークショップとし、各国の指導的研究者を招待して議論をおこ なった。特に、中性子の最も高度な実験手法である偏極中性子が次世代の研究に必要であり、かつ東 北大 J-PARC計画の最も重要な特色であることから、本ワークショップでは偏極中性子を用いたサイ エンスと、偏極中性子の実験技術を国際的視点で議論した。

2. 概要

今回開催した国際ワークショップのタイトルは以下のとおりである。

Novel Material Science using Polarized Neutron

-- Discussions for J-PARC Polarized Chopper Spectrometer Project by KEK-Tohoku Univ.--

平成 23 年 1 月 6-8 日の 3 日間にわたり、金研講堂で開催した。世界レベルでの議論が必要な時期にきて いることから、ICC-IMR のご支援をいただき国際ワークショップとして開催した。参加者は 53 人で、学 外からは 37 人、うち海外からの参加者は 6 名であった。海外の参加者は、ILL(フランス)、オークリッ ジ国立研究所(アメリカ)、ソウル大学(韓国)、ANSTO(豪)、NIST(アメリカ)と国際的な拠点となっ ている中性子研究施設で指導的な立場にいる研究者であり、かつ偏極中性子についての専門家であること から、世界の動向を知る上で重要な講演をいただいた。同時に、東北大学と KEK が進めている J-PARC 装置計画に対し国際的視点でのアドバイスをいただいた。

以下にプログラムをしめす。大きくわけて前半を中性子によるサイエンス、後半を装置、最新実験技術に ついての議論とし、それぞれの最後に、山田和芳氏(金研)、加倉井氏(JAEA)による Summary をいれ、 議論の集約をおこなった。講演自身よりもそれを踏まえての議論を重視したので、質疑時間を比較的長め の 10 分とり、余裕をもった進行とした。 Program

6-Jan		
13:30 – 13:400pening Kenji Ohoyama (IMR) Session: Novel Material Science I. Chairman: H. Voshizawa (ISSP, II. Tokyo)		
13:40 - 14:20	0 Masaaki Matsuda (Oak Ridge) "Polarized neutron studies on strongly	
14:20 - 14:5	50 Shuichi Wakimoto (JAEA) "Current polarized neutron application at TAS-1 and future plan"	
14:50 - 15:20	Taku J. Sato (ISSP) "Purely magnetic excitations wanted: yet most powerful use of polarized neutrons"	
15:20 - 15:50	0 Koji Kaneko (JAEA) "Future perspective of studies of heavy-fermion compounds by polarised neutron"	
Session: 16:00-16:30	3He Spin filter Polarizes/Analayzers Chairman: T. Ino (KEK) Wang Chun Chen (NIST) "Recent advances in 3He neutron spin filter development and applications in polarized neutron scattering"	
16:30-17:00 17:00-17:30	Wai Tung Hal Lee (ANSTO) "Present Status and Future Plan in ANSTO" Hiroshi Kira (JAEA) "Developments of Polarized 3He Neutron Spin Filter in J-PARC"	
7-Jan		
Session: No 9:00- 9:40	Je-Geun Park (Seoul National Univ.) "Investigation of magnetic excitations in multiforming: A case for polonized neutrone"	
9:40-10:10	Kazuaki Iwasa (Tohoku Univ.) "Future Prospects for Strongly Correlated 4f Electron Systems Studied by Higher-Rank Magnetic Scattering and Polarized	
10:10-10:40	Takeshi Matsumura (Hiroshima Univ.) "Investigations of 4f multipoles using synchrotron x-rays and polarized neutrons"	
Session: No	ovel Material Science III Chairman: K. Iwasa (Tohoku Univ)	
10:50-11:20	Yoshinori Haga (JAEA) "Unconventional magnetism and superconductivity in actinideintermetallic compounds"	
11:20-11:55 11:55-12:10	Kouichi Hayashi (IMR) "Atomic resolution holography with polarized neutron" Summary of Science Session K. Yamada (WPI, Tohoku Univ.)	
Polarized N	Neutron Spectrometer in J-PARC and SNS	
13:30-14:20	Chairman : K. Nakajima (JAEA) Kenji Ohoyama (IMR, Tohoku Univ.) "Project of Polarized Neutron Chopper Spectrometer in LPAPC"	
14:20-14:50	Spectrometer in 3-PARC Shinichi Itoh (KEK) "Present Status of High Resolution Chopper Spectrometer and Collaboration with Polarized Neutron Chopper Spectrometer"	
14:50-15:30	Mark Hagen (SNS) "The HYSPEC Polarized Beam Spectrometer at SNS"	
Proton Pola	arization and Novel use of Polarized neutron Chairman: K. Ohovama (IMB)	
15:40-16:10	Takayuki Kumada (JAEA) "Multi-dimensional structural study of soft-matter materials using polarized proton and polarized neutron"	
16:10-16:40	Shigeru Ishimoto (KEK) Present Status of Dynamic Proton Polarization at KEK	
16:40-17:10 18:00- Banq	Hirohiko M. SHIMIZU (KEK) Neutron Spin Optics using Polarized Neutron uet	
8-Jan Polarized Neutron Spectrometers/Diffractometers		
9:30-10:00	Masayasu Takeda (JAEA) "Perspective on Polarized Neutron Reflectometry in J-PARC"	
10:00-10:30 10:30-11:00	Itaru Tamura (JAEA) "Single Crystal Diffractmeter SENJU in J-PARC" Takayuki Oku (JAEA) "Neutron polarizing and focusing system of the time-of-flight	

smaller-angle neutron scattering instrument TAIKAN of J-PARC" 11:00-11:40 Eddy LELIEVRE-BERNA (ILL) "Advances in polarised neutron techniques at ILL"

11:40 - 12:00 Summary Kazuhisa Kakurai (JAEA) Closing

3. 研究成果

1月6日から7日前半は、主に偏極中性子を用いることにより切り開かれるサイエンスの可能性に ついての議論をおこなった。ワークショップはまず松田氏(オークリッジ国立研究所)のいわば基調 講演からはじまった。松田氏は偏極中性子を駆使した研究では第一人者であり、講演でサイエンスの 可能性について多くの提言をいただいた。続いて、脇本氏(JAEA)、佐藤氏(物性研)、金子氏(JEAE) より、3d酸化物、希土類での偏極中性子を用いたサイエンスの可能性について提案をいただいた。第 二のセッションでは、中性子新時代でもっとも重要な偏極技術となる 3He フィルター法について、日 本、アメリカ、オーストラリアの各専門家から、それぞれの国での情況と最先端技術について講演を いただき、議論をおこなった。とくにオーストラリアで進められる大規模な偏極実験装置導入の説明 など、それぞれの国で戦略に違いがあり、その比較は意義あるものであった。

二日目1月7日午前はサイエンスの議論をおこなった。Park 氏(ソウル大学)は、最近の固体物 理の中心課題であるマルチフェロイクス問題についての最新研究結果について講演し、偏極中性子に より解決が期待できる問題点について指摘いただいた。東北大J-PARC 装置は、完成時には東アジア での物性研究の拠点装置をめざしていることから、その意味で韓国中性子界の指導的立場にいる Parc 氏との議論は、このワークショップでも特に重要であった。続いて、岩佐氏(東北大学)、松村氏(広 島大)から希土類での多極子自由度の物理について、偏極中性子に期待できる役割、放射光と偏極中 性子の相補利用の視点から講演をいただいた。

7日後半の第5セッションは、東北大学がすすめる J-PARC 装置計画について、代表者である大山 (金研)からその詳細とめざすサイエンスについて講演があり、また J-PARC 高分解能分光器 HRC の装置責任者の伊藤氏(KEK)から両者の相補的利用についての提案があった。さらに、先行する装 置計画として、アメリカ SNS の単結晶分光装置 Hyspec の装置責任者である M. Hagen 氏の講演が あり、その装置の特色技術、装置の現状について説明があった。Hyspec は日本からも関心の高い装 置であったが国内では初めての当事者による詳細情報な講演であり、J-PARC 関係者の注目も高かっ た。Hagen 氏とはワークショップ終了後にも金研において長時間の議論をいただき、東北大計画に貢 献いただいた。続く第6セッションは、やはり今後重要となる実験技術として、水素核偏極のセッシ ョンである。熊田氏(JAEA)よりソフトマター研究の視点から、試料中の水素核スピンの偏極技術 とそれによって切り開かれるサイエンスの重要性について講演いただいた。次に石元氏、清水氏 (KEK)より、原子核物理の立場から水素偏極のサイエンスをはじめとする新奇技術について講演を いたいた。

最終日1月8日の第7セッションは、J-PARCで進んでいる偏極実験計画についてのセッションで ある。反射率計、単結晶回折装置、小角散乱装置について、それぞれ武田氏(JAEA)、田村氏(JAEA)、 奥氏(JAEA)から装置の特性、偏極計画とその技術についての詳細の講演があった。偏極は J-PARC に期待される重要な方向性であることから熱心な議論がおこなわれた。セッション最後、そしてワー クショップ最後には、ILL(フランス)の E. Lelievre-Berna 氏の講演で締めくくられた。ILL は偏極 中性子実験に関しては世界最高の技術と実験実績のある研究施設であり、Lelievre-Berna 氏は ILL で指 導的な立場にある。Lelievre-Berna 氏の講演は、世界最高水準の装置がどのようなものかを示すもので あり、日本の進むべき方向を考える上で非常に重要であった。

4. まとめ

偏極中性子は、中性子の最も高度な技術であり、今後のサイエンスでブレークスルーをつくる上で 必須のものである。J-PARC の稼働により偏極実験の重要性はさらにたかまっている。本ワークショ ップは、偏極専門の国際会議 PNCMI をのぞけば、国内で初めての本格的な会議であり、国内外の関 係者が一同に会する画期的なものであった。新技術により期待できる新しいサイエンス、偏極の最新 技術の講演と議論により参加者全員が次世代のサイエンスについてそれぞれの立場から議論ができ た。また、東北大としては、現在すすめている J-PARC 偏極装置計画を国内外の専門家と議論するこ とで、より高いレベルの技術とすることができた。同時に世界での動向をしることができたことから、 めざすべき方向性もはっきりとしていきた。とくに、Summary において加倉井氏より、このワーク ショップの継続した開催の要望があり、この分野での物質科学の中心の一つが金属材料研究所にある ことを本研究会によって示すことができた。

第 3 部

研究部 一般研究

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、峯野慎也、小野寺直利、岩瀬 彰宏 東北大学金属材料研究所・今野 豊彦

1. はじめに

内部状態がアモルファスの金属ガラスは比較的低温での熱処理によりアモルファス状態で構造緩和を生 じ、さらに温度を上げることにより急激に結晶化を起こすことが知られている。こ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。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。昨年度の研究によって構造緩和過程においてZr系のバルク金属ガラスでは自由体積の収縮 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ことを報告した。本年度は組成の異なるバ ルク金属ガラスを作成して、組成による緩和過程における自由体積変化の違いに着目して研究を行った。

2. 研究経過

傾角鋳造法により Zr_xCu_{90-x}Al₁₀ (x=50~60)の複数の組成のバルク金属ガラスを作成した。これらの試料 を各種測定に適した形状に切り出し、ガラス転移点及び結晶化温度の測定を行い、それぞれガラス転移温 度以下での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)測定評価などを行った。ガラス転移温度等の決定は示差走査熱量測定[DSC (Differential scanning calorimetry)]によって行った。

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陽電子寿命はいずれの合金組成においても減少し、陽電子が検出している自由体積(空隙)の収縮を観察した。しかし、減少の割合は組成に依存しており、この3元系ではZr濃度が高いほど緩和する自由体積の量が小さいことがわかった。この自由体積変化の割合はマクロな変化である密度の増加量が、Zr濃度が高いほど小さくなる傾向とも一致することがわかった。(図1、2)しかし、図2に見られるようにZr濃度の高いZr60Cu30Al10では密度変化は小さくなるものの、自由体積の直接的な変化に対応する陽電子寿命値はほとんど変化しなくなる事がわかった。この実験では空隙のサイズ分布までは評価していないことと、自由体積の絶対量が100at.ppm以上の濃度範囲での変化では陽電子寿命値に明確な変化が現れないことから、可能性としては、全体的な自由体積のサイズ緩和ではなく一部の自由体積の消滅がおこっている事が示唆される。これらの成果は下記の2件の論文に発表済みである。

Effect of thermal annealing on the local structure in ZrCuAl bulk metallic glass, A.Ishii, A.Iwase, Y.Fukumoto, Y.Yokoyama, T.J.Konno, F.Hori, Journal of Alloys and Compounds 504S (2010) S230–S233
 Relaxation Behavior of Zr-Cu-Al Ternary Bulk Glassy Alloy Studied by using Positron Annihilation Techniques, A.Ishii, S.Mineno, A.Iwase, Y.Yokoyama, T.J.Konno, and F.Hori, *Materials Science Forum* Vols. 654-656 (2010) pp 1070-1073

4.まとめ

本年度は、組成の異なるバルク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 緩和過程過程における自由体積の収縮による緩和量は組成に依存して Zr 濃度が高いほど小さくなることがわかった。現在、さらに組成範囲を広げて Zr_xCu_{90-x}Al₁₀(x=70~45)までの合金作成を計画しており、緩和の濃度依存性について詳しく検討する予定である。



研究課題名

第一原理分子動力学シミュレーションによるリチウム伝導体の研究

研究代表者名

産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・土田 英二

研究分担者名

産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・森下 徹也 東北大学・未来科学技術共同研究センター・池庄司 民夫

1. はじめに

東北大学金属材料研究所において研究されているリチウム合金は、水素吸蔵機能を示すと同時に高いリ チウム伝導特性を持つという非常に興味深い性質を持っている [1]。従って多くの研究者が関心を持って おり、この系のミクロな構造やダイナミクスに関して数多くの研究が行われて来たが、未だ完全に解明さ れてはいない。特に高温相においては非調和的な運動が重要な役割を持つこともあり、不明な点が多い。 今後の機能向上を目指す上で、原子レベルの理解は非常に重要であり、我々は大規模な分子シミュレーシ ョンを用いてこれらの点を解明することを目標としている。

2. 研究経過

産総研側のグループでは効率の良い第一原理分子動力学プログラム FEMTECK の開発を進めてきた。 このプログラムについては文献[2]に概略を紹介しているが、既存のコードと比べて(i) 並列性能が優れて いる(ii) オーダーN法を実装している、という二つの大きな特長を持っている。具体的には、100並列 を超えるような大規模並列計算機上でも十分な性能を発揮することができ、日常的にこの程度の計算機資 源を使用している。最大では4096並列まで動作確認を行っている。また、1000原子を超えるよう な大規模系のシミュレーションを行う場合には従来の計算方法で十分な統計精度を達成することは困難で あり、オーダーN法を使用することで初めて現実的な計算コストでシミュレーションを行うことが可能に なると言える。

本プロジェクトではこのプログラムを用いて、様々なリチウム合金の性質を定量的に調べることを目指 している。特に、構造最適化だけではなく分子動力学計算を行うことにより、高温相における安定構造や 振動スペクトル、リチウムイオン伝導のメカニズム等を解明することを目指して研究を進めた。シミュレ ーションを行う際の初期構造や組成に関しては金属材料研究所の折茂グループが提供し、それに基いて 我々のグループでシミュレーションを行った。また、複数回相互訪問を行うことによって情報の共有を行 った。

3. 研究成果

2010 年度は LiBH4 系の高温相におけるリチウム伝導の詳細なメカニズムについて研究を進めた。12 00原子から成る大規模なユニットセルを用いて第一原理分子動力学計算を行い、解析を進めた。PBE 型の交換相関エネルギーを使用し、また擬ポテンシャルを用いることで価電子のみを陽に扱った。このシ ミュレーションの結果から、以下のようなことが分かった。(i) 高温相においてはリチウムイオンが本来の 安定位置を中心として上下に分離したような分布をしている(ii) 本来の安定位置と同一面上に準安定な サイトが生成される(iii) これらの構造変化の結果、リチウムイオン伝導が効率よく、協同的に進むことが 分かった。この他、活性化エネルギーや拡散係数などについても議論を進めた。

4. まとめ

2010 年度の成果については論文にまとめて投稿中であったが受理され、まもなく出版予定である [3]。 また純粋な LiBH4 系についてはかなり研究が進んだため、2011 年度は陽イオン或いは陰イオンを 他のイオンで置換した場合についても検討を行う予定である。

[1] 松尾元彰、折茂慎一:「リチウムボロハイドライド LiBH4 での多様なエネルギー関連機能」、 固体物理 43, 921-927 (2008).

[2]「有限要素法に基づく第一原理分子動力学法について」、土田 英二、 東京大学情報基盤センターニュース 2009年特集号.

[3] T.Ikeshoji, E.Tsuchida, T.Morishita, K.Ikeda, M.Matsuo, Y.Kawazoe, and S.Orimo, "Fast-ionic conductivity of Li⁺ in LiBH4", Phys.Rev.B, in press. 【研究部】

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

Co-Cr-Mo 合金は強度および耐食性に優れるために歯科用金属として義歯床などに使用される。しか し、本合金は延性が低いことから、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 には毒性の危険があるため、その使用は好ましくない。 ところが Ni を添加していない 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 において非熱的に ϵ 相(hcp)が形成されるために Co-Cr-Mo 合金は硬くなり、塑性変形能に乏しい。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阻害される。前回大会において、著者らは Co-Cr-Mo 合金に窒素(N)を添加することにより、室温において γ 相を安定し、強度と延性が大きく向 上することを見出し、N は Co-Cr-Mo 合金の機械的特性を大きく変化させる元素であることを示した。 一方で歯科用 Co-Cr-Mo 合金は、研磨と切削による調整が必要不可欠であることが知られており、その加工 性を評価する上で、合金の硬さは重要な機械的特性の一つである。本研究では Co-Cr-Mo 合金中に含有す る Cr および N に注目し、Co-Cr-Mo 合金の硬さに与える Cr および N 濃度の影響について評価を行っ た。また、硬さと引張特性との関連について検討した。

2. 研究経過

高周波誘導溶解炉を用いて、Cr 濃度を変化させた Co-(20,23,26,29,33)Cr-5Mo を基本組成(N 無添加 群)とし、これらにNを添加した Co-(20,23,26,29,33)Cr-5Mo-N 合金(N 添加群)を作製した。以降こ れらの合金をN 添加および無添加により分類し、Cr 濃度にて呼称する(例:N 添加 33Cr)。N の添加に は Cr₂N を使用した。これらの母合金を用いて遠心鋳造機にて鋳造を行い、引張試験片を作製した。 金属片の溶解方式はアーク溶解であり、電流は 200A、溶解時間は 50 秒である。引張試験片の形状は ダンベル状であり、標点部の直径は 3mm、長さは 15mm とした。この試験片基底部より、厚さ 2mm、 直径 6mm の円盤を切り出し、自動回転研磨機を用いて鏡面研磨を施したのち、硫酸-メタノール混 合液を用いて電解研磨を行った。この試料に対して、光学顕微鏡(OM)、X 線回折装置(XRD)を用いて 組織解析を行った。また、微小硬度計 を用いてビッカース硬さ試験を行った。測定条件は荷重 500g、 押し込み時間 30s とし、各 15 回の測定を行った。

3. 研究成果

OM による組織観察の結果、窒素添加および無添加にかかわらず 全ての合金において鋳造材特有のデンドライトが確認された。N 無添加 29Cr および 33Cr では、デンドライト界面において介在物 が存在していた。N 添加群においては、33Cr に介在物が確認され たが、それ以下の濃度では確認できなかった。

N無添加群では、他の合金に比べて 33Cr が有意に高い値を示した(右図)。これはデンドライト間に存在する介在物(σ相)による影響であると考えられる。一方、N添加群では、29Cr, 33Cr において硬さが高い値を示した。29Cr には介在物が見られないことから、硬さの増加は窒素の固溶硬化が主要因であると考えられ、33Cr においてはこれに介在物の影響が加わっているものと考えられる。N無添加およびN添加33Cr の硬さは同等の値を示すが、N添加材の0.2%耐力は無添加材に比べて2倍高い値を示し、硬さと強度は異なる傾向を示すことが明らかになった。



4.まとめ

Co-Cr-Mo 合金に窒素を添加した場合、硬さに与える変化は小さく、引張特性ほど明瞭な変化は認められ なかった。今後は Co-Cr-Mo 合金の切削性に与える窒素添加の影響を調べ、引張特性もしくは硬さの何れ が影響を与えるパラメータであるかを検討する予定である。 プラズマ窒化技術の開発と窒化膜の解析

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、佐藤 成男

1. はじめに

プラズマ窒化による表面処理は耐摩耗性や疲労強度の向上、さらに、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、アルミなどの素材に表面処理がなされ、材料の高機能化の技術として利用 されている。現在、プラズマ窒化処理は、低真空下で生成した窒素プラズマを、高温に保持された試料の 表面と窒化反応させて行われている。

しかしながら、形成された窒化層の特性は、窒素分圧に大きく依存し、窒素分圧が低い場合には、十分 な窒化反応が生じなく、処理に長時間を要している。このため、窒素圧力の高圧化が最大の課題となって いる。

本研究では、マイクロ波(2.45 GHz)電力を用いて生成した大気圧窒素プラズマにより窒化膜を作製する プロセスを開発し、高性能の窒化膜を短時間で実現させることを目的とした。

さらに、一般にプラズマ窒化は高温下で行われるため、素材により組織変化はじめ析出物粗大化や相変 態等の好ましくない現象が生じている。そのため、表面窒化処理の利用できる素材は限られている。そこ で、低温で表面を窒化できる処理法を開発することも目的とした。

これらの開発において、成膜時のプラズマ発光特性と形成された薄膜の構造・電子状態の解析から、窒 化のメカニズムを詳細に解明する。

2. 研究経過

平成 21 年度の研究から、大気圧下でのマイクロ波誘導プラズマ(MIP)の発生とそれによる窒化処理法 の試みがなされた。この研究では、鉄表面の窒化処理がなされ、従来数時間要したプロセス時間を数十秒 の極めて短い時間でなし得ることが確認された。平成 22 年度はさらにステンレス鋼などの実用鋼を対象と したときの作製条件の検討を行った。また、大気圧下のマイクロ波誘導プラズマの特性を理解するため、 窒化反応にかかわるラジカル種やイオン種を二次元分光装置から定量的に診断し、成膜メカニズムの究明 に取り組んだ。

3. 研究成果

Fig.1 に窒化処理を行う際のマイクロ波誘 導プラズマ発生装置の模式図を示す。ステン レス鋼の窒化はSUS430をテストピースとし て用いた。クロムの不働態皮膜を除去するた め、アンモニア(3%)または水素(3%)-窒素混合ガスをチャンバー内に導入した。作 製された窒化膜はX線光電子分光法(XPS) にて解析した。XPS は N-1s、Cr-2p、Fe-2p のスペクトルを測定した。この結果から、表 面窒化は Fe には生じず、Cr に対してのみ生 じ、CrNを形成することが確認された。XPS のスパッタリングによるデプスプロファイル から各元素の深さ方向分布を解析した結果を Fig.2 に示す。数百 nm の深さに対し、10% 以上の窒素が均一に分布していることが理解 された。以上の結果から、本手法による窒化 プロセスがステンレス鋼においても有効であ り、また、Fe-Cr 系合金では、その窒化が Cr に対し優先的に作用することが明らかになっ た。 プラズマ中のガス分子の励起状態評価は、



Fig. 1 Schematic diagram of Okamoto-cavity MIP for nitriding.

プラズマに対し横方向に設置した分光装置を用 いて観察した。その測定には、メージ分光器(分 光計器株式会社, 12580)と CCD 検出器(PCO, sensicam 370KD-H)を連結した装置を用いてお り、波長ごとに2次元イメージを撮影した。 窒 素プラズマの場合、励起された N₂+と N₂ラジカ ルが脱励起するときに発光する。そこで、N2+と N2 ラジカルそれぞれのバンドヘッドスペクトル を示す波長、391.4nm 及び 337.1nm の 2 次元イ メージを撮影した。典型的な測定イメージとし て、マイクロ波出力:600W、プラズマガス流量: 14 L/min で観測された N₂+および N₂のバンドへ ッドスペクトルを Fig.3 に示す。いずれのスペク トルも互いに同様な形状であり、窒素の励起子 が同様な分布状態を持っていることが明らかに なった。また、その強度分布の詳細な解析から、 励起窒素分子が窒素イオン分子よりも緩やかな 減衰を示すことが明らかになった。窒素分子イオ



Fig. 2 Depth distribution of the elemental concentration in the layer formed on SUS430 plate. N_2 -H₂ (3%) mixture gas was introduced into the reaction chamber.

ンは励起窒素分子より高い励起状態にあるため、脱励起が相対的に早く進むためと考えられる。

プラズマの生成状態に大きな影響を与える、マイクロ波電力とプラズマガス流量を変化させながら、大 気圧窒素プラズマのイメージを撮影した結果、励起窒素分子、および窒素分子イオンの絶対強度は上昇す るが、その相対比はほとんど変化しないことが確認された。つまり、マイクロ波電力とプラズマガス流量 はプラズマの励起平衡(温度)に対し、ほとんど影響を及ぼさないことを示唆している。この現象を作製され た窒化膜との相関を考えると、形成される窒素膜の膜厚は、マイクロ波電力とプラズマガス流量により顕 著に変化しているが、それはプラズマの励起平衡の変化によるものではなく、励起密度の絶対量の変化に よることを示唆している。

4. まとめ

大気圧下で生成したマイクロ波誘導窒素プラズマを用いた窒化処理プロセスの構築とメカニズムの究明 を試みた。主な成果は次の通りである。

1) 還元ガスを反応チャンバーに導入することで、不働態皮膜が形成されているステンレス鋼においても 表面窒化処理ができた。Fe-Cr系合金の場合、Crが優先的に窒化されることが確認された。

2) プラズマの励起状態を2次元分光装置を用いて評価した。その結果、励起窒素分子および窒素分子イ オンは同様な分布を示した。また、マイクロ波出力を変えても、全体的な励起密度は変化するが、プラズ マ励起の平衡に顕著な変化は生じなかった。



Fig. 3 Spectra image of band head of a) N_{2}^{+} and b) N_{2} measured at a power of 600 W. The N_{2} gas was supplied at a flow rate of 14 L/min.

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]

リチウムの挿入脱離反応における速度論は、電解質相における脱溶媒和過程などが作用するという報告 があるが、電極側の構造や特性によって影響するという明瞭な報告は少ない。我々は、リチウムイオン挿 入反応の初段階で核生成が生起し、その後生成した結晶核を中心に核成長する過程も反応律速を引き起こ すというモデルを検討した。そこで本研究では、そのモデルの妥当性を電気化学的な測定によって検討す るとともに、核生成によって分相した二つの相を電子顕微鏡に搭載された EELS によって観測できるかど うかを第一原理計算(DFT)と多重散乱理論計算(MST)によって検討した。

[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

2. 研究経過

研究対象としては、可逆性に優れる Cu₂Sb 負極合金を対象とした。Cu₂Sb 相にリチウムイオンを挿入した 中間相である LiCuSb-Li₂CuSb 二相共存系に対して、本研究で考案した定電流滴定法によって電気化学挙 動を観察した。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、LiCuSb および Li₂CuSb 金属の理論 EELS スペクトルを計算した。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は定電流滴定法によって得られた、 LiCuSb-Li₂CuSb相へのリチウム挿入反応による 応答電位変化である。電流量を増やすに従い応答 電位変化は、従来の拡散的挙動から、反応初期に 電位が立ち上がり、その後低下するという結果に なった。これは、電流値が向上すると核生成・核 成長機構が反応律速になることを示唆している ものと考えられる。



次にこのような現象論を、今後電子顕微鏡等で直接観察ができるかという点について、第一原理計算 により検討を行った。図2は、MST 計算によって算出した Li K-edge の EELS の理論スペクトルで ある。なお、結晶構造の最適化は DFT 計算により行った。LiCuSb-Li2CuSb 相はどちらも立方晶を 有し、CuSb 配列は同等であり Li イオンの配列のみが異なるため、従来の回折法などで2つの相を区 別することが難しかったが、EELS スペクトルは、リチウムイオンの位置する対称性(6配位または 4配位)の違いにより大きな変化を示した。具体的には LiCuSb 相の場合は低エネルギー側に鋭いピ ークを持つが、Li2CuSb 相では約 5eV ほど高エネルギー側で最大ピークを示すことが分かった。この ことより、核生成過程で分相する LiCuSb-Li2CuSb 相を EELS によって検出可能であることが示され た。



図2 MST 計算によって算出された EELS スペクトル

4.まとめ

リチウムイオン電池における界面電荷移動反応の速度論について検討した。特に電極材料が及ぼす速度 論への効果は、いままで定性的な反応モデルがなかったが、電気化学測定の結果、核生成・成長モデルが 律速であることが現象論的に提起できた。今後、核成長によって形成される2つの相について、直接観察 が必要であるが、2相のどちらも類似した結晶構造をしているため、判別が困難である。しかし、EELS スペクトルのシミュレーションを第一原理計算によって行った結果、二つの相の判別が可能であることが 分かった。今後の研究によって、核生成・成長機構を直接電子顕微鏡観測していきたいと考えている。

βチタン合金の相安定性と機械的性質

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

純チタンに β 安定化元素を添加し、高温相を急冷することによって得られる準安定 β チタン合金は、 組成によって、低弾性、超弾性、形状記憶など、さまざまな機能の発現が期待できる。それらの機能 は β 相の相安定性と密接に関連しており、申請者は、Ti-Cr 系準安定 β チタン合金の相安定性と機械 的性質の関係を広範囲に渡る組成範囲で調査してきた。そのなかで、Ti-Cr-Sn-Zr 合金では、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領域の合金で、低弾性と応力誘 起変態を示すことを見いだした。

本研究の目的は、Ti-Cr-Sn-Zr 準安定βチタン合金の相安定性および変形機構を明らかにすること によって、低弾性特性の発現機構を解明し、低弾性かつ高強度なチタン合金を見いだすとともに、あ らたな機能性チタン合金開発への指針を得ることを目的としている。

2. 研究経過

Ti-Cr-Sn-Zr 合金において、ヤング率の極小値を与える Cr, Sn, Zr 元素の組成を調査した。

これまでの Ti-Cr-Sn-Zr 合金の組成とヤング率から、ヤング率の低化は強度の低化を招き、低弾性 と高強度の両立には、さらなる加工熱処理プロセスなどの工夫が必要であることがわかっている。そ こで、ヤング率の極小値を与える合金組成をとりあげ、低弾性チタン合金の高強度化を図る熱処理お よび加工プロセスを明らかにすることとした。おもに、加工熱処理による組織の微細化と集合組織利 用により、低弾性と高強度の両立を図ることとした。

本合金系は、マルテンサイト変態温度が摂氏零度近辺となる組成で低弾性と応力誘起変態を示すこ とから、構成相のマルテンサイト変態温度、相安定性と変形機構の関係を明確にし、繰り返しひずみ 実験などを通して超弾性特性の発現があるか調査することとした。

3. 研究成果

本年度は、Ti-Cr-Sn-Zr 合金のヤング率の極小を示す合金組成を明らかにするとともに、超弾性特性の発現との関連もあきらかにした。日本金属学会での講演大会で、その成果を報告するとともに、 2件の国際会議でも報告し論文集として出版された。

主な成果は、低弾性を示す合金組成を明らかにしたこと。低弾性と β 相の相安定性が密接に関連 していることを示したこと。応力誘起変態の可逆的な変態で、一部の組成の合金で著しい超弾性特性 を示すことをあきらかにしたことである。

1. 村山洋之介、佐々木秀一、木村久道、千葉晶彦:高 Zr 添加 Ti-Cr-Sn-Zr 合金の機械的性質;日本金属学会講演概要集、2010 年秋期(第147 大会)、pp. 398

2. Y. Murayama, S. Sasaki, H. Kimura and A. Chiba: Mechanical Properties of Ti-Cr-Sn-Zr Alloys; Materials Science Forum, vol. 638-642, 2010, pp635-640

3. Y. Murayama, S. Sasaki, H. Kimura and A. Chiba : Phase Stability and Mechanical Properties of Ti-Cr Based Alloys with Low Young's Modulus ; Materials Science Forum, vol. 654-656, 2010, pp2114-2117

4. まとめ

Ti-Cr-Sn-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、 準安定β相が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。加工熱処理 により微細組織にすることにより、応力誘起変態開始応力は変わらないが引っ張り応力は上昇した。一部 の合金では、4%を越える回復ひずみの超弾性特性を示した。

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・田中友己,赤木智行,本田研二郎(博士前期課程学生) 東北大学・金属材料研究所・古原 忠,宮本吾郎

1. はじめに

α鉄(フェライト)中に固溶した炭素・窒素と合金元素の相互作用は極低炭素鋼・窒素鋼の特性を支配 する因子であり、この相互作用の定量的指標である溶質原子間の相互作用エネルギーを正確に評価するこ とは学術的にも実用的にも重要である.融鉄およびγ鉄については1950年代より多くの高温熱化学的実験 がなされデータがある程度蓄積されているが、工業材料として最も重要なα鉄における相互作用に関して は研究報告自体が少なく、信頼できるデータは数例しかない.本研究では、フェライト鋼の重要な添加元 素 M について純度の高い希薄 Fe-M 合金を作製し、ごく微量の炭素あるいは窒素を添加して炭素・窒素の 平衡固溶度と拡散挙動に及ぼす合金元素の影響を調べ、統計熱力学モデルにもとづく解析によって M-C お よび M-N 原子間の相互作用エネルギーを評価する.これにより、溶質原子間の相互作用の学理を確立する とともに、ナノスケール微細組織制御にもとづくフェライト鋼の材料設計の指針となる基礎データを整備 する.今年度は M としてクロムを取り上げて研究した.

2. 研究経過

高純度の鉄とクロムを素材に用いて、0.3 から 1.8 at.% Cr を含有する Fe-Cr 希薄合金(α単相)をアルゴ ンアーク溶解により作製した. 直径 1 mm の線状に成形した試料に、東北大学金属材料研究所に設置され ている装置を用いて湿水素焼鈍を施し、不純物として数+at.ppm含まれている炭素・窒素の濃度を 1 at.ppm のオーダーに低減させた. こののち、大阪府立大学で前年度設計・製作した装置を用いて気相法により炭 素あるいは窒素を 100 から 400 at.ppm 添加した. これらの試料を用いて、二種の実験によって固溶クロム と炭素あるいは窒素の相互作用を定量的に評価した.(1) クロム濃度が異なる複数の試料を同一の炭素ある いは窒素ポテンシャル下で浸炭あるいは窒化し、炭素あるいは窒素の平衡固溶度に及ぼすクロムの影響(ク ロム濃度による炭素・窒素の吸収量の差違)を解析した.(2) 小さな弾性応力が加えられたときに固溶炭素 原子あるいは窒素原子が結晶格子中の占有サイトを変えて応力を緩和する現象(スネーク緩和)を測定し、 その挙動に固溶クロムが及ぼす影響を調べた.

3. 研究成果

窒素の平衡固溶度に及ぼすクロムの影響を、クロム濃度 0 から 0.9 at.% の範囲で精密に評価した.相互 作用の現象論的指標である相互作用母係数ε_N^{Cr)}の値は、836 K において -58.5±3.2、863 K において-69.3± 3.0 と求められた.置換型溶質原子であるクロム原子の第一近接八面体格子間位置が窒素原子の安定位置 (トラップサイト)であるとすると、Cr-N 原子間の一対一の相互作用エネルギーΔE の値は約-0.25 eV で ある.スネーク緩和の測定においては、クロム濃度が 0.2 at.%までの希薄合金試料で過去に詳細な解析がな され、室温での相互作用エネルギーは約-0.18 eV と評価されている(これは上述の値は有意に異なるが、 温度による差違と考えるべきかどうかは今後の検討課題である).今回クロム濃度がより高い試料でスネー ク緩和を測定したところ、0.6 at.% Cr より高い濃度では複数(おそらく 2 個)の Cr 原子による影響を受け ている窒素原子の存在を示唆する結果が得られた.

いっぽう,炭素についてはクロム濃度が1.8 at.%までの範囲の試料で実験を行ったが、クロムによる影響は、炭素の平衡固溶度においてもスネーク緩和においてもほとんど認められなかった.

4. まとめ

上述のように固溶クロムと固溶窒素原子間の引力的相互作用は明らかで定量的評価もできた.しかしク ロムと炭素との相互作用は,融鉄やγ鉄においてはクロムと窒素との相互作用と同程度の引力相互作用が あることが知られているが,本研究の結果によれば相互作用は窒素の場合よりもかなり弱いことが示唆さ れる. 今後,より精密かつ詳細な実験を行って検討する必要がある.

研究課題名

単純熱処理を施した歯科用セミプレシャス合金の特異強化挙動を応用した高力学機能化

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、名城大学・理工学部・赤堀俊和、 東北大学・金属材料研究所・仲井正昭、東北大学・金属材料研究所・堤晴美

1.はじめに

最近、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申請者らにより報告されている。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、機械的強度が上昇し、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、機械的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た。このことは、単純な溶体化処理のみにより、機械的強度を制御できる新規なセミプレシャス合金として有望である。また、この特性を応用することにより、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なる。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機械的強度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

本研究の供試材には、Au:12.0、Pd:20.0、Ag:51.0、Cu:14.5、Zn:2.0、other:0.5 mass%の組成よりなる 市販の歯科用銀パラジウム銅金合金(石福金属興業製、キンパラ S-12 合金)の圧延板を用いた。上述合金に種々 の溶体化処理および溶体化時効処理を施した供試材ならびに液体急冷凝固した合金を試料とし、機械的性質評 価として引張強さおよびビッカース硬を測定し、ミクロ組織評価として走査型電子顕微鏡(SEM)にて構成相 を観察した。また、各構成相は、SEMに付属しているエネルギー分散型X線分析(EDX)装置を用いて点およ び線分析および透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて詳細に評価した。

3.研究成果

受け入れまま状態における歯科用銀パラジウム銅金合金のミクロ組織は、 α_1 および $\alpha_2(\alpha)$ 相の母相ならびに β (PdCu)相で構成されていた。本合金はその後の溶体化処理により、 $\alpha_{\alpha}\beta$ および β '相の相構成へ遷移した。 液体急冷凝固法により作製された本合金のミクロ組織は、 $\alpha_{\alpha}\alpha_1$ および α_2 相の母相のみで構成されており、 β 相 は認められなかった。また、同合金は、その後の溶体化処理により、 α 単相組織へ遷移した。この結果から、 機械的強度に対する α 相の固溶強化の寄与度は $\beta(\beta')$ 相析出強化のそれより比較的低いことが示唆された。

4.まとめ

・溶体化処理後のミクロ組織は、 α_1 および α_2 (α)相の母相ならびに β 相から構成されている。1173 Kの溶体化処理を施しても、 β 相は消失せず、母相のみにはならなかった。また、1023~1123 Kの溶体化処理では、棒状の β 規則相が母相中に析出していたことが TEM 観察で明らかになった。本合金の溶体化処理による硬化機構は、溶体化温度による α , α_1 および α_2 の母相の固溶強化および結晶粒径により上昇すること、さらには β 相の 微細析出および母相の結晶構造が fcc から準安定 fct 相(L1₀型規則相)へ変化することに起因すると考えられる。

・ β 相は α_1 相内および α_1/α_2 境界に微細析出し、その後の溶体化処理温度の上昇に伴い、粗大化し、その体積率 は減少した。また、 β 相内では、Cu 濃度の高い領域および Pd 濃度の高い領域からなる2種類の β 相の存在が 示唆された。 β 相は1073 K から徐冷した場合、粗大化傾向を示したが、硬さの変化は認められなかった。 ・液体急冷凝固法により作製された本合金のミクロ組織は、 $\alpha_{\lambda}\alpha_1$ および α_2 相のみで構成されており、 β 相は認 められなかった。そのため、体急冷凝固法により作製された本合金では、 β 相が析出する時効処理時のみ硬化 傾向を示した。
【研究部】

高容量 CaLi2-LaNi5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・千星聡,李海文,折茂慎一 大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構・池田一貴

1. はじめに

平成21年度の共同利用研究では,軽量で水素との反応性の高いC14型ラーベス相CaLi₂と典型的なAB5型水素貯蔵合金であるLaNi₅との合金化・化合物・複合化物質の作製を目的として,両者をアーク溶解および高周波溶解して新規物質を作製し,どちらの場合もナノレベルの複合化物質が得られることを明らかにした。

本研究では、さらに、(1)CaLi₂とLaNi₅の混合物のアルゴンガス中におけるメカニカルミリングによる 合金化、および(2)CaLi₂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る新規ペロブスカイト 型水素化物の探索を行い、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) アルゴンアーク溶解法で作製した超軽量ラーベス相化合物 CaLi₂ と LaNi₅ を母合金とし, CaLi₂ と LaNi₅ をそれぞれモル比1:9 および1:1 で粉末混合した系(それぞれ(A)および(B))を, アルゴンガス 0.1 MPa 中で12 時間ミリングし, その後熱分析と微細構造の観察によって熱処理温度を決定後, 熱処理を行うことによって, CaLi₂ と LaNi₅ による新規積層型化合物および両者が微細に複合化した試料の 作製を行い,その水素化特性を明らかにすることを試みる。

(2) Ikeda 等回によって予測されたペロブスカイト水素化物の生成可能領域を参考にして、ラーベス相 CaLi₂ にそれぞれ CaH₂, SrH₂ および BaH₂の試薬を等モル比で混合した粉末系について、3MPa の水 素ガス中で 20 時間のミリングの後、300℃または 400℃で 3MPa 水素中 3 時間の熱処理を行って新規ペ ロブスカイト型水素化物の生成とその水素化特性の解明を試みた。

[1]K.Ikeda,S.Kato,K.Ohyama,Y.Nakamori,H.T.Takesita,S.Orimo: Scripta Materialia 55 (2006) 827-830

3. 研究成果

(1)図1に示すように、両試料(A)、(B)ともにミリング後はCaLi2の回折ピークが消失し、ブロードで強度の小さなLaNi5の回折パターンのみが観測された。現在、これら(A)、(B)の試料について熱分析を行い、新たな積層物質を得るための熱処理温度の推定を行っている。

(2) 図 2 に示すように、わずかな不純物 (CaH₂, Li, CaO) を含むものの、XRD 測定において鋭い回 折パターンを示す結晶性の良いペロブスカイト型水素化物 SrLiH₃ および BaLiH₃ が得られた。一方 CaLiH₃ は生成せず、この結果は上記 Ikeda 等の予測と一致した。

4.まとめ

メカニカルミリング法により、CaLi₂ と LaNi₅の複合化による新規水素化物の作製を試みた。さらに、CaLi₂ 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る新規ペロブスカイト型水素化物の探索を行い、結晶性の良いペロブスカイト型水素化物 SrLiH₃および BaLiH₃を得ることができた。また、本研究で得られた CaLi₂ と LaNi₅による新規複合化化合物およびペロブスカイト型水素化物の水素化測定については、現在進行中である。



研 究 課 題 名 Ti 合金を用いた新型菊花火の開発

研究代表者名

足利工業大学・機械工学科・丁 大玉

研究分担者名 足利工業大学・大学院工学研究科・泉 宏樹

1.はじめに

煙火星は主に酸化剤に過塩素酸カリウムを使用する牡丹と硝酸カリウムを使用する菊とに大きく分類す ることができる(煙火は花火の専門用語である)。煙火星の発色効果の種類は近年益々多彩なものとなり、 各花火屋でもそれぞれ違った特色ある花火を見ることができ観客を飽きさせない素晴らしいものが多数あ る。中でも牡丹は紅、青、緑、黄の基本となる色に加え中間色も豊富である。対して、菊は光の尾を引く という牡丹にはない特徴を持っており、花火の原点でもある炭の燃焼による和火に加え、チタンを使用し た錦菊、アルミニウムを使用した銀菊などがあるが、その発色は牡丹のように多彩ではない。そこで、本 研究では新しい効果として発色した菊花火を開発するために、発色する火花の発生が必要不可欠であると 考え、目的の効果を得るために実験、評価を行った。

2.研究経過

本研究は以下のような実験を行った。

実験 金属粉の火花発生性質を調べる実験

菊花火の特徴である光の尾は金属粉の火花によるものである。よって、菊花火をより理解するために煙 火組成物に金属粉を加えたときの燃焼特性について調べる実験を行った。

菊花火の煙火星の基本となる組成である黒色火薬を主成分とし、そこへ煙火組成物としてよく使われて いるマグネシウム、マグナリウム、チタン、アルミニウムをそれぞれ 5%,20%,40%,60%加えたものを試料 とした。

実験方法は、配合薬を長さ 30mm、内径 8mm、厚さ 2mm の紙筒につめて、それを台上に立てて燃焼試料とし燃焼時間、発光スペクトルおよびスペクトル強度の時間変化は、浜松ホトニクス(株)製のスペクトロメータ PMA-11C7473-36 を用いて測定した。燃焼の様子は連写静止カメラ・ニコン D40 とデジタルHD ビデオカメラ SONY HDR-XR100 を用いて撮影・記録した。

実験 発色の温度条件を調べる実験

発色する火花を発生させるためには金属粉の燃焼と共に炎色剤が炎色反応を起こす必要がある。そこで、 金属粉の燃焼温度によって発色可能であるか調べるために各色の発色種が発色し得る最低温度を調べる実 験を行った。

発色種は赤色、青色、緑色、黄色、橙色の5種について発色の温度条件を調べた。配合薬は酸化剤とし て過塩素酸カリウムの高温系、硝酸カリウムの低温系に加えて、酸化剤と炎色剤の両方の役割を担う硝酸 塩系を使用した。

実験方法は実験と同様に行った。

実験 発色する火花を発生させる実験

現在、煙火組成物として使われていない新たな組成物によって発色した火花の発生を試みた。

まず、はじめに炎色剤と火花剤のチタンを混合しただけの新たな配合の煙火組成物。次に、炎色剤となる元素と火花剤となる元素を含んだ新たな化合物であるアルミン酸ナトリウムを使用した煙火組成物。最後に、自ら作製した新たな素材を使用した煙火組成物について実験を行った。

新たな素材は Ti-Cu 合金、CIP 成型素材、表面被覆素材の3種作製した。Ti-Cu 合金は東北大学金属研究所にて作製した金属粉末に塩素供給剤として塩化ゴムを被覆したものを試料とした。CIP 成型素材は Al 粉末、酸化銅、塩化ゴムを等量ずつ配合したものを水圧圧縮装置(CIP)により圧縮成型し、粉砕したものを 試料とした。表面被覆素材は Al 粉末に 1:1 の割合で配合した酸化銅と塩化ゴムを混合し、遊星ボールミル で8時間攪拌する事によって表面被覆を行い試料とした。被覆後の試料表面を光学顕微鏡で観察・確認し た。 配合薬は、過塩素酸カリウム 60%、フェノールレジン 10%、各素材 30%の割合で配合した。実験方法は 実験 と同様に行い、追加実験でアルミン酸ナトリウムを使用した煙火組成物でプレス星を作製し打ち上 げ実験を行った。

3.研究成果

実験 では、燃焼速度、光度を増すのに一番有効な金属はマグネシウムである事がわかった。また、 火花の発生が安定している事から菊花火の原料として有効なのはアルミニウムとチタンである事が わかり、金属粉の発色を定量的に確認したことで菊花火をより理解できた。加えて、チタンの火花が 約 2300 、アルミニウムの火花が約 3000 で燃焼している事がわかった。

実験 によって発色種生成に必要な温度条件は次のような結果となった。SrCl:1334 、SrOH: 2532 、CuCl:2098 、BaCl:2271 、Na:1312 、CaCl:2350 。よって塩素を必要としな い発色は Na と SrOH である事がわかり、黄色発色する Na が一番低温度で発色する事がわかった。 また、アルミニウムと共に燃焼すればすべての発色種において発色可能である事がわかった。

実験 の新たな配合では火炎は発色したが火花はチタン特有のもので火炎と火花の燃焼現象が完 全に分離してしまった。よって、炎色剤と火花剤を別々に混合しても発色した火花は発生しない事が わかった。新たな化合物であるアルミン酸ナトリウムを使った実験では黄色火花の発生に成功した が、発光強度が弱くプレス星の打ち上げ実験で光の尾を確認する事が出来なかった。原因としてアル ミン酸ナトリウムが化合物であるため反応性が低く発光強度が弱くなったと考えられる。新たな素材 を使用した実験では Cu-Ti 合金と CIP 成型素材で青色火炎が確認でき、CIP 成型素材と表面被覆素 材で青色火花の発生に成功した。しかし、こちらも発色が弱く、火花の発生も安定しなかった。

4.まとめ

発色菊花火の開発を目標に発色した火花の発生を達成するために、以上の様な実験を行ってきた。その 結果から、発色した火花の発生という本研究目的は達成できたが、実用的な効果を得るまでは至らな かった。しかし、それぞれの実験において有意義な結果を得られたと考えている。

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 Effect of Austenite Grain Boundaries on the Morphology of Lath Martensite

> 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・大学院総合理工学研究科・一ノ谷 健太,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、旧オーステナイト粒径や冷却速度と 組織サイズの依存性などが明らかになっている。しかし、ラスマルテンサイトの特徴的な組織がなぜ出来 るのかについては未だに説明できていない。これはラスマルテンサイトが微細かつ複雑な三次元組織を持 っためである。

近年、透過型電子顕微鏡法/菊池図形解析法や走査型電子顕微鏡法/後方電子散乱図形解析法 (SEM/EBSP)といった局所結晶方位解析技術が進歩し、ラスマルテンサイトの結晶学的解析が容易に行わ れるようになった。さらに、金属材料の三次元組織観察も一般的になり始めている。この局所結晶方位解 析技術と三次元可視化技術を使用することで、ラスマルテンサイトの組織形成メカニズムの手がかりが得 られると期待される。報告者は今まで得られた知見とこれらの解析手法を元にラスマルテンサイトの生成 初期を三次元的に観察し、ラスマルテンサイト組織と母相であるオーステナイトとの関係を明らかにする ことを目的として研究をおこなっている。

本報告ではラスマルテンサイトの組織形成を調べるために行った二種類の組織の解析について報告する。一つは高炭素鋼ラスマルテンサイトのブロックおよびパケット組織の解析で、もう一つは 18Ni マル エージング鋼を用いて行った組織形成初期の三次元解析結果である。

2. 研究経過

Fe-0.5C-2Mn(mass%)合金を 1273K で 1.8ks のオーステナイト化後、水中に焼入れて高炭素鋼ラスマル テンサイトの試料とした。得られた試料は全面ラスマルテンサイト組織であり、旧オーステナイト粒径は 21µm であった。三次元解析はコロイダルシリカを使った機械研磨法と集束イオンビーム加工を使った研 磨法の 2 種類のセクショニング法で行った。組織観察は共に SEM/EBSD を用いて行った。機械研磨法で は 1 回のセクション間隔は平均 0.19µm で、主に旧オーステナイト粒とパケットの観察を行った。集束イ オンビーム加工は 1 回のセクション間隔を 0.1µm と設定した。この方法では微小領域の測定を行い、パケ ット内のバリアントの分布について解析を行った。

18Ni マルエージング鋼は焼入れ性がよく、焼もどしにより微細な金属間化合物が現れる。その性質を利 用し以下のような熱処理を行い、ラスマルテンサイト組織の生成初期の観察を行った。まず、完全にオー ステナイト化した後にマルテンサイト変態開始温度直下まで急冷し、再び逆変態開始温度以下まで温度を 上昇させる。この操作により急冷時に現れたラスマルテンサイトは焼もどされることになる。その後急冷 し、残りのオーステナイトをマルテンサイト変態させる。焼もどされたマルテンサイトは金属間化合物の 影響で腐食され易いので光学顕微鏡観察で容易に区別が付く。この光顕像を元に機械研磨法によるシリア ルセクショニング法で三次元像を得、解析を行った。セクション間隔は平均 0.19µm で、5 セクションに1 回の割合で SEM/EBSD 測定を行った。

3. 研究成果

Fig. 1に高炭素鋼ラスマルテンサイトの解析結果の例を示す。Fig. 1(a), (b)中の半透明オレンジ色で示し てある領域が1つの旧オーステナイト粒界であり、その体積は1835µm³であった。この旧オーステナイト 粒内で一番大きなパケット(Fig.1(a)中の青色の領域)の体積は506µm³であり全体の28%を占めていた。 形状は二又に分かれており、別のパケットと絡まりあうように存在していた。また、このパケット以外に も100µm³以上の体積を持つ粗大なパケットが5つ観察され、その中には別のパケットを貫くように枝分 かれをしているパケットが存在し、その領域は単一ブロックで構成されている傾向が見られた。粗大なパ ケットの界面を二面解析法で測定したが特徴は見られなかった。Fig.1(b)は体積が3µm³以下のパケットを 示しており、この旧オーステナイト粒内に合計48個存在した。一番小さなパケットの体積は0.04µm³で あった。これら微細パケットは旧オーステナイト粒界に接しているものが27個、旧オーステナイト粒界に 接しておらず粗大なパケット境界又はその内部に存在しているものが21個であった。形状は板状や球状の ものがあり単一のブロックで構成されているものがほとんどであった。大きさの大きく異なるパケットが 存在している事は極低炭素鋼と同じであるが、微細なパケットの量が非常に多くなっていること、そのサ イズも非常に小さくなっていることが異なっている。また、すべてのパケットが旧オーステナイト粒界と 接していた極低炭素鋼と異なり、高炭素鋼では接していない微細パケットが確認されている。これらの事 から高炭素鋼では極低炭素鋼と比べ核生成率が高く、その結果パケットの数が増えたと考えられる。極低 炭素鋼では現れなかったオーステナイト粒内でのパケットは、他のパケット境界が核生成サイトになって 生じたと考えられ、これも核発生率の増加に起因するものと考えられる。パケット境界についても以下の ように考えられる。極低炭素鋼ではパケットの数が少ないため、パケット同士がぶつかったところの界面 はどちらかのパケットの晶癖面がパケット界面になることが多かった。しかし、パケットの数が増加する とパケット同士の衝突が多くなり、パケット同士が入り組むようになると考えられる。また、パケット同 士が入り組むため特定のパケットの晶癖面が目立たなくなり、曲面の多いパケット境界になったと類推で きる。

粗大なパケット内のブロックについて解析した結果、高炭素鋼のブロックは互いに網の目状に組み合わ さっており、極低炭素鋼のような板状には見えない事が分かった。ただし、ブロック境界の面法線を解析 すると、晶癖面に近い面法線を多く持つことが分かった。パケットを構成するバリアントの分率を測定し たところ、大体同じ分率を持つことが分かった。また、隣り合うバリアントについても解析を行った結果、 双晶の結晶方位関係を持つバリアントの組み合わせが増えており、二次元観察の結果と一致していた。

18Ni マルエージング鋼に現れた初期ラスマルテンサイト組織をパケットごとに分類して観察及び解析 を行った。その結果、初期に生成したパケットには旧オーステナイト粒の辺や頂点と接し面にそって成長 しているパケットや粒内に食い込む方向に成長しているパケットが観察された。また、生成しているが成 長していないように見えるパケットが観測された。各種類のパケットの大きさも異なっており、本来なら 4 種類存在するパケットの中でまったく観測されない種類のパケットも存在した。このことからパケット の生成は不均一であることが明らかになった。また、観察結果から初期組織は旧オーステナイト粒の辺や 頂点から現れると類推される。

4. まとめ

本年度は高炭素鋼ラスマルテンサイトおよび 18Ni マルエージング鋼を用いた研究により以下のことが 明らかになった。

1. 高炭素鋼ラスマルテンサイトで観察された粗大なパケットは極低炭素鋼ラスマルテンサイトで観察されたパケットと類似した形態をしていたが特徴的な界面を持っていない。

2. 微細なパケットは旧y粒界に接しているものとそうでないものが確認されたが形状の違いは見られず1つの旧オーステナイト粒中に均一に分布していると考えられる。

3. 粗大なパケット内のブロックは互いに網の目状に組み合わさっており、極低炭素鋼のような板状に は見えない。

4. 18Ni マルエージング鋼におけるラスマルテンサイトの初期生成サイトはオーステナイト粒の辺や 頂点であった。



Fig.1 3D images of packets in a prior austenite grain, (a) coarse packet and (b) fine packets.

非磁性金属中に形成された Co, Fe, Ni 微粒子の構造と磁気特性の関係

横浜国立大・工学研究院 竹田真帆人横浜国立大・工学府 姜 星横浜国立大・工学府 森木隆大横浜国立大・工学府 高野充輝

1. はじめに

筆者らは、時効処理と言われる固相相変態の手法を用いて非磁性粒子を非磁性金属中に形成させ、ナ ノグラニュラー磁性体の観点から、磁性粒子の形態的変化と磁気的特性の関係を調べている。この手法 の大きな特徴は、グラニュラー磁性体の(1)粒子の大きさや分布、粒子間距離を連続的に変化させら れる、また(2)人工薄膜の手法に比べて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 ことができることである。筆者らの電子顕微鏡を用いた研究により、磁性粒子形成過程では従来の析出 理論では説明の付かない現象、すなわち微粒子が1次元に非接触で連続配列する現象が見られること が明らかになった。このような現象が発生するためには、通常の析出現象で考慮されていない相互作用 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できないか検討 することである。

2. 研究経過

筆者の研究室は、Cu-Co、Cu-Fe、Cu-Fe-Co、Cu-Ni-Fe、Cu-Ni-Coの析出に関する系統的研究データの蓄積に努めている。析出粒子の分散状況についてはTEM明視野像観察、粒子内部構造に関しては高分解能像観察、粒子内部の組成についてはEDX、EELS観察を行っている。またローレンツ顕微鏡法の応用も進め、粒子の磁化の向きや大きさ等についても粒子形成の段階や合金組成を変えて変化を調べている。ナノ微粒子の磁性に関しては、構造敏感性が大きいとされ、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。今年度、特に重点として取り上げた課題はCu-Co、Cu-FeにNiを添加して析出形態と磁気特性にどのような変化が現れるかという課題であった。

3. 研究成果

今年度行った研究によって明らかになったことは、以下の通りである。Cu-Feでは構造的な双対化 はCu-Coほど強く現れず、析出粒子内部で層状の縞状構造を取る。これにNiを添加すると、Cu-Coを 凌ぐ顕著な構造的な双対化が見られ、600℃での非接触な粒子の連続配列は5・10個以上にも及ぶこ とが分かった。このような粒子配列は、熱処理温度にも顕著な依存性を持っており、800℃では、全く様 相が異なっていた。SQUIDによるM-T測定では、Cu-Ni-Feの急冷状態に近い試料はSSG(スーパー スピングラス)状態と思われる磁化曲線を示した。組成分析から析出粒子はNi:Fe=3:1と予想された。 600℃と 800℃の顕著な析出形態の違いは平衡状態図上の FeNi3 相の磁気変態に関係があると考えら れる。VSM 測定、SQUID 測定により磁気変態温度は 740℃付近であることが分かった。これは2元合 金系での FeNi3 相について報告されているキュリー点より高い温度である。磁気抵抗効果に関する測 定も行い、その結果と構造、M-H、M-T 特性に関する結果とは、ほぼ整合性のある結果である。

4.

Cu-Fe 合金に Ni を添加すると、構造上の双対化現象も磁気特性も大きな変化が発生し、多数の磁性微粒 子が非接触で1方向に連続的配列した。この構造は、従来の古典的析出理論では説明が付かないものである 1996年 Altbir 等によって、磁性微粒子間で、RKKY 相互作用と双極子相互作用が重要な働きをするという 予測が理論的に提出されたが [Altbir et al. Phys.Rev.B (1996)]、同年に筆者等が Cu-Co 合金について実験 的に報告した結果は定性的に非常に良く合致しており、たいへん興味深い [Takeda et al. phys.stat.sol.A(1996)]。しかしながら上記の理論的取り扱いには、まだ大きな制約がある。実験的に Ni 添加 や温度により、構造上の形態は2元系の場合と大きく変化しており、両者のバランスがどのように変化する かは、今後ナノグラニュラー磁性体研究の実験的見地からも理論的見地からも興味深い課題になると思わ れる。 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

研究代表者名 京都大学·工学研究科·辻 伸泰

研究分担者名 京都大学・工学研究科・院生(JFE スチール)・長谷和邦 京都大学・工学研究科・寺田大将 京都大学・工学研究科・柴田暁伸

1. はじめに

我々は以前に、低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。本研究では、種々の初期組織を有する中炭素鋼に対し温間・熱間加工を施 した場合の微細粒組織の形成過程を系統的に実験した。

2. 研究経過

0.45C-0.25Si-1.5Mn-0.2Cr (mass%)鋼を用いて研究を行った。熱処理等により、マルテンサイト組織、 ベイナイト組織、フェライト・パーライト組織、球状化組織という4種類の異なる初期組織を準備し、こ れらに対して、650℃、ひずみ速度10 s⁻¹で60%の圧縮加工を、熱間加工シミュレーター・Thermecmastor-Z を用いて施した。圧縮後の試験片は水冷した。得られた圧縮材の組織をSEM, SEM/EBSD, TEM により観 察するとともに、加工時の応力ひずみ曲線を解析した。

3. 研究成果

マルテンサイトを出発組織として温間加工を行うと、ほぼ全面に等軸趙微細粒組織が形成された。フェ

ライトマトリクスの平均粒径は約 0.9 μ m であった。 昇温・加工中に過飽和に固溶した炭素が炭化物として 析出し、得られた組織はフェライトと炭化物(セメン タイト)からなる複相超微細粒組織であった。Fig.1 に、得られた複相超微細粒組織の TEM 写真を示す。 こうした炭化物の分散は、フェライトマトリクスの超 微細粒組織の安定化にも有効であると考えられた。初 期組織が球状化組織の場合にも超微細フェライト粒 が形成されたが、その割合は約50%で、残りの部分は 加工組織を示した。一方、フェライト・パーライト、 およびベイナイトを出発組織とした場合には、超微細 粒組織はほとんど形成されず、ほぼ全面が伸長した粗 大な加工組織であった。こうした最終組織の違いは、 第一に初期組織の微細度に依存すると考えられた。す なわち、フェライト・パーライトおよび今回用いたべ イナイト組織は一種の粗大結晶粒組織であり、温間加 工中の動的再結晶が生じにくかったものと考えられ る。

Image: marked line

Image: m

Fig.1 TEM microstructure of the 0.45%C steel after 60% compression at 650°C and 10 s⁻¹.

4. まとめ

鋼の温間加工による超微細粒組織の形成に、初期組織が大きな影響を与えることが初めて明らかとなった。初期組織をマルテンサイトとして適当な条件下で温間加工を行うと、フェライトとセメンタイトからなる複相超微細粒組織が均一に形成される。中炭素鋼を用いることは、こうした加工熱処理により比較的小さなひずみ量でより微細な組織を得るのに有効であることが明らかとなった。

蛍光 X 線ホログラフィーによる TiNi 系形状記憶合金の研究 Study on shape memory alloy of TiNi series by X-ray fluorescence holography

研究代表者名

(独) 日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・高橋 正光 Japan Atomic Energy Agency / Quantum Beam Science Directorate / Takahasi Masamitu

研究分担者名

(独)日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・胡 雯 大阪大学・工学研究科・寺井智之

Japan Atomic Energy Agency / Quantum Beam Science Directorate / Hu Wen Osaka University / Graduate School of Engineering / Terai Tomoyuki

1. Introduction

Shape memory alloys (SMAs) are a unique class of alloys, owing to a reversible phase transition, that exhibit large reversible strain and strong recovery forces upon heating and cooling cycles. Ti-Ni alloys, which are the most practical SMAs, show novel phase transition behavior depending on the concentrations of doped third element. Recently, it was found that the first-order phase transition in $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$ is suppressed with increasing Fe content, and only the precursor phenomena are observed when more than 6 at. % of Fe atoms are substituted for Ni¹. Thus, the investigation of the role of doped Fe in Ti-Ni series SMAs is important for understanding the mechanism of martensitic phase transition and related precursor.

X-ray fluorescence holography (XFH) provides three-dimension real space atomic images around selected element with atomic resolution². In the recent work, we chose $Ti_{50}Ni_{44}Fe_6$, which exhibits only a second-order-like parent (P) – incommensurate (IC) – commensurate (C) transition, as a suitable sample for investigating the lattice modulation accompanied by the appearance of the superlattice structure. Three-dimensional (3D) atomic images around third element Fe up to 20Å were obtained by XFH³⁻⁴. In the present work, we measured holograms of major element of Ni and discussed phase transition behavior from atomic images around Ni.

2. Experimental

The XFH experiment was carried out at beamline BL6C of the Photon Factory at KEK, Tsukuba. The X-ray beam from the bending magnet source was monochromatized by a Si (111) double-crystal monochromator and focused onto the sample with a Si bent total reflection mirror. The incident x-ray energies were 8.5-14.0 keV in 0.5 keV steps. Using the toroidally bent graphite crystal, Ni Ka fluorescence x rays from the sample were analyzed and focused onto an avalanche photodiode. The fluorescence intensities were recorded by rotating the two axes, $0^{\circ} \le \theta \le 70^{\circ}$ and $0^{\circ} \le \phi \le 360^{\circ}$, of the sample in 1° steps as shown in Fig. 1. The measurement time of each single energy



Fig. 1 Layout of the experiment setup

hologram was about 6 hours. The sample was cooled to 225 K from room temperature and then was cooled again to 100 K after 3 days of XFH measurement.

3. Results

Figures 2(a) and 2(b) show the images on the typical Ni/Fe atomic plane at z = 0 Å in the P (225K) and C (100K) phases, respectively. The intersections of the dotted line (black) indicate the ideal atomic positions of Ni/Fe atoms. Although the intensities of the atomic images decrease with increasing distance from the emitter Ni in both phases, the intensity of the atomic images of the C phase given in Fig. 2(b), such as those at 330, 340 and 430 positions, are higher than those in Fig. 2(a). In addition, extra atomic images appear, along [110] direction, around 0.5 Å

away from the ideal atomic position in the C phase in Fig. 2(b), such as 360, 450, 540, 630 as well as 340, and 430.

Figures 3(a) and 3(b) exhibit the atomic images of the Ti planes (z = 1.5 Å) in the P and C phases, respectively. A notable difference between the two figures is found in the atomic images marked by dashed red circles. While it is clear and strong in the P phase, it splits into two weaker images along the y axis in the C phase. We ascribe the strong atomic images in the P phase to high stability of the Ti atoms and the split of the Ti atom in Fig. 3(b) to the superlattice structure in the C phase. Considering the extra atomic images appearing in Fig. 2(b), these results indicate that domains are formed in the C phase and that neighboring domains are separated by up to 0.5 Å along the [110] direction. The red grids in Fig. 2(b) show the extra lattice unit in the C phase.







Fig. 3 Atomic images of Ti atoms on the (001) lattice planes at z = 1.5 in P (a) and C phases (b).

4. Conclusions

We carried out the Ni K α hologram measurement of Ti₅₀Ni₄₄Fe₆ single crystal, and successfully visualized the local structure around Ni. The size of reconstructed real space atomic image is up to few nm. We believe that our results provide direct evidence for understanding the supperlattice structure in C phase and the mechanism of the martensite phase transition. In the near future, we are planning to carry out further XFH experiment with Ti₅₀Ni₄₂Fe₈ single crystal, which shows only the IC phase during cooling process, to confirm the whole system of Ti-Ni series.

References

1) M. -S. Choi, T. Fukuda, T. Kakeshita, and H. Mori, Philos. Mag. 86 (2006) 67

2) K. Hayashi; Adv. Imaging Electron Phys. 140 (2006) 119.

3) W. Hu, K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, T. Terai, T. Fukuda, T. Kakeshita, H. Xie, T. Xiao, Journal of Crystal Growth 311 (2009) 982-985.

4) W. Hu, K. Hayashi, T. Yamamoto, N. Happo, S. Hosokawa, T. Terai, T. Fukuda, T. Kakeshita, H. Xie, T. Xiao, and M. Suzuki; Phys. Rev. B **80** (2009) 060202(R).

Publications

1) "Direct observation of higher order atomistic structure in $Ti_{50}Ni_{44}Fe_6$ at lower temperature phase" Wen Hu, Kouichi Hayashi, Naohisa Happo, Shinya Hosokawa, Tomoyuki Terai, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita⁵, Masamitsu Takahashi; XTOP 2010, 09/2010, University of Warwick, UK

2) "3D local structure analysis of Fe doped Ti-Ni single crystal by X-ray fluorescence holography" Wen Hu, Kouichi Hayashi, Naohisa Happo, Shinya Hosokawa, Tomoyuki Terai, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita⁵, Masamitsu Takahashi; XFH workshop, 11/2010, Sendai, Japan 【研究部】

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、Mo₅SiB₂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・アーク溶解法によって Mo-Re-Si-B 四元合金を作製し、凝固反応経路の確認作業を 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。また、SEM-EBSP 法により各構成相の体積率を調査し、Mo-Si-B 三元合金と比較しながら、Mo-Re-Si-B 四元合金の平衡状態 図に対する検討を行った。

3. 研究成果

準備した合金の組成は、(Mo-10.5Si-14.2B)100-xRex (x = 0, 1.0, 3.0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0) (モル比) である。図1に、得られた合金の凝固組織をSEM-BSEで観察した結果を示す。x = 0の三元合金で は初晶 Mo₅SiB₂ (T₂相)のほか、Mo+T₂共晶相と Mo+T₂+Mo₃Si 共晶相が観察された。これは、前 方で報告したとおり、Yang らの凝固反応経路と一致している。Re を添加すると初晶は Mo となり、 さらに Re 濃度の増加に伴い初晶 Mo の粗大化し、体積率の増加が見られたほか、Mo2B 相が晶出し た。10mol%Re ではわずかに Mo-Re 金属間化合物相である σ 相の晶出も確認され、Re 濃度の増加に 伴い σ 相と T₂相の共晶反応が観察されるようになった。以上のことから、Re の添加は Mo 濃度の増 加と類似した効果があり、また高濃度の Re 添加により σ 相が生成、さらに σ 相は T₂相と共晶反応す ることにより、三元系とは異なる新たな凝固経路が発生することが理解された。

図2に、得られた合金を1800°C、24時間、アルゴン雰囲気中で熱処理した後の組織を示す。x=0の三元合金では、これまで報告してきたように母相 T₂中に Mo 粒子が均質に分散するほか、少量の Mo₃Si 相が晶出する組織となった。これに対して Re を添加すると、Mo₃Si 相の体積率は減少し、また Mo の体積率が増加するのに伴い Mo 粒子が連結した組織となった。10mol%Re では、ほぼ完全な Mo と T₂の2相組織となった。さらに Re 濃度が増加すると σ 相の体積率が増加し、15mol%Re では Mo と T₂の2相領域と、 σ と T₂の2相領域の2つの領域から構成される組織となることがわかった。 以上のことから、1800°C の平衡相には Mo₂B 相はなく、凝固反応によって生成されたものとは異な る組織となることが明らかとなった。

4. まとめ

得られた研究成果より、Mo-Re-Si-B 四元合金は、非平衡相である Mo₂B の晶出や、 σ 相と T₂相が共晶 反応するなどの Re 添加効果があることがわかった。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。より適切な第四元素の選択により 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-Re-Si-B 四元系合金の鋳造組織.



図 2 Mo-Re-Si-B 四元系合金の 1800°C における熱処理組織.

ガラス上に形成された大粒径 poly-Si 薄膜および poly-SiGe 薄膜におけるゲッタリング現象

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

ガラス上の poly-Si 薄膜は、安価・大面積で高変換効率を有する太陽電池を実現するための半導体材料 として注目されている。太陽電池の性能・信頼性の向上のためには、金属不純物のゲッタリング現象の理 解が不可欠であるが、ガラス上の poly-Si 薄膜のゲッタリング現象に関して十分な知見が得られていると は言い難い。これはガラス上で形成できる poly-Si 薄膜は結晶粒径が小さく、また結晶粒内には結晶欠陥 が多数存在しており、ゲッタリング現象を研究するために必要な十分な結晶品質が得られなかったことに よる。本研究は、ガラス上に形成された大粒径・高品質 poly-Si 薄膜を利用し、薄膜中のニッケル(Ni)原 子のゲッタリング現象を電子スピン共鳴(ESR)を利用して研究することを目的としている。

研究代表者は、半導体励起固体連続波レーザ(DPSS CW グリーンレーザ,波 長=532nm)を利用してガラス上に大粒径・高品質 poly-Si 薄膜を形成する技 術を既に確立している。この技術を用いて Ni をドープした大粒径・高品質 poly-Si 薄膜をガラス上に形成した。まず、厚さ 100 nm の非晶質 Si をガラ ス上に形成した後、Ni を利用した金属誘起固相成長(Ni-SPC)により、Ni-SPC poly-Si 薄膜を形成する。この膜中の Ni 濃度は、SIMS 分析から 5×10¹⁸ cm⁻³ であることが分かっている。次に、DPSS CW グリーンレーザを利用したメル ト成長を行い、Ni をドープした大粒径・高品質 poly-Si 薄膜を形成する。 このサンプルに対し、デバイスプロセスをシミュレートするために 580℃8 時間の熱処理を行い TEM 観察を行った。図(a) 中の①と示された黒い粒子は、 Ni のゲッタリングにより形成された Ni シリサイドである。固化時に格子間 位置を占有していた Ni がプロセスシミュレーション熱処理時に拡散し、結 晶粒界にゲッタリングされ、粒界会合点でシリサイド化した結果であると考 えている。



3. 研究成果

Si 中の Ni 不純物は格子間位置を占有し、ESR で観測できることが知られている。また、格子間位置の Ni 不純物は拡散係数が非常に大きいことが知られており、容易に結晶粒界などの欠陥にゲッタリングされる。Ni が拡散できる温度で熱処理を行えば、格子間位置を占有している Ni 原子の濃度は、ゲッタリング により減少するため、熱処理時間とともに ESR シグナルが減少していく過程が観測できるはずである。

2 で述べた方法により Ni をドープした大粒径・高品質 poly-Si 薄膜を形成し、ESR の測定を試みたが Ni 原子の ESR スペクトルの観測に成功していない。原因は以下の 3 点によると考えている。 ①総スピン数

Ni は単位体積あたり 5×10¹⁸ cm⁻³がドープされているものの、シリコン膜厚は 100 nm と薄いため、キャビティ内部の総原子数は 5×10¹³ cm⁻³程度である、これは装置の検出限界に近い。

②荷電状態制御

Ni が ESR 活性であるためには、荷電状態を制御する必要がある。そのためには、Ⅲ族またはV属の不純物のドーピングにより、フェルミ準位を制御する必要がある。しかし、作成した半導体薄膜は真性半導体に近い。

③測定温度

NiのESR スペクトルの観測のためには液体He温度(数K)まで低温化する必要がある。しかし、クライオスタットの不調により温度が十分に下がっていない。

今後は、これらの要因について最適化していく必要がある。

4. まとめ

ガラス上に形成された大粒径・高品質 poly-Si 薄膜を利用し、薄膜 Si 中の Ni のゲッタリング現象を ESR により観測することを目指したがスペクトルの観測には至っていない。今後は、総スピン数、荷電制御、 測定温度について最適化を行う必要がある。

水素終端シリコン表面を利用したマイクロ融液結晶成長制御

研究代表者名

広島大学・大学院先端物質科学研究科・東清一郎

研究分担者名

広島大学・大学院先端物質科学研究科・林 将平 広島大学・大学院先端物質科学研究科・赤澤 宗樹 広島大学・大学院先端物質科学研究科・松本 竜弥

1. はじめに

高効率太陽電池の開発において、資源の安定確保と発電効率の観点から、結晶シリコン系太陽電池は将 来にわたり最重要であることは間違いない。また、液晶や有機 EL といったディスプレイの高機能化には、 結晶シリコン膜をチャネルに用いた薄膜トランジスタ(TFT)の高性能化が不可欠である。本研究では、 高結晶性シリコン膜を形成する技術として、微小シリコン液滴を基板上に滴下することによりミリ秒時間 で高品質結晶成長を実現する「シリコンマイクロ融液プロセス」および「大気圧熱プラズマジェット(TPJ) 照射によるシリコン融液からの高品質結晶成長技術」に注力し、その技術基盤構築を目的とする。

本年度は高速で高結晶性シリコン膜を作製するアプローチとして、高パワー密度化したマイクロ TPJ (µ-TPJ)照射によるシリコン膜の相変化過程について調べ、アモルファスシリコン (a-Si)膜上に形成し た溶融領域を高速走査することによる大粒径シリコン結晶成長の実現に注力した。更に細線状のシリコン パターンを利用して、局所的に単結晶を成長する技術に取組み、最終的にはこの結晶をチャネルに用いた TFT を試作することで、本研究の有用性の実証をおこなった。

2. 研究経過

過渡的熱拡散過程において基板表面温度と加熱時間を精密制御 するためには、表面に伝達するパワー密度制御が重要である。TPJ の高パワー密度化には、水冷陽極ノズル微小化に加え、長アーク ギャップ化によるプラズマ加熱が有効であるという知見に基づ き、本研究ではノズル径(ϕ)を従来の4mmから0.8mmへ縮小 し、更に陽極一陰極間距離(アークギャップ)を従来の1.0mm から2.0mmへ拡大した。この結果、Fig.1に示す様に、従来~8 kW/cm²であったパワー密度を最大53 kW/cm²まで高めることが できた。これは従来熱処理に多用されてきたレーザーと同等、あ るいはそれ以上のパワー密度である事が明らかになった。

高パワー密度化したµ-TPJ を用いて、石英基板上に堆積した a-Si 膜の結晶化を試みた。µ-TPJ 照射中のシリコン膜の実時間反 射率変化からマイクロ秒時間におけるシリコン膜の相変化過程を 調べたところ、Fig. 2 に示すような波形が得られた。プラズマ源 に投入する電力が 1.56kW では、1.5ms 付近で反射率が突如低下 する特徴的な波形が観測された。これまでの調査から、この低下 は a-Si が固相で結晶化した際に見られる波形である事が分かっ ている。さらに投入電力を増加させつつ測定をおこなうと、いず れの条件でも固相結晶化に起因する反射率の低下が観測され

(Fig. 2.挿入図)、その後に大幅な反射率増加が観測された。こ のような高反射率は、シリコン膜の溶融に起因するものである。 すなわち、μ-TPJ 照射によって a-Si はまず固相結晶化 (SPC) し、その後、溶融・再結晶化の過程で横方向への長距離結晶成長 が誘起される事が明らかになった。μ-TPJ 照射により a-Si 膜中 に発生した溶融ゾーンを高速操作 (~4000 mm/s) する事で横方 向温度勾配を生成し、長さ~60 µm に達する結晶成長が可能とな った。この高速横成長結晶化 (HSLC) 技術は下地 SiO2 膜最適化 によりガラス基板上の TFT 作製にも適用可能であり、高スルー プット結晶化技術として有効であることが明らかになった。



μ-TPJ 照射 SPC で得られた粒径 ~20 nm のランダム配向微結晶及び HSLC で得られた(111)優先配向大 粒径結晶をチャネルに用いて TFT を作製した。試作は以下の手順で実 施した。基板上にプラズマ化学気相 堆積 (PECVD) 法によりリン (P) ドープ a-Si 膜を堆積し、ドライエッ チングによりソース・ドレイン領域 の島状にパターニングする。その後、 PECVD 法によりチャネル層となる ノンドープ a-Si 膜を堆積し、これに μ-TPJ 照射する事で結晶化と不純物 活性化を同時におこなう。チャネル パターンをドライエッチングで形成 した後、SiH₄とO₂ガスのリモート



PECVD によりゲート絶縁膜を堆積する。ソース・ドレイン部のコンタクトホールを形成した後、Al 蒸着 によりゲート、ソース、ドレイン電極を形成し、最後に 250℃のアニールを行ってデバイスを完成する。

以上の方法により作製した TFT は、SPC および HSLC 条件において、それぞれ電界効果移動度µFE~10 及び 350 cm²V⁻¹s⁻¹の値が得られた。結晶粒径が 20nm 程度の SPC に対して、大幅な粒径増加を達成できる HSLC では、4000mm/s という高い走査速度でも極めて高い移動度が得られ、本研究提案の結晶化手法 が大面積に適用可能な結晶成長技術として高い可能性を有する事が実証された。

更に高性能な TFT を実現する事を目指して、細線化したチャネルパターンに μ -TPJ 照射し HSLC を誘起したところ、特に 2 μ m 以下の細いパターンでは局所的に結晶粒界が認められないことが光学顕微鏡で確認された。これは、溶融領域の進行方向とパターンの方向がある特定の関係にある場合に、結晶粒界が排除され、かなりの長距離にわたって単結晶成長が誘起された可能性があると考えた。そこで、東北大学所有の EBSP 装置を用いて、細線パターンの結晶性について調査を実施していただいた。Fig. 3.左図に示す幅 1 μ mの細線パターンに HSLC を適用した EBSP (Fig. 3 右図)を見ると、赤線で囲んだ場所に見られるように、~20 μ m におよぶ単結晶領域を確認する事が出来た。このことから、まだ完全な位置制御には

至ってないものの、局所的単結晶成長がある確率で達成でき る事が明らかになった。そこで、チャネル位置に細線が来る ようなパターンを作成し、これに HSLC を適用して TFT を 作製した。チャネル長(L)を 50µm で一定として、チャネ ル幅(W)を 2~50µm まで変化させて TFT を作製したとこ ろ、W が小さくなるにつれて TFT の移動度は単調増加する ことが明らかになった。W を小さくして結晶粒界を排除する ことによって、移動度が増加したものと解釈できる。Fig. 4 に W=2 および 50µm の TFT の伝達特性を示す。チャネル内 に多数の粒界が存在する W=50µm ではµFE = 283 cm²V⁻¹s⁻¹ であったのに対して、W=2µm ではµFE = 477 cm²V⁻¹s⁻¹とい う単結晶 MOSFET とほぼ同等の高性能が得られた。



fabricated by µ-TPJ induced HSLC.

3. 研究成果

本研究で作製した TFT のure = 477 cm²V⁻¹s⁻¹という単結

晶 MOSFET とほぼ同等の高い移動度は、プラズマ結晶化技術で作製した TFT の性能としては世界最高値 である。

4.まとめ

μ-TPJ 照射による a-Si の相変化過程では、SPC に続く溶融領域の高速移動によって横方向へ大粒径結晶 成長が誘起される HSLC が生じる事が明らかになった。斯様にして得られた大粒径シリコン膜を TFT チ ャネルに適用することによって、4000mm/s という高い走査速度で μ_{FE} ~350 cm²V⁻¹s⁻¹の高性能を得る事が 出来た。更に HSLC をチャネル細線パターンに適用する事で局所的単結晶成長が達成可能であり、これを 用いた TFT では、 μ_{FE} = 477 cm²V⁻¹s⁻¹という単結晶 MOSFET とほぼ同等の高性能を達成することができ た。

シリコン系ナノ材料の構造安定化と機能付与

関口隆史、宮村佳児、渡辺健太郎 物質・材料研究機構・半導体材料センター

小野寺尚志、李 雄 筑波大学·数理物質科学研究科

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。

今年度は、昨年度に引き続き、ダイヤモンド旋盤の切削により作製した Si ナノ細線の結晶構造と発光特性との関係を調べた。また、並行して、結晶シリコン系次世代太陽電池の開発に関連し、高品質多結晶シリコン中の粒界評価を行なった。

2 . 研究経過

切削 Si ナノ細線は、東北大学工学部機械工学科閻准教授より頂いた。SEM による形状観察[NIMS]、TEM による構造解析[IMR]を行ない、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[NIMS]。 太陽電池用高品質多結晶 Si は、エッチングにより粒界を可視化し、EBSD 法により粒界性格を決定、 EBIC 法により電気的活性度を調べた[NIMS]。さらに機械研磨で粒界を抽出し、構造を TEM により観察

3.研究成果

した[IMR]。

切削 Si ナノ細線の CL では、スペクトル上で 1.0 から 1.5eV までの幅広いピークを持った発光が観察されていたが、熱処理の効果や励起条件を変えた観察を行なった結果、発光はナノ構造に特有の現象ではなく、電子ビームの局所励起による温度上昇が原因であろうとの結論に達した。

太陽電池用高品質多結晶 Si の評価では、強い再結合中心として作用し、変換効率を大きく下げる原因となる小角粒界の TEM 観察に成功した。ずれ角が2から3度の小角粒界のうち、電気的作用の強い粒界で、特徴的な転位配列を観察した。

4.まとめ

切削 Si ナノ細線の新しい光学特性の発見には至らなかったが、派生した研究によって、機械加工による シリコン表面層のダメージとその回復についての重要な知見が得られた。今後、ナノ加工とレーザー処理 によるシリコンの切削について研究を展開して行きたい。

太陽電池用多結晶 Si の小角粒界に、強い電気的作用を付加する転位配列が明らかになった。今後は、 何故この配列が、再結合中心として強く作用するのかを、高分解能 TEM 観察などを通して明らかに して行きたい。 【研究部】

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・竹中利枝、中村明穂 芝浦工業大学・工学研究科・小林俊仁

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。本研究課題においては前年度までこのような転位の電気 的特性について、GaN および GaP 中の転位を対象に研究を行い、これに沿った電気伝導や高抵抗領域の 形成を実験的に観察してきた。こうした転位のイントリンシックな性質に加え、本年度は転位線に沿って 金属元素を拡散させることで作成されたナノ細線にも着目し、その電気的特性に加えて磁気的特性に関し て研究を行った。試料には Si 単結晶を用い、これに転位を導入した後に Fe を拡散させ、試料の電気的・ 磁気的特性を測定した。

2. 研究経過

(1)<u>Si 単結晶への転位線の導入</u>: Non-dope の CZ-Si 単結晶ウェハ表面にスクラッチを入れ、真空中 800℃ にて曲げ変形を加えた。変形後、エッチングにより表面ピットを形成して転位が導入されたことを確認した。

(2)<u>Feの転位線への拡散</u>:転位を導入した試料に Fe を蒸着し、真空中 800℃にて熱処理後、急冷することによりバルク中へ拡散させた。蒸着面は化学研磨で削り落とした。

(3)<u>転位の TEM 観察</u>:エネルギー損失分光(EELS)マッピングおよび高角度散乱暗視や走査透過電子顕微 法(HAADF-STEM)により、転位のキャラクタリゼーションと転位近傍の元素分布を調べ、転位線上の金属 細線の形成を調べた。

(4)<u>試料表面の電気的特性の測定</u>:走査型拡がり抵抗顕微鏡(SSRM)により、表面の電気伝導度分布を調べた。

(5) 磁化特性の測定: 超伝導量子干渉素子-試料振動式磁力計(squid-vsm)により、導入された細線の方向 に垂直/平行に磁場を印加した場合の磁化測定を行なった。

3. 研究成果

曲げ変形後にエッチングした試料表面を光学 顕微鏡観察したところ、スクラッチを中心に転位 に対応する表面ピットが観察され、その密度はス クラッチから遠ざかるにつれ減少していた。すな わち、スクラッチの歪場を転位源として転位ルー プが増殖・成長したことが分かった。TEM 観察 により、このループを形成する転位は<101>バー ガーズベクトルを持つらせん転位と 60°転位で あることが分かった。図1にTEM 明視野像およ び同視野の Fe についての EELS マッピング像を 示す。図中下部は蒸着した Fe の領域である。 EELS マッピングよりらせん転位に Fe 元素のコ ントラストが見られ、60°転位ではこれが見られ



図1

Fe を蒸着した試料の表面近傍の(a)TEM 明視野 像および(b)Fe の EELS マッピング像 ない。図2に Fe を拡散させたらせん転位の HAADF-STEM 像を示す。この場合も原子量に依 存して現れるZコントラストにより、らせん転位 上に Fe 元素が析出していることが示された。以 上より、Fe はらせん転位のみに偏析し細線を形 成していることが分かった。

Fe が転位線に偏析した試料をくさび状に研磨 し、もとの表面からの種々の深さにおける電気伝 導度の分布を SSRM で調べたところ、表面に近 いところほど高密度の導電性スポットが観察さ れた。この深さ分布は転位密度の分布に対応して おり、形成された Fe 細線が電気伝導性のもので あることが確かめられた。また、無転位の試料に Fe を蒸着したものや、転位があっても Fe を蒸着 しなかった試料に関しては、このような電導性ス ポットは観察されなかった。

図3に、導入されたらせん転位の方向に対して 磁場を垂直にかけた場合と平行にかけた場合の 印加磁場一磁化曲線を示す。曲線がヒステリシス を描いていることから、転位周りの偏析物が磁性 体となっていることが分かった。また、転位線方 向に対して飽和磁場の大きさに異方性がみられ、 らせん転位に対して磁場を垂直にかけたときの ほうが、平行にかけた時よりもより大きな磁場を 必要とすることが分かった。これは、細線に対し て垂直に磁化するときのほうが反磁界係数が大 きいためであると考えられる。以上より、転位線 上の磁性体は微粒子ではなく細線としての性質 を帯びていることが分かった。

4. まとめ

半導体中の転位の電気的性質に関して、これまでに転位のイントリンシックな性質としての導電性や転 位周辺の高抵抗領域の形成を観察してきた。本年度はこれに加えて転位の磁気的性質として Si 中のらせん 転位に偏析した Fe 原子が形成する細線の電気的磁気的性質に関する研究を行った。Si 中の転位のうち、 らせん転位には拡散によって Fe 原子が偏析し、電気伝導性を持つことが TEM および SSRM 観察によっ て示された。また、磁化測定によって偏析した Fe 原子は磁性体であり、磁性細線としての性質を持ってい ることが示された。

本研究では Si 中に Fe を拡散させることで磁性細線を形成したが、FeSi 化合物中に転位を導入し、熱処 理することで転位近傍の Fe 濃度をコントロールして磁気的性質を発現させる可能性について研究を進め ている。



図2

Fe を拡散させたらせん転位の(左)TEM 明視野 像および(右)HAADF-STEM 像





Feを拡散させたらせん転位を含む試料の磁化曲線。転位線方向に平行な場合(H(//))および垂直な場合(H(⊥))。

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。本年度は、エピタキシャル薄膜成長時に自発的に形成される自然超格子の極 微構造解析を行った。

2. 研究経過

ガスソース分子線エピタキシーにより GaAs(001)基板上に 470℃ で GaInP を作製した。試料の評価には X 線回折および透過電子顕微鏡(TEM)を用いた。

3. 研究成果

図1は、得られた GaInP/GaAs のX線ロッキングカーブである。GaAs 基板による 004 反射に加えて、GaInP エピタキシャル薄膜によるピークが存在する。GaInP の 004 メインピーク(0)の周りには A および B で示した衛星反射が存在する。これらの衛星反射の起源を明らかにするため、断面 TEM 観察を 行った。図2(a)は、GaInP/GaAs の明視野像である。GaInP 薄膜全体に渡って、白と黒のコントラスト が成長方向に沿って交互に現れていることが分かる。この構造をより詳細に調べた結果を、図2(b) に示す。A および B で示した 2 種類の周期を有する変調構造が共存することが分かる。電子回折図形 にも B の周期に対応する衛星反射が見られる。一方、A の周期に対応する衛星反射は基本格子反射に 重なっているため観察できない。A および B の変調周期は 25 および 4nm で、図1 の A および B の衛 星反から求められる周期と一致する。B の周期は基板の回転速度に依存して変化することが確認され た。一方、A の変調構造は歪み場により形成されたと考えられる。高角度環状暗視野観察の結果、Ga と In の濃度変調により超格子が形成され、いわゆる vertical composition modulation(VCM)が実現され ていることが明らかとなった。

4.まとめ

X線回折および TEM 観察の結果、本実験で作製した試料において VCM が自発的に形成されていること が確認できた。VCM の形成は他の研究者によっても報告されているが、いずれも1種類の変調周期しか持たず、2種類の変調周期が共存する VCM 構造の形成はこれまで報告されていない。今後は VCM の周期や 形成過程に及ぼす成長温度や基板回転速度等の影響を調べる予定である。





図2. (a)GaInP/GaAsの断面明視野像および(b)GaInPの拡大像。

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

・In を含む窒化物半導体結晶を ZnO 基板上へエピタキシャル成長させる技術を開発

・無極性面 InGaN/ZnO の光学的異方性の検証

・高品質 In 系窒化物半導体結晶作製用の擬似格子整合基板の開発

3. 研究成果

"Room-Temperature Epitaxial Growth of High-Quality m-Plane InAlN Films on Nearly Lattice-Matched ZnO Substrates"

T. Kajima, A. Kobayashi, K. Ueno, K. Shimomoto, T. Fujii, J. Ohta, H. Fujioka, and M. Oshima Jpn. J. Appl. Phys. 49, 070202 (2010).

"Optical polarization characteristics of m-plane InGaN films coherently grown on ZnO substrates"

A. Kobayashi, K. Shimomoto, J. Ohta, H. Fujioka, and M. Oshima Phys. Status Solidi RRL 4, 188 (2010).

4.まとめ

今年度は、ZnO 基板と格子整合性の高い In を含む窒化物半導体(InGaN, InAlN)の高品質化を集中的に行なった。無極性面を結晶成長面として採用することで、コヒーレント成長が促進され薄膜中への結晶欠陥の導入が大幅に抑制できることを見出した。コヒーレント成長させた厚膜 m 面 InGaN は従来の GaN 基板上 InGaN とは発光の偏光方向が 90°回転していることを発見した。この偏光特性は将来的にレーザーダイオードを作製した場合に、構造的に有利に働くことも分かっている。今後はこれらの知見をベースとした PXD/MOCVD ハイブリッドプロセスによる、高効率・高輝度発光素子の開発が期待される。

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

コンクリートを構成する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 込まれることが最近分かってきた。

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。機能性材料として利用するためには、それらの詳細な 情報が不可欠である。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。

今年度は合成した 11Åトバモライト Ca₅Si₆O₁₇・5H₂O への発光特性をもつランタノイドイオンのイン ターカレーションおよび、Si サイトへの Al 置換を試みた。

2. 研究経過

平成 21 年度の研究で、単相に近い 11Åトバモライトを水熱法で合成できる条件を明らかにした。この 合成条件を基に合成した 11Åトバモライトを塩化ユウロピウム EuCl₃ 水溶液および酢酸テルビウム Tb (CH₃COO)₃ 水溶液に浸漬させ、濾別、乾燥した試料の発光特性と結晶構造の変化を調べた。また、Siの 一部を Al で置換した 11Åトバモライトの合成も試みた。Al 源としてα-Al₂O₃、Al(OH)₃、γ-Al₂O₃を用い て Al のトバモライトへの取り込まれやすさを比較した。得られた試料は粉末 X線回折(XRD)により評 価し、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。結晶の組成は TEM に付属する EDX で分析を行った。

3. 研究成果

3-1.11Åトバモライトへのランタノイドイオンインターカレーション

EuCl₃水溶液に浸漬後の試料を紫外線(波長 365 nm)照射下で観察したところ、赤色の発光が観察された。このことから、浸漬後の試料には Eu イオンが取り込まれたと考えられる。図1に Eu 濃度1g/Lの水

溶液に2時間浸漬させた前後のトバ モライトの XRD パターンを示す。 浸漬の前後で XRD パターンに大き な変化は認められない。結晶の層間 に Eu イオンがインターカレートさ れた場合、002 ピークの d 値が変化 することが期待されるが、変化は観 察されない。水溶液の Eu 濃度や浸 漬時間を変化させたときも、浸漬の 前後で XRD パターンに大きな変化 はなかった。このことから Eu イオ ンはトバモライトの結晶層間にイン ターカレートしたのではなく、表面 に吸着している可能性も考えられ る。EuCl₃水溶液に浸漬後の試料を TEM で結晶観察し、単結晶部分の組 成分析を EDX で行ったところ、単 位格子あたり約 0.1 個の Eu の存在 が確認された。



図 1 Eu 濃度 1 g/L 水溶液 2 時間浸漬前後の 11Åトバモライトの XRD パターン

トバモライトを Tb (CH₃COO)₃水溶液に浸漬させ、浸漬後の試料を紫外線(波長 254 nm)照射下で観察 したところ緑色の発光が観察された。このときも、浸漬の前後で XRD パターンに大きな変化は認められな かった。

3-2.11ÅトバモライトのSiサイトのAl置換 Siの一部をAlで置換した11Åトバモライトを水熱法により合成した。Al源としてα-Al₂O₃、Al(OH)₃、 γ-Al₂O₃を用いた。図2にAl(OH)₃を用いて合成したAl置換型11ÅトバモライトのXRDパターンを示す。 Al 置換量 0.1 まではトバモ ミラー指数kimsトバモライト c:CaCO₃ S:SiO₂ ライトが生成している。Al 置換量の増加に伴いピーク AI置換量 位置が変化していることか 0.5 ら、Al が Si サイトに固溶 していると考えられる。 0.3 γ-Al₂O₃を用いたときもほ 0.2 ぼ同様の結果であったが、 α-Al₂O₃ では未反応の 0.15 ntensity/art α-Al₂O₃ が多く残っている 0.1 ことが XRD パターンから 0.05 確認できた。α-Al₂O₃は 5 Al(OH)₃、 γ-Al₂O₃ に比べて 0.01 5 結晶性が良いため、反応し 置換なし にくいものと考えられる。 0 2.5 15 40 2θ/degree CuKα

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

図 2 Al(OH)₃を Al 源として用いて合成した Al 置換型 11Åトバモライトの XRD パターン

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、発光特性をもつランタノイドイオンのイン ターカレーションおよび、SiサイトへのAl置換を試みた。

11Åトバモライトへ発光特性をもつ Eu イオン、Tb イオンのインターカレーションを行たところ、紫外 線照射下で赤色および緑色の発光を確認した。また、11Åトバモライトの Si を Al で部分置換した試料を 合成することができた。Al 源としては、結晶性の良い α -Al₂O₃ではなく、Al(OH)₃や γ -Al₂O₃のほうが適し ていることがわかった。

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 途 溶

東京都市大学 工学部 機械工学科 桃沢 愛 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 および ZrB₂-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SiO₂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SiCの高温酸化試験と熱流体解析ソフトFLUENTによる数値計算を行い、Active 酸化速度が試料表面での酸素濃度に依存すること、つまり装置依存性を示すことを試みた。 また、ZrB₂-SiCの高温酸化試験により、酸化挙動を表す有用な実験式を見出すことを試みた。

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、実験装置ごとに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。

Active酸化が生じた際の試料周辺での酸素分圧の計算した。その結果、Active酸化により酸素が短時間に大量に消費されるので試料表面の酸素分圧が試料から遠方の圧力に比べて50分の一程度に減少すること、試料近傍の流れ場や酸素の拡散が異なるため、装置によって



両極性遷移金属酸化物の高温輸送特性評価

研究代表者 東北大学・多元物質科学研究所・高橋純一

研究分担者 東北大学・金属材料研究所・後藤孝

1. はじめに

環境に配慮した新エネルギー材料(環境浄化機能材料,太陽電池用材料,燃料電池用材料,熱電変換材 料等)の開発は国際的にも極めて重要な課題と位置づけられている。日本では全一次供給エネルギーの約 70%を廃熱として大気中に放出していることから,省エネルギー政策とも関連した形で熱エネルギーの再 利用が望まれている。熱電変換材料は熱エネルギーと電気エネルギーを直接変換することが可能であり, それを用いたシステムは燃料電池や太陽電池,水素エネルギーや核融合エネルギーシステムには見られな い無可動でメンテナンスフリー・長寿命,無騒音,無振動,無排出物,無充電・無燃料で小型軽量化可能 などの特徴を持つ。従来知られている合金系高性能熱電変換材料は Bi, Te, Sb といった環境負荷性の高 い物質を含むため,低環境負荷であり,かつ,性能の高い熱電材料の開発が望まれている。酸化物材料は その有力な候補物質として期待されている。遷移金属を含む酸化物は磁性材料や誘電体などエレクトロニ クス材料の代表として知られている。これらの多様な特性は酸化物中で遷移金属元素が混合原子価状態を とることによるところが大きい。

1997年,高効率酸化物熱電材料 Na_xCo₂O₄の発見以降,特に日本国内において酸化物系熱電材料の探索 的研究が展開され,(Ca₂CoO₃)_x(CoO₂)系,(ZnO)m/In₂O₃系,Bi-Sr-Co-O 系など多種の新規材料が見出さ 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。本研究ではコバルト含有酸化物のひとつであるスピネル型 Co_{3-x}Ru_xO_{4-d}について多結晶体試料を 合成し,結晶構造解析,電気伝導度,ゼーベック係数,および,電子状態計算から結晶内のイオン分布と キャリア生成因子を評価し,熱電特性に影響を及ぼすキャリアの挙動について検討する。

2. 研究経過

 $Co_{3-x}Ru_xO_4$ は構造式(Co)tet[Co_xRu_x]octO_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(Co²⁺)[Co²⁺Ru⁴⁺]O₄ と考えられていたが、⁹⁹Ru メスバウワースペクトル分析で は tet サイトが Co²⁺ (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。一方,研究代表者らが行った Co_{3-x}Ru_xO₄ 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_xO₄相 (x \approx 0.7) と RuO₂の混合物)。また、Co_{3-x}Ru_xO₄ (x = 0.5, 0.6, 0.7) は空気中、室温~800^oC 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が、ゼーベック係数は 130^oC付近に大き な極大(約 180~230µVK⁻¹), 530^oC付近に小さな極大(約 70~90µVK⁻¹) を持つ複雑な変化を示す。さら に、電気伝導度の温度依存性は log o - T-n (n = 1/4, 1/2, 1), log oT - 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。

研究代表者らは昨年度の研究においてこれらの複雑な輸送特性が Co2+⇒Co3+:電荷交換反応, Co³⁺ ⇔ Co²⁺ + Co⁴⁺:電荷不均化反応, Co³⁺ + Ru³⁺ ⇔ Co²⁺ + Ru⁴⁺:不均化反応により生成する正孔+電子共存によるものと考えた。本研究ではこれら多種のイオンが関与する伝道機構をさらに検討するため, 化学分析による酸素量不定比性, ならびに,電子状態計算による電子構造を評価する。

3. 研究成果

大気中において固相反応法で合成された Co_{3-x}Ru_xO_{4-d}多結晶試料は,焼成温度 1173 K \leq T \leq 1273 K, Ru 量 0.50 \leq x \leq 0.70 の温度・組成が限られた領域でのみ単一相であった。リートベルド法で精密化された 格子定数の組成(x) 依存性からも確認された。また、ヘリウム搬送融解-赤外線吸収法による酸素量分析 結果から Co_{3-x}Ru_xO_{4-d}の酸素量は 3.8 \leq 4-d \leq 3.9 となり、若干の酸素欠損が存在することがわかった。

Co_{3-x}Ru_xO₄の電子構造と化学結合に関する情報を得るため,DV-X αクラスター分子軌道計算による電子状態計算を行った。基底関数にはスレーター型関数を用い,一電子近似による非経験的な第一原理計算を行った。クラスターの周辺に形式電荷を周期的に配置することでマーデルングポテンシャルを作り,最

外部結合の終端効果を抑制した。酸素八面体の中心に位置する Co を Ru で部分置換した[Co₂₄RuO₃₈]⁹ク ラスターモデルで計算された状態密度 (DOS) を Fig. 1 に示す。計算に用いた原子座標などには x = 0.65のリートベルド解析で得られた値を用いた。図の曲線は計算で得られた各分子軌道を半価幅 0.5eV のガウ ス関数で積算して描写した。フェルミレベルは最高占有軌道にとった。また、Total は全 DOS、その他は 各軌道の部分 DOS である。図から、エネルギーレベルが-3eV 以下は主に酸素の 2p 軌道、フェルミレベ ル近傍は Co-3d 軌道と Ru-4d 軌道、+5 eV 以上の非占有軌道は Co-4s、Co-4p 軌道などで構成されている ことがわかる。



Fig. 1 The total and partial density of states for the octahedral site model cluster in $Co_{3-x}Ru_xO_{4-d}$.

Ru₀-O, Co₀-O, Co_t-O 間 (下付きの o, t は八面体, 四面体サイト)の有効共有結合電荷はそれぞれ 0.0821, 0.11613, 0.20591, 有効電荷は Ru が+1.552, O が-0.981, Co が+1.382 と計算された。これらのことから Co-O は比較的共有結合性が高いといえる。また,八面体 16d サイトの Co/Ru は高酸化状態をとり,四面体 8a サイトの Co は低い酸化状態とした結晶構造解析の結果と一致する。構成元素はフェルミレベルな いしそれ以下のエネルギーに分布していることから Co, Ru いずれもが電気伝導に寄与している。従って, 結晶内での電荷交換反応は,

$$\operatorname{Co}_{t}^{2+} + \operatorname{Co}_{0}^{3+} \Leftrightarrow \operatorname{Co}_{0}^{2+} + \operatorname{Co}_{t}^{3+}$$
 (8a サイトと 16d サイト間)

および,

$$\operatorname{Co}_{o}^{2+} + \operatorname{Ru}_{o}^{4+} \Leftrightarrow \operatorname{Co}_{o}^{3+} + \operatorname{Ru}_{o}^{3+},$$

 $\operatorname{Co}_{o}^{2+} + \operatorname{Ru}_{o}^{3+} \Leftrightarrow \operatorname{Co}_{o}^{3+} + \operatorname{Ru}_{o}^{2+}$ (16*d* サイト内),
のいずれか,または両方,電荷不均化反応は,

 $2\mathrm{Co}^{3+}\leftrightarrow\mathrm{Co}^{2+}+\mathrm{Co}^{4+},$

 $2Ru^{3+} \leftrightarrow Ru^{2+} + Ru^{4+}$

のいずれか、または両方と記述される。

4. まとめ

本研究では空気中で合成されたスピネル型 Co3-xRuxO4-d 多結晶体の単一相は温度・組成が限られた領域(焼成温度 1173 K ≤ T ≤ 1273 K, Ru 量 0.50 ≤ x ≤ 0.70) でのみ得られ,酸素欠損を有していた($3.8 \le 4-d \le 3.9$)。結晶構造解析の結果,四面体 8a サイトは Coのみに占有され,八面体 16d サイトは Co と Ru が混合した(Co)[CoRu]O4 で表されることが示された。Co_{3-x}Ru_xO_{4-d}は空気中,室温~1200 K の範囲において,電気伝導度は熱活性型半導体的挙動を示した。ゼーベック係数は正の値を示したが,その温度依存性は単調変化ではなく,bimodal であった。電子状態計算の結果は Ru-O 結合,Co-O 結合のいずれも共有結合性があることを示した。Ru,Coのいずれも供与する電子数は 1.3~1.5 個程度であり,結晶内において Ru²⁺, Ru³⁺, Ru⁴⁺, Co²⁺, Co³⁺, Co⁴⁺が共存する複雑な混合原子価状態である可能性が強く示された。ゼーベック係数の bimodal な温度依存性はこれらの混合状態を導く各サイト間の電子交換反応と不均化反応によるといえる。しかしながらゼーベック係数の絶対値評価はまだ十分検討できていないため,bimodal な温度依存性がそれぞれどの反応に依存するか,今後の研究により明らかにする必要がある。

ウラン系磁性超伝導体の単結晶育成と物性研究

研究代表者名 名古屋大学・大学院理学研究科・佐藤 憲昭

研究分担者名

名古屋大学・大学院理学研究科・出口 和彦、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・今井 祐也、名古屋大学・大学院理学研究科・武田 章宏 東北大学・金属材料研究所・山村 朝雄、

1. はじめに

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いくつかのウラン系化合物に見出され、多くの興味を集めている。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、UGe2、URhGe、および UCoGe の 3 種が知られてい る。これまで我々は、UGe2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。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、ac 磁化率測定を行った。また、物性研 との共同研究により、極低温下における dc 磁化を測定した。そ の結果、通常の超伝導体とは異なり、下部臨界磁場(あるいは Meissner 状態) が存在しないことを突き止めた (図 1 参照) [1]。 勿論、従来型の超伝導と同じように、超伝導に起因する反磁性 が観測され、混合状態が存在することは疑いようがない。この ことは、外部磁場がゼロでも生じるボルテックス、すなわち自 己誘導ボルテックスの存在を示唆する。(京大・石田グループと の共同研究による NMR/NQR 実験からも同様の結論を得てい る。)この新奇状態は、理論的には予言されていたものの、実験 的には見出されたことのないものであり、強磁性と超伝導の共 存(住み分け)を示す新しい物質相である。

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である自己誘導ボルテックスの存在の可能性を見出した。この新奇状態の直接的な証拠を得ることが今後の課題である。

[1] K. Deguchi, E. Osaki, S. Ban, N. Tamura, Y. Simura, T. Sakakibara, I. Satoh, and N. K. Sato,

"Absence of Meissner State and Robust Ferromagnetism in the Superconducting State of UCoGe: Possible Evidence of Spontaneous Vortex State" J. Phys. Soc. Jpn. **79**, No.8 (2010) 083708.



研究課題名 量子化磁束の動的秩序化と格子方位

研究代表者名 九州大学・高等教育開発推進センター・小久保伸人

研究分担者名 東北大学·金属材料研究所·西嵜照和、小林典男

1. はじめに

第2種超伝導体に誘起される量子化磁束は、互いに働く斥力相互作用により、磁束格子と呼ばれる弾性 格子を組むことが知られている。磁束の格子状態は、格子の向き(方位)や構造(対称性)で特徴付けら れ、静的な場合、超伝導体を構成する母体原子配列の結晶軸や異方性など微視的な環境を考慮することに より理解されてきた。これに対し、磁束格子を電流で駆動した動的な場合、微視的環境の影響が減少する ため、特に高速ではどのような格子の方位や構造が現れるのか自明でない。格子方位が運動方向に揃う方 位回転や「位相スリップライン」として注目される磁束チェイン構造への構造転移が理論的に提案されて いるが、いずれも実験的に全く明らかにされていない。高速域の秩序構造を捉える有効な測定手段がない ことが原因として考えられる。

磁束格子の運動は、格子の周期性を反映した速度変調(洗濯板効果)を伴う。これを交流電流で共鳴的に捉える実験方法がモードロック共鳴である。共鳴点における磁束の速度 v は、共鳴条件 v=fa を通じて、 交流電流の周波数 f に比例する。比例係数 a は運動方向の磁束間隔を表し、この大きさから磁束格子の格子方位や格子構造を知ることができる。本研究では、高速な磁束の秩序構造を捉える高周波共鳴実験装置 を作製し、その評価としてアモルファス超伝導膜における磁束運動の秩序構造を調べた。

2. 研究経過

モードロック共鳴は、交流と直流の合成電流を超伝導試料に流し、試料に誘起される電圧から共鳴を捉え る実験方法である。今回、できるだけシンプルな(直流型)共鳴実験装置を作製した。用いた主な装置は、 高周波発信器(Agilent 社製 4420B)、直流電流源(Keithely 社製 220)、直流電圧計(Agilent 34420A) そして温度可変インサート付き超伝導マグネット(Oxford 社製:15 T)である。発信器と直流電流源の出 力をバイアスティー(Mini-circuit 社製)で接続し、~5 m 長の同軸ケーブルを使って試料に合成電流を流し た。試料は同軸ケーブルと共に温度可変インサートの試料空間に入れた。試料空間を液体へリウムで(あ る程度)満たすことにより、ケーブルからの熱流入および印加電流による発熱の影響を最小限に抑えた。 試料空間の温度は校正されたセルノックス抵抗の値と液体へリウムの蒸気圧の値から求めた。

用いた試料はアモルファス Mo_xGe_{1-x}超伝導膜(x= 78 %)である。自作した高周波スパッタ装置で Si 基板 上に成膜した。膜はリフトオフ法でホールバー状に加工した。膜厚は 0.30 μ m、長さ l は 1.55 mm である。

超伝導転移温度 T_{c} は 7.0 K、 T_{c} 近傍における第 2 臨界磁場の傾きは 2.6 T/K、常伝導における抵抗率 は 1.8 μ Ωm である。汚れた極限の関係式から、 コヒーレンス長は 5.5 nm、磁場侵入長は 0.58 μ m、 ギンツブルグ・ランダウ パラメータは 77 と求ま る。

3. 研究成果

図1にモードロック共鳴の実験結果を示す。異なる振幅の交流電流(f=100MHz)を直流電流に重 畳することにより得られた電流電圧特性である。 矢印で示すように、共鳴は16mV付近の小さなス テップとして現れた。



図 1. 電流電圧特性に現れるステップ状のモ ードロック共鳴。異なる振幅の交流電流(周 波数 100 MHz)を直流電流に重畳して得ら れた結果である。磁場は 7.3 T、温度は 3.5 K。 共鳴条件 v = fa の速度 v を磁束運動よる電圧 V(=lBv)に置き換えると、V = lBfa となる。(ここで B は磁束密度である。)すなわち、共鳴点の電圧値 は周波数に比例する。この関係を示したのが図 2 である。およそ 3 桁にわたるすべての周波数(2 MHz~1 GHz)で成立することが分かった。さら に傾き (V_f)の大きさからaの大きさを求めると、 格子方位が運動方向に揃う三角格子(図 2 のインセット)であることも分かった。

一方、別の磁場では、図3に示すように、ある周 波数(~80 MHz)を境に傾き(Vf)が変化した。 先ほどと同様に傾きの大きさから a の大きさを求 めると、垂直から平行への格子方位の回転が起きて いることが分かった。

三角格子から磁束チェインへ構造転移は磁束運動が不安定化する高速域で予想されている。共鳴電 圧の異常を伴うはずであるが、いずれの磁場の結果 にもそのような変化は現れなかった。共鳴実験で捉 えた磁束の最大速度を求めると18 m/s となる。ア モルファス MoGe 膜で予想される不安定速度(お よそ 200 m/s)にはまだ達していない。磁束チェイ ンへの構造転移を捉えるには、さらに測定周波数を 高める必要があると考えられる。

4. まとめ

1 GHz まで測定可能な高周波モードロック共鳴実 験装置を作製し、アモルファス MoGe 超伝導膜の 磁束運動が示す秩序状態を調べた。その結果、およ そ 3 桁の速度域にわたって磁束が三角格子を組ん で運動することが分かった。また、磁束速度に対し て、格子方位が回転することも明らかにした。共鳴 実験で捉えた最大速度は磁束運動の不安定化が起 こる速度のおよそ 1/10 であった。さらに高速域に おける秩序構造の検出は、今後の課題である。

学会発表

サブ GHz 帯域で捉えた磁束格子フローのモードロ ック共鳴と形状効果:多持洋孝、小久保伸人、篠崎 文重、西嵜照和、小林典男、日本物理学会第 66 回 年次大会(新潟大学)



図 2. 共鳴電圧の周波数依存性。磁場は 7.3 T、温度は 3.5 K。実線は平行な格子方位に対する共鳴電 圧条件 $V'' = lBfa_{\Delta}$ を示す。格子パラメータと運動 方向の関係をインセットに示した。平行な格子方位 の場合、運動方向の周期間隔 *a* は格子定数 a_{Δ} で与え られる。(垂直な方位の場合、*a* は列定数で与えられ る。)なお、格子定数は $a_{\Delta} = 1.075 \sqrt{\Phi_0/B} \cdot \Phi_0$ は 磁束量子である。



図 3. 周波数で割った共鳴電圧と周波数の関係。測 定磁場は 4.1 T、温度は 4.0 K である。実線は平行 な格子方位の共鳴電圧条件 $V'' / f = lBa_{\Lambda}$ 、破線は 垂 直 な 格 子 方 位 に 対 す る 共 鳴 電 圧 条 件 $V^{\perp} / f = lBa_{\perp}$ を示す。

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

研究代表者名 岡山大学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 中島康希, 七戸 希 東北大学金属材料研究所 淡路 智,渡辺和雄

1. はじめに

超伝導線をコイル状に巻いた超伝導磁石の応用は、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.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.超伝導線では一般に高温で超伝導層を生成し、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]。Nb₃Sn 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、明らかになった [2-5].

今年度は、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

SuperPower 社から市販されている Y 系超電導テープを基本の解析モデル(Model A)とした. 断面構成図を Fig. 1 に示す. 金属基板 Hastelloy, 中間(バッファ)層 Y₂O₃, YSZ, CeO₂, 超電導層 YBa₂Cu₃O_x (YBCO), Cu から構成される. Table 1 に示すように, この Cu 層の厚さを 1/2 にした Model B, 2 倍にした Model C, Model A にコイルを模擬して上下面にエポキシ樹脂層を付加した Model D を解析した. YBCO 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, 973 K の YBCO 生成熱処 理温度ですべての歪をゼロとし, 室温(300 K)まで冷却し, 事前曲げ歪を上下に繰り返して印加した場合を 模擬した。次に 70 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は, 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, す べての工程において各構成材の z 軸(長手)方向の変位は均等であるとした。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。各構成材は等方性で, Cu は弾塑性体で降伏応力が温度変化する, YBa₂Cu₃O_x Y₂O₃, YSZ, CeO₂, Hastelloy は弾性体と設定した。テープの幅(x 軸方向)は 2 mm, 長さ(z 軸方向) は 0.1 mm とした.



Table 1 解析した Model B, C, & D の特徴

Model	В	С	D
Cu の厚さ	25	100	50
μm	(A の 1/2)	(Aの2倍)	(A と同じ)
			上下にエポキシ樹脂層

Fig.1 解析した Y 系テープの断面 (A)

3. 研究成果

3.1 事前曲げ効果

線材を線材の熱処理温度 973 K から室温 300 K まで冷却し,曲げ歪を線材の上面と下面に加え,線材の 使用温度 77 K まで冷却した時の曲げ歪に対する超電導層の 3 次元(von Mises 歪)の残留歪特性を求め, Fig. 2 に示す. すべての Model で事前曲げ歪を大きくすると 3 次元歪が緩和され,特に Cu 層の厚い Model C にお いて緩和量が 0.24%と大きいことがわかった. これには Cu 層に他の構成材との熱膨張率の違いから引張 り歪が加わるとともに曲げ歪が加わって塑性変形し,超電導層の収縮率が軽減されたことによるものと考 えられる.

3.2 冷却によるはく離

エポキシ樹脂層を上下面に付けた含浸コイルを模擬した Model D は, Fig. 3 に示すようにエポキシ樹脂を 付けない Model A より各層の 3 次元歪が大きくなっていた.両端が拘束の条件のため、ヤング率の大きい 超電導層や中間層の歪は Cu に比べて小さい.

3次元応力の中ではy方向応力が最も大きくしか も端部に集中していた[7]. 各構成材のy方向応力の 最大値を Fig. 4 に示す. Model D は, Model A より超 電導層および中間層のy方向応力が大きいことがわ かる. 解析では端部および層間を拘束しているの で,はく離現象をシミュレートできないが,実際に は層間の接着力が小さいとy方向の応力の集中によ り超電導層や特に YSZ や Y₂O₃の中間層からはく離 が起こりやすいことが推論できる. これは超電導層 および中間層の厚さが薄いため,熱収縮率の大きい エポキシ樹脂の応力を受けやすいためであると考え られる.

4. まとめ

4 種類の YBCO テープ線材のモデルの残留歪等の3 次元解析を行い,次のことがわかった.

- 1) Cu の最も厚いモデルにおいて最も3次元引張 歪の緩和が大きく,曲げ歪効果が顕著に現れ た.
- 2) エポキシ樹脂含浸(Model D)は、YBCO 層や中間層の y 方向応力が含浸なし(Model A)に比べて大きく、層間のはく離を招きやすい. コイル製作において、エポキシ樹脂含浸をする場合は、薄くするか、ガラスファイバーなどの熱収縮率の小さい材料を加えるとはく離を緩和できることが示唆された.

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。



Fig. 4 77 K に冷却したときの A と D の各層における y 方向応力

参考文献

- J. W. Ekin, "Strain Scaling Law and the Prediction of Uniaxial and Bending Strain Effects in Multifilamentary Superconductors", Filamentary A15 Superconductors, M. Suenaga and A. F. Clark Ed. New York: Plenum Press, 1980, pp. 187-203.
- [2] 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 Superconductors", 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] 中島康希:平成 22 年度岡山大学大学院修士論文"YBCO 超電導テープ線材における事前曲げ効果の有限 要素法による 3 次元歪解析", 2011.



4. まとめ スピンポンピングを用いた非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。強 磁性共鳴スペクトルの半値幅の詳細な外部磁場角度依存性の評価から、試料の不均一性は十分小さいことが わかった。また、スピングラスAgMnのスピン拡散長は、室温では長く、低温では短いため、スピングラスの 磁気状態がスピン拡散長に反映されて、半値幅の温度依存性に現れるものと考えられる。 室温において逆スピンホール効果の観測にも成功し、異なる膜厚・材料を用いて実験を行うことで、スピ ングラスのスピン流に対する物性がより明らかになるものと期待される。 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・大学院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・大学院数理物質科学研究科・二瓶雅之、星野哲久、 三ツ元清孝、松本卓士、吉田典史

1. はじめに

遷移金属多核錯体は、設計性に富む有機配位子と多様な電子状態をもつ金属イオンを適切に組み合わせ ることで得られ、幾何構造に基づいた特異な物性が発現する。我々はこれまでに、適切な配位子設計と反 応条件の最適化により、常磁性金属イオンを特異な幾何配列で集積可能な多核錯体合成法を確立し、特に 磁気的性質に関して研究を行ってきた。金属イオン間の架橋様式を工夫し、強磁性的相互作用を発現させ、 分子に負の磁気異方性を持たせることで単分子磁石を合理的に構築してきた。また、金属イオン間に適切 な強さの反強磁性的相互作用が働く環状多核錯体を系統的に合成し、磁場印加に伴うスピンフリップ挙動 について詳細に検討を行った。

本研究では、特異な幾何構造を有する多核金属錯体に着目し、これまでの研究を発展させ、反強磁性環状多核錯体の高次集積化と新規な量子磁化挙動の発現を目指して研究を行った。

2. 研究経過

我々は、高度に分子設計が可能な多座有機配位子をもちいることで、キューブ型錯体、リング型錯体、 スクエア型錯体などの特異な幾何構造を持つ金属多核錯体を合理的に構築し、金属イオン間の磁気的・電 子的相互作用に基づく、多様な物理物性について検討を行ってきた。これまでに、ホイール型多核錯体の 動的・静的な磁場による磁化緩和現象に関する研究("Molecular Magnets Containing Wheel Motifs", Hoshino, N.; Ako, A. M.; Powell, A. K.; Oshio, H. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3396–3407.) や、[3×3]型グリ ッド状コバルト多核錯体の単分子磁石挙動の研究("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. *Chem. – Asian J.* **2009**, *4*, 1660–1663. **Cover Picture**)、および奇数員環クラス ターの量子磁化ステップに関する研究("Templating Odd Numbered Magnetic Rings: Oxovanadium Heptagons Sandwiched by 8-Cyclodextrins", Hoshino, N.; Nakano, M.; Nojiri, H.; Wernsdorfer, W.; Oshio, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15100–15101.) などを行った。

これらの研究結果から、分子の対称性や金属イオン間の架橋様式に依存した特異な磁気的性質が発現す ることが示唆され、特に単分子磁石的性質を示す分子では、分子の持つ大きなスピン基底多重度と負の磁 気異方性を分子設計によって如何に達成するかという合成戦略において、有用な知見を得た。また、奇数 員環化合物の磁化ステップにおいては、系統的な物性評価を行ったところ、対称心がある場合とない場合 において明らかな磁化ステップ挙動の違いが見られたことから、対称性の破れに基づく特徴的な物理現象 が発現していることが示唆された。

そこで、本年度の共同利用研究では量子磁化ステップ現象に着目し、新しい幾何構造を持つ化合物を新 規に合成し、幾何構造に基づく量子磁化ステップの制御と高次相互作用の発現を目的として研究を行った。

3. 研究成果

平面性が高く金属イオンを60度の角度で架橋可能な多座配位子 H₂L をもちい、硝酸銅4水和物と 反応させることで、銅イオン3つと配位子3つからなる正三角形環状三核コア構造[Cu₃(L)₃]ユニット 2つが1つの銅イオンをサンドイッチ状に挟み込んだ銅7核錯体[Cu₇(L)₆](NO₃)₂(1)を合成した(図 1)。また、金属イオンソースとして、Cu(NO₃)₂·3H₂O と Zn(NO₃)₂·6H₂O の混合溶液をもちいること で、中心の金属イオンが異なるヘテロ金属7核錯体、[ZnCu₆(L)₆](NO₃)₂(2)を得た。錯体1および2 の磁化率測定の結果、どれも金属イオン間に反強磁性的相互作用が働いていることが明らかとなっ た。また、500 mK での磁化の磁場依存測定では、錯体1では2段階の量子磁化ステップが4.3 T お よび11.9 T に、錯体2では1段階の量子磁化ステップが8.5 T に観測された。これらの磁気挙動を銅 イオンの磁気軌道を考慮したスピンモデルをもちいて、解析を行った。



図2 錯体1および2の磁化率の温度依存性(a, c)と0.4Kでの磁化の磁場依存性(b, d)

磁化率の解析の結果、錯体 1 および 2 ともに Cu 3 核平面内には弱い反強磁性的相互作用(1:g = 2.12 J_1 = -5.1 K, J_1 = -4.0 K; 2:g = 2.17, J_1 = -4.2 K)が働いていることが分かり、錯体 1 では中心の銅イオンと Cu 3 核平面内の銅イオン間に比較的強い反強磁性的相互作用(J_2 = -60 K)が働いていることが明らかとなった。

磁化の磁場依存測定の結果も、解析で得られた交換相互作用定数で再現することができ、錯体 1 で は 0.4 K において印加磁場の増加にともなって、 $S = 1/2 \rightarrow S = 3/2 \rightarrow S = 5/2$ のようにスピン基底 多重度が変化し、錯体 2 では $S = 1/2 + 1/2 \rightarrow S = 3/2 + 3/2$ の過程を経てスピン基底多重度が変化し たと考えられる。錯体 2 では 0.4 K において Cu3 三角形ユニット間の相互作用はほとんどないことが 分かったが、より極低温では非常に弱い相互作用が観測される可能性があり、今後の検討課題である。

4. まとめ

本研究では平面性が高く金属イオンを60度で架橋可能な多座配位子 H₂L をもちいて、Cu3核正 三角形コア構造をもつ Cu7多核錯体(1)および Cu6Zn ヘテロ金属多核錯体(2)を合成し、構造および磁 性について調べた。X 線結晶構造解析の結果、どちらの錯体も銅イオンが正三角形に配列した Cu3 核環状ユニットが形成されており、この2つの Cu3核ユニットがさらに銅イオンまたは亜鉛イオン を挟み込んだ7核構造を持つことが分かった。磁化率測定の結果、両錯体とも金属イオン間に反強磁 性的相互作用が働いていることが分かった。解析の結果、どちらの錯体でも3つの Cu イオンからな る正三角形ユニット間には弱い反強磁性的相互作用が働いていることが分かった。錯体1ではさらに 中心の銅イオンと正三角形ユニット内の銅イオン間に比較的強い反強磁性的相互作用が働くことが 分かった。極低温(0.4 K) での磁場依存磁化測定の結果、錯体1では2段階、錯体2では1段階の 磁化ステップが観測され、それぞれ、 $S=1/2 \rightarrow S=3/2 \rightarrow S=5/2$ 、および $S=1/2+1/2 \rightarrow S=3/2$ + 3/2のスピン基底多重度の変化が観測されたと考えられる。以上のように、適切な配位子設計を行 うことで、反強磁性環状ユニットとみなすことができる銅3核環状ユニットを構成要素として含む7 核多核錯体を得、特異的な構造を反映した磁化ステップを観測した。これらの系では、さらに 20mK などの極低温域での磁化測定によって、Exchange Bias 効果の発現などが期待できる。

研 究 課 題 名 ウラン化合物における量子相転移の研究

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・服部泰佑、名古屋大学・大学院理学研究科・佐藤憲昭 金沢大学・理工学研究域・大橋政司、兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・本山岳

1. はじめに

Saxena らによる強磁性体 UGe2における超伝導体の発現は超伝導研究者を驚かせた。この物質では U の 5f 電子が磁性と超伝導の双方の起源になっていると考えられ、希土類元素が磁性を担う RhB 系の強磁性超 伝導体とは一線を画している。UGe2では超伝導は加圧下でしか起こらなかったが、2007 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、³He 超流動で実現しているスピン三重項対の対状態、中でも磁場中でのみ実現する non-unitary の対状態である可能性も高く、今まで類を見ない超伝導体と考えられる。一方、UCoGe の強磁性は、転移 温度が Tcurie~3 K と低温であることから強磁性量子臨界点近傍に位置し、強磁性量子臨界点と超伝導の関 連にも興味が集まる。今までは反強磁性量子臨界点と超伝導の関係が多くの強相関系電子物質で研究され てきたので、それらとの関係にも興味が集まる。

さらに U 系化合物の問題として、強磁性体 UNiSi2の量子臨界点の探索や、隠れた秩序相を持つ超伝導 物質 URu2Si2の圧力誘起相転移についても同様の興味がもたれる。我々は良質な単結晶を育成し詳細に試 料評価を行なった試料を用いて、これらの化合物で実現している強磁性状態や超伝導状態、あるいは量子 臨界点と超伝導の関係を、核磁気共鳴実験やコンプトン散乱実験から明らかにすることを目指す。

2. 研究経過

UCoGe では良質な単結晶に成功した。数種類の単結晶を調べることにより、強磁性や超伝導転移に関し 試料依存性が大きいことが明らかになった。特徴的な試料に対し希釈冷凍機温度までの磁化測定、 NMR/NQR 測定を行なった。

UNiSi2 に関しては、MPMS 用高圧下磁化測定セルの立ち上げを行った後、強磁性キュリー温度の圧力 依存性を測定し、磁気量子相転移圧力を決定する。URu2Si2 に関しては良質な単結晶を育成し、隠れた秩 序の前後で Si サイトの NMR や、Si サイトを Ge に置換した試料で Ge サイトの電場勾配に変化が見られ るか調べる。さらにコンプトン散乱実験により、5f 電子の運動量分布を測定し、隠れた秩序に関する情報 を得る。

3. 研究成果

UCoGeの良質な単結晶試料を用い、⁵⁹Co核の核四重極共鳴実験を行い1) T_{Curie}以下の1Kでは試料の全 領域が強磁性状態になっていること、2) 超伝導は強磁性領域で起こっていることを明らかにした。さらに 3) UCoGe と同じ結晶構造を持つ参照物質 YCoGe では強磁性も超伝導も見られない通常金属であること明 らかにした。これらの結果から、Uの5f電子が強磁性と超伝導の起源になっていることを実験的に示した。 低温の磁化測定より、通常の超伝導体で観測されるマイスナー効果や下部臨界磁場 H_{cl}での kink が観測さ れないことから UCoGe では自身の持つ磁化によりゼロ磁場においても磁束が生まれている「自己誘導渦糸 状態」が実現している可能性を指摘した。さらに常伝導状態の核スピン格子緩和率の測定から、c 軸方向に イジング的な(モーメント方向の縦ゆらぎの)強磁性ゆらぎが存在することを示した。理論研究からは、この 磁気ゆらぎによりスピン三重項超伝導が引き起こされる可能性も指摘されており、超伝導との関連性に興 味が集まる。

URu₂Si₂では対称性の破れに注目した NMR 実験を行っているが、現在までのところ隠れた秩序の前後で 異常は観測できていない。一方、最近のコンプトン実験から同型の結晶構造を持つ CeRu₂Si₂において重い 電子状態の形成に関する結果が得られている。育成した URu₂Si₂の良質な単結晶試料を用いた実験環境の 整備が完了し、今後、隠れた秩序による電子状態の変化について研究を積み重ねる。

4. まとめ

UCoGeの研究では、着実に研究が進んでおり、昨年度は強磁性と超伝導のミクロな共存、今年度は強磁 性超伝導が持つと期待されていた「自己誘導渦糸状態」の可能性や、超伝導の発現機構に関係する磁気ゆ らぎの研究と進んできている。さらに URu₂Si₂の隠れた秩序の問題では、フェルミ面研究では新たに注目 されているコンプトン散乱実験で新たな局面を迎えようとしている。

量子ビームと数値シミュレーションによるスピン系の新奇量子相の探索

研究代表者名 原子力機構 Spring-8 坂井徹

研究分担者名 東北大金研 野尻浩之

1. はじめに

近年、低次元量子スピン系・ナノ磁性体・強相関電子系の強磁場下の性質として、スピンギャップ・朝 永・ラッティンジャー液体・スピン液体・マグノンのボーズアインシュタイン凝縮・スーパーソリッド・ カイラル液体などの新しい量子相が理論的に予測され、その検証実験が進められている。これらの量子相 は非自明な特性を持つことから、比熱や磁化率などの基本的な物性測定だけでは、単なる状況証拠にしか ならず、もっと具体的に電荷やスピンの構造とダイナミクスを直接捉えるための、放射光 X線・中性子な どの量子ビームによる測定が待望されている。このような背景のもと、本研究では、研究代表者がこれま でに理論的に予測してきた新奇な量子相について、金研・野尻グループによる量子ビームの測定を行い、 その実験データを、具体的な系に即した理論模型の数値シミュレーションにより定量的に解析するという 共同研究を進めてきた。本年度はとくに、野尻グループで実験が進められているスピンラダー系のスピン ギャップ現象に焦点をあてて研究を進めた。

2. 研究経過

最近合成されたスピンラダー系化合物について、野尻グループにおいて、30 テスラまでの強磁場下で電 子スピン共鳴(ESR)測定がおこなわれ、スピンギャップが消失する臨界磁場付近で、線幅の著しい増大 が観測され、さらに臨界磁場以上の高磁場側で反強磁性共鳴が観測された。この実験結果を数値シミュレ ーションにより再現し、この量子相転移のメカニズムを解明するため、研究代表者・坂井が数回金研・野 尻グループを訪問し、実験の詳細を聴取するとともに、具体的なスピンラダー系理論模型を構築し、その 数値対角化によるシミュレーションを実行して実験結果と比較検討した。

3. 研究成果

スピンラダー系の理論模型に対する数値対角化によるシミュレーションと有限サイズスケーリン グの解析により、スピンギャップが消失する臨界磁場より高磁場側では、朝永・ラッティンジャー液 体と呼ばれる臨界スピン液体状態が実現し、ここに三次元的なラダー間相互作用が加わると、反強磁 性長距離秩序が実現することが理論的にわかった。したがって、試料のスピンラダー系は十分強いラ ダー間相互作用があり、それによって三次元的な反強磁性長距離秩序が実現し、その結果として ESR の線幅の増大及び反強磁性共鳴が観測されたことが推定される。さらに、臨界磁場の値やスピンギャ ップのスペクトルの磁場依存性を数値対角化によるシミュレーションと比較することにより、試料中 の結合定数を見積もることもできた。

4. まとめ

本研究では、野尻グループで観測されたスピンラダー系の磁場中電子スピン共鳴における線幅の増大、 及び反強磁性共鳴が、十分大きいラダー間相互作用に起因した、臨界磁場以上における三次元的反強磁性 長距離秩序によるものであることが判明した。そしてこの量子相転移の起源は、スピンラダー系における スピンギャップ相から朝永・ラッティンジャー液体相への磁場誘起量子相転移であることも明らかとなっ た。今後は、この量子相転移のユニバーサリティを決定するための臨界指数などの解析を進める予定であ る。
遷移金属炭化物を用いた分子スピントロニクスの研究

物質・材料研究機構・三谷誠司

物質・材料研究機構・介川裕章、東北大学・金属材料研究所・水口将輝、高梨弘毅

1. はじめに

近年、強磁性金属とフラーレンなどのナノカーボンとを組合せたナノ構造体において巨大な 磁気抵抗効果が発見される等、分子スピントロニクス分野の進展が目覚ましく、興味を集めて いる。しかし、金属系スピントロニクスの試料と比較して、実験の再現性を得るのが難しいな ど、克服すべき問題も多く残されている。それらの問題の一因は、磁性金属と分子の間の界面 が well-definedでないことにあると考えられており、界面での化学結合状態の理解と制御が重 要であると思われる。

本研究では、安定した界面を得ることを目的とし、通常用いられる遷移金属強磁性体に替え て、炭化物強磁性体を用いたナノ構造素子を作製し、顕著かつ再現性に優れるスピン輸送現象 の観測を試みる。

2. 研究経過

本年度は研究の第一段階として、FeやCoの炭化物を中心に、強磁性を発現する遷移金属炭化 物薄膜の作製に関して検討を行った。遷移金属と炭素の同時スパッタ法では、それらのスパッ タ速度が大きく異なるため特段の工夫が必要である。合金ターゲットを用いる場合には、ター ゲットの作製プロセス(焼結かどうか等)や脆さが問題となる。

上記に加えて、従来からの研究の継続であるが、Co-C₆₀系グラニュラー薄膜における、コトン ネリングのスピン依存伝導に及ぼす効果の解析手法に関する研究を行った。これは現象の基礎 的理解において、本研究課題に密接に関係しており、今後重要になってくる可能性のある問題 である。

3. 研究成果

炭素系薄膜のスパッタ法に関して種々検討し、一定のノウハウを得た。炭素量がある程度多 くても焼結ターゲットを用いた方法によって、高品位試料を作製できる見通しを得た。

また、コトンネリングのスピン依存伝導に及ぼす効果の解析手法に関しては、コトンネリン グ機構の微視的詳細によらず、電圧依存性を解析することによってコトンネリングの次数を見 積もることが有効であるとの知見を得た。

4. まとめ

炭化物強磁性体を用いた分子スピントロニクス研究の基礎として、炭化物薄膜作製のための スパッタ法に関してノウハウを得、また、コトンネリングがスピン依存伝導に及ぼす効果の解 析手法等について理解を深めた。 格子系と結合した低次元量子スピン系の磁気励起

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・藤田 全基

1. はじめに

ー次元反強磁性スピン 1/2 量子スピン系は格子系と結合すると、スピン・パイエルス転移を起こし磁気 励起にギャップ(スピンギャップ)を生じる。CuGeO3 は無機物で最初に発見されたスピン・パイエルス 物質として有名である。この物質には最近接スピン間だけでなく、次近接スピン間にも反強磁性相互作用 が含まれていることが知られており、磁気的フラストレーションを伴う一次元スピン 1/2 量子スピン系と 見なされる。しかし、フラストレーションによるスピンギャップは小さいと考えられており、スピン励起 で観測されるギャップの主要な部分は、スピン・パイエルス転移による格子変位に伴うダイマー生成に起 因する。磁気励起構造の主要な特徴は分担者の藤田により14年前に解明された。最近稼働を始めた J-PARC はその当時より格段に進歩した分解能を持っており、以前の結果を凌駕する詳細な非弾性中性子散乱が可 能となっている。CuGeO3 に対する実験はすでに始まっており、より詳細な議論が可能な状況となってき ている。そのような状況の下で、新たな実験結果に対応した理論研究が求められている。本研究の目的は、 代表者が開発している動的密度行列繰り込み群法を CuGeO3 に適用して、格子の自由度と強く結合した低 次元スピン系のスピン励起構造の詳細を明らかにすることにある。

2. 研究経過

スピン・パイエルス模型は、非断熱極限におけるフォノンに対しては、ダイマー転移後もフォノンのソフト化を起こさないことが、以前の研究により指摘されている。また、そのフォノンの効果がスピン・フォノン間相互作用を通じてスピン励起に顔を出す可能性が同時に示唆されている。一方、スピン・パイエルス模型は、非断熱極限でハミルトニアンを適当に変形することにより、スピン 1/2 ジグザグ鎖にマップさせることが可能であり、スピン液体相とダイマー相の転移を起こすフラストレートした系と考えることができる。そこでまず、次近接反強磁性相互作用まで考えた *J*-*J*-*L*模型に、格子変位による最近接反強磁性相互作用 *J*の変化を加えた模型を設定し、そのスピン励起構造を動的密度行列繰り込み群法を用いて調べることにした。次いで、フォノンを量子的にあらわに取り込んだ動的密度行列繰り込み群法の計算をスピン・パイエルス模型に対して実行した。分担者の藤田とは計算結果と J-PARC での CuGeO3 に対する実験データとの比較・議論を行った。

3. 研究成果

フォノンを最近接反強磁性相互作用に対して有効的に繰り込んだ J-J 模型の動的スピン構造因子の計算結果と、フォノンを量子フォノンとしてあらわに取り込んだスピン・パイエルス模型に対する計算結果を比較したところ、スピン分散に異なった振る舞いを見つけることができた。さらに、有効 J-J 模型には見られなかった量子フォノンを厳密に扱ったことに起因する特有の磁気励起構造を見つけることができた。これは特定のエネルギー・運動量空間に現れる。この起源は、量子フォノンをまとったスピン励起構造を理解することができる。また、フォノン自身のグリーン関数を計算することでフォノン励起構造を同定し上記の理解を確認した。現在、これらの成果を出版論文としてまとめているところである。

4. まとめ

本研究の最終目的は、格子の自由度と強く結合した低次元スピン系である CuGeO₃のスピン励起構造の 詳細を明らかにすることであった。J-PARC での実験結果と計算結果が完全に一致するまでには至らなか ったが、理論サイドからどのエネルギー・運動量領域にフォノンの効果が現れるべきかを提案することは できた。今後、実験精度の向上と理論模型の精密化を通じて、更なる両者の一致とその背後にある物理の 解明が進むものと期待される。 S=1/2 および S=1 種を含む有機磁性体の磁場中物性

大阪府立大学・理学系研究科・細越裕子

大阪府立大学・理学系研究科・今澤貴史、岩瀬賢治、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。本研究では、分子内に 2 つの S=1/2を含む有機ビラジカルが、分子内相互作用で形成する S=1種の磁気状態を検討した。具体的には、 ニトロキシド系有機ビラジカル F₂PNNNO およびフェルダジル系有機ビラジカル *m*-Ph-V₂の磁気的性質 を磁化や磁気共鳴から検討する。

2. 研究経過

分子内に2つのフェルダジルラジカルを含むビラジカル m-Ph-V₂は、結晶中で2種類の分子間接近を含 むが、磁化率の温度依存性は、2 分子が二量化したモデルで定性的に説明できた。この物質の磁気相互作 用を詳しく解明するために、低温磁場中の磁化測定を行った。一方、分子内に2種類のニトロキシド系ラ ジカルを含む F₂PNNNO は歪んだ蜂の巣格子を形成し、非磁性の基底状態を取る。X バンド・Qバンド電 子スピン共鳴実験では単一の吸収スペクトルが観測されていたが、昨年、4.8 T の磁場中での電子スピン共 鳴スペクトルを行い、吸収スペクトルが5本程度に分裂することを見出していた。この物質のスピン状態 を解明するためには、周波数依存性や結晶方向依存性の実験が必要と思われた。

3. 研究成果

³He 冷凍機とパルス磁石を組み合わせた磁化測定システムを用いて、0.5 K において *m*·Ph·V₂の磁化測 定を行った。二段階の飽和が観測されたが、最初の飽和では磁化が直線的に増大し、二段目の飽和がなだ らかな上昇を示すことから、クラスター系というよりはむしろ無限系の磁気ネットワーク形成が示唆され た。結晶構造に見られた2種類の分子間接近によって交替ラダーが形成されていると考えられるので、今 後理論的な解析を行いたい。一方、F₂PNNNO 単結晶を用いて、外部磁場を各結晶軸に平行に加えながら 電子スピン共鳴実験を行った。各結晶軸に対して135 あるいは190 GHz と、360 GHz の2つの周波数を 用いて 2~20 K の温度範囲で実験を行った。ピーク分裂の温度変化が小さいこと、磁場印加方向に依存し てピーク分裂が変化することが明らかとなった。また、異方性の小さい試料の共鳴周波数を精密に決定す るために適した磁場マーカーの検討も行った。

4.まとめ

有機ビラジカル2種類について、パルス強磁場中での磁化測定と電子スピン共鳴実験を行った。2 つのS = 1/2が強磁性的に結合した有機ビラジカル m-Ph-V₂の強磁場磁化測定から、分子内磁気相互作用が数十K程度であること、分子間に少なくとも2種類の反強磁性相互作用が働くことを明らかにすることができた。引き続き、基底状態に関する実験的研究と磁場中挙動に関する理論的考察を行ってゆく。一方、数百Kの強い分子内強磁性相互作用によってS = 1種を形成している有機ビラジカル F₂PNNNO単結晶について電子スピン共鳴実験を行い、異方的なピーク分裂を観測した。分子間相互作用と磁気異方性について解明するために、より強磁場中での実験を今後行うとともに、理論的考察も進めてゆく予定である。

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

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。

われわれはこれまでにAr⁺イオンエッチングと 400℃以上のアニールによってL1。 FePt (001)規則合 金薄膜の清浄表面の作製と評価を報告してきた。 しかし、スピン偏極表面準位をより明瞭に検証す るためには、最表面層の元素をコントロールした清浄表面の作製と評価が不可欠である。この問題を 解決する有力な手法の1つは、単原子層交互蒸着法によって高品位なエピタキシャルL1。型規則合金 薄膜を作製し、そのSTM/STS観察を行うことである。現有の装置ではPtの蒸着が困難なため、今回は単 原子層交互蒸着法によるL1₀FePd (001) 薄膜の作製とそのSTM観察を行ったので報告する。

2. 研究経過

実験はLEED/Auger, STM観察が可能な超高真空蒸着装置(<5×10⁻¹¹ Torr)で行った。Cr, Fe, Pdの蒸着には電子ビームガンを用い、Auの蒸着はK-cellを用いて行った。L1₀FePd(001)薄膜はAu(001)-(5×28)清浄表面上に、FeとPdを1原子層ずつ交互にn回積層させる単原子層交互蒸着法([Fe/Pd]n)により作製した。図1には今回の実験で用いた薄膜の層構成を示す。基板にはMg0(001)単結晶板を用い、その上にCr層を3nm室温蒸着し、Au層を基板温度250℃で100nm成長させた後、300℃でアニールを行いAu(001)清浄表面を作製したものを用いた。Au(001)清浄表面特有の再配列はSTMによって確認した。Auの表面偏析を避け、かつ原子レベル平坦な清浄表面を得るために、n=1のみ[Fe(1nm)/Pd(1ML)]としn=1~4までは室温蒸



着した。その後は [Fe/Pd] 5-8 層以上は基板温度を上げて成長させる2段階成長法を用いて作製した。

3. 研究成果

異なる条件で作成した薄膜の比較の例として、図1には(A) [Fe/Pd]n=4まで室温蒸着後150度アニ ール(B) [Fe/Pd]n=4まで室温蒸着後n=5-8基板温度150度で作製したFePd(001)薄膜のSTM像 を示す。(走査範囲は90nm)(A)室温蒸着後150度アニールした試料では原子レベルで平坦なテラス は形成されず、島状成長していることがわかる。島の粒子の大きさは4~7nmである。これに対して(B) n=4まで室温蒸着後n=5-8基板温度150度で作製した試料では、平坦なテラスと高さ(深さ)1ML の四角い島(穴)が形成されており、そのステップの方向も<110>方向に配列している様子が観測さ れている。LEEDの結果p(1×1)構造が観察され、オージェ電子分光法によって試料清浄度を確認 したところ、Auの表面偏析を抑制し、C, 0₂などの不純物は検出感度以下であることを確認している。



図1FePd 薄膜のSTM 像 (90nm×90nm)

L1₀型規則合金薄膜が形成されているかどうかはX線回折、または磁化測定によって確認することがで きる。図2にはその1例として[Fe/Pd]n=4まで室温蒸着後n=5-8基板温度150度および300度で 作製した試料L1₀FePd(001)薄膜の磁化測定の結果を図2に示す。磁化測定は東北大金研高梨研に設置 されている極磁気カー効果測定装置を用いて室温で行った。



両者ともに、磁化の容易方向は試料の面内方向 であり、大きな垂直磁気異方性を示していない ことがわかる。すなわち十分な規則度を有する L1₀FePd(001)薄膜が形成されていないことを示 す。しかし、両者を比べると基板温度 300 度で 作製した試料の方が垂直磁気異方性が大きくな っていることがわかる。

4. まとめ

単原子層交互蒸着法によって高品位なエピタキシャルL1₀型FePd(001)規則合金薄膜の作成とSTM、 LEED, AESを用いた構造の評価とその磁化測定を行なった。 $[Fe/Pd]n = 4 \pm c = 3 \pm \pi = 5 - 8 \pm \pi = 150 - 300$ 度で作製した結果、Au, C, O₂の表面偏析を抑制し原子レベルで平坦なテラスを有するFePd(001)薄膜の作成に成功した。しかし磁化測定の結果、+分な規則度を有するL1₀FePd(001)薄膜 が形成されていないことも判明した。

今後は作成条件を最適化することにより、十分な規則度を有する高品位なエピタキシャルL L1₀FePd(001)薄膜が可能になると考えている。最表面層の元素をコントロールした清浄表面の作製す ことにより、スピン偏極表面準位をより明瞭に検証することができると期待している。

原子層制御交互蒸着法による L1₀型および L2₁型規則合金薄膜の作製と 磁気特性の最適化

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, 桜庭裕弥, 高梨弘毅

1. はじめに

最近,磁気記録関連分野では,記録密度のさらなる向上を目指し,規則合金を構成磁性材料として利 用する提案がいくつかなされている。記録媒体用材料としては、高い垂直磁気異方性を実現するために FePt 合金をはじめとする L1。合金が、ハードディスク用読み取りヘッドや磁気ランダムアクセスメモリ ー用材料としては、伝導電子が高いスピン偏極率を示す L2,型ホイスラー合金が注目を浴びている.し かしながら、これらの合金を規則化させる際には、一般に、低温での成膜後に高い温度でのポストアニ ールが必要となり,素子加工プロセスとの整合性に課題を残すケースがみられている.また,結晶配向 性の向上や結晶規則度の制御は熱平衡状態下での作製条件の最適化に頼らざるを得ず、多くの場合、高 度に規則化した合金から期待される潜在的能力を十分に引き出すには至っていない。新たな材料作製法 を通じてこれらの問題を克服する1 つの戦略として、原子層制御交互蒸着法の利用が期待される.本共 同利用研究は、これまで原子層制御交互真空蒸着法を用いて L1。型構造を有する規則合金薄膜を作製し てきた東北大学金属材料研究所・高梨グループと、L2,型ホイスラー合金を作製してきた名古屋工業大 学・壬生グループが共同し、それぞれのグループのノウハウを用いて作製した薄膜試料を提供し合い、 壬生グループが得意とする計測技術であるメスバウアー分光を通じて試料の局所的な構造や磁性を評価 し、高梨グループが得意とする計測技術である電流垂直方向磁気抵抗効果測定を用いて磁気抵抗効果に 及ぼす界面効果の影響などを評価することによって、高いパフォーマンスを示す磁性規則合金材料を探 索して行こうとするものである.

2. 研究経過

原子層制御交互蒸着法を用いた L1₀型規則合金 FeNi 薄膜の作製を東北大学にて試み, L2₁型規則合金 Co₂MnSn を含む強磁性/非磁性多層膜の作製を名古屋工業大学にて試みた.前者は高い垂直磁気異方性の実現を目指したもの,後者は高い電流垂直方向磁気抵抗効果の実現を目指したものである.作製された FeNi 薄膜の局所物性(内部磁場,電場勾配)測定および相同定をメスバウアー分光法を用いて名古屋工業大学にて行い, Co₂MnSn 系多層膜の微細加工および電流垂直方向磁気抵抗効果測定を東北大学にて行った.

3. 研究成果

FeNi 薄膜においては、バッファー層および基板温度の適切な選択により垂直磁気異方性が誘起される ことが、東北大学のグループにより確認された.メスバウアー分光法を用いてFeNi 薄膜の評価を行った 結果、垂直磁気異方性がみられなかった試料はA1型不規則合金相ほぼ単相からなるのに対し、垂直磁化 傾向がみられた試料ではL1₀型規則合金相とA1型不規則合金相が共存していることがわかった.L1₀型 規則合金相の割合は最大 54%程度であった.今後、この情報を試料作製にフィードバックし、L1₀型規 則合金相の割合を増加させることにより、より大きな垂直磁気異方性を実現することができるものと期 待される.一方、L2₁型規則合金 Co₂MnSn を含む磁性多層膜の電流垂直方向磁気抵抗効果測定に関して は、時間的制約もあり微細加工条件の最適化が十分でなく、大きな磁気抵抗効果や系統的なデータが得 られるには至っていない.問題点と対策については既に十分議論されており、次年度以降の発展が期待 できる.

4. まとめ

両グループの試料作製技術と測定技術を相補的に用い,規則合金を用いた垂直磁化膜と磁気抵抗素子の作製と特性最適化に向けての研究を進めた.特に,垂直磁気異方性を示す FeNi 薄膜に関しては,他の手法では得られないユニークな情報が得られており,今後さらなる発展が期待できる.

希十類多核錯体における磁気的相互作用の改善と新規単分子磁石への展開

研究代表者 電诵大先進理工・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、吉居俊輔 東大院総合文化・岡澤 厚、電通大先進理工・藤原 慶、島田貴士

1. はじめに

我々はこれまでに希土類 Ln (4f) イオンと遷移金属 M (3d) イオンを含む物質を合成し、単分子 磁石としての性能評価を進めてきた。そのような磁性材料の開拓において、性能の改質、改善(ヒ ステリシス発現温度の向上など)は急務である。さらに、その交換相互作用とエネルギー準位を高 周波 (HF-)EPR と磁化測定により評価してきた。HF-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、相互作用を精密に決定できる。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。

2. 研究経過

我々の試料は 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。この錯体の中で働 く 4f-3d 交換相互作用は単分子磁石の性能にどのような影響を与えるか。この命題に解を与えるため には、3d スピンの大きさを変えて、それに応じて 4f-3d の大きさを系統的に変化させられるような 同形分子を構築して調査することとした^{1,2)}。特に反磁性イオンを選んだ場合には交換相互作用を欠 落させることができる。磁性材料に対する開発設計指針を得ることを目標とする。

また、4f-3d イオン間に磁気的相互作用が働いているとき、この大きさを精密に決めることは従来 困難であった。我々はこの問題に対して一つの解答を与えた。その手法は以下の通りである:(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-3d 間に反強磁性的相互作用が 働く場合)。(2) その相互作用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。特に 4f-3d 間に強磁性的相互作用が働く場合、負の交差磁場は EF-EPR によって のみ測定できる。(4) 交差磁場の大きさから相互作用定数を求める。現在、種々の構造を有する 4f-3d ヘテロ金属錯体を用いてこの手法の一般性を確認しつつある^{3,4)}。

3. 研究成果

今回、同形結晶となる $[Dy_{2}M]$ の系で単分子磁石開発を展開した²⁾。 $M = Ni^{II}(S = 1)$ と $M = Cu^{II}(S)$ = 1/2) は既に報じているが、M = Pd^{II} (S = 0) は新規化合物である(図1)。 $[Dy_2Pd]$ はパルス磁化測 定においてヒステリシスを示した(図2)。交流磁化率の結果などと併せて、ヒステリシスの発現は 磁化の反転が低温において凍結(ブロック)することに起因することを確認した。









磁化反転のダイナミクスは Arrhenius 式に従い、[Dy₂Pd] について、 $\Delta/k_{\rm B} = 28.6(11)$ K、 $\tau_0 = 8.0(19)$ ×10⁸ s と求められ、ブロッキング温度を見積もると $T_{\rm B}$ = 1.1 K となった。この温度以下でヒステ リシスが観測されるという予想は、磁化曲線の測定結果と矛盾しない。同様な測定と解析によれば、 単分子磁石である [Dy₂Cu] について、その性能がやや向上し ($\Delta/k_{\rm B}$ = 47(4) K、 $T_{\rm B}$ = 1.8 K)、さらに $[Dy_2Ni]$ は、その傾向が顕著であった ($\Delta/k_B = 62(4)$ K、 $T_B = 2.5$ K)。まとめると、3d スピンが大き

いほど、より高い活性化エネルギー障壁とブロッキング温度が得られることがわかった。

次に、4f-3d 間の磁気的相互作用の評価を述べる。これまで主として Cu や Ni 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てきたが、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³⁾。Cu²⁺ (3d¹) と V⁴⁺ (3d⁹) 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。研究対象として最も 系が単純な二核系を選んだ (図 3)。M = Cu, V と Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er を組み合わせた [LnM] 錯 体を合成した。X 線結晶構造解析によれば全て同形であり、4f-3d の間はフェノラート酸素一原子で 二重に架橋されている。

磁化と HF-EPR 測定を併用して、相互作用定数を求めた結果を図4に示す。 Cu^{2+} を用いると強磁性的カップリングが得られ、その相互作用定数の大きさは Gd から Er へ原子番号に応じて単調に減少した。 V^{4+} の場合には、反強磁性的な Gd-V を除いて相互作用は小さかった。



図3 [LnCu] の結晶構造解析図。[LnV] は Cu²⁺の替わりに VO²⁺で与えられる



図4 [LnM] における J_{Ln-M} の Ln と M の依存性

強磁性的相互作用には Ln と M の磁性軌道の直交が必要条件である。Cu²⁺ と V⁴⁺ の比較におい ては、前者が強磁性的、後者が反強磁性的相互作用を示すことは磁性軌道の対称性の違いで説明され る。また、4f 不対電子数は Gd³⁺ の7を最大にして、そこから遠くなるに従って減少する。つまり、 相互作用定数は 4f 不対電子数に依存しており、軌道角運動量からの寄与や磁気異方性とは無関係に、 スピン-スピン相互作用が交換相互作用に本質的であることを示す。さらに、[Ln₂Cu₂]の系における検 討では、軽/重希土類の二群を比較すると、相互作用は Gd を境にして強磁性/反強磁性が入れ替わ ることが示された⁴⁾。これは、全角運動量がそれぞれ J = L - S, L + S であり、前者では $J \ge S$ は異符 号、後者では $J \ge S$ が同符号であることから説明できる。つまり、スピン角運動量が相互作用全体の 符号を決定付けると考えられる。

4. まとめ

単分子磁石の開発において、4f-3d ヘテロ金属錯体は有望な骨格であることを確認した。特に3d ス ピンの存在は、高いブロッキング温度を得るための鍵因子となる。単分子磁石の合成開発において、 材料開発の設計指針の一つを得ることができた。また、交換相互作用の精密な決定を進めて、相互作 用定数に規則的な元素依存性が見られることを明らかにした。周期律の理解を一歩進めることができ たと言ってもよい。これは、将来 NdFe や SmCo 等の商業的磁石の開発などにも適用できるかもしれ ない。本研究の推進を通じて、我々の提案している実験手法の一般性や応用発展性を検証できた。有 機フリーラジカルを希土類イオンに直接配位させた錯体を用いた実験により、現在、4f-2p ヘテロス ピン系についてもこの手法が実施可能であることが示されつつある。

発表論文

- "Ferromagnetic Gd-Cu, Tb-Cu, and Ho-Cu Couplings in Isomorphous [Ln₂Cu] Complexes," A. Okazawa, R. Watanabe, M. Nezu, T. Shimada, S. Yoshii, H. Nojiri, and T. Ishida, *Chem. Lett.*, **39**, 1331-1332 (2010).
- "Single-Molecule Magnet Behavior Enhanced by Magnetic Coupling between 4f-3d Spins," A. Okazawa, H. Nojiri, T. Ishida, and N. Kojima, *Polyhedron*, in press (2011) 10.1016/j.poly.2011.03.020.
- "Chemical Trend of 4f-3d Exchange Couplings in Heterometallic Complexes with Ln = Gd, Td, Dy, Ho, Er and M = Cu, V," R. Watanabe, K. Fujiwara, A. Okazawa, G. Tanaka, S. Yoshii, H. Nojiri, and T. Ishida, *Chem. Commun.*, 47, 2110-2112 (2011).
- 4) "Exchange Couplings in One-dimentionally Arrayed 4f-3d Heterometallic [Ln₂Cu₂]_n Compounds. A Chemical Trend of the Coupling Parameter," A. Okazawa, K. Fujiwara, R. Watanabe, S. Yoshii, H. Nojiri, and T. Ishida, *Polyhedron*, in press (2011) 10.1016/j.poly.2011.03.007.

光スピン間相互作用を利用した、スピン流の高速計測と制御

研究代表者名 日本大学理工学部・電子情報工学科・塚本 新

研究分担者名 東北大学·金属材料研究所·齊藤英治

1. はじめに

スピントロニクスデバイス研究分野において、その高集積化のみならず、高速化が極めて重要な課題と なっており、本研究では、光スピン間相互作用、伝導・局在電子からなるスピン流の制御に向けた高速ス ピンダイナミクス制御・解明を主目的とする。主に局在スピンを対象とし、光、物質内スピンの持つ角運 動量情報の高速伝達・変換に向け、対象材料に対する電流・スピン流伝導特性の計測・評価および、超短 時間パルス光源を利用した、極短時間領域でのスピン状態検出・ダイナミクス計測を相補的に実施する。

本年度は、強く結合した伝導・局在電子磁性に基礎を置く磁性体自体のスピンダイナミクス特性制御法 に重点を置き、磁性体内において情報を担う角運動量と、磁場等により誘起されるトルクの大きさを決定 する磁気モーメントとの関係を、従来のフェロ磁性体に比べ高い自由度で制御する方法、動的特性との相 関につき検討を行う。

2. 研究経過

本研究では、上記目的のため、副格子磁化を有するフェリ磁性体に注目し、実効的な磁気モーメント、 実効的な角運動量を、組成・温度特性に対するそれらの補償状態も利用し広範囲な制御を図る。具体的に は GdFeCo からなる希土類遷移金属合金薄膜つまり 3d/5d/4f 電子系からなるフェリ磁性体を対象とし、正 味の角運動量・磁気モーメント間の関係が強く動特性に現れる角運動量補償点近傍の組成範囲につき検討 した。フェリ磁性体の磁気構造ダイナミクスは、反値全幅 90fs 程度の超短パルスレーザー光を光源とした ポンプ・プローブ計測法による時間領域高速磁化応答測定を行った。

3. 研究成果

本年度の主な成果は以下の通りである。

- 1. 実効的"角運動量"制御検討につき、反平行な副格子磁化を有する重希土類 (Gd) および遷移金属 (FeCo) からなる合金の組成調整により、実効的"角運動量"の変化を示す歳差運動および Gilbert ダンピング 定数 α の広範な変化を確認した。超短パルス光利用超高時間分解能スピンダイナミクス計測を用い、特 に α 値は、Gd 量 x=20~29at.%の範囲で"角運動量補償"組成近傍である x=23.5at.%で極大を示し、0.05 ~0.31 という広範な変化を確認した。
- 2. 磁気モーメント由来の補償現象である磁化補償現象を利用し、磁化の歳差スイッチングが励起可能で あることを確認した。これは、直流磁場中にて超短パルス光照射により磁化補償点を越える極短時間加 熱を行うことで実効的磁気モーメントの向きを反転し、磁化に反転トルクを与え得る事を示す。
- 3. 電流・スピン流伝導特性計測用電極構造形成につき、上記磁性合金試料体へ種々の積層構造における 歳差運動励起条件検討、新規プラズマイオンエッチング装置導入および加工条件検討、エッチングマス ク用電子線リソグラフィ装置導入検討を行った。

まとめ

今回、強く結合した 3d/5d/4f 電子系からなる GdFeCo フェリ磁性体を対象とした超高速分光計測により、 角運動量補償現象に起因した正味の磁化が示す歳差運動およびダンピング定数の増大効果、比較的大きな 組成依存性を明らかにした。また、超短パルス光照射によるサブ ps 減磁効果および磁化補償現象を相補的 に用いることにより磁化の歳差スイッチングが励起可能であることを確認した。

L1₀FePt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

1. <u>はじめに</u>

ビット・パターン・メディア(BPM)は2Tbit/inch²を超える超高密度磁気記録媒体として期待されてい る。BPMでは、例えば2.5インチのガラス基板上にナノドットを規則配列する必要があり、その作製には 電子ビームリソグラフィを用いた微細加工やナノドットの自己組織化等の様々な方法が試みられている。 しかしBPMを構成するナノドットの磁化反転磁場分布や磁化反転過程の制御、記録情報の書き込み方法あ るいは経済性等解決すべき課題が数多く残されている。一方BPM材料として*L*1₀FePt系規則格子が注目さ れている。*L*1₀FePt系規則格子は、10⁷erg/cm³を超える大きな結晶磁気異方性を示し、ドット直径が10nm 以下でも熱揺らぎ耐性を示すため、2Tbit/inch²を超える超高密度磁気記録媒体の有力な媒体材料である。 また*L*1₀-fccの結晶構造変化が容易に起こるとともに、イオン照射や熱拡散処理によってRhやIrを微量添 加することによって強磁性一反強磁性転移を起こすため、ハード-ソフトBPMや強磁性一反強磁性BPMを 形成できる可能性がある。

本報告では、*L*1₀FePtRh 系規則合金薄膜について、電子ビームリソグラフィと元素拡散熱処理を用いた 直径 15nm までのナノ・ドットアレイ合成とその磁気特性評価の結果を報告する。

2. 研究経過

L10FePtRh 系材料の合成法とその基礎物性評価について、以下の検討を行った。

- (1) 酸化物添加/急速加熱法による FePt 高規則化・[001]高配向膜の作製 [参考論文 1,2]
- (2) 熱拡散処理と電子ビームリソグラフィによる直径 15nm までのドットアレイの作製[2]
- (3) L10規則格子ナノ・ドットアレイの磁化スイッチング特性の評価

3. 研究成果

(1) 酸化物添加/急速加熱法による FePt 高規則化・高配向膜の作製

厚さ約 7nm の $L1_0$ 高規則化[001]高配向膜を酸化物添加/高速加熱熱処理によって作製した。図 1 に種々の酸化物添加を行った際の、[001]回折強度のアニール温度依存性を示した。図のように ZnO を微量添加することによって、400~500℃の低温で $L1_0$ 規則化が生じていることが判る。図 2 には、FePt に ZnO を添加した際の透過電子顕微鏡像を示した。優れた[001]配向膜が形成されていることが判る。

(2) 熱拡散処理と電子ビームリソグラフィによる直径 15nm までのドットアレイの作製

先ず FePt 極薄膜(1.7nm)のドットアレイを形成し、その上に反強磁性 Feso(Pto.7cRho.34)50 合金薄膜をスパッタし、次いで急速加熱熱処理を加えて強磁性・反強磁性パターン(パターン①)を作製した。その磁気力 顕微鏡像を図 3 に示す。現時点で、ドット直径が 30nm 程度のパターンが形成されており、更に微細なド ットアレイの作製が可能である。また図 4 には、電子ビームリソグラフィで作製したドット直径 15nm の 孤立ドット型パターン(パターン②)の磁気力顕微鏡像を示す。図のように明瞭な白黒コントラストが観察さ れている。すでに電子ビーム微細加工では 25nm 以下ドット間ピッチでパターンが形成されており、 1Tbit/inch² クラスのドットアレイは作製可能になっている。

(3) L10規則格子ナノ・ドットアレイの磁化スイッチング特性の評価

図5には、電子ビーム微細加工の後、種々の熱処理を施して作製したドットアレイ(パターン②)の保磁力のドットサイズ依存性を示した。熱処理法によって保磁力が異なるが、直径15nmのドットでも保磁力が20kOeを超えており、FePtがBPM材料としての優位性を有することを示している。

<u>4. まとめ</u>

L1oFePt 系 BPM の実現をめざして、高規則化・高配向膜の作製法の検討を行い、ZnO の微量添加によって 400~500℃の低温熱処理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。次いでドットアレイの作製を行い、強磁性 - 反強磁性型パターン(パターン①)では直径 30nm のドットアレイ、孤立ドット型パターン(パターン②)では直径 15nm のドットアレイを作製できた。更にドットアレイの磁気特性の評価を行い、パターン②の直径 15nm のドットアレイでも、20kOe を超える保磁力を示すことを確認した。これらは、ドットサイズ、保磁力の点で、FePt が 2Tbit/inch²を超える超高密度磁気記録媒体であることを実証している。今後、孤立ドット型パターン、ハード - ソフト型パターン、強磁性-反強磁性型

パターン等の特徴、および作製法としてのイオン照射、微細加工/熱処理等の長所・短所を更に精査するこ とが必要である。

参考文献

- 1. H. Yamane, T. Narisawa, T. Hasegawa, and S. Ishio, "Structural characterization for *L*1₀-ordered FePt films with (001) texture by x-ray diffraction", J. Appl. Phys., 108, 113923, 2010.
- 2. S. Ishio, T. Narisawa, S. Takahashi, Y. Kamata, S. Shibata, T. Hasegawa, Z. Yan, X. Liu, H. Yamane , Y. Kondo, J. Ariake, "L1₀ FePt thin films with [0 0 1] crystalline growth fabricated by SiO₂ addition—rapid thermal annealing and dot patterning of the films" J. Magn. Magn. Mater. , 2011 in press





図 2 ZnO 添加を行い 450℃の急速 加熱熱処理を行って得られた[001] 配向 *L*1₀FePt 薄膜の TEM 像



図4 孤立ドット型パターンのMFM像。下図は、MFM 画像中の黄線部の磁気コントラストの変化

図 5 種々の熱処理条件で作製した孤立型ド ットパターンの保磁力のドットサイズ依存 性

Ln₁₈Li₈Fe₅O₃₉ (Ln = La, Pr, Sm, Eu)の結晶構造と磁気的性質(スピングラス状態): 陽イオ ンとスピン配列の相関

研究代表者名 中央大学・理工学部・大石克嘉

研究分担者名

ex.東北大学・金属材料研究所・鳴海康雄 中央大学大学院・理工学研究科・武田 篤,平川 大樹

1. はじめに

2005年に、Frampton と Battle 等により、La1sLisRh5O39及び Pr1sLisRh5O39の合成、結晶構造と簡単 な磁気特性について報告された。¹この報告では磁気特性に特段の結果はなかったが、その後 Rh イオンを Fe イオンで同時に La イオンを Nd イオンですべて置換した Nd1sLisFe5O39の結晶構造と磁気特性に関す る報告²では、5.8K以下の温度領域において Nd1sLisFe5O39の交流磁化率 χ_{AC} が周波数依存性をもつ結果 から、Nd1sLisFe5O39がスピングラス状態を示す事が示唆された。同時に、同酸化物の Nd イオンをすべて La イオンで置換した La1sLisFe5O39では、Nd の場合と同じ結晶構造をもつものの、 χ_{AC} の周波数依存性は 見られず、La と Nd の違いがスピングラス状態の有無に関与している事が報告されている。しかしながら、 詳細な結果は出されておらず、本スピングラス状態に関してはほとんどわかっていないのが現状である。

本研究では、Ln₁₈Li₈Fe₅O₃₉ (Ln = 希土類イオン)酸化物のスピングラス状態についてさらに調べるため に、その結晶構造を解析するとともに、東北大学金属材料研究所の磁気物理学研究室と共同で、パルス強 磁場中において ESR スペクトルを測定する事により、Ln₁₈Li₈Fe₅O₃₉のスピングラス状態と ESR スペクト ルとの相関を調べ、結晶構造内に存在する各イオンの電子スピン状態とスピングラス状態(磁気的性質)との 相互関係について考察する事を目的としている。

2. 研究経過

測定用の試料として、La₁₈Li₈Fe₅O₃₉, Nd₁₈Li₈Fe₅O₃₉, Sm₁₈Li₈Fe₅O₃₉ 焼結体を,遊星ボールミルを用いた固相反応法によ り合成した。得られた焼結体試料をX線回折装置により調べる事に より、合成したすべての試料が単一相である事を確認した。同時に、 得られたX線回折データを用いたRietveld構造解析を行なう事によ り、試料の結晶構造を調査した(図1)。その結果、試料の結晶構造の 大枠である格子定数 a は、希土類イオンのイオン半径の減少(La→ Nd→Sm)に伴い収縮する事がわかったが、さらに詳細な構造内のイ オン(原子)間距離については現在調査中である。



試料の直流磁化率 χ_{DC} を ZFC と FC の 2 つのモードで, 常温から 2K までの温度領域で測定した。同時に, 試料の交流磁化率 χ_{AC} を数 種類の周波数で常温から 2K までの温度領域で測定した。

図 1 Ln₁₈Li₈Fe₅O₃₉ (Ln = 希土類イオン) の結晶構造

La1sLisFesO39の場合の結果を図2に示す。7.8Kに磁気転移が見られるが、 χ_{AC} は周波数には依存性を持っていない事が確認される。この結果に対して、Nd1sLisFesO39の場合の交流磁化率 χ_{AC} が周波数に対して依存性をもち同時に 5.8K 近傍に転移が確認される(図3)。Sm1sLisFesO39試料については現在測定を行なっ

ているところである。

次に,磁化率の測定が 終了している La18Li8Fe5O39(<u>非スピ</u>ン ス ラ 体) E Nd₁₈Li₈Fe₅O₃₉(スピング ラス体)試料について、パ ルス強磁場下での ESR スペクトルの測定を1.6K 以上の温度領域で行なっ た。まず,非スピングラ ス 体 で あ ろ





La1sLisFesO39のパルス強磁場中における ESR スペクトルを図 4(共鳴周波数は 135GHz)に示す。横軸は印 加したパルス磁場(単位はテスラ: T)を,縦軸は吸収強度を示している。図 4 より,吸収スペクトルは, 2.0T~4.5T の磁場領域で温度が低温であるほどブロードニングする事が確認されるが,すべての測定温度 領域で約 5T 付近に吸収が見られ,またその吸収位置は温度が変化しても変化していない(同図の点線部) 事がわかる。これに対して,スピングラス体である Nd1sLisFesO39の ESR スペクトルを図 5(共鳴周波数は 135GHz)に示す。この場合には、交流磁化率測定により確認されたスピングラス転移温度である 5.8K を 境に,吸収位置に変化が見られる事が確認される(同図の 2 種類の点線部)。吸収位置の変化は,結晶構造 内に存在するイオンの電子状態の変化と相関をもつと考えられる事から,スピングラス状態と構造内のイ オンの電子(スピン)状態の変化が対応している事が示唆される。今後は、より詳細にイオンの電子(スピン) 状態の変化を解析する事により、この ESR スペクトルとスピングラス状態の相関について調べていく予定 である。



図4 La18Li8Fe5O39のESR スペクトル



図 5 Nd₁₈Li₈Fe₅O₃₉の ESR スペクトル

3. 研究成果

同一の結晶構造をもつがその構造内に含まれる希土類イオンの相違(La と Nd イオン)により、スピングラス状態の発生に違いが見られる La1sLisFesO39 と Nd1sLisFesO39 酸化物について、スピングラス転移が発現する 5.8K を含む 1.6K~40K の温度領域において、パルス強磁場下での ESR スペクトルを測定した。その結果、Nd1sLisFesO39 のスピングラス転移の前後において、ESR スペクトルに明かな変化が見られる事が確認された。現時点では、本 ESR スペクトルに関してはよくわかっておらず、今後より詳細な測定を継続する必要があるが、本測定及び結果は世界的に見て初めての試み及び結果であり、現時点でも十分な意義があると言える。

4.まとめ

La₁₈Li₈Fe₅O₃₉ と Nd₁₈Li₈Fe₅O₃₉ 酸化物について,物質の合成,構造解析,直流・交流磁化率測定 及び,パルス強磁場下で ESR スペクトルを測定することにより,スピングラス状態と構造中のイオ ンの電子状態が関係している事が示唆された。

References

1: P. P. Frampton, P. D. Battle, C. Ritter, Inorg. Chem. 2005, 44, 7138-7142. 2: S. Dutton, P. D. Batrle, F. Grandjean, G. J. Long, K. Oh-ishi, Inorg. Chem. 2008, 47, 11212-11222. マルチフェロイック物質 RMn₂O₅における圧力誘起磁気秩序と誘電性

研究代表者名 東北大学・多元物質科学研究所・木村宏之

研究分担者名

東北大学・多元物質科学研究所・福永守、野田幸男、東北大学・大学院理学研究科・藤山聖

1. はじめに

マンガン酸化物 RMn₂0₅ (*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

RMn₂0₅ は常圧・低温で格子整合磁気秩序相が存在し、希土類の種類により、結晶格子に対して 1 倍・2 倍・3 倍・4 倍の周期を持つ事が明らかになっている.いずれの相においても強誘電が発現するが、その性 質が質的に異なるのか、量的に異なるのかは明らかになっていない.希土類イオンのイオン半径が大きく なるほど磁気秩序周期が長くなる傾向にある事から、希土類イオンがもたらす化学的圧力により格子が歪 み、それにより磁気相互作用の拮抗状態が変化し、磁気構造の周期が決定されていると考えられる.そこ で我々は 3 倍周期磁気相を持つ EuMn₂0₅に注目し、圧力をかける事で希土類イオンを変えずに磁気秩序の周 期が制御できるかどうかを検証してきた.安定同位体を用いた¹⁵³EuMn₂0₅ 単結晶を用いて圧力下中性子回折 実験を東北大学金属材料研究所所有の中性子三軸分光器 AKANE を用いて行い、微視的磁性の圧力依存性

を調べた.また通常の EuMn₂0₅単結晶 を用いて圧力下での誘電率・電気分極 を測定し,磁性と誘電性の圧力下にお ける対応関係を調べた.

3. 研究成果とまとめ

EuMn₂O₅ は希土類イオンが磁性を 持たない為, Mn³⁺と Mn⁴⁺の磁性ネッ トワークのみを圧力により制御する ことができる. 圧力下中性子回折実験 の結果,3 倍周期の磁気構造が消失 し,2倍周期の磁気構造が出現する事 を発見した.また、この時電気分極の 大きさが増大した. D-E ヒステリシス ループの測定により,3倍周期相と2 倍周期相における強誘電性は質的に 異なっている,即ち強誘電性の起源が 異なっている可能性がある事を見い だした.中性子回折実験及び電気分極 測定により得られた微視的磁性と巨 視的誘電性の圧力--温度相図が図1 のように得られた.来年度の共同利用 では、それぞれの磁気相における磁気 構造解析,及び結晶構造解析を行い, この系の磁気誘起強誘電性の微視的 起源を明らかにして行きたい.



図1: EuMn₂O₅の磁性と誘電性の圧力—温度相図. 図中の略称は2DICM:二次元変調格子不整合磁気相,3-fold CM:3倍周期格子整合磁気相,LT-2DICM:低温二次元変調格子不整合磁気相,2-fold CM:2倍周期格子整合磁気相,WFE:弱強誘電相,AFE:反強誘電相,FE1:強誘電第1相,FE2:強誘電第2相,X:未解明の相に対応.

回転電極法による磁気冷凍用メタ磁性型球状材料の組織制御評価

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化合物が示す遍歴電子メタ磁性転移と呼ばれる特異相転移に由来して、巨大磁気熱量効果 が発現する。このため本化合物は、フロン不要な高効率冷凍技術である室温磁気冷凍への応用が注目され ている。これまで代表者らは、磁気物性の観点から本化合物系の特性制御を行ってきたが、実用的な利用 には、冷凍デバイス中での熱交換などの動作に有利な形状制御も重要であり、冷凍実効効率には形状因子 も強く影響を有する。本研究では、実用上有利な球状加工を回転電極法により達成する場合について、球 状化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

本化合物系は希土類のLaを含むため、金属溶解凝に汎用される酸化物系の坩堝ではLaの還元力が勝り、 Laの酸化損失と坩堝の劣化の両面から不都合な点が多い。このため、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)装置に注目した。また、最近の状態図の研究から、 本化合物相は、融点までは安定ではなく、α-Fe(Si)合金およびLaFeSi 化合物を交えた包晶型の固液平衡域 が高温側に存在する。このため、PREP 直後にはLa(Fe_xSi_{1x})₁₃が直接は得られず、均質化熱処理が不可 欠であることがわかっているが、均質化の達成度は、PREP 直後のα-Fe(Si)合金およびLaFeSi 化合物によ る金属組織形成および溶解中のLa 蒸散の度合いに支配される。PREP により作製した球状試料にはサイ ズ分布があり、前年度に評価した均質化後の磁気特性にはサイズ依存性が観測された。このような差は、 球サイズに依存した冷却速度の違い、あるいは電極母合金内の組織サイズと球サイズとの関係などを検討 する必要がある。

3. 研究成果

我々はすでに、金研・千葉研究室所有の PREP 装置に設置可能な電極用棒状試料の作製方法を確立して おり、同装置により作製した球試料について、サイズに注目した組織評価と磁気特性評価の対応を調査し た。なお、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。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。

前年度の結果から、PREP 中に La 蒸散が存在し、いずれの球サイズでも均質化後にα-Fe 相が残留し、 La(Fe_xSi₁x)₁₃相の Fe 濃度は仕込み組成(x=0.88)よりやや低下した x=0.86 程度になることがわかってい る。より正確に熱磁気曲線を評価した結果、α-Fe 相の残留は球サイズに依存する傾向が見られた。本化合 物の場合、キュリー温度 Tcが組成敏感な性質を示すので、純良なバルク試料での Tcの組成依存性を参照 すると、350um 以下の球では均質化が最も進行しており、500um 以上の試料では α-Fe 相の残留が顕著に なることがわかった。電極側での組織が球サイズに対して大きい場合は、球内が平均組成にならないが、 このような影響は小さな球ほど顕著になるので、得られた結果とは逆傾向である。したがって、PREP 直 後の球内凝固組織が、α-Fe 相残留に影響している。上述の通り、PREP 直後の金属組織は、α-Fe(Si)合金 および LaFeSi 化合物により形成されるため、均質化熱処理の初期では、両相の境界において反応性拡散 が生じて La(Fe_xSi_{1-x})₁₃が形成される。しかし、La(Fe_xSi_{1-x})₁₃が成長すると、α-Fe(Si)合金および LaFeSi 化合物の相間での La および Fe の拡散が、稠密構造を有する La(FexSi1-x)13化合物内部を通じて達成され るため、著しく進行が低下する。このため、PREP 直後の金属組織が肥大であると均質化が進行しない。 また、組織サイズは冷却速度が速いほど微細化することを確認している。本研究で作製した試料の場合は、 電極から遠心力で離脱した溶湯が Ar 雰囲気内を飛翔する間の放熱が冷却を決定するので、球サイズが小さ いほど凝固過程での冷却速度が速く、組織が微細化することがわかる。このような傾向は走査電子顕微鏡 の観測からも確認された。

4. まとめ

PREP により作製した La(FexSi1-x)13の球状試料において、サイズ毎に均質加熱処理後のα-Fe 相残留に 差があり、これは PREP での凝固過程の冷却速度に球サイズが顕著に影響することを意味する。今後、 500μm 程度の球サイズにおいても、凝固組織が微細化するように、回転速度や雰囲気圧などを制御して、 組織制御を検討する必要がある。 微量元素で置換されたセメントクリンカー化合物の結晶構造と水和反応性

秋田高専・桜田良治 Indian Institute of Science · Abhishek Kumar Singh 東北大学・金属材料研究所・川添良幸

1. はじめに

セメントクリンカー化合物としてのBeliteの相変態には、クリンカー溶融状態での高温側から、 α 相、 α' 相、 β 相、 γ 相の4種が知られている。このうち、 γ 相としての γ -C₂Sは、その結晶配列は対称性が高く安 定しているため、水和反応性は小さくセメントには適さない。一方、 β -C₂Sは結晶配列が非対称で格子ひ ずみが大きいため、水和反応性を有している。このため、セメントの製造には β 相のBeliteの生成が必要不 可欠となる。この β -C₂S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原子の一部が、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 -C₂Sの結晶構造の変化と水和反応性に及ぼす影響については理論的に 解明されていない。

本研究では、β-C₂Sの結晶構造の安定性に及ぼす微量元素である2個のSrをCa-O多面体中のCa原子と置換 した場合の置換位置が、結晶構造に及ぼす影響を解析するとともに、微量元素Srで置換されたβ-C₂Sの水 和活性を、Ca-Ca平均原子間距離や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 シミュレーションを基に検討した。

2. 研究経過と解析方法

2.1 研究経過

セメントの水和物の中では結晶性の高い、11Åtobermorite (Ca_{4+x}[Si₆O_{14+2x}(OH)_{4-2x}]·(H₂O)₂ 0 \leq x \leq 1)の構造 特性を第一原理分子動力学計算により解析した。その結果、Ca/Si 比が 0.667 では SiO₃ 鎖ーCa-O 層ーSiO₃ 鎖 の三重層構造を示すが、Ca/S_i比が 0.833 に増加した場合には、SiO₃ 鎖ーCa-O 層の二重層構造を示すことを 理論的に実証した。さらに、 β -C₂S を構成する Ca-O 多面体中の Ca 原子を、第1価の原子(Li, Na, K) 1 個及び第2価の原子(Ba, Sr) 1 個と置換した場合について、第一原理計算を行い結晶構造の変化を解 析した。さらに、これら微量元素で置換した Belite の Ca-Ca, Ca-O の原子間結合距離を指標として、Belite (β -C₂S)の水和活性を解析した。

2.2 解析方法

単斜晶系に属するBelite β -C₂S (a = 5.502 Å, b = 6.745Å, c = 9.297Å, β = 94.59°, monoclinic)の第一原 理計算(Supercell a×3, b×3, c×2)を行い,結晶構造を解析した。ここでは、2個のCa-O多面体中のCa原子 を2個のSr原子と置換した次の4ケース(2Sr-771, 2Sr-772, 2Sr-781, 2Sr-782)について、Sr原子の置換位置が結 晶構造の変化に及ぼす影響を解析した(Fig.1)。

1)2Sr-771:スーパーセルの中央部に位置する,2個の7配位Ca-O多面体中のCa原子をSr原子と置換した。 置換した2個のSr-O多面体は4.661Å離れていて,多面体の端部や面で接していない。このSr-O多面体に,1 個の7配位Ca-O多面体,3個の8配位Ca-O多面体,及び2個のSi-O四面体が直接接している。

2)2Sr-772:スーパーセルの中央部に位置する,2個の7配位Ca-O多面体中のCa原子をSr原子と置換した。 置換した2個のSr-O多面体は,多面体の端部で接している。このSr-O多面体に,1個の7配位Ca-O多面体と 3個の8配位Ca-O多面体が直接接している。

3)2Sr-781:スーパーセルの中央部に位置する,7配位Ca-O多面体と8配位Ca-O多面体中のCa原子をSr原子 と置換した。置換した2個のSr-O多面体は,多面体の端部で接している。1個の7配位Ca-O多面体が,7配 位Sr-O多面体と端部で接し,1個の8配位Ca-O多面体とは面で接している。

4)2Sr-782:スーパーセルの中央部に位置する,7配位Ca-O多面体と8配位Ca-O多面体中のCa原子をSr原子 と置換した。置換した2個のSr-O多面体は,多面体の面で接している。2個の7配位Ca-O多面体が,2個の Sr-O多面体と端部で接している。

Ca-Ca, Ca-Oの原子間結合距離を指標として, Belite(β-C₂S)の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。



Table1 2個の Sr 原子を置換した Belite の全エネルギーと Ca-Ca 平均原子間距離

Computational	Without	2Sr-771	2Sr-772	2Sr-781	2Sr-782
Model	substitution	Sr(1)=7coord.	Sr(1)=7coord.	Sr(1)=7coord.	Sr(1)=7coord.
		Sr(2)=7coord.	Sr(2)=7coord.	Sr(2)=8coord.	Sr(2)=8coord.
Total energy, eV	-3644.023	-3642.616	-3642.613	-3642.585	-3642.607
Ca-Ca bond length (<4 Å) before substitution, Å	3.5589	3.5589	3.5589	3.5589	3.5589
Ca-Ca bond length (<4 Å) after substitution, Å	3.5589	3.5579	3.5579	3.5588	3.5582

3. 研究成果

2個のCa原子をSr原子と置換したBelite(2Sr-771, 2Sr-772, 2Sr-781, 2Sr-782)の、全エネルギーとCa-Ca平均 原子間距離(≤ 4 Å)をTable1に示す。Sr原子と置換しないBeliteの全エネルギーは、-3644.02eVであるのに対 して、7配位のCa-O多面体のCa原子をSr原子で置換したBelite(2Sr-771, 2Sr-772)では、それぞれ-3642.62eV、 -3642.61 eVとなる。一方、7配位のCa原子と8配位のCa原子をSr原子と置換した2Sr-781は-3642.59eV、 2Sr-782は-3642.61eVを示す。2Sr-771、2Sr-772と2Sr-782の置換ケースでは、全エネルギーに有意な差は 認められない。2個のSr-O多面体が端部で接合している2Sr-781の結晶が、高い全ネネルギーの値を示し、 結晶構造的に最も不安定な構造を示すことが判明した。

K. H. Jost¹⁾ 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(C₃S)のCa-Ca平均原子間距離(\leq 4Å)は3.47Å, CaOでは 3.40Åである。一方、水和活性がAliteやCaOに比べて低いβ-C₂Sでは3.58Å、水和活性のないγ-C₂Sでは 3.75Åとなり、第一原理計算の結果はこれらの実験結果と適合している²⁾。

Table1より、7配位のCa-O多面体中のCa原子をSrと置換したBelite(2Sr-771, 2Sr-772)のCa-Ca平均原子間 距離は3.5579Åであるのに対して、7配位のCa原子と8配位のCa原子をSr原子と置換した2Sr-781と2Sr-782 では、それぞれ3.5588Å、3.5582Åを示す。7配位のCa-O多面体をSr原子で置換したBeliteのCa-Ca平均原 子間距離は、7配位のCa原子と8配位のCa原子をSr原子と置換したBeliteより短くなる傾向にある。この Ca-Ca平均原子間距離には、Sr原子の置換によるSr-O原子間距離の変化が関与している。7配位のCa-O多 面体中のCa原子をSr原子で置換したBeliteのSr-O原子間距離は、置換前のCa-O原子間距離より3.6%長く なる。7配位と8配位のCa-O多面体中のCa原子をSr原子で置換したBeliteのSr-O原子間距離は、置換前の Ca-O原子間距離より3.6~3.9%長くなる。一方、Sr原子の置換によりSi-O四面体のSi-O平均原子間距離は、 8.8%~12.5%短くなる傾向にある。

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が、本研究でのSr原子の置換率は0.4%と小さいため、置換率を増加した場合についても追求が必要である。

4. まとめ

今後は、微量元素の置換率を増加させた場合のβ-C₂Sについて、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

 R.Sakurada, A.K.Singh and Y.Kawazoe, First-Principles Study on Structural Properties of Beta-Form Belite, 35th Conference on Our World in Concrete and Structures, Vol.29, pp.391-396, Singapore, 2010

[2]R. Sakurada, A. K. Singh and Y. Kawazoe, First-Principles Study on Crystal Structural Properties of Sr-doped Belite, 5th General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science-Virtual Org., Oral-11, 2010 参考文献 1) K. H. Jost, B. Ziemer, and R. Seydel, Acta. Cryst., B33, pp.1696-1700, 1977

2) R.Sakurada, A.K.Singh and Y.Kawazoe, 34th Intn'l Conf. on OWICS, Vol.28, pp.297-304, Singapore, 2009

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

研究代表者名

弘前大学・理工学部・古屋泰文

研究分担者名

弘前大学・大学院理工学研究科・上原篤詞、弘前大学・大学院理工学研究科・佐渡佑介、 弘前大学・大学院理工学研究科・知念タケオ、弘前大学・大学院理工学研究科・熊林和之、 弘前大学・大学院理工学研究科・堀秀輔、東北大学・金属材料研究所・横山雅紀

<u>Keywords</u>: Multiferroic effect, magnetic sensor, composite sensor, synergy effect, FeGa alloy, FeCo alloy, piezoelectricity, magnetostriction

<u>Abstract</u>: An advanced multi-ferroic composite sensor was made by PZT ceramics with high piezoelectric constant and magnetostriction thin film of Fe-20at%Ga and Fe-50at%Co with giant magnetostriction and large elastic property in Hirosaki University 2008. [1]. From the results of magnetic properties of $Fe_{80}Ga_{15}Al_5$ and $Fe_{50}Co_{50}$, properties of magnetostriction materials affect output properties of this composite type sensor. Output voltage increased with decrease of thickness in magnetostriction materials.

1. はじめに

磁歪材料と圧電材料は磁場、電場の印加により力と変位を生じ、その磁気・電気相互変換を組み合わせた ME 効果(Magnetoelectric Effect)のために複合材料として期待されている。 これらのマルチフェロイクス系要素材料を基盤とし、複合化プロセスにより機能発現させたものとして磁気センサが研究されている。2008年、我々の研究室では、大磁歪・高剛性をもつ Fe-20at%Ga・Fe-50at%Co 磁歪薄膜、圧電材料として高圧電定数をもつ PZT セラミックスを選択した場合の磁気センサの試作・評価が調査され、磁歪薄膜によるセンサの開発に成功した[1]。

本研究では、薄膜に比べてその質量のために発生エネルギーが大きいバルク磁歪材料(FesoGa15A15・FesoCoso)を作製後、圧電材料(PZT)と複合化し、マルチフェロイクス磁気センサの設計試作・検証を目的とする。そのため、磁歪材料とPZTとの複合体を作製し、磁歪材料の種類、体積(板厚)の変化による出力特性を評価する。

2. 実験方法

試料作製は、磁歪材料は目標組成となるように各元素を秤量し、プラズマアーク溶解装置[TIG-400F: 東栄科学産業社製]を用い、母合金を作製した。その後、母合金から長さ 10~11mm×幅 5~6mm×厚さ 0.2、 0.5、2.0mmの短冊形にそれぞれ切り出した。圧電材料として厚さ方向に分極した PZT セラミックス[富 士セラミックス製;C-91(Ag 電極)、長さ 10mm×幅 20mm×厚さ 0.26mm]を選択した。複合化については 磁歪材料の表面を 1000 番のサンドペーパーで研磨した後、シアノアクリレート系接着剤(ゲージセメ ント)[CC-3A: 共和電業製]を用いて圧電材料と接着した。

特性評価について、磁歪材料の定量分析は電子線マイクロアナライザ(EPMA)、結晶構造解析はX線回折法(XRD)、磁歪は歪ゲージ法、磁気特性は振動試料型磁力計(VSM)を用いて分析・評価を行った。

センサ特性は、コイル、チャージアンプを用い、低磁場・低周波数域での出力電圧を評価した。交流磁場;0~13.6kA/m、発振周波数;1,5,10,20Hz、サンプリング周期;2ms(500Hz)、サンプリング数;1000 点、チャージゲイン;1.26mV/pC条件下で、印加磁場方向は磁歪材料の長手方向とし、材料の種類・板 厚による出力電圧を測定した。

3. 研究成果

磁化・磁歪測定の結果を **Fig1**(a),(b)に示す。磁気特性について飽和磁化(Ms)、保磁力(Hc)、磁化率 (χ_m)の各値は Fe₈₀Ga₁₅Al₅においては Ms=184.6 ($4\pi \times 10^{-7}$ Wb・m kg⁻¹)、Hc=100 A/m、 χ_m =0.372、Fe₅₀Co₅₀ においては Ms=241.7 ($4\pi \times 10^{-7}$ Wb・m kg⁻¹)、Hc=159 A/m、 χ_m =0.269 であった。飽和磁歪(λ_s)は Fe₈₀Ga₁₅Al₅ で λ_s =84ppm (10⁶)、Fe₅₀Co₅₀ で λ_s =67ppm であった。またヤング率(E)については Fe₈₀Ga₁₅Al₅ においては E=138GPa、Fe₅₀Co₅₀ においては E=205GPa であった[**2**]。

測定した Hc の値より、Fe₅₀Co₅₀ と比較して低保磁力な Fe₈₀Ga₁₅Al₅の磁化は、印加磁場に対して出 力の立ち上がりが早い。さらに、Fig.1(b)より低磁場での磁歪の増加は、Fe₅₀Co₅₀ よりも Fe₈₀Ga₁₅Al₅ の方が早いことが確認できた。駆動発振周波数;1Hz における磁歪材料 Fe₈₀Ga₁₅Al₅、Fe₅₀Co₅₀の板厚変 化による出力特性を Fig.2(a)と(b)に示す。Fe₈₀Ga₁₅Al₅・Fe₅₀Co₅₀ の 2 種類の磁歪合金により作られたセ ンサは、板厚の薄化により出力電圧が増大した。また発振周波数を 5Hz,10Hz,20Hz に変化させた場合 の出力特性の挙動は、どちらの合金に対しても差がほとんど見られなかった。反磁場係数の算出方法 については、円柱棒状の磁性体を長手方向に磁化する場合の寸法比(=長さ/直径)を角柱形状として 変換し算出した[3]。最大誘起電圧は板厚 2.0mm から 0.2mm の薄化することにより、Fe₈₀Ga₁₅Al₅では 約 20 倍に、Fe₅₀Co₅₀では約 10 倍に向上した。式(1),(2)は有効磁場と反磁場の関係を表したものである。 有効磁場 H_{eff} 、外部磁場 H_{ex} 反磁場 H_{d} である。反磁場 H_{d} は(2)より反磁場係数 N、磁化 I、透磁率 μ_0 から導出できる。N は磁歪材料の形状に依存する値であり、板厚 0.2mm から 0.5mm の変化で 2.4 倍、 0.2mm から 2.0mm の変化で 7.8 倍に増大した。

$$H_{eff} = H_{ex} - H_d$$
 (1) $H_d = N \frac{I}{\mu_0}$ (2)

これらより、板厚の増加(体積の増加)が反磁場の増大をもたらし有効磁場を減少させたため、出力 電圧が増大したと考えられる。また、Fe₈₀Ga₁₅Al₅において板厚 2.0mm のものが 0.2mm の 13.6 kA/m に おける出力電圧は 20 倍も大きく顕著であった。即ち、板厚の薄化によって低磁場での電圧出力が可 能になると考えられる。線形性については、板厚を変化させても向上しなかった。これは磁歪材料の 体積が印加磁場に対して大きいため、低磁場での磁歪量が小さくなってしまい、立ち上がりが悪化し ためだと考えられる。

<u>4. まとめ</u>

本研究において以下の知見を得た。

- Fe₈₀Ga₁₅Al₅・Fe₅₀Co₅₀の磁気特性の結果より、磁歪材料の特性が複合型センサの出力特性に影響 を与える。
- 2) 磁歪材料の板厚薄化により出力電圧は増大し、低磁場における出力電圧の向上が可能になる。







Fig.2 Dependence of output voltages V for (a)Fe₈₀Ga₁₅Al₅/PZT (b)Fe₅₀Co₅₀/PZT on thickness of magnetostrictive foils.

参考文献

- [1] Syunsuke Satou, Yoshiyuki Hayashi, T.Okazaki, Y.Furuya and C.Saito : Collected Abstracts of 2008 Autumn Meeting of The Japan Institute of Metals, p419
- [2] Mikiko Yamamoto : Phys. Rev. 59,768-768(1941)
- [3] Soshin Chikazumi : PHYSICS OF FERROMAGNETISM, Vol.1(Syokabou, Tokyo, 2001), pp14-16

【研究部】

MAO 処理による TNTZ 合金の硬組織適合性の向上

東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・堤 祐介

東京医科歯科大学・医歯学総合研究科・近藤亮太、蘇亜拉図 東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・土居 壽、塙 隆夫 東北大学・金属材料研究所・仲井正昭、堤 晴美、新家光雄

1. はじめに

骨折部内固定材や人工関節、歯科インプラントには Ti や Ti 合金が主に用いられている。Ti は、疑似体 液中に浸漬すると自発的にその表面にリン酸カルシウムを形成する。このリン酸カルシウムの形成が、骨 との早期な結合、すなわち優れた硬組織適合性の要因であることが知られている。近年では、材料と骨と のヤング率の乖離による荷重遮断から引き起こされる骨吸収の問題に対し、低ヤング率合金の開発が要求 されている。低毒性元素である Ti、Nb、Ta および Zr から構成される特異な組成合金(以下 TNTZ 合金) は、これまでに提案されてきた金属系バイオマテリアルのうち、非常に低いヤング率を示し、実用化が大 きく期待される。一方、この合金は、上述のリン酸カルシウム形成能が低いため、骨と早期に癒合するこ とが要求される部位への応用に対しては、表面の改質が必須であるといえる。 そこで、本研究では、Zr へのリン酸カルシウム形成能の付与に対して非常に優れた結果を示した表面処理法である、マイクロアー ク陽極酸化(Micro- Arc Oxidation, MAO)処理を TNTZ 合金に適用することで、この問題を克服し、合 金の硬組織適合性を改善することを目的とする。

2. 研究経過

試料に用いた TNTZ 合金は、東北大学金属材料研究所において作製された。本研究では、レビテーション溶解および熱間鍛造で成形した後、熱処理を施したものを用いた。この合金表面を#800まで湿式研磨し、アセトンおよびエタノールで超音波洗浄を行った。MAO処理ではディスク状の試験片を PTFE 製の電極ホルダーに固定し、作用極とした。対極には作用極と比較して十分な面積をもつステンレス板を用い、高電圧型直流電源にそれぞれ接続した。処理溶液にはグリセロリン酸カルシウムと酢酸マグネシウムの混合溶液を用い、電流密度 188 Am²の定電流条件で陽極酸化を 8 min 行った。また、MAO処理後の一部の試料に対し、5 M の NaOH もしくは H₂SO4 水溶液に 80°C、24 h の条件で浸漬し、化学処理とした。これらの表面処理を行った試料に対し、擬似体液である Hanks 溶液に 7 d 浸漬し、合金表面のリン酸カルシウム形成の挙動を SEM 観察および XRF 分析により評価した。また、XRD 測定を行い処理前後および Hanks 溶液浸漬後の表面の解析を行った。

3. 研究成果

MAO 処理では、通電中電位が上昇し、約 300 V 以上で微小なアークの発生が観察された。このため、 TNTZ 合金は、他のバルブメタルと同様、MAO 処理が可能であることが示された。MAO 処理後および Hanks 溶液浸漬後の試料表面の SEM 像を図 1 に示す。MAO 処理後の試料表面は白色の酸化皮膜で覆わ れており、この酸化皮膜は SEM 観察から多孔質構造をもつことがわかった。7 d の Hanks 溶液浸漬後の 表面は、未処理材と比較して非常に厚いリン酸カルシウムの層で覆われており、本研究における MAO 処 理が TNTZ 合金の硬組織適合性の向上に有効であることが示された。

4. まとめ

TNTZ 合金への MAO 処理により形成された酸化皮膜層は、擬似体液である Hanks 溶液に対して非常に 活性であり、大量のリン酸カルシウムが形成することが確認された。したがって、本処理により TNTZ 合 金の硬組織適合性を大幅に改善することが可能であることが示された。



図1 MAO 処理が及ぼす TNTZ 上でのリン酸カルシウム形成への影響 (a)未処理材、(b)MAO 処理材、(c)Hanks 溶液浸漬後の未処理材、(d)Hanks 溶液浸漬後の MAO 処理材 【研究部】

Ti 合金の液中でのフレッティング摩耗挙動

名古屋工業大学・三浦永理 名古屋工業大学・山田素子,山田宗一郎

1. はじめに

人工関節や人工歯根,歯科矯正器具等に使用される医療材料および生体硬組織代替材料で問題となるフレッティング摩耗について、その機械的条件を調査し,表面損傷のメカニズムを検討する. Ti 合金や Co-Cr 合金,ステンレス鋼に代表される生体用金属材料は,数多くの種類が開発されており、その用途も多岐に渡る.生体に埋入または装着する物だけでも、人工関節や歯根インプラント、骨固定プレートやスクリュー、ガイドワイヤーやステント、塞栓コイル、または歯科矯正ワイヤーとブラケット等が挙げられる. これら 生体用金属材料は、常に生体組織や体液内等の腐食環境下に置かれる. 加えて生体の活動による繰り返し 荷重がかかる. その過酷な条件下で、材料内部で起こる問題の一つがフレッティング摩耗である.

潤滑液や表面酸化等の環境因子の影響や接触面圧力等の力学的パラメータの影響,内部組織変化,フレッ ティング摩耗とすべり摩耗との違いについてはまだ不明な点が多い.本研究では,摩擦条件変化による摩耗 状態の変化を調査し,摩耗損傷表面下の組織変化,初期組織の影響などを電子顕微鏡観察やX線回折実験 によって明らかにしていく.

2. 研究経過

α等軸のα+β型 Ti-6Al-7Nb について、ボールオンディスク型微少往復摩耗試験機にて 37℃の蒸留水中 で摩耗試験を行った.相手材はジルコニア、サイクル数は 10⁵ とした.300gf の荷重で試験した試料の表面 組織は、表面層の O 濃度の増加はスライディング摩耗に類似しているが、表面脆化が著しく、表面疲れや α粒界での粒界割れが観察された.表面の結晶粒微細化は見られず、加工変形層が表面に形成されている 事を示唆する.微細化層が導入されない事は、スライディング摩耗の X 線回折による残留ひずみ測定でも 明らかにされている.

3. 研究成果

本年度は、それぞれ α 型、 α + β 型、そして β 型 Ti 合金である CP Ti, Ti-6Al-7Nb, Ti-Al-Mo-Zr-Nb 合 金について、37℃の人工唾液中で往復フレッティン グ摩耗試験を行った。荷重を 300 gf、目標往復振幅 は約 100 µm、振動数を 20 Hz、サイクル数は 10⁵ と し、相手材は Ti とした。振幅は 0 µm から試験を開 始し、徐々に 20 µm、30 µm、40 µm、50 µm と徐々に 上昇させ、最終的に 60 µm とした。

Fig. 1 に CP Ti の代表的な摩擦係数(μ)-時間曲線 (t)を示す. 200 s 以降が 80 μ m および 100 μ m の往復 振幅における曲線である. 80 μ m を超えると摩擦係 数の変動幅はほぼ一定となり、曲線も時間に対しほ ぼ横ばいとなった. そこで、フレッティング摩耗試 験 で 得 ら れ た CP Ti, Ti-6Al-7Nb, 並 び に Ti-Al-Mo-Zr-Nb の平均摩擦係数 μ (帯状の摩擦係数

ッティング摩耗の場合,単相材である CP Ti と Ti-Al-Mo-Zr-Nb の μ は 2 相材である Ti-6Al-7Nb に比 べ若干高い値を示し,いずれも μ = 0.7 程度であっ た.前者は往復運動であり,後者は一方向への回転 運動であるという違いがあるが,ピンオンディスク 試験の結果と比較すると,いずれの合金でもフレッ ティングによる摩擦係数の方が高く,特に Ti-6Al-7Nb ではピンオンディスクとフレッティング



Fig.1 CP Ti の摩擦係数・時間曲線.

の幅の中央値)を求めた結果と、ピンオンディスク摩耗試験で得られた動摩擦係数を Table 1 に示す.フレ

Table 1 各材料の平均摩擦係数(300 gf)

	μ	μ
	(fretting)	(pin-on-disk)
CP Ti (α)	0.73	0.51
Ti-6Al-7Nb (α + β)	0.71	0.31
Ti-Al-Mo-Zr-Nb (β)	0.74	0.59

の差が最も大きかった.この傾向は摩擦摩耗試験法の違いによるものであるのか,材料によるものである のかは未だ不明である.しかし,ピンオンディスク試験の結果では,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でおり,今後荷重依存性や摩耗量測定など更に詳細な調査を行う必要がある. 続いて,試験後の摩耗痕の表面組織とその組成を EPMA で調査した. Fig.2 に,純水中で ZrO₂を相手材 としてフレッティング試験を行った後の Ti-6Al-7Nb の摩耗痕の二次電子像(SE)と反射電子像(BSE)を 示す.先に述べたように、フレッティング摩耗痕組織はスライディング摩耗と類似しているが、摩耗痕表 面では表面脆化が著しく、表面の一定の厚さで剥離する表面疲れや、等軸 α 粒界での粒界割れが観察され た.BSE 像では、 α と β のラメラー層部分は未加工部に比べて不明瞭となったが、等軸 α 相は未加工部と ほぼ同じ粒径で観察された.すなわち、表面結晶粒微細化層は観察されず、加工変形層が表面に形成され ていた.これは、ピンオンディスク試験で得られた摩耗表面と同じ傾向である.定量分析の結果、摩耗痕 表面の O 濃度は 38 mol%と非常に高く、O の過飽和固溶が示唆された.

4. まとめ

人工唾液中での生体用 Ti 合金のフレッティング摩耗挙動を調査した. 摺動方向の違いはあるが、フレッ ティング摩耗による平均摩擦係数は、組織や組成に関わらず $\mu = 0.7$ 付近を示し、同荷重で試験したピン オンディスク摩耗に比べて高い値を示した. また、摩耗表面からは高い O 濃度が検出され、表面の一定の 厚さで剥離する表面疲れや、等軸 α 粒界での粒界割れが観察された. 今後は、荷重依存性や摩耗量測定等、 フレッティング摩耗挙動について更に調査を進める.



 Fig. 2
 フレッティング摩耗表面の SE 像(左)と BSE

 像(右).
 上が中心分付近,下が辺縁部の組織.

力学特性を局所的に制御した高機能化骨代替インプラント材料の創製

研究代表者名 大阪大学大学院工学研究科・石本 卓也

研究分担者名

大阪大学大学院工学研究科・中野 貴由 東北大学金属材料研究所・仲井 正昭、新家 光雄

1. はじめに

高齢化社会の進展にともない、骨粗鬆症に代表される骨疾患の重篤化や病状の多様化ならびに骨機能の 低下や喪失といった事例が急増している。同時に、低下・喪失した骨機能を代替するための骨インプラン ト適用件数も増加の一途をたどっている。こうした背景に基づき、患者、施術者(整形外科医、歯科医な ど)の両側面からみたインプラントの高機能化が強く望まれている。つまり、患者の立場では、体内に埋 入後、長期にわたって周囲組織に悪影響を与えない安全性が要求される。一方、施術者の立場では使用時 のハンドリングの容易性が要求される。例えば、脊椎側弯症矯正用のロッドや骨折固定用の骨プレートは、 施術者の手によって、患者の骨の形状に合わせて手術中のごく短時間で正確に曲げられ、角度調整される 必要があることから、角度調整の容易さは手術精度に直結する重要な機能の一つとなる。

近年、生体為害性元素のない金属元素のみで構成され、かつ、体心立方構造(β相)を示すことで骨類似 の低弾性率を発揮する Ti 基合金(Ti-Nb-Ta-Zr 合金)が開発された。こうしたβ型 Ti 合金は、骨への応力 遮蔽効果を抑制し、骨吸収や骨質劣化を防止し得る機能性インプラント用材料として期待されている。と ころが、低弾性率化は応力遮蔽効果を抑制することで骨への悪影響を低減できる反面、インプラントを曲 げて使用する際のスプリングバックが大きく、角度調整が困難になるという欠点を有する。そこで本研究 では、低弾性率のβ相を母相とし、曲げ変形時に変形部のみを局所的に高弾性率化可能な Ti 合金製インプ ラント材料の創製を目的とした。高弾性率化のため、曲げ変形時の変形誘起相変態によるβ母相中への高弾 性率相(ω相等)の形成に着目した。

2. 研究経過

Tiと生体為害性の低い Zr からなる Ti-30Zr (mass%)をベースとし、Cr、Mo ならびにその両者を合計 7mass%以下で添加した合金を作製した。アーク溶解法にて原料金属を溶解、合金化し、最終的に溶体化 処理を施した。さらに、変形誘起相変態挙動の解明のため、圧下率 10%で冷間圧延を施した。冷間圧延前 後での試料の相同定・組織観察は X 線回折(XRD)、透過電子顕微鏡観察(TEM)にて行った。弾性率は 自由共振法にて定量測定するとともに、細胞実験によって新規合金の生体適合性を評価した。

3. 研究成果

本研究で作製した合金は、溶体化後は組成によらず、XRD プロファイルにてβ相のみのピークが認めら れ、低弾性率相からなることが示された。実際に、弾性率は 60~70GPa と低値を示した。ただし、電子 線回折パターンから、熱処理履歴に基づく少量のω相の形成が認められた。冷間圧延後では、変形誘起α' 相が一部の組成の合金にて生じたことが XRD プロファイルから理解された。さらに電子線回折にて、冷間 圧延の結果、変形双晶が生じており、多量の変形誘起ω相の形成が認められた。一方、変形誘起ω相変態が 認められた合金において、弾性率は冷間圧延後に約 15%の統計学的有意な上昇を示した。ω相はβ相より高 弾性率であると考えられていることから、本合金での冷間加工による弾性率上昇は、変形誘起ω相の形成に 起因することが示唆された。

さらに、骨芽細胞様細胞 MC3T3E-1 の接着実験により、こうした合金系の生体適合性を評価した。一例 として、7mass%Mo添加材では、比較材として用いた cp-Ti、Ti-6Al-4V、SUS316L に対して同等以上の 生体適合性を有することが示された。

4. まとめ

Ti-Zr-(Cr-Mo)合金は、良好な生体適合性、低弾性率、加工部において変形誘起ω相変態による高弾性率 化の実現といった、局所的に弾性率制御した高機能化骨代替インプラント材料に不可欠な要件を兼ね備え る可能性を秘めた材料として期待できる。

シリサイド半導体による Si 系薄膜結晶太陽電池

研究代表者名 筑波大学·数理物質科学研究科·末益崇

研究分担者名 東北大学·金属材料研究所·宇佐美徳隆

1. はじめに

半導体 BaSi₂は、バンドギャップが約 1.3eV と Si より大きく、光吸収係数が 1.5eV で結晶 Si の 100 倍と、 薄膜太陽電池材料である CIGS 系に匹敵するほど極めて大きく、Si(111)基板に a 軸配向で格子整合してエピ タキシャル成長が可能である。さらに、不純物ドーピングにより伝導型・キャリア密度の制御が可能とい う太陽電池材料として優れた特徴を有する。申請者は、SiO₂基板上に、<111>配向した単結晶ライクな高品 質 Si 薄膜多結晶(膜厚約 0.1 µm)を成長する技術を利用して、さらに、新材料である BaSi₂の高品質薄膜 多結晶(膜厚約 1 µm)の pn 接合を<111>-Si/SiO₂基板にエピタキシャル成長することで、高効率な薄膜結 晶太陽電池を実現することを目指している。本研究では、結晶物理学および太陽電池の分野において長年 の経験と知識、さらに研究設備を有する宇佐美徳隆氏と共同研究を行うことで、上記の研究を強力に推進 し、目標を達成することを目的とする。

2. 研究経過

これまでの研究で、Al 誘起層交換成長法(Aluminum-Induced-Crystallization; AIC 法)を基本成長技術として、 SiO₂(石英)基板上に Si 多結晶膜を成長し、表面積の 9 割以上で<111>配向した Si 多結晶膜の形成に成功し ている。この成果を基礎として、Al ドープ ZnO(AZO)透明導電膜を電極に用いることを想定し、AZO 膜/SiO₂ 基板上に<111>配向した Si 膜を形成することを目指して実験を行った。

3. 研究成果

SiO₂ 基板上で<111>配向ではなく<100>配向したSi多結晶膜が得られた。SiO₂上とAZO上でSiの優先配向面が異なる原因が、基板表面の結晶性にあるのか、それとも表面粗さにあるのか、両者を切り分けるために、様々な表面粗さをもつSiO₂基板およびAZO/SiO₂基板を用いて、AIC法でSi多結晶膜の形成を行った。また、AIC-Siの結晶サイズが、Si/Al界面の酸化層の厚さで制御できるか調べるため、Si/Al界面に様々な厚さ(1-10 nm)のSiO₂膜をスパッタし、AIC-Siの結晶サイズをEBSP法により調べた。その結果、SiO₂上のAIC-Si膜は、SiO₂表面が粗れると<100>配向になりやすいこと、Si/Al界面のSiO₂膜が厚くなるに従い、AIC-Siの結晶サイズが大きくなることが確かめられた。特に、後者の実験結果については、Si/Al界面に挿入したSiO₂膜が AI中へのSi原子の拡散バリアとなり、AI層中のSi結晶核の密度が減少し、このため各Si結晶核が十分大きな結晶サイズまで成長できたと考えている。AIC-Siの優先配向面に与えるAZOの結晶性の影響については、結晶性を排除するためにAZO上にアモルファス層であるSiO₂を堆積してAIC成長を行った。その結果、SiO₂/AZO上のAIC-Siは、AZO上のAIC-Siと同様に<100>配向する傾向が見られた。しかし、AZO基板表面に比べて表面が元々粗れており、そのため、AIC-Siの優先配向面を決めるのが、基板表面の結晶性にあるのか、それとも表面粗さにあるのか、区別するには至らなかった。

4.まとめ

AZO 透明導電膜を電極に用いることを想定し、AZO 膜/SiO₂ 基板上に AIC 法を用いて<111>配向した Si 膜 を形成することを目指して実験を行った。その結果、SiO₂上の AIC-Si 膜は、SiO₂表面が粗れると<111>配 向ではなく<100>配向になりやすく、また、Si/Al 界面の SiO₂膜が厚くなるに従い、AIC-Si の結晶サイズが 大きくなることが分かった。今後は、<111>-Si 層の実現にこだわることなく、AZO 上に形成した<100>-Si 層の上に、BaSi₂薄膜を結晶成長し、分光感度等の光学特性を評価する予定である。

バルク金属ガラスのガラス遷移温度以下における一定荷重下の変形特性

研究代表者名 宇部高専・機械工学科・藤田和孝

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・加藤秀実,横山嘉彦,宇部高専・機械工学科・徳永仁夫, 宇部高専・専攻科学生・三隅 孝祐,河村祐平

1. はじめに

バルク金属ガラス (BMG) は、引張・圧縮強さ、疲労強度、破壊靭性等の機械的性質に優れていること が分かっているが、ガラス遷移温度(*T*g)以下のクリープ現象については未だ調べられていない.この原 因は、 BMG の *T*g は一般に 100~500 ℃程度と低いことからクリープの生じやすい高温下での使用が想定さ れていないためと考えられる.しかし、常温においてカールした BMG リボン材をそのまま長時間放置する と、その後平らな面に置いてもカールが若干残ることが観察されており、*T*g 以下の低い温度においても一 定荷重(または変位)下において変形(クリープ)またはリラクセーションが生じる可能性がある.実用 上この現象を明らかにしておくことは重要である.そこで本研究では *T*g 以下の温度における一定荷重下 におけるバルク金属ガラスの変形特性を組成も変え検討する.

2. 研究経過

Zr₅₀Cu₃₀Al₁₀Ni₁₀ at.%BMG (Zr50) において,試験温度(T)が573 Kと T_g = 710 Kよりも十分に低い温度 下においても結晶合金と酷似した遷移,定常,および加速域を有する明瞭なクリープ曲線が生じた.また, 473K 下で行った試験では応力が引張強さに近い大きな値でも破断までに数カ月かかると予想されたため試 験を中断し検討したが,遷移,定常クリープは確認されたため実験を継続すれば加速クリープ域も見られ ると予想された.これらのことより,Zr50 は T_g の約 200K 以上低い温度下においても結晶合金と同様のク リープ変形を示すことがわかった.このクリープ変形は,試験片平行部が一様な伸びを生じたため,粘性 流動による均一変形によって生じたものと考えられた.その後,局所的にくびれ,ひずみ速度が急激に速 くなり複数のせん断帯が発生して不均一変形を生じ,剛体すべりを生じることなく最終的に引張破壊した. また,破面は金属ガラス特有のベイン模様を示し,依然としてガラス状態が維持されていた.

3. 研究成果

今回,最も良く用いられる共晶組成の $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ at. %BMG (Zr55)を用い,Zr50と同一 Tと同一応力 (σ)条件下と,Tは同じで $\sigma/(\sigma_B$:引張強さ)を同じにした条件下で実施するとともに,T=473K, σ =1250 MPa (σ_B = 1620 MPa)下の長時間試験を物質・材料研究機構・ハイブリッド材料センター・構造的機能研 究グループ・土屋浩一先生,江村 聡先生にお願いし,実施した.同一 Tと同一 σ 条件下においては,Zr55 の破断時間および定常クリープ速度は,Zr50と比べてそれぞれ概略 1/10 倍と 10 倍を示し,同一 Zr 基 BMG であっても組成によりクリープ特性は大幅に異なることがわった.また,Tは同じ 573 K で, $\sigma/\sigma_B \epsilon$ 0.66 と同じにした条件下で実施すると,両 BMG のクリープ曲線はほぼ一致した.細かく見ると,破断時間は T/Tg がやや高い Zr55 (Zr55 の T/Tg=0.84, Zr50 の T/Tg=0.81)がやや短く,しかし定常クリープ速度は逆にや や遅くなった.今後,T/Tg も統一し,組成の影響を検討する.また,T = 473K, σ = 1250 MPa 下におい ては,約9カ月経過した現在,クリープひずみは約3.5%を示しているが,未だ遷移クリープ域にあるとみ られる.今後,定常クリープ域まで実施した後,中断し,構造変化や酸化の程度を検討する予定である.

4.まとめ

Zr 基 BMG においては、 T_{g} より 200 K 以上低い温度下においてもクリープ変形が生じ、その特性は組成に より大きく異なることがわった.ただし、 $T \ge \sigma を それぞれ T_{g} \ge \sigma_{B}$ で基準化した値を同じにすれば、クリ ープ曲線はほぼ一致すると見られた. 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・吉井大輔 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 $y(\sim 200 \text{ mJ/molK}^2)$ 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 a-Ce_xY_{80-x}Mn₂₀ 合金を作製した。磁化率は、 $x \le 51$ の低温側で磁場中冷却とゼロ磁場冷却に分離するスピングラス的振る舞いが観測された。 $x \ge 62$ では、明確な磁気転移はなく Cuire-Weiss 的な常磁性的振る舞いを示した。Cuire-Weiss 則の fit により得られた Weiss 温度 θ は、 $x \le 28$ $c \theta \sim -5$ K とほぼ一定であるが、 $x \ge 51$ で絶対値が急激に増大する。比熱測定より、低温比熱は γ T に従い、Ce 当たりで評価した y は Ce 濃度に寄らず $y \sim 200 \text{ mJ/molK}^2$ であった。Ce 低濃度側の電気抵抗は、温度の減少とともに単調に増加するが、 $x \ge 51$ では Kondo 効果に起因する-log T 依存性が明らかになった。さらに $x \ge 62$ では、 $-\log T$ 依存を示した後極大を示し、さらに温度が減少すると巨大な係数 A を伴った T^2 依存性を示す。また、55 Mn NMR によるスピン - 格子緩和時間 T_1 の測定結果から、電気抵抗で T^2 を示す温度範囲において $1/T_1T = -$ 定の関係が観測され、この合金系の低温でフェルミ液体状態であることが示唆された。これらの結果から、並進対称性のない非ブロッホ系においても coherent Kondo または重い電子状態が観測されたことを示唆する。

電気抵抗で極大が観測される温度 T_{max} について考察した結果,電気抵抗の T^2 の係数 $A \ge T_{max} \propto 1/A^{0.5}$ の 関係にあることが判明した。さらに、Weiss 温度 $\theta \ge \theta = \theta_0 + 1.9T_{max}$ の関係にあることを見出した。これら の結果から、 T_{max} が Kondo 温度 T_K に関連したパラメータであるとともに非ブロッホ系における coherence の増大に関連したパラメータであることが考えられる。そこで本年度は、a-Ce_xY_{80-x}Mn₂₀ 合金における熱膨 張に着目した。熱膨張係数は、熱力学的に比熱と関連したパラメータであり、Kondo 効果や重い電子の形 成など磁気的および電子的な寄与を観測することができる。

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。熱膨張の温度依存性を reference に Cu を用い、ストレインゲージ法により 5 ~ 250 K の温 度範囲で測定した。また、4f 電子の寄与を明らかにするため、4f 電子を持たない a-Y₂₀Mn₈₀の熱膨張測定 も行った。

3. 研究成果

図1に a-Ce_xY_{80-x}Mn₂₀合金の線膨張 $\Delta L/L$ の温度依存性を 示す。ΔL/L は、すべての試料において温度の減少とともに 単調に減少する。 $x \le 10$ の $\Delta L/L$ は, 通常金属と同様な Debve 型の振る舞いが観測された。Ce濃度が増加すると ΔL/L の変 化量が増大し, x=80 では, 150 K 以下で上に凸の温度依存 を示す。図2は、ΔL/L を温度微分して得られた、熱膨張係 数 α の温度依存性を示す。すべての試料で 150 K 以上の α は、ほぼ通常金属と同様の Debye 型の温度依存性を示すが、 α の値は Ce 濃度の増加とともに増加した。 $x = 0, 10 \sigma \alpha$ は, 低温まで Debye 曲線を示した。x = 51の α は,低温で Debye 型からずれて 30 K 以下でほぼ一定になる。 $x = 76 \text{ o} \alpha$ は, 50 K以上の高温側の広い温度範囲でほぼ一定値を示し、50 K以下の低温で減少する。x=81のαは,100K以下の低温 で温度の減少とともに急激に増大し、その後40K付近で極 大を形成し減少する。このように、低温での α の異常は Ce 濃度の増加とともに明らかになった。典型的なスピングラ スでは熱膨張に影響を与えないことから、この合金系でも スピングラスによる熱膨張への影響はないと考えた。 従って,この合金系の x ≥ 51 における低温での α の異常は, Ceの4f電子によるものと考えられる。

そこで,格子の寄与と電子の寄与を除外するため α への 4f 電子の磁気的寄与 α_{4f}を

 $\alpha_{4f} = \alpha(a - \operatorname{Ce}_{x} \operatorname{Y}_{80-x} \operatorname{Mn}_{20}) - \alpha(a - \operatorname{Y}_{80} \operatorname{Mn}_{20}).$

として見積もった。図3に α_{4f} の温度依存性を示す。 α_{4f} の値 は、Ce 濃度の増加とともに増加した。 $x = 10 \text{ or } \alpha_{4f}$ は、小さ くほぼ一定である。x = 51, 76, 81 の a_{4f}は, それぞれ 20 K, 40 K, 30 K 付近に極大を示す。このような低温での α の増 大は Ce 系結晶化合物でも観測され,この増大の起源は, Kondo 効果による Ce³⁺イオンの 6 重縮退の結晶場分裂や重 い電子の形成などで説明されている。本研究の合金系では、 $x \ge 51$ の電気抵抗における-log T 依存性を Ce サイトでの Kondo 効果の証拠として報告している。従って, x = 51 にお ける α_{4f} の極大は, Kondo 効果または結晶場効果によること が示唆される。一方, $x \ge 62$ の電気抵抗では, $-\log T$ の後に 極大温度 T_{max} を持ち、さらに温度が減少すると AT^2 に従う coherent Kondo すなわち重い電子状態を形成することが指 摘されている。また, Weiss 温度 θ は, $x \ge 62$ で Ce 濃度とと もに増大し T_{max} と比例関係にあり、coherence に関連したス ケーリングパラメータとして指摘されている。x≥62におけ る α_{4f} の増大は、 T_{max} や θ の増大に関連していることが示唆 される。従って、極大を伴った低温での a4fの増大は、この 合金系におけるCeの4f電子による重い電子状態の形成によ って出現したことが考えられる。

Fig. 1 Temperature dependence of the linear thermal expansion $\Delta L/L$ for a-Ce_xY_{80-x}Mn₂₀ alloys



Fig. 2 Temperature dependence of the thermal expansion coefficient α for *a*-Ce_{*x*}Y_{80-*x*}Mn₂₀



Fig. 3 Temperature dependence of α_{4f} for *a*-Ce_xY_{80-x}Mn₂₀ alloys.

4. まとめ

今回は、a-Ce_xY_{80-x}Mn₂₀合金に対し熱膨張の温度依存性を測定した。線膨張 $\Delta L/L$ を温度微分して得られた、熱膨張係数 α は、Ce 高濃度で温度の減少とともに急激な増大を示し通常のデバイ型から大きくずれる。このずれの起源が Ce4f 電子によるものと考え、Ce の 4f 電子の磁気的な寄与を明らかにするため α_{4f} を見積もった。その結果、電気抵抗の T_{max} や Weiss 温度 θ との比較より低温での α_{4f} の増大が重い電子の形成に関連したものであることが考えられる。

発表論文

Y. Amakai, S. Murayama, Y. Obi, H. Takano, N. Momono and K. Takanashi, Thermal expansion of structure-disordered heavy-fermion Ce alloys, J. Phys. Soc. Jpn, **80**(2011), in press.

核燃料サイクルに関わるアクチノイド固液反応の基礎と応用

研究代表者名 京都大学大学院・工学研究科・佐々木隆之

研究分担者名 東北大学多元物質科学研究所 佐藤修彰・桐島 陽 日本原子力研究開発機構 大貫敏彦 京都大学原子炉実験所 上原章寛・山名 元・藤井俊行・森山裕丈 東京工業大学 松浦治明

1. はじめに

核燃料サイクルをより安全で有効に利用するためのシステムを確立する上で、使用済燃料再処理や廃棄 物地層処分に関する工学基礎研究は不可欠である。特に、次世代の使用済燃料再処理や廃棄物地層処分の 技術の基盤として、物理化学に立脚したアクチノイドの反応プロセスの新たな理解とその応用が欠かすこ とができない。本研究では2つの反応場に着目して、アクチノイドの固液反応場に関する物理化学的研究 を行った。(1)使用済燃料再処理の効率的な方法として知られる乾式再処理として、新たな反応媒体であ る常温溶融塩における電解還元によりアクチノイド固相を回収する方法の確立を目指した。この方法の確 立のために、アクチノイドの水和物溶融体中における錯体構造、溶媒和、酸化還元特性等に関する物理化 学(電気化学、分光学)的知見を得て、従来の反応媒体である高温溶融塩中における知見と比較検証を試 みた。(2)放射性廃棄物処分の長期安全評価においては、考えられる地下水中の様々な有機酸や微生物の存 在下でのアクチノイドの溶解度の評価が重要である。この溶解度の評価には、錯体および固相を形成する 複雑な平衡系を熱力学的に理解する必要がある。申請者らは、有機酸や微生物による錯生成反応と加水分 解固相形成との競争反応の理解を目指した。

2. 研究経過

水和物溶融体を用いた電解還元回収法の開発においては、同溶融体中における金属の酸化還元電位をサイ クリックボルタンメトリなどの電気化学的手法により評価するとともに、分光学的手法等により、錯体構 造・組成および溶媒和に関する情報を得ることができる。既に得られている水溶液ならびに溶融塩中での データとこれらを比較し、錯体の物理化学的特性の理解に資するとともに、同法の実用性を評価するため の基礎知見として有用である。構造の異なる有機酸共存下で生成するトリウム固相については、熱重量・示 差熱分析 (TG-DTA) および X 線分析 (XRD, XAFS) による検討を進めてきた。これらにより得られた知 見に加え、元素分析および ICP 発光分析元素分析を行うことで、カルボン酸共存下における溶解度制限固 相の理解が格段に進むと期待される。また、数年を経た試料の分析から、長期安定性評価において重要な 固相状態の時間変化について明らかにすることができる。なお、用いる人工起源の有機酸(放射線分解生 成物) は、処分場地下水中での存在が想定されると同時に、フミン酸などの天然有機酸構造のモデル物質 である。これらがアクチノイド固相形成に与える影響を示すことは、核種移行挙動の熱力学的な予測に資 するものと考えられる。

3. 研究成果

(1)トリウムの可溶性化合物ならびに還元雰囲気中におけるイオウとの反応生成物として、トリウム硫化物 に着目し、気固反応によるトリウム硫化物の生成に関して、二硫化炭素を用いたトリウム酸化物の硫化挙 動について調査した。昇温反応後の試料のXRD測定により得られた結果から、400~500℃においては蛍石 型構造をもつThO2相が安定であるが、600℃になると、ThO2相のピークのほかに小さなピークが現れ、異 なる相が生成され始めたことが分かった。さらに 700℃においては、ThOS相が現れ、900℃ではThOS相と ThS2相が混合し、1000℃ではThS2単相となった。これらの結果は熱力学的な解釈によって説明できること が明らかとなった。また、塩化カルシウム 6 水和物溶融体中に塩化ウラニル (VI) 水和物を溶解しサイク リックボルタモグラムを測定することで、ウラニルイオンの酸化還元電極反応速度について評価した。参 照電極、作用電極、対極としてAg|AgCl、白金棒、白金網を用いた。-0.09Vに観察されたカソード電流 は掃印速度(0.005-0.5V/s)の平方根に比例し、 UO_2^+ の拡散律速であることがわかった。ここでアノード (0.005V)電流について電位掃印速度が>0.05V/sのとき準可逆なCVを与えた。 $UO_2^{2+} + e^- \rightarrow UO_2^+$ (1) 一方、電位掃印速度が遅いとき(<0.02V/s)、2段のアノードのピーク電位が観察された。掃印速度が早い ときに観察されていたアノード(0.005V)のピーク電流が減少するとともに、0.15V付近に第2波のピークが 観察された。0.005V/sでは、第2波のピークのみ観察された。この結果は UO_2^+ 不均化によってできたウラ ン(IV)の酸化反応に起因するものと予測される。そこで、まず UO_2^{2+} の電解還元によって UO_2^+ を作成し、 不均化反応によって生成した物質を分析した結果、 UO_2 が確認された。したがってこのときの不均化反応 は $2UO_2^+ \rightarrow UO_2^{2+} + UO_2$ (2)であることが予測される。電位掃印が遅いとき観察されたアノードは不均化 によってできた UO_2 の酸化による。 $UO_2 \rightarrow UO_2^{2+} + 2e^-$ (3)

(2) 3価アクチノイドの代替として、3価希土類元素を用いて、溶解度への微生物の存在の影響を調べた。 実験では、0.1mMのCe(III)溶液にモデル微生物として酵母を添加し、溶液中のCe濃度の経時変化ならびに 細胞の電子顕微鏡による分析を行った。その結果、溶液中のCe濃度は接触時間の増加とともに減少した。 一方、酵母細胞表面には溶液にリンを添加しないにも係わらず、Ceリン酸塩鉱物が形成した。溶液中のCe、 P濃度及びpHからactivity-diagramを作成した。P濃度は検出限界を下回るものもあったが、溶液中の化 学組成はモナザイトの飽和条件を大きく上回るものであった。Euを添加した場合の溶液中の有機物をSEC で調べた結果、有機物-Euが確認できた。これらの結果から、CeあるいはEuが微生物から排出された有 機物と錯体を形成したために、飽和条件を上回る濃度で存在するものと推察された。

4. まとめ

今年度の成果は以下のように要約される。使用済燃料再処理の効率的な方法の1つと考えられる乾式再処 理に関する研究として、二硫化炭素とトリウム酸化物のとの反応に着目して研究を進めた。その結果、ThOS 相を経由してThS2を生成することが分かった。今後、ThS2の反応性、溶解性等の化学的性質を調べて、乾 式処理プロセスへの硫化物の応用について検討するとともに処分分野におけるトリウム核種の挙動につい ての知見を得たい。また、水和物溶融体中の6価塩化ウラニル水和物のサイクリックボルタモグラムを測 定し、ウラニルイオンの酸化還元電極反応速度を明らかにした。5価ウラニルイオンの不均化反応速度が 遅いため、電位を掃引する速度に依存して、観察される電極反応が異なることが分かった。有機物・微生 物がアクチノイドの溶解度におよぼす影響について実験的検討を行った。その結果、微生物が3価アクチ ノイドを鉱物化する場となり得ること、および微生物から排出される有機物が3価アクチノイドと錯生成 することにより、見かけの溶解度を高める可能性があることが明らかになった。

サブナノクラスターの機能を活用した新物質の創製を目指す実験と大規模計算との協同

研究代表者名 九州大学・理学研究院・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

バルクでは不活性な金も数nm程度の粒径の微粒子になるとCO酸化などの触媒活性を示すことが近年明らかになってきた。サイズ 30以下の金クラスターでも触媒活性が報告されており、物理化学的な研究から、 クラスターサイズと荷電状態が触媒活性発現に関して重要な因子となっていることが見出されている。金 と同族元素である銅でも同様の現象が観測されることが期待され、これを検証し、触媒活性発現機構を解 明するために銅クラスターへの酸素吸着、一酸化炭素吸着、CO酸化反応を体系的に研究した。

2.研究経過

実験は豊田工大・クラスター研の金属クラスター反応解析装置を用いて行なった。ここで得られた実験 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。実 験では、高真空下で生成した Cu_nO₂⁺および Cu_nO₂⁻を CO と反応させ、質量分析法を用いて生成物を同定し、 反応断面積を求めた。一方、計算では、密度汎関数法(Gaussian03)を用いて Cu_n⁺, Cu_n⁻, Cu_nO₂⁻⁺, Cu_nO₂⁻⁺, Cu_nO₂⁻⁺ などの 構造を求め、反応座標に沿ったポテンシャルエネルギー探索を行なった。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

正イオン Cu_n^+ ($n \ge 9$) では O_2 前吸着による CO の吸着促進が観測され、協同的な共吸着が起こることがわかった。

 $Cu_nO_2^+ + CO \rightarrow Cu_nO_2^+(CO)$ (1) 一方、負イオンでは共吸着した O₂ と CO とが反応して CO₂ となり、この CO₂ がクラスターから脱離して Cu_nO⁻が生成することが見出された。

 $Cu_nO_2^- + CO \rightarrow Cu_nO^- + CO_2$ (2)

図 1 に示すようにこの反応は特に 5 量体、9 量体において顕著に進行する。これは銅クラスターが酸化触 媒としてはたらく可能性を示唆する結果である。密度汎関数法を用いた計算によると、Cu₅は荷電状態によ らず X 型の平面構造が最安定構造である。しかしながら、Cu₅では O₂が吸着すると 3 角両錐構造になり、 このクラスター上で O₂ と CO が反応して、比較的低い活性化エネルギー障壁で発熱的に CO₂が生成する。 一方、Cu₅⁺では O₂が吸着しても平面構造のままであり、CO との反応による CO₂の生成も吸熱的に進行す る。

サイズおよび荷電状態を適切に調整することによって、銅クラスター上で O による CO の酸化を効率よ

く進行させることができる。これは各反応段階にお いて、反応中間体を安定化できるよう銅クラスター の幾何・電子構造が変化するためである。クラスタ ー触媒の高活性の要因としてクラスターの幾何・電 子構造の柔軟性が大きく起因している。

4.まとめ

実験と計算とが協同して研究を進めた結果、CO 酸化反応において特定の銅クラスターが高活性で ある要因が明らかとなった。今後は反応座標に沿っ たポテンシャルエネルギー面の違いをより詳細に 調べ、サイズ依存性の要因を明らかにする予定であ る。また、実験では赤外分光法を用いて、各反応過 程における吸着分子の幾何構造変化および銅クラ スターの電子構造変化を追跡していくことを計画 している。



近赤外線吸収特性を有する金属ナノ粒子の微細構造解析

研究代表者名

大阪府立大学大学院・工学研究科・興津健二

研究分担者名 東北大学·金属材料研究所·千星 聡

1. はじめに

棒状に形状制御された金ナノ粒子(以下、金ナノロッド)は、近赤外線吸収プローブ、イオンセンシン グ、表面増強ラマンスペクトロスコピー、次世代ドラッグデリバリーシステム等の様々な近赤外線吸収材 料への応用が期待されている。特に近年、金ナノロッドからなる高密度多重光記録材料の実用化が示唆さ れ、高品質な金ナノロッドを大量合成できる手法の開発が望まれている。本研究では、超音波を利用する 金ナノロッド1ステップ新規合成法の開発を行うと共に、金ナノロッドのサイズとアスペクト比の制御、 ならびに近赤外線吸収特性の制御について検討した。さらに合成した金ナノロッドの微細構造解析を行う ことで金ナノロッド生成機構について検討した。

2. 研究経過

アスペクト比やサイズ、近赤外線吸収特性の制御された金ナノロッドを合成するために、超音波1ステ ップ新規合成法を開発することを試みた。超音波照射はアルゴン雰囲気下で行った。硝酸銀、アスコルビ ン酸等の原料濃度が金イオンの還元速度や金ナノ粒子の生成速度ならびに近赤外線吸収ピーク波長に与え る影響を調べた。金イオンの還元過程や金ナノ粒子の生成過程は紫外可視近赤外吸収スペクトルの経時変 化を測定することで解析した。生成した金ナノ粒子は透過型電子顕微鏡(TEM)により、サイズとアスペ クト比を求めた。さらに TEM により微細構造解析も行った。

3. 研究成果

溶液に高出力の超音波を照射すると高温高圧の微小気泡が生成し、溶液中に含まれている水や界面活性 剤が熱分解されることが報告されている。本実験系では比較的高濃度の界面活性剤を含んでいるが、超音 波照射により金イオンの還元反応が進行したことから、超音波照射により金イオンを還元できる還元種が 生成していることが示唆された。塩化金酸濃度が金ナノロッドの生成に与える影響を調べた結果、初期濃 度が高くなるにつれて、金ナノロッドに基づく近赤外領域の吸収ピークが長波長側にシフトすることが確 認された。紫外可視近赤外吸収スペクトルの解析から、生成する金ナノロッドのアスペクト比が初期濃度 に影響を受けていることが確認された。硝酸銀濃度の影響についても検討した結果、硝酸銀濃度が増加す ると共に近赤外線吸収ピーク波長が長波長側にシフトすることが確認された。一方、アスコルビン酸濃度 の影響について検討した結果、アスコルビン酸濃度が高すぎると近赤外線吸収ピーク波長は短波長側ヘシ フトすることが確認された。金イオンの還元速度が生成する金ナノロッドのサイズとアスペクト比に影響 を与えることが示唆された。以上の結果より、超音波法により金ナノロッドのサイズとアスペクト比なら びに近赤外線吸収特性を制御できることが分かった。合成した金ナノロッドに対して TEM による微細構 造解析を行った結果、金ナノロッドの長軸方向への結晶成長方向が[100]であることを確認することができ。 た。このことから溶液中で生成した金シード粒子のある一定の面に形状制御剤が優先的に吸着し、選択的 な結晶成長が起こったものと考えられた。一方、従来合成法を用いて合成された金ナノロッドは表面に銀 原子層が存在することが誘導結合プラズマ(ICP)発光分析によって示唆されている。ICP発光分析では 銀原子層が金ナノロッド表面に存在することを厳密に評価できないため、本実験系では TEM による微細 構造解析について検討した。合成した金ナノロッドに対して微細構造解析を行ったが、現在のところ銀原 子層の存在は明確に確認することができなかった。

4.まとめ

金ナノロッドのアスペクト比が高くなると近赤外線吸収ピーク波長が長波長側へシフトすることが分かった。添加物の濃度を変えると金ナノロッドのサイズとアスペクト比が影響を受けることが確認された。 金ナノロッドの結晶成長方向は[100]であった。金ナノロッド表面の銀原子層の存在は現在のところ確認で きておらず、この点は今後の課題である。

新奇ダブルペロブスカイト酸化物の合成と磁性評価

研究代表者名 東京工業大学・大学院理工学研究科・大友 明

研究分担者名

東京大学・大学院工学系研究科・川崎 雅司,東京大学・大学院工学系研究科・塚崎 敦 東京大学・大学院理学系研究科・福村 知昭

1. はじめに

 $A_2B'B''O_6$ (A: アルカリ土類または希土類金属,B: 遷移金属)と表わされるダブルペロブスカイト酸化物は、2 つの異なる遷移金属イオンが B サイトを岩塩型構造の配置で占有した超周期構造を有する.例えば Sr₂FeMoO₆のように、高いキュリー温度(T_c)とハーフメタルのバンド構造に由来する強磁性(フェリ磁性)金属状態を示す顕著な物性が注目されており、スピントロニクス応用の観点で重要な電子材料と言える.ダブルペロブスカイト酸化物は、基礎研究の観点でも興味深い材料である.なかでも、La₂CrFeO₆(LCFO)は古くから強磁性体と理論的に予想されているが、実験的に実証されていない.なぜなら、通常の固相合成によって得られる LCFO はB サイトの周期的配列を示さないからである.Fe と Cr イオンの形式電荷はともに+3 価でありイオン半径もほぼ同じであるため、これらのイオンは B サイトをランダムに占有する.LaCrO₃と LaFeO₃を一層ごとに交互に積層した人工超格子が作製されたことがあるが、オーダー度合いや飽和磁化等の定量性に疑問点があり、完全にオーダーした LCFO の磁気的な基底状態がフェリ磁性的なのか強磁的なのかまたはそのいずれでもないのか、未だに議論が続いている.

本研究では、最近我々が確立した高品質ダブルペロブスカイト酸化物のエピタキシャル薄膜成長方 法を用いて LCFO を合成し、定量的な物性評価を行うことによって、その磁性の起源を明らかにする ことを目的とした.その際に人工超格子作製法は用いずに、自発的に B サイトがオーダーする可能性 について検討した.また、ケミカル・ドーピングによる金属伝導発現の可能性についても検討した.

2. 研究経過

これまでに合成されたダブルペロブスカイト酸化物は、可能な元素の組み合わせで数万に上る膨大 な候補のうち僅か5%程度でしかない.通常の固相合成でバルク合成可能な強磁性体に限ると10種に も満たない.Bサイトの周期的配列構造を得るには高圧・高温・強還元雰囲気といった極限環境が必 要なことが多いためである.最近我々は、非平衡薄膜成長法を適用すると極めて高い結晶性を有する ダブルペロブスカイト酸化物が合成可能であることを見出した.パルスレーザ堆積法(PLD)を用い た本手法では、基板格子に薄膜格子を強制させるエピタキシャル歪みの導入、赤外レーザによる高温 基板加熱、酸素分圧の精密制御が可能なため、バルク合成で必要とされる極限環境に近い合成条件を 実現できると考えた.

我々は、LCFO の無秩序相の焼結体をターゲットに用い、PLD 法により(111)SrTiO₃ 基板上に LCFO 薄膜のエピタキシャル成長を行った.原子間力顕微鏡,電子線マイクロプローブ分析および X 線回折 装置を用いて構造・組成評価を行った.また、磁気特性測定システムにより得られた薄膜のマクロな 磁気特性を評価した.オーダー度合いについては、放射光施設で高輝度 X 線を用いて測定した回折パ ターンをモデル構造のシミュレーション結果と比較して定量的に評価した.また、導電性発現による 磁気特性の変化を調べるためコンビナトリアル手法を適用して、一枚の基板上に A サイト組成が La から Sr まで変化した薄膜を堆積し微小四端子プローブによって導電率の A サイト組成依存性を調べ た.

3. 研究成果

これまで PLD 法を用いたダブルペロブスカイト薄膜合成では試みられていなかった 1000°C 付近の

高温で成長を行ったところ、ダブルペロブスカイト構造を有する LCFO 薄膜を作製することに成功した.X線回折パターンは明瞭な超格子反射を示し、オーダー度合いは最高で 90%に達した.磁化は 45 K以下で急激に上昇し、磁場依存性は図1に示すような明瞭なヒステリシスカーブを描いた.5 Kにおける式量当たりの飽和磁化は、理想的なダブルペロブスカイト構造にもっとも近い試料で最大の~

 $2\mu_{\rm B}$ であった.このことから、 ${\rm Cr}^{3+}$ と ${\rm Fe}^{3+}$ の局 在スピンは反平行に整列していると考えられ る $(3d^3 \downarrow 3d^5 \uparrow; S = -1/2 + 5/2 = 1)$.したがって、 LCFO の磁気的基底状態はフェリ磁性である と結論される.また、LCFO の飽和磁化はオ ーダー度合いや酸化状態に強く依存すること が明らかになった(図1の挿入図).さらに、 La サイトを Sr で置換した薄膜において導電 性の発現を確認したが、室温以下では半導体 的であった.

すでに述べたように、2つの異なる遷移金属 イオンの価数とイオン半径の差が大きいほど Bサイトがオーダーしやすい. LCFOでは、い ずれも近い値をとるためダブルペロブスカイ トにはなりにくいと考えられてきた. したが って、LCFOで自発的な秩序相形成を見出し たことは、他の3d遷移金属の組み合わせでも 秩序相を得るための合成ルートを開拓できる 可能性を強く示唆している.



Fig. 1. Magnetization hysteresis curves taken at 5 K for samples oxygen-annealed at 400°C. Inset shows saturation magnetization (M_s : magnetization at 5 K under 1 T) for as-grown and annealed samples as a function of antisite-disorder (*AS*) fraction (the degree of Fe/Cr order corresponds to 1-*AS*/2).

4. まとめ

PLD 法による高温エピタキシャル成長によって、ダブルペロブスカイト構造を有する秩序相 La₂CrFeO₆の合成に成功した.この化合物に対して、遷移金属の e_g軌道と酸素の po軌道の pdo混成を 介した超交換相互作用は強磁性的であると予測されていたが、局所スピンモーメントが反平行にカッ プリングしたフェリ磁性を示すことを実験的に明らかにした.

【 謝 辞 】高輝度放射光 X 線回折測定とシミュレーション解析をしていただいた奥山氏(理研), 熊井氏(産総研),有馬氏(東北大),十倉氏(東大・理研)に深く感謝いたします.

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、高橋 義典、溝邉 祐介、福島 勇児 東北大学・金属材料研究所・宇田 聡、小泉 晴比古

1. はじめに

非線形光学結晶を用いた紫外レーザー光源は、次世代半導体開発に必要なマスク欠陥検査、プリント基 板の微細加工など、半導体産業を中心に用途が拡がりつつある。レーザー光源システム全体の寿命や出力 は紫外光を発生させる非線形光学結晶の表面または内部に生じるレーザー損傷によって制限されており、 光学素子の更なる損傷耐性向上が求められている。大阪大学では、紫外光発生に適したホウ酸系非線形光 学結晶である CsLiB₆O₁₀ (CLBO)、CsB₃O₅ (CBO)を開発し、これまでに世界最高出力の紫外光を発生 してきた。最近、これらの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によって異なるこ とが明らかになってきており、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。また、CLBO 結晶はバルクレーザー損傷閾値以下の紫外光強度において、出力特性が劣 化することが明らかになっている。本研究では乾燥雰囲気中での CLBO 結晶の育成を行い、内部水不純物 の低減、不純物吸着サイトの解明を試みる。さらに、異種元素である Al を添加し、劣化特性の評価を進め る。これらのより詳細な検討を行うために、マイクロ PD 育成装置を用いた CLBO 結晶の育成も試みる。

2. 研究経過

CLBO 結晶育成装置の気密性を高め、Ar ガス、N₂ガス、乾燥空気を流入させた場合の炉内湿度の経時 変化・温度依存性を調査した。この検討結果を元に、乾燥ガス種、処理条件を定めて、CLBO 結晶の育成 を行った。作製した結晶の4軸X線構造解析を行い、従来の大気中で育成した結晶の解析結果との違いを 求めた。また、結晶融液にAl₂O₃を加え、Al 添加 CLBO 結晶の育成を試みた。不純物効果により結晶が骸 晶化することが分かり、新たに融液の低粘性化が期待できる LiF を共添加し、高品質結晶の作製を行った。 得られた結晶から Nd 系固体レーザーの4 倍波(波長 266nm)を加速試験条件下で発生させ、素子の劣化 特性を評価した。また、マイクロ PD 育成装置を用いて、無添加 CLBO 結晶の引き下げ成長に取り組んだ。

3. 研究成果

CLBO 溶液の水不純物を低減させるため、育成炉内の気密性を向上し、乾燥空気、Ar ガスを用いた結晶 成長条件を検討した。高温湿度計を用いた外挿により、育成温度(850℃)の湿度 0.0026%の低湿度環境 が実現できた。Ar 雰囲気中で育成した結晶の外見上の透明度が高く、今後レーザー損傷特性、透過率など を評価する予定である。構造解析から、乾燥雰囲気下で育成した(水不純物の少ない)結晶は、Li 元素の 温度因子が低下(熱的に安定化)することが明らかになった。このことから、水不純物が Li に近接した Cs チャネル内の格子間空隙にトラップされている可能性が示唆される。

Al を添加した CLBO は紫外光発生時の劣化耐性(劣化開始までの安定運転時間)が、約4倍延伸することが明らかになった。一方、内部水不純物の低減とともに、劣化耐性が飛躍的に向上することから、本現象も水不純物が強く関与している現象であることが明らかになった。Al 添加 CLBO の Cs チャネル方向(a 軸)の暗伝導率が無添加結晶に比べて1桁高いことが明らかになった。他の光学結晶 LN と同様の傾向を示しており、同じ欠陥メカニズムが適用できるかを検討しているところである。

マイクロ PD 法による育成については、LN 結晶を引き下げる温度勾配では、低速引き下げ条件において も CLBO 結晶は不透明化することが明らかになった。透明単結晶を得るためには、緩い温度勾配を設ける 必要があることが分かった。

4. まとめ

非線形光学結晶 CLBO に関して、4 軸X線構造解析による水不純物サイトの考察を行った。また、CLBO 結晶に Al を添加することで、紫外光発生時の劣化耐性が大幅に向上するという新しい知見を得た。また、 CLBO 結晶の電気伝導率を評価し、Al 添加結晶固有の電気伝導特性を明らかにすることができた。

参考:

第71回応用物理学会学術講演会16p-F-15,14a-ZT-7(2010年秋 長崎大学)

第58回応用物理学関係連合講演会26p-KF-1,26p-KF-2(2011年春 神奈川工科大学)

ハイブリッド外場を用いた対流高精度制御半導体結晶成長法の創製

研究代表者 東北大学・金属材料研究所・宇田 聡

九州大学・応用力学研究所・柿本浩一

1. はじめに:エネルギー問題の喫緊の課題の一つである低炭素化に対応した解決策として、電気自動車 用のパワー半導体の高効率化があげられる。この目的達成のためには、炭化珪素(SiC)高機能半導体結晶の 化学量論的組成や結晶多型の問題解決が重要である。本提案は、過去40年にわたって解決できなかった化 学量論的組成および結晶多型が制御可能な新規結晶成長法の提案と実証を行う。具体的には、結晶成長炉 内の動的圧力制御による過飽和度の制御法の開発や、従来全く議論されていなかった電気的特性を決定す る化学量論的組成を高精度数値解法により、これを可能にすることが目的である。これにより、SiC の結 晶多型の精密制御と結晶中の化学量論的組成の精密制御が可能となり、従来使用されてきたシリコンに代 わるパワーデバイス用半導体用結晶となりえる SiC 結晶育成を実現できる。

2.研究経過:社会が要求しているさらなる高効率・省エネ化に向けた電子デバイスの実現に鑑み、我々 は高電力変換効率を持つ電気自動車やハイブリッドカー等を早急に実現しなければならない。このような 要求から、SiC 単結晶にも飛躍的な特性の進展が強く望まれるいくつかの科学技術的挑戦課題が提起され ている。このためには、単に結晶の物理的な形状、すなわち結晶直径等を議論するのみではなく、今まで 経験のみにより行われてきた結晶多型や化学量論的な結晶特性を科学的根拠に基づき制御することが非常 に重要となってきている。SiC バルク結晶成長は、現在主に昇華法が使用されている。図1は本研究で使 用した昇華炉である。高周波により加熱する方法を採用している。

3. 研究成果

本研究では、本研究室ですべて開発した多相流解析コードを用いて、温度、流速、化学種の輸送に関す る解析を行っている。図2は、種結晶近傍の温度分布を示している。両端の空隙は単結晶側面における多 結晶の成長抑制のために設けた。図3は、種結晶近傍のArガスと化学種の移動速度を示している。



炉内総圧力が1 Torr の場合は、原料から直接化学種が種結晶に輸送されることがわかる。さらに、両端の空隙部には多結晶が成長することがわかる。10 Torr の場合は、炉内圧力が大きくなるにしたがい、化学種輸送に関して対流の寄与が大きくなることがわかった。ここでは、2インチにおける解析結果を示しているが、6インチになると、炉内総圧力が1 Torr の場合でも、対流優勢になる可能性があるために1次

元輸送モデルよりも2次元輸送モデルを使用する必要がある。

図4は、結晶成長速度の炉内圧力依存性について解析した結果である。炉内総圧力が小さいほど、半径 方向の結晶成長速度は不均一であることがわかる。この分布はSiC2の過飽和度と類似している。この過飽 和度は、ポリタイプの生成等にも影響を与えるために、過飽和度の精密制御が今後必要となっていくであ ろう。



図3 化学種の流速分布

図5は、種結晶のシリコンと炭素の流入フラックス差を示す。圧力が高くなるにつれて、フラックス差 は小さくなり、結晶の化学量論的組成は1に近くなることがわかる。さらに、結晶周辺では化学量論的組 成は1に近くなり、窒素などの不純物の分布に影響を与えることがわかる。



4. まとめ

本発表では、従来の昇華法における化学種の輸送現象に加えて、化学量論的考察を行った。今後、結晶 成長に関する諸パラメータが結晶多形に与える影響を明らかにしていくことが本提案の目的である。さら に、これらの結果を踏まえて新規成長法を提案し、成長速度と応力分布の予測を行い、高機能 SiC 結晶の 新規成長方法を提案する予定である。
研 究 課 題 名 AlN 中のマイクロパイプ生成機構の解明

研究代表者名

関西学院大・理工学部・西谷滋人

研究分担者名 関西学院大・理工学部・戸賀瀬健介

1. はじめに

半導体の格子欠陥の代表である転位の生成機構の解明が主たる目的である.半導体の結晶成長においては, どれだけ欠陥の少ない完全結晶を安定して成長させるかが極めて重要である.マイクロパイプを初めとす る線欠陥は化合物半導体デバイスにおけるリーク電流の主原因である.特にマイクロパイプは成長欠陥の なかでも極めて頻発しやすい欠陥であるにも関わらず,その制御は経験と勘に頼ってきた.もし,この領 域に理論的なバックグランドの確固とした機構が提案できれば,半導体結晶成長の制御法に大きな指針を 与えることができる.

2. 研究経過

西谷は、10月25日-26日および12月12日-14日東北大学材料研究所米永研究室に訪問し、米長教授を初め、大野准教授、徳本助教および院生らと議論を行った。12月の打ち合わせには、共同研究者の戸賀瀬も同行した。当初予定していたマイクロパイプの生成機構の解明へ向けての実験の計画とともに、そのほかの計算結果について報告・議論を行った。また、米永研との共同研究に基づくいくつかの国内・国際会議での発表内容、「Si-Ge 固溶体の局所的な歪みの第一原理計算」「化合物半導体の積層欠陥エネルギーと構造エネルギー」の内容について打ち合わせを行った。

3. 研究成果

米永らが長年研究を続けてきた Si-Ge 固溶体の格子定数と Si および Ge の局所的な結合距離の観察結 果を解釈するために SiGe 組成の異なる立体ダイヤモンド構造を持つ 6 種類の格子モデルを扱った. それぞれに対し,外部・内部緩和を考慮した第一原理電子構造計算を VASP を用いて行った. Ge-Ge,Si-Ge,Si-Si 結合のボンド長は,それぞれの組成に線形的な依存性を示した.これは米永らの実 験結果とほぼ一致する.しかしながら Si 含有率 25%の Si-Ge,Ge-Ge 結合のボンド長が他の傾向から 外れている.この原因を局所的な結 合数変化などから検討している.

化合物半導体の積層欠陥エネルギーと構造エネルギーでは, 閃亜鉛鉱(ZB)構造とウルツ鉱(W)構造の 積層欠陥部が示すそれぞれ W 構造と ZB 構造とのエネルギー差を第一原理計算により求めた. 計算結 果はほぼ正の相関を示しており,実験的に得られている積層欠陥エネルギーと高い相関を示した. 議論の中で,特に新しい知見として,積層欠陥エネルギーの第一原理計算が信頼性が高いことが判明 した.これは,Si 中に P, B, Ga, As などをドープすると,その量によって転位の拡張幅が変化すると いう大野らが得た実験結果が端緒である.その後,積層欠陥モデルの第一原理計算を行ったところ, P では積層欠陥へ濃化する結果が得られた.一方,B ではこのような効果が見られず,実験結果と整 合する結果であった.

また, Si 中に混入した Cu が特殊な組織を作ることも大野らによって新たに発見された. この構造を 再現する, bcc 構造をベースとした構造が Si と整合性がよく, エネルギー的に安定な構造を取ること を第一原理計算によって確かめた.

4. まとめ

以上の通り、半導体中の転位の挙動について、実験と理論の両面から重要な知見が得られている.次年度 に投稿論文とする準備を鋭意進めている.

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、信州大カーボン科学研究所・太子敏則、 富山大学理学部・飯田 敏、東北大学・金属材料研究所・大野裕、米永一郎

1. はじめに

ニオブ酸リチウム(LiNbO₃;LN)は融液からの引き上げ法であるチョコラルスキー(CZ)法によって作製さ れているが、育成した結晶中には脈理と呼ばれる欠陥が存在し、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。しかし、この脈理の形成機構は明らかになっておらず、脈理 フリーのLN単結晶育成は難しいのが現状である。また脈理の評価が精密に研磨された結晶を光にかざし、 経験者による目視によりその有無を確認するという方法しかなく、その方法においても研磨の善し悪しが 脈理の見え易さに大きく影響することも、脈理発生原因の究明やフリー化への障害となっていた。しかし、 昨年度、結晶方位と脈理の方向についておおよその知見が得られたことに加え、新しい脈理の評価方法(脈 理が存在する結晶に関して、脈理のある面をエッチングし、電子顕微鏡により観察)のめどがついた。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、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指した。

2. 研究経過

これまでに脈理が比較的多い 161°Y 方位の CZ-LN 単結晶を用いて脈理の形態評価に取り組み、脈理の ある面を酸によりエッチングし、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察することに成功した。その結果、脈理は 結晶の X 面に沿って存在する面状欠陥であり、長いもので X 軸方向に 10~20mm 程度になることに加え、 脈理部分ではエッチング速度に違いがあり、その原因が不純物等による組成ずれはなく、転位由来の欠陥 または Li と Nb のほんのわずかな組成ずれの可能性が高いことを見いだした。今年度はさらに透過型電子 顕微鏡(TEM)や X 線トポグラフによる観察から、この脈理欠陥の構造および発生原因の解明を試みた。

3. 研究成果

図1、2に脈理を含む 161ºY 方位の CZ-LN 単結晶ウェハの選択エッチン グ後の低倍率 SEM 像と同じく SEM により観察された四角錐のエッチピッ トを示す。このエッチピットは転位によるものであると推測され、この脈理 を含む部分を TEM で観察したところ、161°Y 方位の CZ·LN 結晶に見られる 脈理部分は、予想通り、刃状転位が等間隔に並んだ小傾角境界であることが 確認できた。更にこの刃状転位の伝搬方向は、成長方向からX方向、Z方向 ともに数。ずれた方向であることもわかった。転位の発生原因については現 時点では解明できていないが、この転位が用いた種子結晶から引き継がれた ものであるならば、脈理がない種子結晶を用いることで、脈理フリーの LN 単結晶育成が可能となる。また育成中または冷却中に導入されているのであ れば、CZ 法よりも成長中に結晶が受ける熱応力が小さい方法を用いること で、低転位密度の単結晶育及び脈理低減への寄与が期待できる。今回、成長 時の熱応力が小さいブリッジマン(VB)法で育成した LN 単結晶に関しては評 価を行うことができなったが、その結果と比較することで、脈理の発生原因 および抑制法について有効な知見が得られると考えられる。また135°Yを含 めほかの方位の LN 結晶については、脈理を視覚化するための選択エッチン グ条件が確立できず、脈理の構造は不明であるが、引き続き分析を行う予定 である。



図2 エッチピット

4. まとめ

本研究により、161°Y 方位の LN 単結晶中の脈理は刃状転位が等間隔に並んだ小傾角境界であることがわかった。ほかの方位で育成した結晶については、さらに研究・解析が必要であるが、161°Y 方位では、 刃状転位の伝搬方向が結晶成長方向から数。ずれていることを TEM 観察により解析できた。脈理発生の原因の究明および抑制法については、更なる研究、検討が必要不可欠である。 【研究部】

アニオン欠陥制御による高抵抗結晶の作製

東京工業大学・大学院理工学研究科・武田博明

東京工業大学・大学院理工学研究科・保科拓也、東京工業大学・大学院理工学研究科・鶴見敬章、 東北大学・金属材料研究所・宇田聡

1. はじめに

ガソリン・ディーゼルなど内燃機関の燃費と排ガス改善を飛躍的に向上させる技術として、シリンダ内 の燃焼圧センシングに基づくプログラム燃焼制御がある。現在、燃焼圧センサとして圧電結晶を用いたも のが期待されているが、高温まで発生電荷の漏洩が少ない高抵抗結晶は存在せず、高効率なプログラム燃 焼技術は未だ実現していない。我々はセンサ材料の最有力候補であるランガサイト(La₃Ga₅SiO₁₄)型結晶 に着目し、同結晶の高抵抗化を目的に研究を行っている。しかし、同結晶でも高温で低い抵抗率が克服す べき課題となっており、この低い抵抗率の原因として、育成中に結晶格子内に欠陥として導入される過剰 酸素イオンによるホール発生と考えられている。

本研究では、育成時の雰囲気がランガサイト型結晶の電気抵抗率に及ぼす影響について調査し、同結晶 の高抵抗化への指針を得ることを目的とした。

2. 研究経過

素子応用を見据え、大きい圧電定数、圧電特性の温度安定性、結晶合成の容易さから、ランガサイト型 結晶の一つである La₃Ta₀₅Ga₅₅O₁₄(LTG)を選択した。この LTG 結晶に対し Al を固溶限界ドーピングさせ ることで、ノンドープの結晶に比べ抵抗率が1桁以上上昇することが分かっている。そこで、本研究では、 Al を固溶限界までドープさせた LTG 結晶(La₃Ta₀₅Al₀₅Ga₅O₁₄: LTGA)を原料に結晶育成を行った。育成 方法として、育成雰囲気"のみ"の影響を調べるため、容器を用いないフローティングゾーン(FZ)法を選 択した。また、育成雰囲気として窒素気流中 ($p_{O_2}10^{-5}$ atm)、大気中 (0.2atm)、酸素気流中 (1atm) の3種 類の酸素分圧を用意した。育成した単結晶は ICP 発光分析による化学組成分析、X 線回折法による相同定、 三端子法による体積抵抗率測定の各種評価を行った。

3. 研究成果

窒素気流中、大気中、酸素気流中、それぞれの雰囲気下で育成された LTGA 単結晶を、以下 LTGA-N₂、 LTGA-Air、LTGA-O₂とする。育成雰囲気による影響は結晶の色に明瞭に表れた。育成雰囲気の酸素分圧が 高いほど結晶が橙色に着色し、低い酸素分圧で育成された LTGA-Nっ結晶では無色透明であった。今回、FZ 法にて育成しており、ルツボの影響がないため、着色の原因は酸素分圧の影響であることが明らかとなっ た。化学組成分析の結果、すべての結晶で Ga 量が化学量論組成に比べ低くなっており、蒸発しやすい Ga

が結晶育成中に溶融帯から揮散したと考えられる。電気 抵抗率の温度特性を測定したところ、図1に示すように LTGA-N₂結晶の抵抗率が LTGA-Air、LTGA-O₂結晶に比 べて高い値を示した。組成分析と抵抗率測定の結果か ら、低い抵抗率の原因は、これまで報告されている格子 間に導入される過剰酸素イオンによるホール発生であ るという伝導機構では説明できない。本研究の結果か ら、低い抵抗率(高い導電率)の原因は、結晶が成長中 に Ga 欠損と共に酸素空孔が生成し、育成直後に結晶が 高い酸素分圧に晒されることにより酸素が充填されホ ールが発生したためと考える方が妥当である。このホー ルの発生機構を、欠陥方程式を用いて表すと、 (成長中) $Ga_{Ga}^{\times} + \frac{3}{2}O_{O}^{\times} \rightarrow V_{Ga}^{''} + \frac{3}{2}V_{O}^{\cdot} + \frac{1}{2}Ga_{2}O_{3}$





(成長後) $V_0^{\cdot} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow O_0^{\times} + 2h^{\cdot}$

となる。このことから、従来の雰囲気ガスにより酸素分圧を制御した結晶育成では(2)の反応のみが抑制さ れ、高抵抗を有するランガサイト型結晶の育成には(1)の反応を抑制する必要があることがわかった。

(1)

(2)

4.まとめ

本研究では、Alを限界までドープした LTG(LTGA)結晶を様々な酸素分圧下で FZ 法により育成した。 育成中の酸素分圧が低いほど LTGA 結晶が高い抵抗率を示し、窒素気流中で育成した結晶が最も高い抵抗 率を示すことが分かった。また、伝導機構が明らかとなり、今後の高抵抗化への指針が得られた。

引き上げ法ゲルマニウム結晶成長における酸素輸送機構の解明

研究代表者名 信州大学カーボン科学研究所 太子敏則

研究分担者名 伊勢秀彰 大澤隆亨 村尾優 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。引き上げ(CZ)法によるバルク Ge 単結晶成長では、炉内の残 留酸素の存在により融液表面に酸化ゲルマニウム(GeO₂:融点 1115°C)パーティクルが形成され、Ge(融 点 938°C)融液に溶けずに成長結晶に付着して転位発生に繋がる。この問題に対して我々は、Ge 融液の外 周のみに酸化ホウ素(B₂O₃)を覆うことで、パーティクルを捕捉、分解でき、パーティクルフリーの融液 中央部から無転位の Ge 単結晶を成長できることを明らかにした[1]。本研究では、Ge 融液を B₂O₃で覆い、 高酸素濃度 Ge 単結晶成長を試みるとともに、結晶成長中の酸素の輸送機構について検討した。

2. 研究経過

信州大学もしくは東北大金研の小型結晶引き上げ装置を用いて、[111]方位の直径 1 インチの Ge 結晶を 成長した。石英るつぼに 150g の Ge 原料 (>4N) と 5g もしくは 20g の B₂O₃ 塊を充填し、さらに高純度 GeO₂粉末を 0~0.42at%添加した。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 を用いて 855cm⁻¹の赤外吸収ピークから評価した。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

図1は、 B_2O_3 で融液全面を覆い、 GeO_2 粉末を 0.04at%添加して成長した結晶の写真である。結晶側面 に B_2O_3 もしくは GeO_2 の付着はなく、単結晶であることを示す 3 回対称の晶癖線が見られた。この結晶中 の転位密度は $1.3 \times 10^3 \text{cm}^2$ であり、格子間酸素濃度[Oi]は $2.2 \times 10^{17} \text{ cm}^3$ であった。 B_2O_3 および GeO_2 の 添加量を変えて成長した結晶の 855 cm⁻¹ 近傍の赤外吸収スペクトルを図 2 に示す。成長条件によってピー ク強度が異なり、[Oi]は as-grown の状態で $8.5 \times 10^{15} \sim 5.5 \times 10^{17} \text{cm}^3$ であった。一連の実験から、[Oi]を 高めるには、①Ge 融液全面を B_2O_3 で覆い、かつ②GeO₂ 粉末を添加する必要があることがわかった。こ の結果は、Ge 融液中の液状の B_2O_3 が GeO₂ を分解してフリーな酸素原子を形成するが、融液全面が B_2O_3

で覆われていない場合は酸素原子が Ge 融液表面から蒸発 することを示している。Ge 融液全面を覆う B₂O₃が酸素の 液体封止剤として機能していることを意味する。また、GeO₂ 粉末を 0.42at%添加したとき[Oi]は結晶の部位に関わらず 5.5×10¹⁷cm⁻³で一定であり、この濃度が本成長方法で得ら れる酸素濃度の限界であることが示された。この結晶成長 方法における酸素の見かけの偏析係数は 1~1.4 であった。 今後、より詳細な酸素原子の輸送機構、結晶成長の反応、 結晶中の酸素関連欠陥について引き続き検討を行う。

4. まとめ

Ge 結晶に高濃度で酸素を添加するには、これまで石英る つぼを用いて酸素含有雰囲気で結晶成長を行っていたが、 転位密度が高く、結晶品質はよいとは言えなかった。本研 究により、B2O3で融液表面の全面を覆い、かつ GeO2 粉末 を添加することで、比較的低転位密度で従来法と同程度の 酸素の添加が可能であることがわかった。このことは、酸 素添加による Ge 結晶の高強度化、かつ低転位密度による高 品質化の可能性を示しており、このような Ge 結晶の宇宙用 途および電子デバイス用途への適用が期待できる。

[1] T. Taishi et al., J. Cryst. Growth **311** (2009) 4615.



図1 B₂O₃で全面を覆った Ge 融液から成長した Ge 結晶の写真(GeO₂粉末 0.04at%添加)



結晶成長界面における界面エネルギーと界面構造

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、

田村仁,河内大弥

東北大学・金属材料研究所・宇田聡

1. はじめに

過冷却液体からの結晶成長メカニズムを理解するうえで、核形成過程の解明が最も重要でありかつ難しい課題である. 核形成課程は直接観察することが困難であり、結晶成長した後から推定しなくてはならない. このためには、液体と固体の間の界面エネルギーを知っておく必要がある. しかし、界面エネルギーは測定が困難なことからをほとんど値が得られていない. そこで、固液界面での界面エネルギーを、(1). マイクロ引き下げ法による結晶成長時の結晶/液相の界面形状から算出する方法、(2). 無容器法により過冷却液体から結晶化する際の冷却曲線と結晶化潜熱から算出する方法、それぞれの方法で取得し界面エネルギーの値を決定することが、本共同研究の目的である. この目的のため、これまでの共同研究で過冷却液体からの結晶成長のその場観察をおこなってきた Y₂O₃ – Al₂O₃ 系酸化物結晶では、レーザー結晶 Y₃Al₅O₁₂ (YAG) とシンチレーター用結晶 YAIO₃ (YAP)が実用的に使用され、本研究の成果によりこれらの光学デバイス用材料酸化物単結晶の育成技術の革新が期待される.

2. 研究経過

Y₂O₃-Al₂O₃融液の過冷却液体から結晶化する際の冷却曲線を以下のようにして計測した. 直径約 2mm の 球状試料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、CO₂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. この際の試料温度を放射温度計(5.14 μ m)で測定し、過冷却度 ($\Delta T = T_L - T : T_L$ 液相線温度)と冷却速度を求めた. また凝固中の試料を高速度カメラ(1000fps)で観察 し、固液界面形状の変化も同時に計測した. 凝固した試料を 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.

3. 研究成果

Y₂O₃-Al₂O₃のうち YAG 組成の融液 YAP 組成の融液を、ガスジェット浮遊法で過冷却度をつけて凝固さ せて冷却曲線を測定した.冷却速度を変えることで、YAG が析出する場合と YAP が析出することがわか った.それぞれの結晶相が析出した場合の冷却曲線を図1に示す.この冷却曲線を潜熱の放出を含めた熱 バランス式を用いてフィッテングし、YAG 融液から YAG が析出する場合と YAP が析出する場合の核形成 エネルギーをそれぞれ求めた.この結果、YAP が析出する場合の核形成エネルギーのほうが、YAG が析出 する場合より小さいことがわかった.この核形成エネルギーについて、YAG 融液と YAG、YAP との間の 界面エネルギーを算出すると 0.871J/m² (YAG)、0.490J/m²(YAP)となり、YAG 融液と YAP 結晶界面のほう が、界面エネルギーが小さいことがわかった.この界面エネルギーの差について、界面構造と現在表面張 力から検討を進めている.しかし、YAP 融液の表面張力の測定値がないため、YAP 融液の表面張力の測定 が必要であり、次年度において測定を実施する予定である.



図 1. $\Delta T = 700$ K YAG 融液を冷却した際の冷却曲線. (青: YAG 析出の場合凝固,赤: YAP 析出の場合)

4. まとめ

YAG 融液と結晶相との間の界面エネルギーを調べるため、ガス浮遊法を用いて過冷融液からの凝固実験 をおこなった.この結果から、YAG 融液/YAP 結晶と YAG 融液/YAG 結晶それぞれの界面エネルギーの比 較をおこない、YAG 融液/YAP 結晶のほうが界面エネルギーが小さいことが推測された.この違について、 今後共同研究のなかで界面構造の観点から検討していく.

研究課題名

レーザー照射を利用して鉄鋼材料表面窒化

研究代表者名 北見工業大学・機器分析センター・大津直史

研究分担者名 北見工業大学・機器分析センター・山根美佐雄

1. はじめに

鉄鋼材料の窒化処理は、表面に窒化鉄層を形成することで耐磨耗性を著しく向上出来ることから、金型 や機械部品等長寿命化のための表面処理として広く利用されている。窒化処理法としては、アンモニア雰 囲気中で加熱する「ガス窒化」やグロー放電を利用した「プラズマ窒化」などが挙げられるが、これらの 処理方法は、対象物の表面を均一に処理してしまうため、特定部位のみを選択的に処理出来ない。

近年、窒素雰囲気下で金属材料表面に集光したレーザーを照射すると、その照射部位に窒化物皮膜が形成されることが見出された。この現象を利用すると、表面のある特定部位のみに硬質皮膜を、選択的に作製することが可能となる。そこで本研究では、照射時に発生するレーザー誘起プラズマの分光計測と照射部位の表面分析を効率的におこなうことで、レーザー照射による表面窒化のメカニズムを明らかにするとともに、このプロセスを最も需要が高い鉄鋼材料に適用する手法を確立することで、本技術を自動車産業分野、生体福祉分野、エネルギー環境分野など様々な分野へと応用可能な新表面処理技術へと発展ささせることを目指す。

2. 研究経過

本研究の最終的目標は、窒素雰囲気中レーザー照射によって、鉄鋼材料表面を選択的に窒化する技術を 確立することである。本年度はそのための実験装置の組立をおこなった。また、組み立てた装置の基礎デ ータを収集するために、窒化が比較的容易なチタンを基材にレーザー照射をおこない、その表面皮膜の詳 細なキャラクタリゼーションを実施した。

具体的に実施した実験は以下の通りである。

- 窒素雰囲気下でレーザー照射をおこない、レーザー誘起プラズ マを分光計測できる装置を構築した(図1)。
- ② 鏡面研磨した JIS 一種チタンをこの装置に封入し、高純度窒素 ガスを 13.3 Pa 導入した後、波長 532nm または 1064 nm、出力 7 mJ または 20 mJ の Q スイッチ Nd:YAG レーザー光を、レンズで 集光した後、チタン表面に照射した。
- ③ 照射部位をオージェ電子分光法(AES)にて観察した。
- ④ 照射部位の表面硬さプロファイルをナノインデンテーション法 にて解析した。

3. 研究成果

図 2に出力 7 mJ、波長 532 nm または 1064 nm のレーザーを照 射したチタン表面における AES デプスプロファイルを示す。波長 532 nm の場合は、N、O および Ti を含む第一層と、N および Ti を含む第二層の形成がそれぞれ確認できる。AES スペクトルを解 析すると、第一層および第二層はそれぞれ窒酸化物層(TiO_xN_y) および窒化物層(TiN)であることがわかった。他方、波長 1064 nm の場合は、N は再表面付近に僅かに観察されるのみであり、Ti お よび O から成る酸化物皮膜が支配的である。しかし、波長 1064 nm の場合でも、レーザー出力を 20 mJ まで上昇させると TiO_xN_y層お よび TiN 層の形成が確認された。これらの結果より、表面窒化に は、ある値以上のレーザー出力が必要であり、その閾値となる出 力は、レーザー波長に依存することがわかった。Nd:YAG レーザ ーにおいては、532 nm のレーザーは、1064 nm よりも低い出力で 窒化物層を作製することが可能である。



図1 レーザー窒化装置の概念図



図3は、ナノインデンテーションにて測定した波長532 nm のレー ザー照射前後におけるチタンの表面硬さプロファイルである。レーザ ー処理前チタンの硬さはおよそ5 GPa であるが、照射後は測定深さ 10 nm 付近でおよそ27 GPa であり、この値は、照射前チタンのおよ そ5倍である。以上の結果より、窒素雰囲気下において、適切な出力 および波長にてレーザー照射をおこなうことで、チタン表面硬さを向 上できることが明らかとなった。



図 3 レーザー照射前後におけるチ タン表面硬さプロファイル[1]

4. まとめ

今年度の研究成果により、窒素雰囲気下において適切な波長および出力でチタン表面にレーザー照射を おこなうことで、その表面に膜厚数十ナノメートルの窒化物層を形成出来ることが明らかとなった。また、 窒化物層が形成されたチタン表面は、未処理の表面に比べて、硬度が約5倍程度向上することがわかった。 これらの知見を基礎データとして、今後は基材を鉄鋼材料へと変え、実験研究を継続する予定である。

[1] 大津直史、我妻和明; 日本鉄鋼協会 2010 年秋季大会(札幌) [2] N. Ohtsu, M. Yamane, K. Kodama, K. Wagatsuma; Applied Surface Science 257 (2010) 691-695

単体ヒ素の新構造とランダム構造

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、国立科学博物館・宮脇律郎・松原 聡

1.はじめに

ヒ素は、次世代半導体の原料のみならず、生命の必須元素である。酸化状態により猛毒として振舞 うのみならず、中生代末の生物絶滅の証拠を与える元素でもある。材料開発の指針のみならず、単元 素物質Asの安定構造研究は、化学結合論や基礎化学の上においても重要な物質である。ヒ素は常圧 下で2種類の相が知られている。天然では鉱物名としてはArsenolampriteとArsenicと命名されて いる。2001年に松原ら[1]により、大分県で第3の相が発見され、Pararsenolampriteと命名された。 天然産鉱物は、結晶性が低く数々のランダム性を有し、構造決定には多くの解決すべき問題がある。 構造の詳細を明らかする必要から、本共同研究により2次元検出器型X線回折装置による構造解析を 行い、原子配列を決定することを目的とした。第三の単体Asの精密構造を明らかにし、相の安定関 係や電子構造を実験的に明らかにすることは重要である

2.研究経過

結晶の同定・構造解析には東北大学金研のイメージングプレートを搭載した関連各種装置などを使用した。単結晶回折実験・各種補正やランダム構造解析には杉山教授の開発した最新の解析ソフトを用いて解析した[2]。主に良好な単結晶をみつけることが、成果を左右する。単結晶を試料中から探し出し、回折データを獲得することに成功した。2次元検出器を巧みに操作することで、最良の試料を見出すことに成功し、構造が決定できた。構造の再現、安定関係決定に高温高圧合成実験を行った。高温・高圧下で準備した各種P,As,Sb相の相関係等をその場観察により広い温度圧力域で行った。高圧力下における結晶構造のその場観察実験は、マルチアンビルプレスや高圧ダイアモンドアンビルセルにより行った[3]。

3.研究成果

決定された構造は、まったく新しいものであるが、他の2相と比較することで容易に理解できる原 子配列である。第3のヒ素単体の構造は、ArsenolampriteとArsenicが巧みに入り混じった、極め てめずらしい構造で、Asの電子軌道の混成が2種類含まれる電子論的にも結晶学的にも興味深いも のである。軌道エネルギーは、通常とびとびに安定エネルギー有する(クロスオーバー)ことから考 え、奇妙な状態が安定化されている。さらに、混成にp軌道の寄与が一部のAsサイトにのみ多く、 この規則配列の成因に何がしかの制約を与えている。さらに新構造の熱振動特性等の精密構造解析を 行うことで、物性の発現機構解明等に貢献できると期待する。

4.まとめ

新しい構造の詳細を明らかにすること自体重要問題であるが、さらに極限環境下での実験と合わせ て、これまで不明だったAsや同属の高圧高温下での詳細が明らかにしつつある。高圧高温下で安定 な結晶構造の知見を、単体で非対称な電子軌道を有する物質の高圧高温構造相転移実験の研究へと展 開したいと考えている。不純物や本来の(intrinsic)の性質としてランダム構造や不規則構造の本 質解明に貢献する。Asの他、PやSbでは、まだ中間構造とも呼べる第3の構造は公表されていない が、予備合成実験の結果、ランダムな構造や不規則性の大きな未知構造を発見している。本研究は将 来の発展性も期待でき、単体物質の構造相転移や微量元素の挙動・役割等に大きな科学的貢献に繋が ると期待される。電子構造のシミュレーション等の理論的展開からも応用・基礎両面での大きな成果 が期待される。

[1] Pararsenolamprite, a new polymorph of native As, from the Mukuno mine, Oita Prefecture, Japan. S.Matsubara, R. Miyawaki, M.Shimizu and T.Yamanaka. Mineralogical Magazine, 2001, 807-812

[2] Crystal structure and chemistry of conichalcite, CaCu(AsO4)(OH). S.Sakai, A.Yoshiasa, K.Sugiyama et al. J Minerl. Petrol. Scie, 104, (2009) 125-131

[3] Synthesis of Single Crystal (Mg1-xFex)1-δO (x=0.001-1.00) Solid-solution and Electrical Conduction mechanism at High Temperature and Pressure. A.Yoshiasa, K.Sugiyama, et al. Journal of Crystal Growth, 311, (2009) 974-977

熱電材料物質TlInSe2の3次元原子イメージ

研究代表者名 広島工業大学・工学部・細川伸也

研究分担者名

広島市立大学・情報科学部・八方直久、大阪府立大学・大学院工学研究科・三村 功次郎、 東北大学・金属材料研究所・林好一

1. はじめに

TI系熱電材料の一つであるTIInSe₂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、比較的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]。室温でのTIInSe₂の結晶構造は、これまでのX線粉末回折 実験より求められており、InSe4正四面体ユニットが作る一次元的な枠組みのすき間を、TI+イオンが鎖と なって埋めている。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、この物質の奇妙な 物性を生み出している。特に相転移によるTI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。しかしながら、通常の粉末回折法では中距離に配置された個別原子のゆらぎの情報を 得ることは極めて難しいため、これまでわれわれは、蛍光X線ホログラフィー(XFH)法によって3次元原 子配列イメージを構築することに取り組んできた。昨年度の共同研究により、室温のインコメンシュレート 相においてTIInSe₂単結晶のXFH実験を行い、TI原子およびSe原子のまわりの原子像を得た[2,3]。その結果、 TI原子の原子位置は大きくゆらいでおり、またそのゆらぎは独立ではなく、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。

この結果をふまえ、本年度の共同研究では、50 K付近で起こるとされているインコメンシュレート-コメ ンシュレート相転移による原子配列とそのゆらぎの変化の研究をスタートさせ、まずXFHの基礎となる低温 粉末X線回折およびXAFS実験を行った。

2. 研究経過

TlInSe₂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ご提供いただいた。低温 粉末X線回折実験は、東北大学金属材料研究所の強磁場超伝導材料研究センターに設置されている低温粉末 X線回折装置を用いて、室温より20 Kまでの温度範囲で行った。また、低温XAFS実験は、高エネルギー加 速器研究機構(KEK)のPFのBL9CビームラインでTl L2吸収端付近の測定を、PF-ARのNW10Aビームライン でIn K吸収端付近の測定を、それぞれ室温より25 Kまでの温度範囲で行った。測定は同じ粉末試料を用いて 行った。

3. 研究成果

粉末X線回折測定で得られたブラッグピークのピーク位置の温度変化には、ジャンプなどの変化は見られ なかった。しかしながら、そのピーク強度の温度変化には、著しい変化が見られた。図1に、ブラッグピー ク強度を(222)ピーク強度で規格化したものの温度変化を示す。図で明瞭に示されているように、温度の降下 とともに、室温から200 Kまでの範囲で(231)ピーク強度は急激に減少する。これは、他のピーク強度が誤差 の範囲内でほぼ一定と見なすことができるのに対して、非常に際立っている。また、そのd値の温度変化に も、主として(231)ピークだけが、他のピークのd値と比較して、非常に緩やかな温度変化をするという特徴 が見られる。この結果は、インコメンシュレート相での、TI原子の原子位置ゆらぎの温度変化を反映してい ると考えられるので、さらに詳細にリートベルト解析を現在行っている。

図2は、300 Kにおいて測定したIn K吸収端付近のXAFS信号を抽出した結果(上)およびそれをフーリエ 変換したもの(下)である。室温から25 Kまでの温度範囲でこれと同様な明瞭なXAFS信号が得られてお り、現在スペクトル解析を行って、In原子のまわりの近接原子間距離、およびその平均2乗変位の値の温度 変化を得ようと試みている。特にTI原子に対応する第2近接ピークも明瞭に見られるので、その情報が正確 に得られると考えられる。しかしながら、TI L吸収端付近のXAFS信号については、L3吸収端がSe K吸収端 とほぼ一致して信号がとれないこと、L2吸収端のすぐ近くにL1吸収端があるためにk範囲がかなり制限され る上に低エネルギーからのSe KあるいはTI L3吸収端XAFS信号が混入してくることなどにより、解析は容易 ではない。今後は、同種の熱電材料で、そのような実験的困難の無いTlGaTe2を対象とした研究が必要であ ると考えている。

4. まとめ

本年度には、TlInSe₂について、インコメンシュレート-コメンシュレート相転移をまたぐおよそ20 Kまでの低温領域まで、X線回折およびXAFSの測定を行った。その結果、Tl原子に由来すると思われる(231)X線散乱ピークに特徴的な温度変化が得られた。また、In K吸収端XAFSについて、有望なスペクトルが得られた。これらの結果は早急にデータ解析を行い、応用物理学分野の国際雑誌にレター論文としてまとめたい。

林によって既に低温蛍光X線ホログラフィー装置が完成したので、平成23年度には、50 K以下のコメン シュレート相について、PF/BL6CあるいはSPring-8/BL12B2においてXFHホログラムを得たい。得られたXFH スペクトルは、生データからホログラム信号の抽出、原子イメージへの変換、原子間距離の正確な導出、ゆ らぎを含んだ理論的イメージの構築と実験との比較、あるいは本年度得られたX線回折やXAFSデータを 使ったデータ解析を行いたい。

5. 謝辞

東北大学金属材料研究所でのX線回折実験では高橋弘紀博士、KEKでのXAFS実験では富山大池本弘之教 授に実験のサポートをしていただいた。感謝の意を表したい。

引用文献

- [1] N. Mamedov et al., Thin Solid Films 499 (2006) 275.
- [2] S. Hosokawa et al., J. J. Appl. Phys., in press.
- [3] K. Mimura et al., e-J. Surface Sci. Nanotech., submitted.





図1 粉末X線回折実験によって得た、ピーク強度の温度変化

図2 室温におけるIn K XAFS信号(上)とそのフーリエ変換(下)

研究課題名 隕石中に見られる Ca₂SiO₄- Ca₃(PO₄)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おり、Silicocarnotite と Nagelschmidtite の2つの中間化合物が存在する。しかし、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。これまでに、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ていたが、結晶サイズが 20 µm 程度しかなく、やはりその詳細な結晶構造は明らかになっていなかった。我々は、平成 21 年度より 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 未知中間化合物との比較を行ってきた。アングライトは太陽系最古の火成岩であることから、この隕石の結晶化過程を明らかにすることは、太陽系誕生時の火成活動を理解する上で非常に重要である。また、 C_2S-C_3Pss の材料科学における重要性から、本研究は学際的側面の強い極めてユニークな研究課題である。

2. 研究経過

これまでに、アングライト隕石中の C₂S-C₃Pss 未知中間化合物について、ラマン分光や電子線後方散乱 回折(EBSD)などを行ってきた結果、この相が glaserite 構造を持つことが明らかになってきた。また、合 成実験により得られた Nagelschmidtite 組成の化合物の結晶構造解析から、この構造が α -C₂S の構造の a 軸 方向に 2 倍、c 軸方向に 3 倍の長周期構造を持つことも明らかになった。平成 22 年度には、ユークライト 隕石の低温での加熱実験(1050~1100 °C)によって得られている C₂S-C₃Pss 中間化合物を東大・理・地球 惑星科学の電子線マイクロプローブ(EPMA)を用いて定量分析を行った。また同時に、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 EBSD を用いて分析して、菊池線のデータ取得を行っ た。これと並行して、近年新しく発見されたアングライト隕石中に最大 500 µm の含ケイ素 Ca リン酸塩が 見出されたので、東北大・金研・杉山研究室の単結晶 X 線回折装置を用いて単結晶 X 線回折実験により構 造解析を行った。また、東大・理・地球惑星科学の EPMA で化学組成分析、赤外顕微鏡で水の存在確認、 高エネ研で鉄のX線吸収微細構造(XANES)分析を行った。

3. 研究成果

ユークライト隕石の加熱実験によって得られている C_2S-C_3Pss 中間化合物は、大きさが最大 10 µm 程度 であり、分析手法は限られていた。EPMA による分析の結果、アングライト隕石中の C_2S-C_3Pss 中間化合 物とよく似た化学組成を持っていることが明らかになった。しかし、EBSD で得られた菊池線は glaserite 構造では説明することができず、 C_2S-C_3Pss に未知の中間化合物が存在する可能性があることが分かった。 また、近年新しく発見されたアングライト隕石中の含ケイ素 Ca リン酸塩は、SiO₂=8 wt%ほどのケイ素を含 有しているが、単結晶 X線回折実験の結果、アパタイトと同じ結晶構造(六方晶系、空間群 $P6_3/m$, a=9.479(3)Å、c=6.970(2) Å)を持っていることが明らかになった。放射光 X線を用いた鉄 XANES 分析の結果、鉄は ほとんど 3 価であり、赤外顕微鏡による分析では水の存在は確認されなかった。これらの結果を元に行っ た構造解析の結果は、おおよそシリカ含有アパタイトと言うことで説明可能であった。

4. まとめ

以上の結果から、新しく見つかったアングライト隕石中の含ケイ素 Ca リン酸塩は含ケイ素アパタイトであることが明らかになった。この相は SiO₂=8 wt%ほどであり、これまでに見つかっていたアングライト隕石中の C₂S-C₃Pss 未知中間化合物(SiO₂=10-15 wt%)に比べてシリカ含有量が少ない。しかし、アパタイトも glaserite 構造であることから、アングライト隕石中の C₂S-C₃Pss 未知中間化合物はいずれも含ケイ素アパタイトである可能性が示唆された。ユークライト隕石の低温溶融実験(約 1050-1100 °C)において得られた C₂S-C₃Pss に未知の中間化合物は、glaserite 構造ではないことが明らかになったため、この相を含めて、隕石中の C₂S-C₃Pss については、より詳細な解析が今後も必要である。

研究課題名

三次元透過電子顕微鏡法によるシリカメソ多孔体の構造評価

研究代表者名

大阪府立大学・ナノ科学材料研究センター・阪本康弘

1. はじめに

規則性多孔材料は、構造の中に規則的に空いた均一な大きさの細孔を持ち、狭い細孔径分布 と高い比表面積を有する物質として、触媒や吸着剤の分野でこれまで多くの研究がされて来た. 特にシリカメソ多孔体(細孔径:2~50nm)は、細孔径の正確な制御と細孔表面の機能化によ り、目的に合わせた機能性材料としてさまざまな分野で積極的に応用されている.本研究課題 では、シリカメソ多孔体の示す特徴的な三次元構造に着目し、その評価のための三次元電子顕 微鏡法(電子線トモグラフィー)の開発を行なう.

2. 研究経過

本研究ではまず電子顕微鏡(球面収差補正透過電子顕微鏡 FEI TITAN 80-300,加速電圧 300kV)を用いシリカメソ多孔体の観察条件の最適化を行った.特に,電子線トモグラフィーを用いた三次元構造評価を行うにあたり,100枚以上の像をひとつの結晶から撮影しなければならないことから、シリカメソ多孔体特有の電子線照射によるダメージの影響の評価を行った.また,装置の機械的な制限により全方位(±90度)からのデータ取得が困難であるが、より高傾斜角のデータを取得できるようサンプル作製の方法について検討した.一連の実験は、 P6/mmm構造を持つシリカメソ多孔体を用い、瑪瑙鉢で粉砕後エタノールに分散し、その溶液をマイクログリッド上に滴下し観察用試料とした.

3. 研究成果

図1にシリカメソ多孔体の透過電子顕微鏡像([001]入射)とそのフーリエ回折図形を示す. 撮影は通常シリカメソ多孔体に用いる条件(電流密度:3.0 pA/cm², 倍率:x30k)と同等の条件で行った.この条件では特に大きな電子線照射によるダメージは見られず,メソスケールの 周期性を保っていることが確認できた.また,電子線トモグラフィーを行うにあたり情報(デ ータ)の欠如を可能な限り低減するため,高傾斜角のデータ取得が可能なグリッド(75/300メ ッシュ)を用い±75°以上の傾斜が可能であることを確認した.





4. まとめ

電子線トモグラフィーを用いシリカメソ多孔体の三次元構造を評価するための観察条件(電 子線照射によるダメージの影響や高傾斜角からのデータ取得方法等)の検討を行った.今後, この結果を踏まえ電子線トモグラフィーによる新奇構造を持つシリカメソ多孔体の三次元構造 の再構築を進める.

研究課題名

半導体ナノ構造の物性と構造変換の透過型電子顕微鏡その場評価

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·小峯 拓也

1.はじめに

平均的な物理量ではなく、個々のナノ構造においてどのような物性が出現するのか、またどのような現象が起こり えるのか、そしてそれらはその構造とどう相関するのかという問題は、近年ますます重要視されている。しかし、対象 物が極微である為に、こうした問題に取り組みそして解明していくことは、非常に困難である。東北大学金属材料研 究所には、透過型電子顕微鏡内において、観察対象の電気的及び光学的特性を評価する為の設備がある。本研 究課題は、この装置を有効に活用し、私達が作製する各種ナノ構造の構造と性質の関係を、その個々において明 かにしていくことを目標とした。また、これまでの共同研究の成果として、各種半導体ナノワイヤを電子顕微鏡観察 下において通電加熱することにより、これらを炭素のナノチューブに変換できることを見出してきた。胞芽的なこの 研究成果をさらに発展させるのが本研究の目標である。

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であるシリコンナノチェイン、シリサイドナノチェインおよびシリコンカ 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 行った。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った。特に、シリコンナノチェインの制御された カーボンコーティング技術の開発に重点を置いた。

3. 研究成果

カーボンコーティングの方法として、パルミチン酸とシリコンナノチェンを一緒に加熱する方法を採用した。パルミチン酸処理なし(初期カーボン汚染除去済)、加熱温度400℃、700℃、1000℃の試料を作成し、透過型電子顕微鏡観察とEDX分析を行ったところ、加熱温度が高くなるにつれて、付着するカーボン量が増加することを確認した。また、これら試料においてジュール加熱を行い、700℃と1000℃の試料では、ナノチューブ化が起こることを、透過型電子顕微鏡その場観察により確認した。上記研究結果は、シリコンナノチェインのナノチューブ化制御技術として、初めての成果である。

4.まとめ

シリコンナノチェインのカーボンコーティング技術を開発し、ジュール加熱の透過型電子顕微鏡その場観察 に基づき、これを実証することができた。今後は、シリコンカーバイドナノワイヤやシリサイドナノチェインのジュ ール加熱による構造変化に注力する必要がある。

光エネルギー変換材料のための新規低原子価ウラン錯体の開発

研究代表者名 金沢大・理工研究域・中井英隆

研究分担者名 東北大学·金属材料研究所·山村朝雄

1. はじめに

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、 「独自に開発した集光配位子」を用いて、光エネルギー変換材料のための新規低原子価ウラン錯体を創製 することである。アクチニドの特徴である 5f 軌道を利用した新奇な材料の開発が狙いである。平成 23 年 度は、昨年度に引き続きウランの模擬物質となるランタノイド (4f 軌道を有する)を用いて、「集光配位 子」の機能解明・評価を行った。さらに、簡便なウラン錯体の合成ルートの開発を行った。

2. 研究経過&成果

昨年度、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 -C₅Me₄CH₂C₁₈H₁₂N)を用いたテリビウム錯体[Tb(Cp^{PhCar})₂I(THF)] (1)の合成に成功した。得られた錯体の光物性を調べたところ、300 nm 付近の光を効率的に吸収する (ε = 4.56 × 10⁴ M⁻¹ cm⁻¹) とともに 0.62 という高い発光量子収率で、テリビウム金属中心からの f-f 発光を観測することができた。すなわち、錯体 1 においては、集光配位子からテリビウム金属中心への効率のよいエネルギー移動が達成されていることがわかった。そこで本年度は、様々な集光配位子を用いたテリビウム錯体を合成し、集光配位子の機能・役割を系統的に調べた (図参照)。また、集光配位子の励起三重項のエネルギー準位を見積もるために、対応するガドリニウム錯体を合成し、その光物性を調べた。その結果、ランタニド金属中心からの f-f 発光を効率的に増感するためには、単純に吸光係数の大きな集光部位を導入すればいいのではなく、「集光配位子の励起三重項エネルギー準位」と「金属中心の発光準位」のエネルギーギャップが重要なパラメーターとなることを明らかにした (エネルギーギャップが小さすぎると、エネルギー移動過程よりも配位子からの無輻射失活過程が優先される)。さらに、集光配位子が効果的に機能するためには、メチレン架橋による集光部位の連結が必須であることもわかった。

一方、ウラン錯体の合成ルートの開発においては、 配位子のアルカリ金属塩に着目して検討を行った。図 に示した配位子のナトリウム塩およびカリウム塩を 用いて、山村らが最近開発した簡便な電解重合法で調 整した塩化ウラン(U(III)Cl₃)との反応により、ウラ ン錯体の合成を行った。いずれの塩を用いてもウラン 錯体の生成を示唆する結果を得ることができたが、ナ トリウム塩を用いたときの方が反応後の分離が容易 で、粗生成物の収量もよかった。生成物の完全な同定 には至っていないが、ウラン金属原子1つに対して配 位子が2つもしくは3つ導入された錯体が合成でき ているものと考えている。生成物の単離・精製と単結 晶 X 線構造解析による分子構造の決定が、今後の課 題である。



3. まとめ

本年度は、ウランの模擬物質として合成したテリビウム錯体の光物性を明らかにし、その成果を速報誌 にまとめた。また、f-f発光を効率的に観測するには、適切な集光配位子の選択が必要であることを明らか にした。さらに、ウラン錯体の合成における配位子の前駆体としては、カリウム塩よりもナトリウム塩を 用いた方が収率・操作性の観点から適していることがわかった。このように、本年度の研究を通して、光 機能性ウラン錯体の創製に向けた基礎的な知見を得ることができた。

4. 発表論文

"Photofunctionalization of a Pentamethylcyclopentadienyl Ligand with the N-Phenylcarbazolyl Group to Prepare a Highly Luminescent Tb³⁺ Complex Having a Fast Radiation Rate", Yatabe, Takeshi; Nakai, Hidetaka; Nozaki, Koichi; Yamanura, Tomoo; Isobe, Kiyoshi, *Organometallics* **2010**, *29*, 2390-2393.

【研究部】

擬一次元 CDW 物質 K_{0.3}MoO₃の低温 STM/STS 観察

佐賀大学大学院・工学系研究科・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

低次元電子系で発現する電荷密度波(CDW)はよく知られた凝縮状態である。CDWの変形、緩和、運動に 関しては、これまでに膨大な数の研究が行われてきたが、その微視的な形態を直接観察した実験は少ない。 現在、CDWは不純物や外場との相互作用の下で短距離秩序の分域を形成し、ガラス的な挙動を示すことが 指摘されている。同様の現象は強相関由来の電荷秩序系でも報告されており、比較の面からも、従来型CDW におけるガラス的な挙動の機構を、とくに微視的な測定から明らかにすることは重要である。

本研究では、昨年度に引き続き、よく知られた擬一次元物質であるK0.3MoO3単結晶試料において、低温 走査型トンネル顕微鏡(STM)観察を行った。高速フーリエ変換(FFT)解析から低温でCDW秩序形成を確認 するとともに、不純物混入および電子線照射による影響についても新たに知見を得た。

2. 研究経過

測定に使用した K0.3MoO3 単結晶試料は、全て佐賀大学において電解還元法で自作したものである。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*-c*)面には劈開性を有している。回折実験に よると、約180K以下の温度で生じるCDWの波数ベクトルqは $(n(2a^{*}+c^{*}), 0.75b^{*}, 0.5(2a^{*}-c^{*}))$ であり、 従って、劈開面 STM 像には格子定数の 4/3 倍(0.75b*)もしくは 4 倍(1-0.75b*)の一次元変調が期待できる。

3. 研究成果

図1に試料を超高真空中で劈開して得られた、N2温度での(2a*-c*)面のSTM像の一例を示す。原子分解 能をもつ一次元的な電荷配列像が認められる。この像を FFT 変換したものが図2 である。原子配列を示す スポットの内側に±0.25*b**の長周期変調を示すスポットが見られる。併せて取得したトンネル分光(STS) スペクトルからは、△~60 meV の CDW ギャップも確認できた。







図1 (2a*-c*)面のコンスタント 図2 図1の FFT 変換像。矢印は 図3 電子線を照射した試料 CDW 変調を反映したスポット。



の CC 像。 $(174 \text{ Å})^2$ 。

一方、図3は2 MeV で2×10¹⁸/cm²の電子線を照射した試料の STM 像である。クラスター状の欠陥が 点在しており、FFT 変換像にはもはや明確な CDW スポットが存在しない。こうした局所構造に見られる 変化が長距離秩序形成にもたらす影響について、現在、Mo の一部に W および V を混入した試料での STM/STS 結果とも比較して、解析・考察を進めている。

4. まとめ

電子線照射および不純物混入によりCDW秩序形成を抑制したKo.3MoO3単結晶の低温STM/STS測定に 成功した。成果は現在、投稿準備中である。

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

1. はじめに

近年、ZnOや SrTiO₃、TiO₂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。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。また、電場変調分光測定では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に高い感度での測定が可能で、且つ近赤外から紫外までの広いエネルギー領域で電子状態を見積もることができる。そこで本研究では、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。

2. 研究経過

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り、昨年度からは共同利用研究の 研究部課題として、電場変調法による遷移金属酸化物の電子的物性の研究を進めてきている。昨年度 は PEDOT:PSS/ZnO のショットキー接合について室温での電場変調測定を行った。しかしながら、測定 した PEDOT:PSS/ZnO のデバイスはリーク電流が大きく、室温での電場変調反射測定では信号強度が弱 いことが分かった。また、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、低温から室温まで温度を変化させながら、電流・電圧特性、キャパシタン スの測定と電場変調吸収測定、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 行ってきた。

今年度は近年注目の集まる ZnO を用い、MgZnO と ZnO の量子井戸構造のデバイスの電場変調分光 測定を4Kから室温までの広い温度領域において行うことを考えた。電場変調測定においては可視・紫 外波長領域の顕微分光装置(日本分光製)使用した。測定系を図1に示す。

MgZnO/ZnO/MgZnO 量子井戸構造は、ZnO (0001) 基板上に作製した。作製した試料の MgZnO の



Mg 濃度は 16%であった。ま た、ZnO 基板側からの MgZnO, ZnO, MgZnOの厚さ はそれぞれ 500 nm, 3 nm, 100 nm である。室温測定に用い た試料構造を図2に示す。同 じ基板上にいくつかのデバ イスを作製し、1つのデバイ ス構造の幅は約 800 μm とし た。低温測定に用いた試料で は、基板下面には電極を作製 せず、試料面の一部を試料上 面から基板までエッチング処理し上面に電極を作製してい る。デバイスの作製に際しては、川崎研究室の先生や研究 員の方々、学生諸氏にご指導、ご協力いただいた。

これらのデバイスについて、まず、室温、および10Kで 電流・電圧特性、キャパシタンスの測定を行った。ついで、 電場変調反射測定を、3.30~3.70 eVのエネルギー領域で行 った。測定は4Kから室温まで(10Kから100Kまでは10 K毎に)温度を変えながら行い、任意波形発生器(アジレ ントテクノロジー製)を用いて矩形波状の変調信号を発生 させ、その直流電圧成分を0.0~2.0V、交流電圧成分を0.0 ~0.5 Vの間で変化した種々の組み合わせの印加電圧で測 定を行った。また参照実験としてMgZnO/ZnOのデバイスを 作製し MgZnO/ZnO/MgZnO デバイスと同様な測定を行っ



た。得られた MgZnO/ZnO/MgZnO デバイスのスペクトルにはいくつかのピーク構造が見られ、ピーク ごとに異なる直流電圧依存性を示した。これらのピーク構造の帰属について現在解析を進めている。

3. 研究成果

MgZnO/ZnO/MgZnO 量子井戸構造のデバイ スについて印加電圧の直流、交流電圧成分を それぞれ 0.5 V, 0.1 V と固定して温度変化測定 を行った結果を図3に示した。10K では非常 にはっきりしたピーク構造がいくつも見られ ることが分かる。また、測定温度が上昇する とピーク強度は減少し、ピーク位置はレッド シフトすることが分かった。10Kのスペクト ルで3.36~3.39 eV にみられるピーク構造は、 MgZnO/ZnO デバイスを用いた参照実験の結 果との比較から、MgZnO に帰属するピークで あるといえる。ついで4Kで印加電圧の交流 成分を0.1 Vに保ったまま直流成分を0.0~3.0 V まで変化して電場変調測定を行った。ピー ク強度の増減やピーク位置のシフトがピーク によって異なることが分かった。この結果も MgZnO/ZnO/MgZnO 量子井戸構造のスペクト ルのピークの帰属が1つでないことを示して いる。これについては現在も解析中である。 同じ基板上に作製したいくつかのデバイスに



ついて同様な測定を行った結果、ピーク強度やピーク位置に多少の違いは見られたものの、ピーク強 度やピークシフトの測定温度依存性や、直流印加電圧依存性はどのデバイスについても同様な傾向を 示すことを確認した。

4. まとめ

MgZnO/ZnO/MgZnO 量子井戸構造のデバイスについて電場変調反射測定を行い、測定温度依存性、 印加電圧の直流電圧依存性を調べた。その結果、MgZnO/ZnO/MgZnO 量子井戸構造のスペクトルに見 られた構造はピーク強度、ピークシフトについて温度上昇では単調に変化するものの、印加直流電圧 を変化させた場合には、ピークによって変化の傾向が異なることが見いだせた。これらの結果から量 子井戸構造に起因すると考えられるピークについていくつかの帰属があることが示唆された。今後は 異なる Mg 濃度の量子井戸構造について同様な測定を行い、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ていきた い。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。 【研究部】

研 究 課 題 名 希土類化合物の強磁場物性測定

研究代表者名 静岡大学・理学部・海老原孝雄

研究分担者名 静岡大学・理学研究科・原武志

1. はじめに

CeCu₂Ge₂は、ThCr₂Si₂型正方晶をとる反強磁性体重い電子系物質で、重い電子系超伝導体としては初 期の例であり典型例となっている CeCu₂Si₂の Si サイトを Ge で置換した参照系である。CeCu₂X₂(X:Si, Ge)では、イオン半径の大きな Ge を含む CeCu₂Ge₂を加圧すると CeCu₂Si₂に近づくことと、Ge を Si で置き換えることで化学的圧力を加え、加圧効果と同等の相図が得られることの、2つが解っている。 CeCu₂Ge₂では、物理的加圧とともに反強磁性状態が押さえ込まれていき 10GPa 程度で、CeCu₂Si₂では 常圧で超伝導状態になる。特徴的なのは、反強磁性の消失とともにスピン揺らぎの強調される領域だけで なく、更に高圧にいたる過程で、15GPa 付近での最高温度まで、超伝導転移温度が上昇することである。 これらの特異な超伝導転移温度の圧力依存性について、従来型のスピン揺動による超伝導に加えて、 CeCu₂X₂では価数揺動による超伝導が起こっており、価数揺動超伝導状態がこの転移温度の上昇をもたら すという理論的モデルが提唱されている。また、そのモデルを支持する実験的な結果も存在する。

一方、圧力および置換効果による成果に反して、CeCu₂Ge₂の磁化過程や磁気相図は、大阪大学の杉山 等による 1.3K での磁化過程の測定結果を例外として、必ずしも明らかとなっていなかった。研究代表者が フラックス法での CeCu₂Ge₂の大型単結晶合成に成功したことで、充分にキャラクタリゼーションした試 料によって、磁場中での比熱・電気抵抗測定や磁化・磁化率測定が可能になった。本研究では、主として CeCu₂Ge₂のパルス磁石による強磁場磁化測定を、最低温度 0.5K で測定することを目的とした。

2. 研究経過

2010年10月から、短い時間で高い磁場まで到達するパルス磁石を用いるため、誘導起電力による発熱効果を最小限にする工夫をした。具体的には、強磁場磁化測定用に細長い形状(例えば底辺の一辺が約0.2µm以下)に、試料を整形した。12月に[100]軸試料の4.2K、1.5Kおよび0.5Kでの磁化測定を行い、2011年2月に[001]軸試料の4.2K、1.5Kおよび0.5Kでの磁化測定を行った。

3. 研究成果

[100]軸と[001]軸における 0.5K での磁化測定を行い、転移磁場をより明確に捉えることができた。

4. まとめ

本研究の結果は、研究代表者が受け入れ担当者と共に既に測定した、磁場中比熱および磁場中電気抵抗 測定による、ネール温度の磁場依存性の相図を確定する上で、重要な役割を果たした。また、パルス強磁 場ドハース・ファンアルフェン効果を測定するにあたり、反強磁性相がどの程度の磁場で壊れるかを示す 臨界磁場を決定することを可能にし、反強磁性相と磁場誘起常磁性相でのフェルミ面を分離して議論する ことを可能とした。CeCu2Ge2の強磁場物性について、受け入れ担当者と共同で行うべき測定を完結した。 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・大学院工学研究院・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

アルミニウムの陽極酸化皮膜を誘電体皮膜として用いる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蓄電素子である。特に、運搬機器においては、高耐電圧が要求されるた め、アルミニウム電解コンデンサは不可欠の素子である。しかし、近年の機器の小型化と軽量化に伴い、 これまで以上の容量(同じ電気容量では小型)を有する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。従来は、電解エッチング条件の最適化による比表面積の増大や結晶化による誘 電体の誘電率を高くする方法により電気容量を増大している。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。その方法の1つとしてより誘電率の高い酸化 物被膜を形成することが挙げられる。

金属上に酸化物被膜を形成する方法として、ゾル・ゲル法や有機金属蒸着法と陽極酸化との複合プロセスがある。これらの被膜形成方法は、環境中の水分によって形成した被膜の状態が大きく変化する。そこで、本研究において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液相析出法を用いている。これまでに、フッ化物イオンから基板を保護する前処理や析出温度などを種々変えてチタニアとアルミニウム複合酸化皮膜を形成することで電解研磨試料に比較して50%以上の電気容量増加に成功している。しかし、実用のためには更なる電気容量の増加が必要である。

そこで、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

<u>試料と前処理</u>: 99.99 mass %のアルミニウム箔(15×15 mm, 厚さ 100 mm)を超音波洗浄、電解研磨を行った。素地アルミニウムの溶解を防ぐため、823 K の大気雰囲気下で熱酸化処理を行い、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、電圧が 100 V になるまで陽極酸化を行った。

<u>液相析出法 (LPD)による被膜の形成</u>: $33 \text{ K} o 0.01 \text{ kmol m}^3 (\text{NH}_4)_2 \text{TiF}_6 / 0.2 \text{ kmol m}^3 \text{ H}_3 \text{BO}_3 / 0.2 \text{ kmol m}^3 \text{ ICZ} (\text{D}_2 - 2.5 \text{ Km}) \text{ L}_2 \text{ Kmol m}^3 \text{ ICZ} (\text{D}_2 - 2.5 \text{ Km}) \text{ L}_2 \text{ Kmol m}^3 \text{ ICZ} (\text{D}_2 - 2.5 \text{ Km}) \text{ L}_2 \text{ Kmol m}^3 \text{ ICZ} (\text{D}_2 - 2.5 \text{ Km}) \text{ L}_2 \text{ Kmol m}^3 \text{ ICZ} (\text{D}_2 - 2.5 \text{ Km}) \text{ L}_2 \text{ Kmol m}^3 \text{ ICZ} (\text{D}_2 - 2.5 \text{ Kmol m}^3 \text{ ICZ}) \text{ Kmol m}^3 \text{ ICZ} (\text{D}_2 - 2.5 \text{ Kmol m}^3 \text{ ICZ}) \text{ L}_2 \text{ ICZ} (\text{D}_2 - 2.5 \text{ Kmol m}^3 \text{ ICZ}) \text{ ICZ} (\text{D}_2 - 2.5 \text{ Kmol m}^3 \text{ ICZ}) \text{ ICZ} (\text{D}_2 - 2.5 \text{ Kmol m}^3 \text{ ICZ}) \text{ ICZ} (\text{D}_2 - 2.5 \text{ Kmol m}^3 \text{ ICZ}) \text{ ICZ} (\text{D}_2 - 2.5 \text{ Kmol m}^3 \text{ ICZ}) \text{ ICZ} (\text{D}_2 - 2.5 \text{ Kmol m}^3 \text{ ICZ}) \text{ ICZ} (\text{D}_2 - 2.5 \text{ Kmol m}^3 \text{ ICZ}) \text{ ICZ} (\text{D}_2 - 2.5 \text{ Kmol m}^3 \text{ ICZ}) \text{ ICZ} (\text{D}_2 - 2.5 \text{ ICZ}) \text{ ICZ} (\text{D}_2 - 2.5$

<u>再陽極酸化</u>: 293 K の 0.5 kmol m⁻³ H₃BO₃ / 0.05 kmol m⁻³ Na₂B₄O₇溶液中で 10 A m⁻²の定電流を印加し, 電圧が 100 V になるまで陽極酸化を行った。

<u>インピーダンス測定</u>: 293 K の 0.5 kmol m⁻³ H₃BO₃ / 0.05 kmol m⁻³ Na₂B₄O₇溶液中で、振幅 100 mV、周 波数範囲 10⁻¹ – 10⁵ Hz の正弦波を印加し、再陽極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、形成した皮膜の電気容量を求めた。

観察,分析:試料の表面を SEM-EDS、断面を TEM-EDS により観察と組成分析を行った。また、RBS により形成した被膜の深さ方向の元素分布を調査した。

3. 研究成果

<u>再陽極酸化挙動</u>:溶液の pH を 3.8 から 11.5 まで変化して、LPD を 3.6 ks 行った試料で再陽極酸化挙動を 調査した。その結果、pH 8.0 で液相析出を行った試料は 100 V まで到達する時間が短い事がわかった。つ まり、pH 8 の溶液を用いることで、液相析出中の素地の保護を目的として形成した酸化物皮膜の溶解が一 番少ないことが明らかになった。

チタン酸化物の析出量は、液相析出時間に依存するため、pH 8 の溶液を用いて、液相析出時間を 0.9 から 3.6 ks 変えて試料を作製し、再陽極酸化挙動に及ぼす影響を調査した。その結果、時間が 3.6 ks までは傾きが上昇することが明らかになった。既に述べたように、再酸化は、液相析出操作後の被膜の欠陥が少ないほど傾きが大きくなるので、本実験条件では pH 8.0、液相析出時間 3.6 ks の試料が最も欠陥の少ない被膜が形成している事が予想される。

<u>チタニア被膜分析</u>: Fig. 1 に pH 8 において液相析出を 3.6 ks 行った試料の RBS スペクトルを示す。アルミニウム(250 チャンネル付近)と酸素(170 チャンネル付近)に対応する位置でピークが確認できる。チタ



Fig. 1 RBS spectra of LPD specimen in pH 8 solution for 3.6 ks. The wide channel spectrum (left) and narrow channel spectrum around Ti area(right).

ンの領域を拡大したグラフからチタンに対応するチャンネルでピークが確認できる。このピークは、LPD 時間が長くなると明確になった。この結果から、試料表面に内層に Al₂O₃層が約 200 nm、試料表面に微量 ながら TiO₂が存在していることが分かった。

Fig. 2 に pH 8 の溶液で LPD を 3.6 ks 行った試料の表面 SEM 写真を示す。結晶質の物質が表面に存在していることが分かる。EDS 分析の結果、これは Al_2O_3 上に存在する NaF であった。RBS の結果と異なり、TiO₂の存在は確認出来なかった。この理由として、TiO₂の量が非常に少なく検出ができなかったものと考えられる。TEM-EDS 観察の結果、pH 8.0 の条件において被膜が二層構造(それぞれ保護陽極酸化皮膜及び再陽極酸化皮膜に該当)であり、EDS 分析の結果どちらも Al_2O_3 であった。この保護アノード酸化皮膜 中に微量の TiO₂が存在した。また、その量は LPD 時間が長い方が多かった。pH3.8 及び 11.5 で LPD を 3.6 ks 行い再アノード酸化した試料は、再アノード酸化被膜と考えられる被膜のみが観察され、TiO₂は検出できなかった。

Fig.3にpHを変えた溶液でLPDを3.6ks行い、再陽極酸化した試料の電気容量を示す。比較のために、 電解研磨試料を同様に陽極酸化した試料の電気容量を点線で示す。pH3.8と11.5の試料は電解研磨試料と ほぼ同じ容量であるが、pH8.0の試料において電解研磨試料の約2倍の高容量である事がわかる。このこ とは、試料断面観察結果と良く一致している。

4.まとめ

アルミニウムの溶解を防ぐ前処理と溶液の選択により、電解研磨+陽極酸化で得られるアルミニウム酸 化物皮膜より約2倍の電気容量を有する複合酸化物皮膜をアルミニウム上に形成できた。



Fig. 2 SEM image of 3.6 ks (pH 8) LPD specimen.



Fig. 3 Capacitance of LPD specimen vs. LPD solution's pH.

高圧中性子回折実験に用いる、金属ガラスガスケットの開発

東京大学大学院・理学系研究科附属地殻化学実験施設・小松 一生 東京大学大学院・理学系研究科附属地殻化学実験施設・鍵 裕之

1. はじめに

近年、申請者らは茨城県東海村に建設された世界最高クラスの中性子強度を発生する大強度陽子加速器施設/物質生命科学実験施設(J-PARC/MLF)において、高圧力下におけるその場中性子回折に取り組んでいる。中性子回折はX線回折では得られない軽元素を含む構造情報や磁性の情報を得ることができるが、そのビーム強度の弱さから、高圧下での利用には大きな制約がある。そこで使用する高圧容器の材料やデザイン、専用の光学系のデザインの高圧実験への最適化が必要になる。その中でも、

「大きな試料体積を保ちつつ高圧発生が可能なガスケット」

の開発は、最重要課題の一つである。大きな試料体積は弱い中性子強度を補うが、それだけ高圧発生が困 難になる。この相反する要求を満たすには、「高い引張強度」を持つ材料が不可欠であり、金属ガラスに注 目した。本研究では、数多くの金属ガラスの中でも中性子に対する透過性が良いジルコニウムをベースに したものを用いて、実際に中性子透過率の波長依存性を調べ、高圧セルであるダイヤモンドアンビルセル (DAC)やパリーエジンバラセル(PE-cell)のガスケットの形状に加工し、実際に使用できるかどうかをテス トした。DACとは、2対のダイヤモンドで10~100mm 程度の試料を加圧する装置である。DAC 用ガスケ ットは厚さ 0.1mm 程度の板に 0.3mm 程度の微小孔をあけ、その中に試料を封入する。一方、PE-cell で は、外径 10mm、内径 6mm、厚さ 2mm 程度のリングの内側に試料を封入し、炭化タングステン等の超高 アンビルで加圧する。そのため、PE-cell は DAC よりも大きな試料を加圧することができるが、ガスケッ トとしてバルク材を必要とする。

2. 研究経過

金属ガラス総合研究センター横山嘉彦教授から供与された Zr 基金属ガラス(Zr55Cu30Ni5Al10)を試料と して、J-PARC/MLF にあるビームライン B19/匠において、中性子透過率測定を行った。5mm 程度のボロ ン製のスリットを通過した白色中性子を用い、試料を透過した中性子と何も無い(空気中)での中性子強 度を、飛行時間法を用いて中性子波長ごとの強度として測定した。比較として、これまでガスケットとし てよく用いられている Ti52.5Zr47.5 (null metal)についても中性子透過率の測定を行った。その結果、Zr 基 金属ガラスは 5mm で 18%減衰し、減弱係数は波長にあまり依存せず 0.04mm⁻¹程度であった。これは、 TiZr と同等の透過率であるが、長波長側ではわずかではあるが Zr 基金属ガラスのほうが透過率が良い。 またこの結果は、化学組成から予想される中性子透過率ともよく一致するため、今後は化学組成のみから でも透過率は予想できると考えられる。例えば、Pd 基金属ガラス(Pd40Ni40P20)の中性子透過率は 0.10mm⁻¹@1.0A、0.16mm⁻¹@4.0A と計算されるが、Zr 基の方がはるかに透過率が良いことが予想される。

この Zr 基金属ガラスを、DAC および PE-cell 用ガスケットとして加工し、加圧実験を試みた。予想に 反して、大きな変形を伴う DAC 用ガスケットについては、通常用いられる SUS やレニウム等の金属と遜 色なく使用することができた。特に SUS に比べると、試料を封入する穴の広がりが少なく、安定して加圧 できているようである。しかし、微小孔を開ける際に加工に用いた超硬ドリルの摩耗が激しく、常用とし て使用するには問題がある。ブラックピークを出さないという金属ガラスの利点が活かされるような実験 に限って使用されるべきであろう。一方、PE-cell 用ガスケットとしては、これまでいくつかの形状を試し たが、いずれも荷重が 10ton 程度でガスケットが破壊・ひび割れをおこしてしまい、加圧には成功してい ない。さらなる形状の改良、圧力封じ込めの着想転換が必要である。

3. 研究成果

現在のところ、学会・学術雑誌への報告はありません。

4.まとめ

ガスケットとして求められる特性として、大きな引張強度が求められる一方、試料が安定に加圧される には、ある程度の延性も求められる。本年度の実験によって、よく延びると言われる Zr 基金属ガラスでも、 TiZr に比べるとまだ硬く、従来のガスケットデザインのままでは使用できないということがわかった。今 後は TiZr とハイブリッド化することにより、金属ガラスが直接大きな変形を受けることのないような、多 重構造のガスケットデザインを試験する予定である。 【研究部】

有機モット絶縁体における量子スピン液体状態の不純物効果

山梨大学・工学部応用化学科・米山直樹 東北大学・金属材料研究所・佐々木孝彦

1. はじめに

有機伝導体κ-(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃はドナー分子二量体あたり1個のS=1/2スピンが局在した モット絶縁体である.モット絶縁体ではスピン自由度が反強磁性長距離秩序を示すのが一般的 であるが、本物質では静磁化率や NMRの実験で長距離秩序が 30mKの低温でも観測されず、 量子スピン液体的な基底状態にあると考えられている[1].この特徴は一連の同型構造物質群と 大きく異なり、ほぼ正三角形に近い交換相互作用パスによる大きな幾何学的フラストレーショ ンのためと示唆されていた.さらに最近になって緩和型の誘電特性が本物質で報告され、電子 型強誘電体としても注目されている[2].本研究では、局所的に幾何学的フラストレーションを 抑制することで、その基底状態である量子スピン液体相を不安定化させ、スピン秩序状態の発 現の可能性を検証する.

2. 研究経過

(1)結晶育成と同定(申請者の研究室にて実施)

フラストレーション抑制の方法として, 不純物ドナー分子 BMDT-TTF(MT) および BPDT-TTF (PT)を導入することを試みた(図1). それぞれのドナー分子で 10%置換した κ-(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃の単結晶を電気化学的酸化還元法により育成した.

(2) 電気抵抗率および静磁化率の測定(金研佐々木研究室にて実施)

直流四端子法による電気抵抗率(8-300 K)および SQUID 磁束計を用いた静磁化率(2-20 K)の測 定を行った.

3. 研究成果

電気抵抗率の温度変化を図 2 に示す(縦軸は 280 K の値で規格化). 10%置換した場合 (MT10%),未置換塩のデータと比べ低温で抵抗率が約一桁大きいものの,測定した範囲では 単調な温度依存性を持った通常の半導体的挙動を示している.一方 PT で 10%置換した場合 (PT10%)は約 25 Kに極大を持ち,それ以下の温度で抵抗率が減少傾向を示した. 次に 5 T で測定した静磁化率の温度変化を図 3 に示す(縦軸は 20K での未置換塩データに一致するよう シフトしてある). MT10%の試料で絶対零度で有限の磁化率に向かう挙動は未置換塩の場合と 同様であるが,未置換塩で見られた T*(~6 K)での磁化率の減少はほぼ消失した. 低磁場での 測定や温度履歴にはスピン秩序状態が発現したの挙動は見いだせなかった.一方, PT10%置換 の塩では 10 K 以下での磁化率の減少傾向が未置換塩よりもさらに顕著で,0 K への外挿値はほ ぼゼロに近い値に見える.磁化率には 2 K 以上で超伝導の徴候は見られなかった.



4. まとめ

MT と PT の置換がどのような寄与を電子系にもたらしているのか,現時点で必ずしも明らか でないが,MT 置換した超伝導体κ-(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂で見られたような単純な不純物効果 [3]というよりは,本物質においては化学圧力による電子相関への変調効果として強く寄与して いると考えられる.MT 置換塩のデータが PT 置換塩とは逆の傾向を示し,また PT 置換塩で見 られた低温での伝導性増大と磁化率の減少は,PT 置換が正の化学圧力(弱相関側への寄与)を もたらすと考えて矛盾しない.このことは ET よりも大きな PT 分子で置換したためと解釈で きる.今後はこの点を明らかにするため,置換量の制御と単結晶エックス線構造解析を含めた 詳しい実験を展開する予定である.

[1] Y. Shimizu, et al., Phys. Rev. Lett., 91 (2003) 107001.

[2] M. A-Jawad, et al., Phys. Rev. B 82 (2010) 125119.

[3] N. Yoneyama, et al., J. Phys. Soc. Jpn., 76 (2007) 123705.

Pr-Ca-Co-O における金属・絶縁体転移とA サイトランダムネスの相関

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

Pr1-xCaxCoO₃において Co イオンの中間(もしくは高)スピン状態から低スピン状態への転移と同時に金属・絶縁体転移(以下、MI-SS 転移)が起こることが知られている[1]。また、Pr の一部を他の希土類元素(RE)で置換する化学的圧力効果や静水圧印加によって転移温度が変化する[2]。我々は、これまで Pr の一部を Nd、Sm、Gd および Y で置換した試料を用いて MI-SS 転移を詳細に調べてきた[3]。Sm、Gd および Y 置換試料では MI-SS 転移が観測されたが、Nd 置換試料では全く観測されなかった。Pr1-xCaxCoO₃ は ABO₃型ペロブスカイト構造を有する。そこで転移温度をトレランス因子、A サイト平均イオン半径および A サイトランダムネスで整理することを試みた。その結果、Nd 置換試料は極端に A サイトランダムネスが小さいことが原因で MI-SS 転移が起こらない可能性があることが分かった。本研究では、A サイトランダムネスと MI-SS 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

(Pr₁, RE_y)₁, Ca_xCoO₃は一般的な固相反応法で作 製した。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

100K 付近で MI-SS 転移が観測される (Pr_{0.8}Gd_{0.2})_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃を出発組成とした。図1にPr 濃度を固定し Gd の一部を Nd で置換した (Pr_{0.8}Gd_{0.2-z}Nd_z)0.7Ca_{0.3}CoO₃の電気抵抗率の温度依存 性を示す。Nd 置換量 z の増加とともに MI-SS 転移 温度 T_{MI-SS} は低下し転移幅はシャープになった。 z=0.1 試料で MI-SS 転移は消失した。図2に Gd 濃 度を固定し Pr の一部を Nd で置換した (Pr_{0.8-z}Gd_{0.2}Nd_z)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃の電気抵抗率の温度依存 性を示す。z=0.1 試料では MI-SS 転移温度がほとん ど変化しないが、z=0.2以上の試料では Nd 置換量 z の増加とともに MI-SS 転移温度は緩やかに低下し 転移幅もブロードになった。z=0.4 試料で MI-SS 転 移は消失した。図3に転移温度 T_{MI-SS} と A サイトラ ンダムネスを示す量である平均二乗偏差 $\sigma^2(=\sum y_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2)$ の関係を示す。ここで y_i と r_i は A サイトの各イオンの量と半径を表す。<rA>はAサイ トの平均イオン半径である。●は Pr 量固定試料、 ▼は Gd 量固定試料を各々表し、点線は (Pr_{1-y}Gd_y)0.7Ca0.3CoO3[3]を表す。また、参考データと して(Pr_{1-v}Nd_v)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃の結果(□)を示す[3]。Pr量 固定試料および Gd 量固定試料いずれの MI-SS 転移 温度も(Pr_{1-y}Gd_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃の T_{MI-SS}- σ² 曲線上にほ ぼ乗っており、Nd の存在が MI-SS 転移の有無にほ









図4: (Pr_{0.95-z}La_{0.05}Y_z)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃の電気抵抗率ρの温度依存性

とんど寄与していないように見える。これは、Pr³⁺のイオン半径(0.1179nm)と Nd³⁺のイオン半径(0.1163nm) が同程度であることから Nd 置換が A サイトランダムネスにほとんど寄与していないためと考えられる。

より直接的に A サイトランダムネスの効果を調べるために、MI-SS 転移が現れない(Pr_{1-y}Nd_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃ とほぼ同程度のトレランス因子と A サイト平均イオン半径を有しつつ A サイトランダムネスのみが大きい (Pr_{0.95-z}La_{0.05}Y_z)_{0.7}Ca_{0.3}CoO₃ を用意した。図 4 にその電気抵抗率の温度依存性を示す。Y 置換量 z を増加させ ていくと、z=0.1 以上で MI-SS 転移が出現した。また、転移幅は z の増加とともにシャープになる傾向を示 した。z の増加は A サイトランダムネスの増加を意味するので、この結果は MI-SS 転移が出現するために は A サイトランダムネスに最低必要量があることを示唆している。

4. まとめ

Pr_{1-x}**Ca**_x**CoO**₃において **x=0.5** の場合と **x**≠0.5 で **Pr** の一部を他の希土類元素(**RE**)で置換した場合に金属・ 絶縁体ースピン状態(**MI-SS**)転移が出現するが、**RE=Nd** の場合のみ **MI-SS** 転移が生じない。その原因を 明らかにするために A サイトランダムネスに着目して本研究を実施した。**MI-SS** 転移の現れる (**Pr**_{0.8}**Gd**_{0.2})_{0.7}**Ca**_{0.3}**CoO**₃に対して **Nd** 置換を行ったところ、**MI-SS** 転移が出現したことから **Nd** イオンの存在 自体が転移を消失させる原因では無いことが分かった。また、(**Pr**_{1-y}**Nd**_y)_{0.7}**Ca**_{0.3}**CoO**₃ とトレランス因子およ び A サイト平均イオン半径を揃えた(**Pr**_{0.95-z}**La**_{0.05}**Y**_z)_{0.7}**Ca**_{0.3}**CoO**₃ において、A サイトランダムネスの増加と ともに **MI-SS** 転移が明瞭になった。以上から **Pr**_{1-x}**Ca**_x**CoO**₃ において **MI-SS** 転移が出現するためにはトレ ランス因子、A サイト平均イオン半径および A サイトランダムネスの 3 つのパラメータ全てが適切な値を とる必要があることが明らかとなった。

参考文献

- [1] S. Tsubouchi et al., Phys. Rev. B 66, 052418 (2002).
- [2] T. Fujita et al., J. Phys. Soc. Jpn. 73, 1987 (2004).
- [3] T. Naito et al., J. Phys. Soc. Jpn. 79, 034710 (2010).

研究課題名

鉄砒素化合物 Ba(FeAs)2のディラックコーン状態の磁気抵抗による解明

研究代表者名

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・谷垣勝己

研究分担者名

東北大学・大学院理学研究科・Huynh Kim Khuong、東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・ 田邉洋一、東北大学・理学部・一ノ倉聖、東北大学・金属材料研究所・野尻浩之

1. はじめに

ディラックコーン型電子分散とは、グラフェンやトポロジカル絶縁体などで観測されているコーン状の 線形なバンド分散であり、質量ゼロの粒子のディラック方程式と同様であることから、電子が高い易動度 を示すことが知られている。近年、鉄砒素超伝導体の母物質である Ba(FeAs)2においても、角度分解型光 電子分光から、反強磁性秩序が出現する温度以下においてディラックコーンが発見されたことから[1]、鉄 砒素化合物の電子物性とディラックコーンの関係が注目されている。本研究では、ディラックコーンの電 子輸送特性への影響を明らかにすることを目的として、Ba(FeAs)2の横磁気抵抗の測定を行った。

2. 研究経過

Ba(FeAs)2の単結晶はフラックス法により育成した。SPring8BL02B2において育成した単結晶を用いた 粉末X線回折を行い、試料が単相であることを確認した。横磁気抵抗は、強磁場センターの超電導マグネ ット18T-SM用いて、四端子法により測定した。測定は1.8-300Kの温度範囲で0-17Tの範囲で磁場 をスイープさせて行った。

3. 研究成果

 $Ba(FeAs)_2$ において反強磁性秩序が出現する 138 K以下の温度領域において横磁気抵抗が磁場に対して線形に増加することを観測した。ディラックコーンが存在する場合、磁場中で全ての電子が第0ランダウ準位に収納させる量子極限において、磁場に対して線形な横磁気抵抗が現れることが理論から予測されている[2]。また、各温度において線形な磁気抵抗が出現する磁場 Bの値が、ディラックコーンにおける第0ランダウ準位と第1ランダウ準位のエネルギー差 $\Delta(B)$ とフェルミエネルギー E_F と温度因子 k_BT の間の関係式 $\Delta = E_F + k_BT$ を満たすことを明らかにした。すなわち、今回観測した線形な横磁気抵抗はディラックコーンにおける磁場中の量子極限の振る舞いとして理解することができる。以上から、鉄砒素化合物 $Ba(FeAs)_2$ の電子輸送特性がディラックコーン型バンド分散に起因する高易動度キャリアに強く影響されていると結論した。

4. まとめ

鉄砒素化合物 Ba(FeAs)2におけるディラックコーン型バンド分散の電子輸送特性への影響を明らかにす ることを目的として横磁気抵抗の測定を行った。その結果、反強磁性秩序が出現する温度以下において、 磁場に対して線形な磁気抵抗を観測し、この振る舞いが、ディラックコーン型バンド分散における磁場中 での量子極限として理解できることを明らかにした。すなわち、今回の結果は、鉄砒素化合物の電子物性 がディラックコーンに起因する高易動度キャリアに強く影響されていることを示している。

P. Richard *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 137001 (2010).
A. A. Abrikosov, Phys. Rev. B **58**, 2788 (1988).

衝撃波により誘起されるセラミックスの壊れ方機能

研究代表者名

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

衝撃変成は大きな体積減少を伴う相転移や化学反応が、たかだか数百ナノ秒という極短時間で起こる、 きわめて特異的なプロセスである。このような短時間での物理的および化学的変化は、我々の身近でも起 こりうる高速物体の衝突や、地震などによる建造物の破壊などの現象と密接に関係しており、社会的見地 からもきわめて重要な意味を持つ。本研究では、衝撃変成を原子レベルから理解することを目的とした。

2. 研究経過

近年、衝撃圧縮により、ムライト(3Al₂O₃:SiO₂)セラミックスが相転移を起こし、その衝撃残留組織が特 異的なナノ構造を示すことが明らかとされてきた。これまで、特異な微細組織の生成原因を探るべく、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 (Al₂O₃·SiO₂)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てきたが、カイヤナイトについては、65 GPa まで の衝撃実験でも相変化や特異な微細組織の変化は観察されていなかった。そこで、今年度はカイヤナイト について、100 GPa 領域までの衝撃回収実験を行い、相の同定と微細組織の観察を行った。

3. 研究成果

実験に用いた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 10 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、 - 段式軽ガス銃により 104 GPa までの圧力範囲で衝撃回収実験を行った。

図1に示すように、カイヤナイトは 78 GPa までの圧力範囲でも相転移を起こさず、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。しかし、93 GPa では粉末 X 回折より γ -A アル ミナがわずかに生成していることが明らかとなったが、明瞭なハロは観察されずアモルファス化相転 移は起きていないと考えられる。また、この圧力領域では図2に示すように〜10 nm の幅を持った積 層欠陥が観察された。

カイヤナイトは結晶構造中に6配位のAl3+だけを持ち、稜共有したAlO6カラムをAlO6人面体と SiO4四面体が稜共有により接合していることが特徴である。このような構造は AlO6カラムを頂点共 有のみでつなげているシリマナイトや一部のみ稜共有でつなげているアンダルサイトに比べて、構造 的に"強固"であると言えよう。このような強固さに関しては、中性子照射によるアモルファス化の 場合にも同様な傾向が見られており、構造の安定性という点を考える上で、きわめて興味深い。





図1 104 GPa まで衝撃圧縮したカイヤナ 図2 104 GPa から回収したカイヤナイトの イトの粉末X線パターン

TEM 像

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あっても、結晶構造によってパルス的な衝撃圧縮に 対する応答は大きく異なることが明らかとなった。このような非平衡的な特徴は、新しい壊れ方機能を持 った材料を探索する上で、重要な要因と考えられる。

高温プラズマ閉じ込め実験装置における水素リサイクリングの能動的制御法の確立

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 名城大学・理工学部 土 屋 文

1. はじめに

次世代の基幹的なエネルギー源として磁場閉じ込めによるプラズマを用いた核融合発電が計画・研究されている。この核融合炉では、燃料として水素同位体を使用し、炉の定常運転には、第一壁・ブランケットにおける水素同位体のリサイクリングを能動的に制御することが不可欠である。そのためには、プラズマの制御のみならず、第一壁材料内での水素の挙動を熟知し、それに基づいて放電中の水素の吸・放出を制御することが必要である。本研究では、将来のデモ炉以降の第一壁・ブランケットの表面材料の候補材料となっているタングステンをプラズマ対向材料とする九州大学応用力学研究所のプラズマ閉じ込め実験装置である球状トカマク QUEST 装置における水素リサイクリングの能動的制御法の確立を目指す。そのため、この球状トカマク QUEST 装置及び核融合科学研究所の大型へリカル装置 LHD の真空容器壁に設置した試料や真空容器壁近傍に導入した試料について、その表面や第一壁表面のかなりの部分を覆い水素リサイクリングの鍵を握ることがわかってきた再堆積層に注目し、これらの試料の水素の吸・放出特性に関する基礎研究を行う

2. 研究経過

Wを装着したプローブヘッドをLHDの4.5Lポート部に取り付けられたマテリアルプローブシステム を用いて、プローブヘッドの中心部分にダイバータレッグの中心が位置するようにダイバータ板部に 導入した。放電条件は、(1)磁気軸が3.75mでNBI加熱を行い、2s間の水素放電を20回繰り返し、 計 40sの放電に曝した。NBIの入射パワーは、2s間の7.7MW入射に加え、最初の1s間には、5.1MWを 加えた(第10サイクル)。プラズマの線平均電子密度(n_e)は、5-6x10¹⁹m⁻³で、ダイバータの温度(E_{di} 、)は、数10eVである。放電終了後、試料を取り出し、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察すると共 に、核融合科学研究所のX線光電子分光装置(XPS)を用いて、表面の化学分析を行った。また、東北 大学の加速器を使用し、2.8MeVHe²⁺をプローブビームとして用いて、弾性反跳粒子検出法(ERD)及びラ ザフォード後方散乱法(RBS)による同時分析を行い、注入水素や表面の組成分析を行った。また、QUEST において、真空容器壁表面にW、SUS316L、Au/SUS316Lを長期設置試料と固定し、第一サイクルにお ける一連の水素放電実験(2008年9月~2009年1月)終了後、試料を取り出し、上記と同様な分析 を行った。

3. 研究成果

LHD のダイバータレッグに導入した W 試料表面には、ダイバータレッグに沿う方向に4本のライン 状の変色部が観察された。また、熱電対による試料の温度測定(W 表面から2.5mm 内部)では、温度 は放電と対応し変化しており、最高温度は、63℃程度と比較的低く、コネクションレングスの長い領 域が狭く熱流束が比較的小さいため温度上昇が低いものと考えられる。変色部の XPS 分析では、炭素 が検出され、炭素の堆積により変色していることが明らかとなった。図1には、ERD 分析によるW試 料表面における変色部分(炭素の堆積層)及び変色がない W 表面の部分における水素のプロファイル を示した。堆積層が形成されていない W 部分と比較し、炭素堆積部分は、水素の保持量が多く、炭素 の堆積と水素が共堆積しているものと考えられる。LHD の場合、炭素製のダイバータ板が使用されて おり、スパッタリング等により放出した炭素が、ダイバータ部に飛来し、ダイバータの構造と関係し ライン状の分布を持ちW表面に堆積すると同時に、水素が共堆積したものと考えられる。

一方、QUESTの真空容器壁上の第一サイクルの長期設置試料では、表面がほぼ一様に変色していた。 XPS分析の結果、再表面には、炭素と酸素が存在するが、表面をArスパッターした後では、炭素のみ 検出され、炭素の堆積層が形成されていることが明らかとなった。ERD分析の結果では、同様に堆積 膜には、水素が吸蔵されている。これらの結果から、

膜には、水素が吸蔵されている。これらの結果から、 真空容器表面は、損耗は発生しておらず、炭素が水 素と共堆積しているものと予想される。この炭素堆 積物は、おそらく、炭化水素等の残留ガスがプラズ マ放電により分解し、その炭素が、真空容器壁に水 素と共堆積したものと考えられる。これらのことは、 第一壁・ブランケット表面にWを使用した際でも、 再堆積層には、多量の水素が吸蔵される可能性があ ることを示している。

4. まとめ

九州大学の球状トカマク QUEST 装置及び核融合科 学研究所の大型ヘリカル装置 LHD の真空容器壁に設 置した試料や真空容器壁近傍に導入した試料につい て、その表面分析を行った。特に再堆積層には多量 の水素が吸蔵されていることが明らかとなった。



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・ヘリカル研究部・時谷政行

研究分担者名 東北大学・金属材料研究所・永田晋二

1. はじめに

核融合研究における重要研究項目の一つが,堆積層の物性理解である.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変化するだけでなく,堆積層自身がダストとなり,プラズマに予期せぬ影 響を与える恐れもある.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(ミックスマテリアル堆積層)が形成される ことがわかっている.また、3次元ヘリカル構造の複雑さ故に,堆積層の物理特性のみならず,第一壁の 損耗率も場所によって大きく異なる.近年の表面分析研究より,トーラス部第一壁における損耗/堆積の分 布情報が次第に明らかになってきたが,年度によって試料の位置や種類,あるいは照射条件が異なり,ト ーラス全体の現象を系統的に把握するには至っていない.本研究では,損耗/堆積評価用の試料を第一壁の 上に複数個設置し,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から,損耗/ 堆積の場所依存性の導出を目的とした.

2. 研究経過

LHDのトーラス外側第一壁の複数個所のセクション にSiおよびSUS試料を設置した.イオンが直接壁を 叩くグロー放電洗浄と,荷電交換反応を経た中性粒子 の飛来が主である主放電との差を明確にするため,試 料をそれぞれ壁電位から浮かせたFloating試料と,接 触させたGround試料に分けて設置した.前者では, グロー放電時にエネルギーを持った粒子が入射できな いため,主放電時のみの材料損傷と飛来する不純物元 素の組成と絶対量を導出できる.約3ヶ月のプラズマ 実験に暴露した後に外部に取り出し,東北大学にてイ オンビーム分析(RBS&ERD)に供した.さらに,同じ試 料において,透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた断面微 細構造観察も実施し,RBSスペクトルと比較すること で,より詳細な堆積層の組成解析を行った.

3. 研究成果

図1は、第一トロイダルセクションにおける Floating と Ground の Si 試料表面からの RBS スペクトルであ る. Floating 試料には、Fe, C を主成分とする多量の堆



図 1 Floating と Ground Si 試料の RBS スペクトル



図 2 Floating SUS 試料上の堆積層の TEM 像

積物が確認された.対照的に、Ground 試料の RBS スペクトルでは、表面に僅かに Fe の堆積が見られる だけである.このことから、第一壁損耗の主要因はグロー放電洗浄であり、トーラス第一壁ではそのスパ ッタリング損耗率が、Fe, C を主成分とする不純物元素の堆積率を凌いでいるために、本来の金属表面がほ ぼ維持され続けていると考えられる.この試料と同じ場所に設置しておいた Floating の SUS 試料の断面 透過型電子顕微鏡(TEM)像を図 2 に示す.SUS 基板上に厚さ約 450nm の堆積層が形成されていることが わかる.3層の暗いコントラスト部は図 1(Floating)の RBS スペクトルの Fe 部に対応する.また、比較的 明るいコントラストの領域は RBS スペクトルの C 部に対応する.このように、LHD では、グロー放電洗 浄による表面の清浄化が行われない領域において顕著な堆積物形成が行われることが明らかとなった.他 のセクションにおける分析を継続中であるが、図 1、2 に示したものと同様な傾向がみられている.

4. まとめ

LHD の損耗/堆積の機構には、グロー放電洗浄時のプラズマ壁相互作用(PWI)が深くかかわっていることが明らかになった.さらに、 RBS スペクトルと断面 TEM 像を比較対応させることで、不純物堆積層のより詳細な構造解析が行えることも本研究により実証された.

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・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、佐藤裕樹、金思雄

1. はじめに

材料の力学特性に及ぼす照射効果を明らかにし、適切にモデリングを行うためにミクロ組織との相関性を調 べることは重要である。さらにその応用として、核融 合条件下における材料劣化挙動を、イオン照射法や 核分裂中性子などの照射手法を用いて模擬することを目標とし、その中でも本共同研究では、バナジウム合 金の照射硬化に関して、特に合金組成や不純物の効果を明らかにすることを目的とする。従来の研究では、 静的評価により照射組織のような微視的パラメータと、材料の引張強度のような巨視的パラメータとの比較 を行っているが、必ずしも定量的によい相関性が得られていないのが現状である。現在動的な評価手法にT EM内引張その場観察法を用いて、微視的パラメータと巨視的パラメータとの相関性について、材料劣化を 引き起こす微視的欠陥(析出物)の障害物因子の定量化を行い、巨視的パラメータとの相関性を調べようと している。このため電子顕微鏡内で動的な観察手法を用いた転位と欠陥の相互作用について研究を行ってき た東北大学金属材料研究所との共同研究を行うことにより現在進めているバナジウム合金での照射硬化や 熱時効による析出硬化に関する転位運動の障害物に対する障害強度因子の定量化についての研究を行うに 際しての助言を得ることを目的とした。

2. 研究経過

V-4Cr-4Ti 合金の圧延材(0.2mmシート)にしたものを用い、11.5mm×2.5mmの形状に機械加工にて作製した後、1100℃×8時間の熱処理を施した。その後、1000℃×1時間+600℃×20時間の条件(以下、条件A)で熱時効処理を行なった。その後、熱時効材、および非熱時効材の2種類をH₂SO₄:メタノール混合液 = 1:4の混合溶液を用い、電解研磨法にて、電圧15Vの条件で、試料表面の研磨を行い、その後、テヌポールという薄片化装置を使用し、試料の薄片化処理を行った。観察手法としては、作製した試料をTEM引張ホルダーに取りつけ、TEM内で、引張試験を行いながら試料薄膜内の転位運動の動的その場観察を行い、ビデオ記録を行った。TEM内引張その場観察を行うことで、析出物と運動転位の挙動についての情報を得て、転位に対する障害物強度因子を挙動解析から求め、照射損傷による硬化機構の定量解析手法について検討した。

3. 研究成果

V-4Cr-4Ti 合金の試料の熱時効材、および熱時効なし材にて、転位運動のビデオ記録の撮影に成功した。 実際に、熱時効条件Aにおける TEM 観察像において、試料の引張方向などを確認するため、回折斑点像と照 らし合わせて指数解析を行った。どのすべり系で、転位運動が起きているかを判断するために、シュミット 因子の計算結果を考慮し、すべり方向、すべり面の検討を行なった。 TEM により観察された運動転位と析 出物の反応を定量化するため、障害物間隔と張り出し角を調べ、障害物強度を算出した。TEM による観察 像を析する際、ステレオ投影図と TEM 観察像を照合させるために画像補正を行なった。画像補正は、TEM 観 察像を回転させて一致させるため、TEM の電子ビームの入射方向とすべりが考えられるすべり面の間の角度 を θ として補正した。 補正された画像にて、障害物間隔と張り出し角を計測するために転位線のみをトレ ースし、それぞれを計測した。この結果 T E M内引張その場観察法により算出した析出硬化の増分 $\Delta \sigma_{in-situ}$ に硬さ試験により算出した焼鈍材の降伏応力 σ_y を足した値 $\sigma_{in-situ}=285MPa$ は、条件 A の熱時効を施した材 料における硬さ試験での降伏応力 $\sigma_a=287MPa$ の値と良い一致を示した。

4. まとめ

当初は平成21年度の調査した中性子照射試料材を硬さ試験及びTEM観察して、照射条件と照射硬化量と 照射組織の相関について知見を得て、これまで取得したデータのデータベース化を検討していた。一方で 阿部教授は原子力材料研究におけるイオン照射下 in-situ 観察による照射欠陥の動的挙動研究の大家であ り、また佐藤准教授は超高圧電子顕微鏡による欠陥集合体の一次元運動などの研究など動的観察について 見識が深く、東北大金研仙台地区における原子力材料の動的観察研究に関する知識と経験量は他の研究機 関では得られることのないものである。バナジウム合金の照射硬化におけるミクローマクロ相関において、 H22年度から福井大にて動的観察による転位運動に対する欠陥集合体などの障害抵抗因子の定量化研究を 開始し、この研究を行うに当たって東北大金研仙台地区の阿部研究グループとの議論は大変実りのあるも のであった。今年度以降において解析手法や評価法に対する批評をいただくとともにデータなどの情報の 交換等を通して共同研究の推進を強く希望する。

核融合炉用低放射化バナジウム合金の高温クリープ強度に及ぼす 侵入型不純物元素の影響

核融合科学研究所・ヘリカル研究部・核融合システム研究系・長坂琢也、菱沼良光、室賀健夫 総合研究大学院大学・物理科学研究科・宮澤 健

東北大学・金属材料研究所・佐藤裕樹、金 思雄、阿部弘亨

<u>1. はじめに</u>

核融合炉におけるバナジウム合金-液体リチウムブランケットシステムの運転温度上限を定める のはバナジウム合金の高温クリープ強度である。申請者らはV-4Cr-4Ti合金について、加工硬化とTi-CON析出硬化を組み合わせると、相乗的に高温クリープ強度が上昇することを明らかにしてきた。ま た、液体リチウムとバナジウム合金の間でC, N, Oの移行が起こり、高温強度が低下することを明ら かにした。さらに、バナジウム合金の照射後低温靱性を改善するために微量添加されるYによっても クリープ強度が低下する可能性がある。バナジウム合金の強度に、侵入型不純物であるC, N, Oが大 きな影響を持つことは知られているが、それぞれは分離定量されておらず、また、クリープの起こる 高温、低歪速度の領域におけるこれら元素の挙動は不明である。これらのメカニズムを明らかにして、 C, N, Oの不純物量や、その析出状態を最適化するためには、特にC, N, O濃度を系統的に変化させた モデル合金による実験研究が不可欠である。本研究では、これらのモデル合金において、高温クリー プ強度に及ぼす影響とそのメカニズムを明らかにすることを目的とする。

2. 研究経過

今年度はまず、O 濃度を変化させた V-4Cr-4Ti 合金、V-4Cr-4Ti-0.15Y 合金を作製した。クリープ試験の試験条件を定めるのに、ある程度の強度評価が前もって必要である。そこで、高温クリープ試験に先立ち、室温での硬さ試験、室温、600~800℃での引張試験を行った。得られた結果から、O 不純物とY 添加が強度に及ぼす影響を検討した。

3. 研究成果

表 1 に本研究で作製した V-4Cr-4Ti 合金、V-4Cr-4Ti-0.15Y 合金の化学組成を示す。このうち、 V-4Cr-4Ti-0.019O は大学共通試料 NIFS-HEAT2(NH2)である。これらの試料を厚さ1mm または 0.25 mm まで冷間圧延し、500~1100℃で 1~2 hr の熱処理を施した。ビッカース微小硬度試験、高温引張試験 を実施した。硬度試験の荷重は 500 gf である。引張試験片のゲージサイズは 5×1.2×0.25 mm、引張試 験の初期歪速度は 6.67×10⁴ 1/s である。

図1に1hr熱処理後のビッカース硬さ試験の結果を示す。600~800℃で硬さの回復が始まり、その後900~1000℃で最低の硬さを示した後、それ以上の温度では再び熱処理温度とともに硬化を示した。 これまでの研究からY無添加のV-4Cr-4Ti合金では、600~1000℃で、加工転位の回復と、Ti-CONの 析出粗大化によるマトリクスC, N, O 濃度の低下によって軟化が起こることが知られている。さらに 1000~1100℃の高温ではTi-CON 析出物の分解再固溶によって硬化が起こることが知られている。Y 添加、無添加合金のいずれでもこれらのメカニズムは共通と考えられる。図2に1000℃×1hr熱処理

Code	Cr	Ti	Y	С	Ν	0
V-4Cr-4Ti-0.019O (NH2)	4.11	4.15	< 0.002	0.025	0.009	0.019
V-4Cr-4Ti-0.051O	4.40	4.51	< 0.002	0.014	0.015	0.051
V-4Cr-4Ti-0.15Y-0.011O	4.51	4.59	0.09	0.011	0.013	0.011
V-4Cr-4Ti-0.15Y-0.27O	3.87	3.99	0.06	0.010	0.018	0.27

表1 試作合金の化学組成(wt%)



図1 冷間圧延後の熱処理による硬さの回復曲線

後の硬さの酸素濃度依存性を示す。図中には単 位酸素濃度あたりの硬化の割合を示している。Y 添加合金は、無添加の合金に比較して単位酸素 濃度あたりの硬化が小さかった。組織観察によ ると、Y 添加合金では Ti-CON 析出物に加え、Y を含んだ Y2O3 と考えられる析出物も観察され た。Y₂O₃は Ti-CON よりも熱的に安定で、マト リクスの固溶 O 濃度を減らし、硬化を抑制して いると考えられる。図3に600~800℃の引張試 験における最大引張強度を示す。核融合炉にお けるバナジウム合金の使用温度付近である 700℃及び 800℃で 20~30 MPa の強度低下が認 められた。この温度域でY無添加合金では動的 ・ 歪時効によるセレーションが応力-歪曲線で観 察されるが、Y 添加合金ではそれが消失した。 このことは転位と相互作用する固溶 O 不純物が



図 2 1000℃×1 hr 熱処理後の室温硬さの酸素濃度
依存性 *過去のモデル合金の研究による



図3 試験温度 600~800℃における最大引張強度

Y 添加合金では低下していることを示しており、それが強度低下につながっているものと理解できる。

4. まとめと今後の予定

O 不純物濃度を変化させた V-4Cr-4Ti 合金、V-4Cr-4Ti-0.15Y 合金を作製し、硬さ試験と高温引張試験を行い、O 不純物と Y 添加の効果を検討した。Y 添加合金で O による固溶硬化が抑制され、700℃ 以上での最大引張強度も減少した。今後は O の挙動を引張試験における動的歪時効の解析により明らかにしていく。また、これらの強度低下がクリープ特性に及ぼす影響も今後明らかにしていく予定である。

<u>5. 発表(投稿)論文</u>

[1] Takeshi Miyazawa, Takuya Nagasaka, Yoshimitsu Hishinuma, Takeo Muroga, Yanfen Li, Yuhki Satoh, Sawoong Kim and Hiroaki Abe, "EFFECT OF YTTRIUM ON DYNAMIC STRAIN AGING AND HIGH-TEMPERATURE TEMSILE STRENGTH OF VANADIUM ALLOYS", 15th Intel. Conf. Fusion Reactor Mater., Oct. 16-22, 2011, Charleston, SC, USA (投稿中)

研 究 課 題 名

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

金沢大学·医学部保健学科·伝田優希、金沢大学·医薬保健研究域保健学系·天野良平 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

悪性黒色腫は皮膚癌の一種である。この病気に対し現在主流となっている治療法は、早期に発見し外科的除去 を行う方法および外部放射線治療であるが、依然として高い治療効果をもたらすことは困難である。その他の方法 として近年この悪性黒色腫に対して、放射性同位体を利用した内用療法が研究されている。悪性黒色腫の腫瘍細 胞は、人やマウスの悪性黒色腫の細胞膜表面に過剰発現するメラノコルチン-1型受容体を過剰発現している。この 受容体と色素細胞刺激ホルモン (Melanocyte Stimulating Hormone)の1 つである α -MSH は結合親和性を持つた め、 α -MSH にペプチドを結合させた類似体 DOTA-Re(Arg¹¹)CCMSH に放射性同位体を標識することで、悪性黒 色腫の腫瘍細胞に集中的に放射線を照射することが可能となる。これまでの研究において我々は診断用 γ 線放出 核種¹¹¹Inを標識したペプチド¹¹¹In-DOTA-Re(Arg¹¹)CCMSH によるイメージングを行い、悪性黒色腫に対する特異 的集積を確認した。そこで本研究では、ネプツニウム系列の α 放射体アクチニウム-225(²²⁵Ac) (半減期 10.0 日)と DOTA-Re(Arg¹¹)CCMSH の標識検討を行った。

2. 研究経過

²²⁵Ac は、金属材料研究所アルファ放射体実験室で分離精製して調製した。その後、1mg/mL DOTA-Re(Arg¹¹)CCMSH溶液 25µLに²²⁵Ac溶液50µLと0.5M NH₄OAc 500µLを加え、溶液を75℃で0、10、20、 40 分の撹拌時間で撹拌し、各 100µL を HPLC に通して UV チャートを取得した。また基準チャートとして 1mg/mL DOTA-Re(Arg¹¹)CCMSH 溶液 100µL の UV チャートも取得した。HPLC に接続している RI 検出器では²²⁵Ac の放 射線を検出できなかったため、溶離液を1mL ずつのフラクションにとして分取し NaI シンチレーション計数装置で計 測を行った。また²²⁵Ac は γ 線放出しないため、分離後約 12 時間放置して放射平衡に達した状態の娘核種の²²¹Fr (半減期 4.9 分)や²¹³Bi(半減期 45.59 分)の γ 線を計測し間接的に²²⁵Ac の放射能を評価した。

3. 研究成果

HPLC での UV チャート分析の結果、²²⁵Ac 標識体に相当する UV ピークが全く検出さ れなかった。また NaI で測定した γ 線は、グ ラジエント開始 2~5 分後に検出された。 ¹¹¹In 標識体では γ 線検出の保持時間が測 定開始 16~17 分後であることから、²²⁵Ac は イオンの状態で存在しており、 DOTA-Re(Arg¹¹)CCMSH とは標識されてい ないと考えられる。

図に撹拌時間を変化させた場合の HPLC の UV チャートを示す。lmg/mL DOTA-Re(Arg¹¹)CCMSH 溶液で得られた 基準 UV ピークに対し、撹拌時間 0 分及び 10 分ではピークは小さくなるが存在は認め られた。しかし撹拌時間 20 分及び 40 分で はピークは全く検出されなかった。この結果





より、撹拌時間を短縮する方が²²⁵AcとDOTA-Re(Arg¹¹)CCMSHは標識しやすいと考えられる。

4. まとめ

²²⁵Ac の標識が困難な原因としては、Ac の化学的性質による可能性や、²²⁵Ac から放出される a 線が DOTA-Re(Arg¹¹)CCMSHの構造を壊してしまう可能性、撹拌の時間や温度が影響している可能性等が考えら れる。今後²²⁵AcとDOTA-Re(Arg¹¹)CCMSHの標識条件を確立する為に、最適な標識条件を更に検討してい く必要がある。

研究課題名 f金属錯体の磁気異方性制御

研究代表者名 奈良女子大学·理学部·梶原孝志

共同研究対応者名 東北大学・金属材料研究所・山村朝雄

1. はじめに

常磁性の化合物において分子内の磁気モーメントを一方向に固定された状態を磁石と呼ぶが、そういった化合物の中でも個々の分子が磁石として振舞うものを単分子磁石(Single Molecule Magnet, SMM),あるいはナノ磁石と呼ぶ. SMM の研究は Mn12 核クラスター錯体を対象として今から 20 年ほど前に開始されたが、近年の研究では希土類金属イオンを含む f 金属錯体に研究の対象がシフトしてきている.分子の磁気モーメントが一方向に保持される要因は、磁気異方性により形成された分子内のエネルギー障壁により磁気モーメントの反転が阻害されるためであり、大きな全角運動量と磁気異方性を有する f 金属イオンがそのような用途に向いているために希土類金属イオンに注目が集まっているのである.

2005年に最初の希土類系 SMM が報告されて以来, SMM として振舞う希土類錯体が多数報告されており, U(III)を用いた単分子磁石の報告もなされている.最近は中国の研究グループによる人海戦術的な物質探索 が目を引いているが,磁気特性,特に磁気異方性の制御に関して明確な指針は明示されていない.筆者ら はこれまで希土類イオン,特に Tb(III)や Dy(III)など重希土類イオンに着目し,磁気異方性制御のための方 法論の確立を目指した研究を遂行して来た.前述のエネルギー障壁は大きな角運動量(磁化ベクトル)と容易 軸型の磁気異方性により生じ,これらの相乗効果により障壁自体が高くなることから,磁気異方性の強化 がそのまま SMM 特性の向上に結びつくためである.

磁気異方性の設計・強化にむけ,f金属イオンに対してどのような配位子場設計が有効であるかを, ①新規錯体の合成と構造解析,②磁気特性の測定とその詳細な解析 により解明することを目的に本年度の研究を遂行した.

2. 研究経過

同じ希土類金属イオンでも磁気異方性の設計指針は個々に異なっており、それぞれについて理論的な考察を行いながら分子設計を行う必要がある. それぞれの金属イオンにおいて多数の Stark 副準位の分裂が生じるが、その電子雲の空間的広がりには大きな差異がある. 的確な配位子場を設計することにより、ある特定の Stark 副準位の安定化が実現されれば、より強い磁気異方性が生じることとなる. このようなアイデアのもと、本年度は Tb(III) (4f⁸), Dy(III) (4f⁹), Er(III) (4f¹)を対象に新規錯体の設計・合成と磁気特性の研究を行った. Tb(III), Dy(III)に対してはアキシアル位に強い結晶場を, Er(III)についてはエカトリアル位に強い結晶場を形成すれば容易軸型の磁気異方性が発現し、SMM が形成されると考え、分子設計に基づいてそのような錯体の合成を行った.

3. 研究成果

上記の指針に基づいて新規錯体を複数合成し、構造と磁気特性の相関について検討を行った.その結果, ①Dy(III)錯体においてこれまでに知られているものでも最大級の磁気異方性をもつ SMM の合成に成功, ②Er(III)錯体において、分子設計による容易軸型磁気異方性の発現に初めて成功,

③一連の同型 Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III)錯体を対象に,磁気異方性の定量化の手法の開発に成功した. 以上の成果については,下記の論文として報告した.

A. Watanabe, A. Yamashita, M. Nakano,* T. Yamamura, <u>T. Kajiwara</u>,* *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, in press

A. Yamashita, A. Watanabe, S. Akine, T. Nabeshima,* M. Nakano, T. Yamamura, <u>T. Kajiwara</u>,* *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, in press

T. Kajiwara,* M. Nakano,* K. Takahashi, S. Takaishi, M. Yamashita, Chem. Eur. J., 2011, 17, 196-205

4. まとめ

本年度の研究において、磁気異方性制御のための設計指針はほぼ確立できたといえる.一方, SMM にお ける磁気ダイナミクスを記述するためには、トンネル過程による磁気緩和の詳細解明が必要である. SMM 特性の向上にはより強い磁気異方性とより高い分子内エネルギー障壁の形成と共に、より遅いトンネル磁 化緩和の実現が重要である. 今後はそのような量子ダイナミクスの解明に向けた研究の遂行が必要である. 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(β BBO; 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。その結果、βBBO が優れた THz パラメトリック増幅用結晶であ る可能性を持つこと明らかにした。

本研究では、THz パラメトリック増幅を目指す上で、結晶のデザイン設計において重要な情報であるコ ヒーレント長について計算した。

2. 研究経過

結晶デザインで重要なのが結晶の厚さである。そこで、最適な結晶厚を求める上で重要なコヒーレンス 長の計算を行った。計算にあたっては、結晶による入射レーザー光、発生する THz 光の吸収も考慮し た。また、結晶の厚みは 0.1 mm から 1 mm の間で変化させた。

3. 研究成果

コーヒーレンス長は結晶が厚くなるに従い周期的に変化しながら減衰していくことがわかった。 THz 放射にあたっては結晶の厚さと吸収コヒーレンス長の差が小さい方がよいので、できるだけ薄い 結晶でかつコヒーレント長が長くなるような厚みが望ましいことが分かった。取り扱いの容易さも考 えると今回の計算の結果からは約 0.4 mm が最適であった。

なお、励起レーザー波長帯での吸収係数α0を0.1としたが、1とした場合でも若干振動の減衰が早くなったのみで大きな変化はみられなかった。

4.まとめ

THz 放射を最大化させるために結晶の厚さと吸収コヒーレンス長の差が小さい方がよいが、計算の結 果厚みに対してコヒーレント長が周期的に変化することから、単純に厚みを薄くすればよいのではなく最 適な厚みが存在することを明らかにした。一方、励起レーザー波長帯での吸収係数依存性は強くないこと が分かった。この結果を踏まえ、結晶の取り扱い安さも考慮し、0.4 mm 厚の結晶を用いて Collinear な ジオメトリーでの差周波発生を目指して実験を進めて行きたい。 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・永田晋二,京都工芸繊維大学・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。昨年度は、SiO₂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した。平成 22 年度は、基板上に作製した 銅酸化物ナノ粒子を、X線光電子分光(XPS)を用いて分析した。ここで、酸化銅 CuO においては、X線 や粒子線照射による還元が報告されており、XPS においても、測定中の銅酸化物の還元を考慮した解析が 必要である。本研究では、種々のサイズの CuO ナノ粒子に対して XPS を行い、スペクトルに現れる X線 照射効果を観察し、その効果を考慮したサイズ評価法の構築を目指した。

3. 研究成果

AFM と SEM による表面観察により、基板の種類と Cu 蒸着量(金研・イオン加速器による RBS で算出) に依存して、平均サイズ 8~150 nm のナノ粒子が生成したことを確認した。X 線連続照射により、Cu 2p_{3/2} 主線は低結合エネルギー側へとシフトし、衛星線/主線の強度比は低下した。衛星線の位置は一定である ことから、Cu 2p_{3/2} 主線のシフトは、CuO が還元されたためであると考えられる。一方、Cu LMM オージェ

電子スペクトルでは明瞭な変化が見られなかった。これは、オージェ電子の脱出深さ(~1.6 nm)が光電子のそれ(~0.8 nm)に比べて深いことに起因するためであり、還元がナノ粒子の極表面(< 0.8 nm)で起こっていると考えられる。衛星線/主線強度比および Cu $2p_{3/2}$ 主線の位置の X 線照射量依存性を表すグラフから、照射量ゼロ(本来)の値が求められるが、測定を行ったサイズ範囲では、それらの明確なサイズ依存性は認められなかった。

図1は、Si基板上に作製したCuOナノ粒子について、 オージェ電子運動エネルギーのバルクからのシフト 量を、平均粒子サイズに対してプロットしたグラフで ある。サイズ 8~26 nm のCuO ナノ粒子のオージェ電 子の運動エネルギーは、バルク値に比べて 0.3~0.8 eV 程度低く、平均サイズが大きくなるにつれてバルク値 に近づいた。



図 1 CuO ナノ粒子サイズに対するオージェ電 子運動エネルギーシフト量変化.

4. まとめ

CuO ナノ粒子の Cu LMM オージェスペクトルでは,X線照射によるピーク位置の変化は観察されず,平均 粒子サイズ8 nmの粒子でバルク値から0.7 eVシフトし、サイズが大きくなるにつれてバルク値に近づいた。 本研究は、オージェピークを用いることで、CuO ナノ粒子のサイズ評価が可能であることを示した。
光ガルバノ分光法による鉄鋼中の窒素、酸素分析

名古屋大学・エコトピア科学研究所・北川 邦行

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 調べた。

2. 研究経過

励起プラズマ源兼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、分析したい固体試料を放電管の陰極として使用し、プラズマガスとしてアルゴンを用いて実験を行った。励起用波長可変レーザーは、 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。試料陰極形状を板状 にすると酸素、窒素原子の光ガルバノ信号が検出できなかったため、試料を中空陰極構造にして放電電流 を 40 mA 程度流すことにより目的の光ガルバノ信号を検出することができた。試料として軟鋼および微量 の酸素、窒素を含む鉄鋼標準物質(西進商事 SS-4)を用いて、酸素、窒素原子の光ガルバノ信号の検出 を試みた。



Fig.1 光ガルバノスペクトル a)軟鋼、 b)鉄鋼標準物質(O:12 ppm, N:140ppm)

3. 研究成果

Fig.1 に、試料に軟鋼および鉄鋼標準物質 SS-4 (西進商事 O:12 ppm, N:140 ppm)を用いた場合の光ガルバノスペ クトルを示す。O(I) 844.6 nm、Ar (I) 842.5 nm、N(I) 821.6 nm の光ガルバノピークが認められた。窒素の光ガ ルバノピーク強度は、軟鋼に比べ鉄鋼標準物質が小さく観 測されたが、酸素の光ガルバノピークは、軟鋼、標準物質 共に同じくらいの強度であった。今回実験に用いたグリム 型グロー放電管の到達真空度は2x10² Torr 程度であり、ア ルゴンガス中への空気の混入は避けられない。酸素分子は窒 素分子に比べ放電プラズマ中で解離して原子になりやすい ため、ここで観測された酸素原子の光ガルバノピークは、プ ラズマガス中に混入した空気中の酸素により試料表面に生

じた酸素原子由来のものと考えられる。ここで、プラズマガス中に空気を 0.1 Torr 混入すると酸素、窒素 原子の光ガルバノ信号は消失するため、スペクトルとして記録された光ガルバノ信号は、プラズマ中に混 入した空気から直接生じたものではなく、固体鉄鋼試料由来のものと考えることが出来る。

<u>4. まとめ</u>

グリム型グロー放電管を用いた光ガルバノ分光法により固体鉄鋼試料中の微量酸素・窒素原子を検出する ことができた。ところで今回使用したグリム型グロー放電管の到達真空度は2x10² Torr 程度で、光ガル バノ分光法による酸素、窒素の定量特性を詳細に評価するためには空気のリークがより少ない真空システ ムが必要であることがわかった。今後は、到達真空度が10⁶ Torr 程度の高真空まで排気できる真空システ ムと連続発振波長可変半導体レーザーを用いて実験を行う予定である。

フェルミ面の自発的対称性の破れの物理

研究代表者名

物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料萌芽ラボ 山瀬博之

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

フェルミ面の対称性は一般に結晶の持つ点群の対称性を満たす。ところが驚くべき事に、電子相関効果に よって、フェルミ面の対称性が自発的に破れることが申請者らによって世界で初めて理論的に示された [1]。この不安定性は金属物性の一般的性質であり超伝導や磁性と並ぶ電子系の自発的対称性の破れの一つ である。それ故、物性論に新しいパラダイムを与える可能性がある。これまで、その実験的確認が困難で あったために研究の進展には限界があったが、最近、この対称性の破れが原因であることを示唆する特異 な実験結果が銅酸化物高温超伝導体[2]やルテニウム酸化物[3]で得られ始め、多くの研究者が興味を持ちだ している。本理論研究は、「フェルミ面の自発的対称性の破れ」という新しい研究分野への大きな流れを つくるため、銅酸化物で浮上した問題に焦点を絞り、理論と実験を結びつける基盤を構築する。中性子散 乱はこの新興研究分野を発展させる上で有力な実験手法のひとつである。金研のグループは、銅酸化物高 温超伝導体に対する中性子散乱実験を我が国で最も精力的に行っているグループの一つである。本研究課 題を通して研究代表者と研究分担者の双方の研究を効果的に進めることを目指す。

H.Y., Kohno, JPSJ 69, 332 (2000); 69, 2151 (2000)
Hinkov *et al.*, Science 319, 597 (2008)
Borzi *et al.*, Science 315, 214 (2007)

2. 研究経過

銅酸化物超伝導体に対して詳細な実験データが蓄積されるにつれ問題点が明確になって来た。すなわち、 フェルミ面の対称性の破れと超伝導との競合が重要であり、それが従来の理論では理解出来ない特異な量 子臨界的現象を引き起こしている。しかし、競合が生み出す現象の多様性と複雑さ故に実験データの容易 な理解が阻まれている。ここに理論のメスを入れ研究のブレイクスルーをもたらす。そこで

『Y系銅酸化物高温超伝導体の"y=6.5 異常":量子臨界点の存在可能性の研究』

というテーマに取り組む。YBa₂Cu₃O_yでは、y=6.5 を境にして磁気励起スペクトラムが劇的に変化し、y<6.5 では極めて強い磁気励起の異方性が観測されている。この背後に y=6.5 近傍でフェルミ面の対称性の破れ への一次転移がある可能性がある。この状況は、物理的舞台は異なるものの 1970 年代にヘリウム3と4 の混合液体で研究された3重臨界点の理論と酷似していると考えられる。以下の点に焦点を当てて本課題 に取り組んだ。

- i) 平均場理論[4]では、フェルミ面の対称性の破れは低温で一次相転移によって生じるが、高温では二次相転移になる。一次相転移の終点が三重臨界点である。この平均場相図を基にして、臨界点近傍の揺らぎをスケーリング理論の観点から一般的に調べた。秩序変数の臨界揺らぎが存在することは当然であるが、それ以外にも一般に非秩序感受率が定義出来て、それも臨界点で発散することが分かった。この結果は、三重臨界点近傍での性質として1970年代にも一部の研究者の間で認識されていたようであるが、三重臨界点のみならず二次相転移点近傍でも一般に成立することを明示した。つまり、臨界点近傍では少なくても2種類の臨界揺らぎが存在する。更に、それらの臨界指数を整理した。
- ii) フェルミ面の対称性の破れの揺らぎは摂動論的には解析出来ない、という本質的な困難がある[5]。そこ で近年発展してきた汎関数繰り込み群という新しい手法を応用して解析を行う。文献[5] で、揺らぎによ って平均場理論で見られた一次転移は消失して二次転移に変化すること、したがって量子臨界点が現れる こと、臨界性はガウシアン固定点で支配されることが既に分かっている。文献[5]の解析を更に押し進め た結果、固定点がガウシアンであるにも拘らず、量子揺らぎは極めて強くなり得て、フェルミ面の対称性 の破れの秩序状態そのものを破壊出来ることが分かった。フェルミ面の対称性の破れは離散対称性の破れ のため、2次元系においても有限温度で相転移が可能であるが、揺らぎによって相転移そのものが絶対零 度でも消失する可能性があること、更にこのことが電子の状態密度が高い van Hove 特異点の近傍で生じ

ることは大きな驚きであった。秩序状態が消失した時の基底状態は非フェルミ液体状態になっている可能 性を示唆した。パラメタをうまく選べば、無秩序相に囲まれた量子臨界点、という秩序状態の存在しない 相図も得られ、この特異な状態の量子臨界性をも明らかにした。

- iii) 銅酸化物高温超伝導体でのフェルミ面の対称性の破れの効果が、中性子散乱[6]と輸送現象[7]で一見異なる、という奇妙な可能性が実験的に浮上した。フェルミ面の対称性の破れを記述する応答関数は B_{1g}対称の電子ラマン散乱実験で直接観測出来ることに注目し、ラマン散乱の理論的解析を行った。フェルミ面の揺らぎの集団励起モードの効果は、およそ 100cm⁻¹以下の低エネルギーにセントラルピークとして、超伝導状態ではソフトモードとして現れることが分かった。更に B_{1g}対称のフォノンからのラマン散乱では、元々の B_{1g}フォノンそのものはあまり変化せず、代わりに低エネルギーに新たなセントラルモードが、超伝導状態では新たなソフトモードが生成されることが分かった。低エネルギーのラマン散乱実験データは蓄積されておらず、フェルミ面の対称性の破れの効果を実験的に直接証明するための指針を理論的観点から論じた。
- iv) i)-iii)の理論研究内容を金研での中性子散乱実験グループにフィードバックさせると共に、J-PARC とい う最先端施設での実験状況の逐次的報告を受けるために、4度に渡って金研を訪問し議論を重ね、今後の 理論及び実験の方向性を論じた。

[4] H.Y., Oganesyan, Metzner, PRB 72, 035114 (2005)

[5] Jakubczyk, Metzner, H.Y., PRL **103** 220602 (2009)

[6] Hinkov et al., Science **319**, 597 (2009)

[7] Daou *et al.*, Nature **463**, 519 (2010)

3. 研究成果

上記 i)に関して

H. Yamase, A. Katanin, J. Phys. Soc. Jpn. 79 127001 (2010)

<u>H. Yamase</u>, P. Jakubczyk, Phys. Rev. B **82** 155119 (2010)

上記 ii)に関して

H. Yamase, P. Jakubczyk, W. Metzner, Phys. Rev. B 83 125121 (2011)

上記 iii)に関して

<u>H. Yamase</u>, R. Zeyher, Phys. Rev. B 83 115116 (2011)

4. まとめ

銅酸化物高温超伝導体で存在していると思われる、フェルミ面の対称性の破れの揺らぎの基礎的性質を理 論的に明らかにした。既にこの範囲でかなり豊かな物理があることが分かりつつある。実際の系では、更 に超伝導があり、超伝導との競合物性が背後にある。更なる理論的研究を進める努力を継続したい。 【研究部】

中性子全散乱測定による軽量錯体系水素化物の構造解析

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・大友季哉

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・池田一貴

1. はじめに

中性子の核散乱振幅は同位体によって異なり、一般に軽元素の検出に有利であるため、中性子全散乱測 定は水素化物の構造解析に適している。私たちは大強度陽子加速器施設(J-PARC)における世界最高レベ ルのパルス中性子源に対して高強度全散乱装置(NOVA)を建設して、昇温・降温過程におけるその場構 造解析を可能とした。軽量錯体水素化物のひとつである LiBH4は高密度水素貯蔵材料として注目されてお り、最近、390K 付近での構造相転移にともない電気伝導度が不連続かつ劇的に増大して、10-3S/cm オー ダーの高いリチウムイオン伝導度を示すことが明らかにされたが[1]、原子拡散機構は解明されていない。 本研究では、LiBH4の構造相転移におけるその場構造解析を実施して、結晶構造と物性との相関を調べた。

2. 研究経過

中性子の試料による吸収と軽水素による非干渉性散乱を低減するため Li¹¹BD4 粉末を使用し、V 製試料 容器に封入した。試料容器を NOVA (MLF BL21、デカップルドモデレーター、モデレーター-試料間距離 L1:15m、試料-検出器間距離 L2:1.2–1.3m (90° バンク))に設置し、J-PARC の 120kW 陽子ビームを 利用して、室温から 400K までの昇温・降温過程における中性子回折測定を行った。

3. 研究成果

図1中央に中性子回折プロファイルを示すように、室温からの温度上昇にともなって 390K 付近で構造 相転移(室温相(斜方晶)→ 高温相(六方晶)が確認できた。この相転移温度はイオン伝導度の急激な増 大を示す温度と一致する。また、図1右に示すように、1min 単位の時間分解能でも、十分な統計精度で構 造相転移の情報が得られることがわかった。現在は、リチウムイオンの高速拡散経路に関する詳細な構造 解析を進めている。



図1 Li¹¹BD₄の昇温・降温時(左図)における中性子回折プロファイル(中図)。任意の時間に おける中性子回折データから、温度に依存した結晶構造に関する情報が得られる(右図)。

4. まとめ

高強度全散乱装置(NOVA)におけるその場中性子回折測定により、LiBH4(Li¹¹BD4)の構造解析を行った。任意の時間における中性子回折データから、室温相と高温相との構造相転移過程をとらえることができた。リチウム原子拡散機構に関する解析は進行中である。

[1] M. Matsuo, Y. Nakamori, S. Orimo, H. Maekawa, H. Takamura: Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 224103.

中性子用モノクロメータ開発、モノクロメータ評価

研究代表者名 北海道大学 大学院工学研究院 古坂 道弘

研究分担者名

東北大学 金属材料研究所 平賀 晴弘、山田和 芳 京都大学 大学院エネルギー科学研究科 中嶋 一雄、森下 浩平

1. はじめに

中性子モノクロメータに関してはモザイク結晶であるパイロリティック・グラファイト(PG)が広く用いられていて、2Aの中性子に対して70-80%程度の高い積分反射率が得られる。モザイク度を選択することにより入射/反射ビーム広がりを制御し、強度と分解能の最適化を行うことができるとともに、大面積の結晶を用い、集束させることで大強度化を図れる。しかし、PGはモザイク結晶であるため、ビームの発散角とビームの集束を制御することは難しい。

これに対し、高いエネルギー分解能が必要な場合には完全結晶Siを湾曲したものが用いられる。湾曲半 径を制御することにより10⁻⁵-10⁻⁴程度の高いエネルギー分解能が得られ、反射率も高い。湾曲することによ り空間的な集束も同時に制御することもできる。しかし、分解能が悪くても良い場合には、曲げ半径を10 m以下にすることが容易ではないため強度が犠牲になってしまう。

京都大学 大学院エネルギー科学研究科 中嶋グループは、高温高圧でSiあるいはGeの単結晶を塑性変形 させることにより曲げ半径R=1m以下にすることが出来る技術を開発している。このような結晶を用いるこ とにより、実効モザイク度(θ_{eff} = w/R、ただし、wはビームで照射される結晶の幅)を1%あるいはそれ以 上にすることが出来れば、エネルギー分解能はそれ程必要がないが、三軸分光器、あるいは小角散乱、反 射率のような高強度が必要な装置にこれを用いることが出来る。

しかし、塑性変形結晶のモノクロメータとしての性能がどのようなものか、結晶格子面がどのように配 列しているか、欠陥がどのように結晶中に入っているのかなど、基本的に結晶がどのように成っているの かについてはまだ不明なことが多い。残念ながら欠陥については中性子では強度が弱いため測定は困難で あるが、モノクロメータとしての基本性能をチェックすることで、このようなモノクロメータについてど のような性能が期待されるかを評価することにした。

最終的にはこのようなSiあるいはGeの塑性変形結晶を使うことで、より狭い空間領域に高い中性子束を 集中させることの出来る、性能の高いモノクロメータ素子を作り出せると考えている。「中性子モノクロメ ータ結晶はPG」という"常識"を覆すことが出来れば、国内外に大きな影響を与えることが出来る。

2. 研究経過

湾曲半径600mmに塑性変形した35mm径、0.5mm厚のGeについて、白色中性子を用いて、ブラッグ反射積分 強度の結晶枚数依存性を測定し、PG結晶との比較を行った。白色中性子としては北海道大学電子線形加速 器によるパルス中性子源(HUNS)を用い、日本原子力研究開発機構の三号炉(JRR-3)に設置されたPGによ る単色中性子ビームを入射した時との比較を行った。

3. 研究成果

HUNSにおいて、Ge単結晶の(111)面に19.2度の入射角で白色中性子を入射したときのブラッグ反射像を図1に示した。検出器はZnSシンチレータを抵抗分割型の2次元光電子増倍管に取り付けたものを用いた。位



置分解能は1mm弱で あるが、ピクセルサ イズは1.8mm/pixel である。

このデータにつ いて飛行時間法(T0 F)で測定した波長 の関数としてプロ ットしたものを図2 に示した。20K前後 の結合型固体メタ ンモデレータを使

0											0											
	0	10	20	30	40	50	60	ŬО	10	20	30	40	50	60	0	10	20	30	40	50	60	
义	1	塑	性変	5形(Ge単	i結	晶か	らの	Brag	gg反	射	象。	左カ	nБI	単結	晶1材	夊、	3枚	5	枚の	時0	D
像。	入	射Ŀ		ム幅	≣11r	nm、	検出	器の	りピ	クセ	ル	寸法	は1	.8m	m/pi	xel.)					

用しているため、その放出時間形状を反映し、パルス幅が大きく、立ち上がりがするどく、立ち下がりが 尾を引く形状となっている。 このピークの積分強度をGe単結晶の枚数を横軸にとってプロットしたものを図3に示した。結晶の枚数は

このビークの積分強度をGe単結晶の枚数を横軸にとってフロットしたものを図3に示した。結晶の枚数に 1枚から5枚までであった。



図2 塑性変形Ge単結晶5枚のときの(111)Bra gg peakの波長依存性。入射角が19度からずれて いるため、ピーク波長は2A弱となっている。



図3 塑性変形Ge単結晶からの積分反射強 度の結晶枚数依存性。Ge単結晶は厚さ0.5mm、 直径35mm、111面による反射。

また、JRR-3の AKANE分光器においてPG モノクロメータからの単色入射中性子を用いた場合(赤の曲線) と北海道電子LINAC中性子源(HUNS)における白色中性子を用いた場合(エラーバー付き曲線)の比較を行 ったものを図4に示した。結晶1枚の時に同じ値になるように規格化してある。白色入射中性子を使用した ときのほうが結晶の枚数を増やしたときに若干増加率が下がる傾向が見えている。



図4 塑性変形Ge単結晶からの積分反射強度 の結晶枚数依存性。Ge 単結晶JRR-3 AKANE分光 器においてPG モノクロメータからの単色入射 中性子を用いた場合(赤の曲線)と北海道電子 LINAC中性子源(HUNS)における白色中性子を用 いた場合(エラーバー付き曲線)の比較。 HUNSでの結果をGeの吸収を考慮に入れた以下の関数でfitを行った。

$$R_0 \sum_{i=1}^{n} \exp(-l(i-0.5)/\mu_{\rm eff})$$

ただし、各パラメタは以下のとおりである。

R₀: Attenuation free reflected intentity
n: number of crystal plates
l = d / sin θ: average neutron path length in a crystal plate of when incident and reflected neutron angle is θ

 $\mu_{\rm eff}$: effective attenuation coefficient Si attenuation coefficient : 2.07 cm

これは中性子強度が入射側のGeの結晶板で吸収される効果を考慮した関数となっている。ただし、**μeff** はGeの吸収係数そのもの(2.07cm)ではなく、fitti ng parameterとしている。Fittingの結果を実験結果 と比較したグラフを図5に示した。実験結果とfittin

gは非常に良い一致を示している。

このfittingの結果を見ると **µerr** は0.62cmとなっており、単なるGeの中性子吸収よりもかなり強い吸収となっている。これは浅い場所にある結晶板によりBragg条件が満たされる回折が一度起きてしまうと、同様の条件を持つ深い場所にある格子面での反射が起きなくなるということを意味していると思われる。我々は自己遮蔽効果の一つと考えている。

このfittingの結果からGe単結晶の枚数を増やしたときの予想を行ったのが図6の曲線である。しかし、 この予想は5枚という少ない枚数のデータからの推測であり、その信頼度は今後確認する必要がある。

また、2次元検出器によるPGからのBragg反射像を図7に示した。集束効果がないため、Geの結果に比べ横幅がかなり広いことが分かる。

また、PGの測定結果を検出器位置での面積で規格化したものを、同じ図6の左上のデータ点として示した。 この自己遮蔽効果によりここで行ったfittingを信用する限りにおいてGe単結晶の枚数を増やしていって もそのままではPGの反射強度の7割にしか到達できないことが予想される。





図6 塑性変形Ge単結晶からの積分反射強度 の結晶枚数依存性の予想とPGの検出器面上での ビーム面積で規格化した反射強度実測(強度が 36付近のエラーバー)の比較。強度予測に関し てはFitting関数とFittingで得られたパラメタ を基に推測した。

塑性変形Ge単結晶を用い、HUNSの白色中性子源に おいて積分Bragg反射強度の測定を行った。その結 果、1枚から5枚まで枚数を増やすことにより積分強 度が増加していくことが判明した。しかし、線形に 強度が増加するわけではなく、徐々に強度が飽和す る傾向が見られた。これを自己遮蔽効果まで考えた 関数でfittingし、得られたデータと良い一致をす ることを示した。この結果を基に非常に荒い評価で はあるが、PGの測定結果と比較した。検出器位置で の単位面積当たりの強度では、Geの単結晶を15枚程

度重ねることでPGの約7割の強度が得られる。しかし、単純な面積積分強度ではPGの方が広がりが大きいため、約2倍の強度となっている。

今後塑性変形の半径を変えた結晶での評価を行うとともに、Si結晶との複合化で更に高い強度を持つモ ノクロメータの開発を目指す予定である。

精密第一原理計算と実験との協同によるナノ物質研究

研究代表者名

横浜国立大学大学院工学研究院 大野かおる

研究分担者名

横浜国立大学大学院工学府 鳥海優人

1. はじめに

本共同研究では、当時研究代表者も所属していた川添研究室の丸山豊氏(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のうち、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 の改良を試みている。全電子混合基底法も他の第一原理 計算手法と同様に、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が、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特徴をもち、我が国が世界に誇ること のできる完全オリジナルな第一原理計算手法である。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。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 合を修正することと、結晶のバンド計算において、k 点の計算の不具合を修正することに取り組んでいた が、本共同研究ではそれに協力した。また、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、時間依存密度汎関数理論に基づく電子励起ダイナミクス・シミュレーションができるように改良し、 半相対論的補正を計算できるように改良した。

2. 研究経過

TOMBO における GGA や結晶の k 点計算に関わる不具合を直すためのチェックを行った。また、今回の共同研究で TOMBO への密度汎関数理論(TDDFT)のインプリメントが完了し、H₂の基底状態と励起状態の計算を行い、基底状態では安定だが、励起状態では解離するという、正しい計算結果が得られることを確認した。結晶の k 点計算プログラムでは、対称点で計算結果がおかしくなる明らかなバグを少なくとも 1 ヶ所発見して修正を行った。TOMBO に半相対論的効果を取り入れる為に、ダーウィン項と mass-velocity 項の計算ルーチンを移植した。

3. 研究成果

時間依存密度汎関数理論によるシミュレーションにより、光化学反応シミュレーションなどの電子励 起ダイナミクス・シミュレーションへの道が開けた。幾つかの典型的な簡単な分子で計算のチェック を行い、正常に動作することを確認した。また、重い元素で重要となる半相対論的効果を取り入れる 計算が可能となった。これらのプログラムは並列化可能であり、スーパーコンピュータを用いた効率 的な高速計算が可能である。

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、まだ幾つかの不具合があった。また、時間依存密度汎関数理論の取り扱いや半相対論的効果の取り扱いが必要とされていた。本共同研究では幾つかの不具合の原因を取り除くことができた。また、TOMBO に新しく、時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) 電子励起ダイナミクス計算ができるようになり、半相対論的効果を含む計算も可能となった。 TOMBO は2月に金研で講習会を行い、プログラムの説明と実習を行った。今後 TOMBO のユーザーが広がることを期待している。

熱電材料等の材料特性の計算機シミュレーションによる予測

研究代表者

山口大学・大学院理工学研究科・嶋村 修二

研究分担者

山口大学・メディア基盤センター・赤井 光治,山口大学・大学院理工学研究科・仙田 康浩 放送大学・山口学習センター・松浦 満

1. はじめに

我々は、熱電材料、高分子材料、粉粒体など、様々な材料の特性を理論計算または計算機シミュレーションによって予測する研究を行っている。熱電材料では、第1原理電子構造計算によって、クラスレート系熱電材料の熱電特性を解明し、高い熱電性能をもつクラスレート系熱電材料の設計指針を得ることをめざしている。高分子材料では、マルチスケール・シミュレーションによって、高分子材料の諸特性を予測することをめざしている。また、同様のシミュレーションによって、原子間力顕微鏡で原子スケールの分解能が得られるミクロなメカニズムの解明もめざしている。粉粒体では、モンテカルロ・シミュレーションによって、サイズや密度の異なる粒子の混合物が分離する偏析現象の詳細なメカニズムを研究している。

2. 研究経過

Ba 原子をゲスト原子として内包するカゴ状構造を有するクラスレート半導体 BasGa16Ge30 では Ge/Ga がホスト構造を作っている.このとき、Ga はホストサイトをランダムに占有し、Ge/Ga で混晶となって いる.この混晶の乱れによる局所的なバンド構造の対称性の低下に着目し、クラスレートのキャリア伝導 に及ぼす影響についてバンド構造計算手法を用いて調べた.

長い鎖状構造を持つ高分子液体の緩和構造を,古典的分子動力学法(MD)と連続弾性体を接続したハ イブリッドモデルを用いて調べた.当グループによって提案されたMD/連続体ハイブリッド法を用いて, 粗視化高分子モデルを連続体と接続し,MDの初期状態から平衡状態に至るまでの高分子構造の様子を調 べた.また,このハイブリッド手法を用いて原子間力顕微鏡(AFM)の簡易モデルの計算を行った.

粉粒体では、付着力の無視できる粉粒体を対象に、2次元モデルで、サイズと密度の異なる2種類の粒子の混合物(粒子数250または500)について、振動と回転のシミュレーションを行った.振動では、振動の振幅を変え、サイズと密度の違いによる偏析の様相を調べた.回転では、高速回転に相当する混合のシミュレーションによって、同様にサイズと密度の違いによる偏析の様相を調べた.

3. 研究成果

クラスレート半導体 BasGa16Ge30の単位格子内で、Ga を可能な限り隣接しない配置でバンド構造を計算 した.これにより、伝導体の底にあたる3つの M 点でのエネルギー準位が変化し、Ga 配置のランダム性 に起因したエネルギー分裂が0.037eV となった.この値をキャリアに対する散乱因子と考えることで、電 気伝導度を計算した.計算された電気伝導度の温度変化は実験の温度変化を再現する結果となった.しか し、絶対値は実験値の半分程度と大きく過小評価される結果となり、今回の計算手法ではキャリア散乱因 子について、実験結果によらずに見積もることは難しいことが明らかになった.

数百原子程度の長さを持つ粗視化高分子の計算を行い,構造緩和に要するシミュレーション時間が通常のMDによる計算に比べ約 1/100 に短縮されることを確認した.連続体の振動により高分子にマクロスケールの揺らぎが発生し,多様な高分子のミクロ構造が出現した結果,速やかに構造緩和したことがわかった.AFM簡易モデルの計算では,カンチレバーのマクロスケールな振動とプローブー表面原子間における原子の挙動をハイブリッド法により結合することができた.プローブの原子と表面原子の間に引力が生じ,AFMで観測されるようにカンチレバーの振動数が変化した.

粉粒体の振動では、振動の振幅によって定まる偏析の相図を明らかにした.この相図から、臨界サイズ 比があり、それ以上のサイズ比では密度比によらず大粒子が必ず上方に偏析することを示した.粉粒体の 回転では、サイズ比と密度比の競合の結果、大粒子が容器の外側または内部に偏析することを示した.ま た、偏析の現れないサイズ比と密度比の組み合わせがあり、回転により均一に混ざる条件を明らかにした.

4. まとめ

キャリア伝導を特徴づける機構の検討のため, BasGa16Ge30 に対する電気伝導度の計算精度を向上させるために Ga/Ge の混晶による空間的なポテンシャルの乱れを直接考慮した計算を行う必要がある.

マルチスケール・シミュレーションの研究では,簡易計算モデルから現実的な系に拡張し,高分子材料の諸特性やAFMの原子像取得の仕組みを,マルチスケールな視点から理解することをめざす.

粉粒体の研究では、今後、偏析の理論的な考察、プロクラムの高速化、3次元系のシミュレーションな どを計画しており、偏析現象の詳細なメカニズムの解明をめざす. 【研究部】

ナノ磁性の第一原理計算

金沢大学·理工研究域 斎藤峯雄

東北大学·金属材料研究所 川添良幸

1. はじめに

グ、ラファイト1層のグラフェンが単離されるようになり、そのナノスピントロニクスへの応用が期待され ている。従来、ジグザグ端を持つグラフェンナノリボンは、反強磁性を基底状態として持つことが知られ ていた。最近我々は、ノンコリニア磁性を考慮した密度汎関数理論に基づく計算を行い、キャリアをドー プすることにより、グラフェンナノリボンの磁性を制御できることを明らかにした(K. Sawada et al., Nano Lett. 9 (2009) 269) 。本研究では、これまで磁性とは無関係と考えられていた、アームチェア端を 持つ脱水素型ナノリボンにおいて、ドーピングを行うと、磁性が発現する事を発見した。また、これまで、 2層グラフェンの層間距離が、グラファイトにおける層間距離と同じなのかどうかという事が議論されてき た。本研究では、ファンデルワールス密度汎関数法(VWDFT)計算を実行し、2層グラフェンにおける層間 距離は、グラファイトのものに接近していることを結論した。

2. 計算手法

本研究では、OpenMX を用い、第1原理計算(スピン分極 GGA)を行った。基底関数やk 点の取り方 に十分配慮した計算を行っている。また、VWDFT 計算を行うため、PHASE を用いた。

2. 研究経過

アームチェア端のグラフェンナノリボンの研究に関しては、電子ドープにより、磁性が発現する事を発見した。この研究成果を Journal of Physical Society of Japan 誌に投稿し、掲載された。また、2 層グラフェンに関しては、VWDFT 計算の実行により、その層間距離は、グラファイトのものに接近しているとの知見を得た。

3. 研究成果

アームチェア端を持つ脱水素型グラフェンナノリボンにおいては、まず、FETドーピングの影響を調べた。少量のドーピングにより、ある幅を持ったリボンは間接遷移型ギャップを持ち、少量のドーピング により、ハーフメタルとなることが結論された。また、直接遷移型ギャップを持つリボンにおいても、ヘ ビードーピングを行うと、反強磁性構造が再安定となった。次に、炭素を窒素で置換した場合を調べた。 この場合、安定なハーフメタルを実現できることを示した。

次に、2層グラフェンの層間距離を計算した。グラファイトの計算による層間距離(3.50Å)と、接近した 値(3.49Å)が得られた。ただし、準安定なAA積層2層グラフェンにおける層間距離は、再安定なAB 積層の場合と比べて、0.16Å長いことが結論された。したがって、2層カーボンナノチューブなどにおい て、積層がABよりずれていれば、層間距離は長くなることが予想される。

4. まとめ

本研究では、はじめに、これまで磁性とは無関係と考えられていた、アームチェア端を持つ脱水素型グ ラフェンナノリボンにおいて、電子ドーピングを行うと磁性が発現することを明らかにした。つぎに、2 層グラフェンにおいて、その層間距離は、グラファイトのものに接近している事を明らかにした。

発表論文

Y. Uramoto and M. Saito, "Stability and Dynamical Process of Graphene Adatom and Its Dimer", J. Phys. Soc. Jpn., 79 (2010) 074605 1-4

K. Sawada, F. Ishii, and M. Saito," Magnetism in graphene nanoribbons on Ni(111): First-principles density functional study", Phys. Rev. B82 (2010) 245426 1-5.

第 4 部

研究部 若手萌芽研究

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

研究代表者名 東京歯科大学・歯科理工学講座 武本真治

研究分担者名 東京歯科大学・歯科理工学講座 小田 豊 東北大学・金属材料研究所 仲井正昭、新家光雄

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。その腐食の要因として、齲蝕予防剤に含まれるフッ化物製剤や義歯洗浄剤に含まれる過酸化 物が挙げられている。したがって、フッ化物や過酸化物に対して、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。

他方で、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、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。しかし、TNTZ の融点(2300 K 以上)は非常に高いため、 歯科精密鋳造法を用いて作製するとミクロ組織が粗大化し、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決定およびフッ化物 や過酸化物に対する耐食性への影響を明らかにすることを目的とする。本報告では、フッ化物に対する TNTZ の耐食性を市販のチタン合金と比較・検討を行った。

2. 研究経過

平成 21 年度の研究において、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。今年度は、TNTZ を含む 4 種類のチタン合金のフッ化物に対する耐食性を調べた。チタン合金には、純チタン (JIS2 種:TI)、Ti-6Al-4V 合金(TAV)、Ti-7Nb-6Al 合金(TNB)および TNTZ を選択した。これらを鏡面まで研磨し、蒸留水およびアセトン中で超音波洗浄した。浸漬溶液には、フッ化物を含まない生理食塩水(0.9% NaCl 溶液:SAL)およびフッ化物を含む生理食塩水(0.2% NaF+0.9% NaCl 溶液:NAF)を少量の乳酸で pH 5.0 として用いた。この溶液に研磨したチタン合金を浸漬し、37℃に保持した恒温恒湿槽に3日間静置した。

耐食性の評価は、浸漬前後の色彩(CIE L*a*b*)から算出した色差(ΔE*ab)および溶液中に溶出した金 属元素濃度により行った。色彩は色彩計(MCR-A, Lack Office)、光沢度は20°からの入射による正反射光 を光沢度計(GS-26D,村上色彩技術研究所)により調べた。光沢度の測定の際には、標準黒色板の光沢度 を100%として算出した。

3. 研究成果

Fig. 1 に SAL および NAF 溶液に浸漬したチタン合金の 色差 (ΔE^*ab)を示す。SAL に浸漬したチタン合金の ΔE^*ab は、いずれも 1.5 以下であり、変色程度は小さかった。 一方で、NAF に浸漬したチタン合金では、TI の ΔE^*ab で は約 12、TAV および TNB では 27~28、TNTZ では約 5 であった。一般に、 ΔE^*ab 値が 3~6 では視覚的に感知で きるレベルであり、 ΔE^*ab 値が 12 以上となると非常に変 色しているとされている。したがって、TNTZ のフッ化 物に対しての変色はわずかであり、その耐変色性は TI、 TAV および TNB より優れていた。

一方で、溶液に浸漬する前のチタン合金の Gs(20°) は おおよそ 1000~1100%であった。NAF 溶液に浸漬した試 料においてはいずれも光沢度が減少し、TI: 470、TAV: 70、TNB: 80、TNTZ: 900 となった。このことから、TNTZ のフッ化物を含む溶液での耐変色性は、TI、TAV または TNB よりも優れていた。



4. まとめ

TNTZ はフッ化物を含む溶液中において、純チタンおよび市販のチタン合金より優れた耐変色性を示すことが明らかになった。

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・機械工学系・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・仲井正昭

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。

本研究の最終目標は、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。

本研究では、純 Ti に不可避的に混入する元素である酸素(O)と鉄(Fe)に着目し、これらの元素が HPT 加工および熱処理による $\alpha \leftrightarrow \omega$ 相変態に及ぼす影響を調査した。

2. 研究経過

供試材として O と Fe の含有量の異なる 3 種類の純 Ti (Table 1)を用いた。HPT 加工用円板の形状は直 径 ϕ 20 mm,厚さ t0.85 mm とした。加工条件は、圧 縮圧力 P=5 GPa,回転回数 N=1,5,10,回転速度 R= 0.2 rpm とし、室温で行なった。上下の治具に穴を設 けて、試料円板中心から 3 mm 離れた治具の温度を K-type 熱電対で測定した。加工発熱は 10 ℃程度であ った。加工後の試料について XRD 測定,ビッカース 硬さ試験 (25 g, 10 s)を常温・常圧下で行なった。ま た、DSC 測定を昇温速度 β = 3 ~ 100 ℃・min⁻¹, Ar 雰 囲気にて行なった。XRD,DSC 測定用試料は、HPT 加工後の円板から、円板中心からの距離 r= 5 mm, 6 mm を中心とした ϕ 10 mm, 3 mm 円板をワイヤ放電 加工機により切り出した。

3. 研究成果

Fig. 1 に、HPT 加工 (N=1) した試料の XRD 測定 の結果を示す。また、Fig. 2 に、Rietveld 解析 (プロ グラム: Quanto [1]) により XRD profiles から求めた ω相割合の回転回数 Nによる変化を示す。Sample A では N > 1 の HPT 加工で 90 vol%を超えるω相が残 留したのに対して、Sample B, C ではそれよりも低い 割合で変化した。このことから、O, Fe は $\alpha \rightarrow \omega$ 相変 態を抑制すると考えられる。Hennig と Trinkle ら[2] の第一原理計算結果において、O は $\alpha \rightarrow \omega$ 相へのマル テンサイト変態の活性化エネルギーを上昇させるこ とが示されており、本結果と矛盾しない。また、Fig. 1 において、O, Fe 含有量の増加に伴ってピークがブロ ード化していることから、組織微細化の程度が高いこ とが示唆される。

Fig. 3 に、HPT 加工(*N*= 10)した試料のビッカー ス硬さ試験の結果を示す。いずれの試料の硬さも、中 心からの距離 *r*の増加に伴い、組織の微細化およびω

Table 1	Chemical	compositions	of	samples
[mass%].				

Sample	Ti	0	Fe	Ν	С	Н
Α	Bal.	0.050	0.033	0.002	0.001	0.0008
В	Bal.	0.105	0.030	0.003	0.003	0.0009
С	Bal.	0.116	0.087	0.002	0.004	0.0002



Fig. 1 Effect of O and Fe elements on the volume fraction of retained ω -phase in the samples after HPT-straining for N= 1.





相割合の増加をもって上昇し、r > 2 mm で概ね飽和 した。Sample A では HV3.6 GPa で硬さが飽和した のに対して、Sample B, C では ω 相割合が低い (Fig. 2) にもかかわらず HV4.0 GPa の高い硬さで飽和し た。これは含有する O, Fe により組織微細化の程度が 高いこと (Fig. 1)、および、固溶強化の影響が考えら れる。

Fig. 4 に、HPT 加工 (N= 5) で残留したω相の熱 的安定性を DSC 測定にて調査した結果を示す。また、 Fig. 5 に、昇温速度を変えた DSC 測定の結果に基づ く Kissinger plots を示す。Fig. 4 から、 $\omega \rightarrow \alpha$ 相変態 が約150℃で生じていることが分かる。また、Sample A, B では相変態温度がほぼ等しいのに対して、 Sample Cでは上昇した。Fig. 5に示す Kissinger plots から $\omega \rightarrow \alpha$ 相変態の活性化エネルギーQを見積もる と、Sample A: 158, B: 145, C: 180 kJ·mol⁻¹であった。 これらの値は、純 Ti のα相およびβ相における自己 拡散の Q値(120~170 kJ·mol⁻¹)に近いことから、 $\omega \rightarrow \alpha$ 相変態は拡散律速であると考えられる。このこ とは組織観察の結果とも矛盾しない。また、Sample A, B に比べて Sample C では Q 値が高いことから、Fe が Ti の拡散を阻害することで、 $\omega \rightarrow \alpha$ 相変態温度が 上昇したと考えられる。

- 4. まとめ
- 純 Ti 中における O, Fe は、HPT 加工によるω 相の常温・常圧下での残留を抑制する。
- (2) HPT 加工により残留する ω 相の $\omega \rightarrow \alpha$ 相変態は 拡散律速であり、純 Ti 中における Fe は Ti の拡 散を阻害することで $\omega \rightarrow \alpha$ 相変態温度を上昇さ せると考えられる。

参考文献

- A. Altomare *et al.*; J. Appl. Crystallogr. 34 (2001) 392.
- [2] R.G. Hennig *et al.*; Nature Mater. 4 (2005) 129.



Fig. 3 Effect of O and Fe elements on the Vickers hardness in the samples after HPT-straining for N=10.



Fig. 4 Effect of O and Fe elements on the phase transformation of ω to α in the samples after HPT-straining for N=5.



Fig. 5 Kissinger plots for the phase transformation of ω to α in the samples after HPT-straining for N= 5.

シリコン・カーボン混晶薄膜の電気伝導特性に関する研究

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

1. はじめに

電子部品で広く用いられている相補型電界効果トランジスタ(CMOS)の高性能化・低消費電力化を実現するためには、チャネル部における正孔移動度の向上が必要である。有効質量の面方位・歪み量依存性の計算結果から、(100)面上に形成した圧縮歪み薄膜か、(110)面上に形成した伸長歪み薄膜で正孔移動度の大幅な向上が期待できることが期待される。これらの構造を実現する方法として、我々はSi_{1-x}C_x混晶を用いる方法を提案している。すなわち、Siより格子定数が小さい歪み緩和Si_{1-x}C_x混晶をSi(100)基板上に形成し、応力印加バッファー層として用いることによって前者の構造を実現でき、歪みSi_{1-x}C_x混晶をSi(110)基板上に形成することによって後者の構造を実現できる。しかしながら、いずれの構造についても高品質薄膜形成法が確立されていない。そこで我々は、これらの構造の結晶成長における結晶欠陥形成過程を明らかにし、電気伝導特性を明らかにすることを目的として研究を行っている。

2. 研究経過

Si_{1-x}C_xの結晶成長においては、3C-SiC 相の析出など、転位の形成を伴わない歪み緩和プロセスも報告されており、Si_{1-x}C_x系ヘテロ構造を形成するには、まず結晶成長中の欠陥形成過程について調べる必要がある。本研究では、ガスソース分子線エピタキシー(MBE)法による結晶成長において基板温度が欠陥形成 過程に及ぼす影響について調べた。結晶欠陥・歪み率の評価には TEM および X 線回折法・ラマン分光法 を用いた。電気伝導特性評価については p型 MOSFET の作製を進めている段階である。

3. 研究成果

ガスソース MBE 法を用いて Si(100)基板および Si(110)基板上に Si_{1-x}C_x 層を形成した。原料ガスとしてト リメチルシランとジシランを用いた。図 1 に、Si(100)基板上に 500~600℃で結晶成長した Si_{1-x}C_xの X 線逆 格子マップを示す。500℃では、Si 基板と Si_{1-x}C_x 層の面内格子定数が整合しているが、Si_{1-x}C_xの C⁻の 軸方向に若干広がっており、Si_{1-x}C_x 層内の一部の領域のみが歪み緩和を起こしていることが分かる。550℃ で成長した試料では、Si_{1-x}C_x 層の大部分で歪み緩和が起きていることが分かる。また、一部 Si 基板と格子 整合している領域が確認されるが、この領域では歪み緩和領域よりも格子位置炭素組成が低下しているこ とが分かった。炭素組成の低下は3C-SiC 相の析出によるものと考えられる。このことから、この試料では 3C-SiC 相の析出と転位の導入が同時に起こっていると考えられ、炭素組成が低下していない領域のみが歪 み緩和していると推測される。600□で成長した試料では、Si_{1-x}C_x層の歪み緩和が起こらず、3C-SiC 相の析 出に伴う格子位置炭素組成の低下とピークの拡散が見られる。これは、600℃以上の高温では臨界膜厚に達 する前に格子位置炭素組成の低下が起こり、転位形成の駆動力が低下するためと考えられる。500℃以下の 温度では単結晶 Si_{1-x}C_x の存在を示すデータは得られなかった。



図2に、Si(100)基板およびSi(110)基板(ただし表面は[001]方向に5°傾斜している)上に結晶成長した 試料の断面 TEM 像を示す。Si(100)基板上の試料では多数の転位が形成されている。この結果は、図1で完 全な歪み緩和が観測されていることと合致している。転位は膜内全体に分布しており、炭素組成が低下し た領域では歪み緩和が起こっていないというX線回折測定の結果を説明するためには更に検討が必要であ る。一方、Si(110)基板上への結晶成長を500℃から600℃の基板温度において行ったが、いずれの基板温度 においても単結晶を得ることができず、図2(右)に示すような多結晶が得られた。X線回折ではSi_{1-x}C_x 層からの回折をとらえることができず、Si_{1-x}C_x層全体にわたってSi 基板とは異なる結晶方位を持っている ことが分かった。SiGe の場合にはこのような現象は見られない。炭素原子の存在や膜内応力が結晶成長に 大きく影響していることが示唆される。今後、炭素組成を変えて結晶成長を行い、詳細を調べる予定であ る。

Si(100)基板上の試料に関して、緩和 Si_{1-x}C_x層上への圧縮歪み Si 薄膜の形成を試みた。図 3 は、550℃で 成長した試料のラマンスペクトルである。シリコン基板のピークの高ラマンシフト側にピークが見られる。 このピークは、歪み率が-0.6~-0.7%の圧縮歪み Si 層が形成されていることを示している。この歪み率は、 正孔密度が 1×10¹⁷ cm⁻³以下の領域で従来の 2 倍の正孔移動度を実現できると期待される値である。また、 AFM 測定から見積もられた RMS 値は 1 nm 以下であり、表面の平坦性も良好であった。しかしながら貫通 転位密度が高いことは移動度を劣化させる恐れがあり、今後貫通転位密度の低減を目指した研究を行う予 定である。



図 2 断面 TEM 像



図3 圧縮歪み Si/Si_{1-x}C_x/Si(100)のラマンスペクトル(基板温度:550°C)

4. まとめ

Si(100)基板及び Si(110)傾斜基板への Si_{1-x}C_xの結晶成長をガスソース MBE 法を用いて行い、結晶成長条 件と膜質との関係を調べた。Si(100)基板上の試料に関しては、成長温度を最適化することにより歪み緩和 Si_{1-x}C_x層を形成に成功した。更に、最表面に圧縮歪み Si 層を形成することにも成功した。しかしながら、 貫通転位密度が高いことが課題として残り、今後貫通転位の低減を実現する必要がある。一方、Si(110)傾 斜基板上に成長した Si_{1-x}C_x膜はいずれの成長温度でも多結晶であった。原因として炭素原子の存在と膜内 応力の影響が考えられる。今後、炭素組成依存性を系統的に調べ、この現象の原因の解明と単結晶薄膜の 実現を目指す。

Si(111)基板上への一軸歪み Ge チャネル形成と結晶性評価

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

1. はじめに

シリコン LSI はこれまで微細化により飛躍的な発展を遂げてきが、その基本素子である Si-MOSFET に おいて、微細化による性能向上に限界が訪れており、この問題解決のために様々な研究が進められている。 我々はその中で、チャネルエンジニアリング、すなわち MOSFET のチャネル部分を流れるキャリアの移 動度向上を目指した技術開発に焦点を絞った。本研究では、電子、正孔ともに Si よりも移動度が高い、ゲ ルマニウム (Ge) をチャネル材料として導入した。Ge においては、従来 Si-MOS で用いられてきた(100) 面方位基板ではなく、(111)基板を導入することで、より高い電子移動度の実現が見込めることから、Si(111) 基板上の Ge(111)チャネル形成を目指した。これまでに Ge(111)基板を用いた報告はあるものの、集積化に 重要となる Si 基板上 Ge 形成技術の開発はほとんど進んでいない。Si と Ge は格子不整合が大きいので、 転位などの欠陥発生を抑制することが重要であり、そのためにはまず高品質 SiGe バッファー層形成がキ ーとなる。しかしながら、Si(111)上への SiGe の結晶成長に関する報告例も非常に少なく、本研究におい て初めてそれらを系統的に調べることにより、その高品質化を目指した。

さらに Ge に結晶歪み、特に面内非対称な一軸性歪み、を導入することで、電子正孔ともにバルクを超 える高い移動度を実現できることが分かっており、本研究ではこの歪みの効果を同時に取り入れた。その ために、上記高品質 SiGe バッファー層に、「選択的イオン注入法」を適用した。これは我々が最近開発を 進めている手法であり、SiGe ヘテロ構造に安定な一軸性歪みを導入する唯一のものであり、これによって、 超高速 CMOS に向けた新規チャネルとして、「一軸歪み Ge(111)チャネル」の世界で初めての実現を目指 した。

2. 研究経過

まずガスソース MBE による Si(111) 基板上の SiGe バッファー層、および Ge 層の成長について、成長 温度、ソースガス流量比などの成長パラメータを調べた。

続いて、一軸歪み Ge(111)チャネル形成に向けて、我々が独自に開発したイオン注入法を初めて(111)基 板に適用した。すなわち、Si(111)基板ヘイオン注入を施し、それによる欠陥導入によって上に成長させる SiGe 層の歪み緩和の大幅な促進を目指した。さらにこれを応用し、一軸歪みを得るための選択的イオン注 入についての検討も行った。イオン注入をストライプパターン状に施すことで、SiGe(111)の局所的な歪み 制御を試みた。

歪み Ge の成長については、一般に、Ge 層の歪み緩和を抑制するために、極力成長温度を低温化するこ とが必須である。ガスソース成長において、成長温度を低下させると、成長レートが著しく低下してしま うことから、最適な成長温度を特定することが非常に重要となる。そのため、まず(100)基板において条件 の確立を試みた。

3. 研究成果

成長パラメータについて調べた結果、Si(111) 基板上においては、Si(100)基板上と比較して、 成長レートが遅くなる傾向にあることが分か り、成長温度を高くする必要があることが分か った。その上で形成した SiGe 層の評価を進め、 Si(100)上と比べ、積層欠陥などの面欠陥を伴う 歪み緩和が生じることを明らかにした。表面モ フォロジーは、通常 Si(100)上の成長で生じる クロスハッチパターンが現れず、(111)すべり面



図1 Si 基板上 SiGe 層の表面モフォロジー(10×10 µm²)

に対応した三角形状のラフ ネスとなることが分かった (図1)。最適な成長条件に おいて、表面ラフネスを数 nm に抑制させることがで きた。

続いて、イオン注入法の 適用を行った。まず、Si イ オン注入を注入エネルギー 25keV、注入ドーズ量 3×10^{14} cm⁻²から 3×10^{15} cm⁻² で行った。イオン注入後、 基板表面のアモルファス化 した領域の結晶性を回復さ せるため、窒素雰囲気で 700℃、10分間アニールを 行った。この基板上に、膜



厚 100nm、各 Ge 組成の SiGe 層を結晶成長させた。その 後、SiGe 層の歪緩和を促進させるため、窒素雰囲気で 900℃、1 時間アニールを行った。SiGe 層の緩和率は X 線回折法(XRD)とラマン分光法から求めた。図2に緩和率 と表面ラフネスの、Si(111)基板へのイオン注入ドーズ量 依存性を示す。両者ともドーズ量に強く依存することが分 かる。5×10¹⁴cm⁻²程度のドーズ量を境に急激に歪み緩和率 が上昇し、イオン注入により導入された欠陥が歪み緩和に 大きく寄与することが示されるとともに、表面ラフネスは 低い値を維持しており、最適なドーズ量であることを示 す。これらの結果は、これまでに(100)基板上に確立して さたイオン注入法が、(111)基板においても非常に有効で あることを示している。

これらの結果をもとに、続いて選択的イオン注入法の適 用を試みた。ストライプ状にイオン注入を施した Si(111) 基板上に SiGe を成長させ、上記イオン注入法と同様のプ



図3 選択イオン注入法により作製した SiGe/Si(111)構造のラマンマッピング像

ロセスにより、歪み緩和させた。歪みの分布をラマンマッピングにより調べた(図3)。歪みの緩和がイオンを注入した領域のみに生じており、パターン通りの歪み制御が成功していることが示された。これまでに、Si(100)基板上の研究において、ストライプ状に歪み分布が生じたとき、その歪み状態が一軸性に変化することを示しており(K. Sawano et al., Appl. Phys. Express 1, 121401 (2008))、すなわち、ここで形成された Si(111)基板上の構造においても、一軸性の歪みが達成されていることを強く示唆している。詳細な歪み状態評価はX線回折を用いて進める必要がある。

Si上の Ge 層形成に関しては、450℃でのガスソース成長により、非常に高品質な Ge 層が形成されることを見出した。実際に歪み Ge チャネルデバイスを作製し、移動度評価(移動度スペクトル解析)を行ったところ、正孔移動度として、世界最高値となる、3220 cm²/Vs を得た。これはガスソースでの歪み Ge チャネル形成が非常に有効であることを示しており、今後(111)基板上への成長を進めていく。

4. まとめ

「一軸歪み Ge(111)チャネル」の実現を目指し、Si(111)基板上の SiGe および Ge 膜の結晶成長、結晶性 について調べ、歪み制御技術としてイオン注入法の適用、さらに選択的イオン注入法への応用を試み、以 下の結果を得た。

① Si(100)に比べ Si(111)上への SiGe 成長では、成長レートが遅く高温成長が必要であるとともに、積 層欠陥等の面欠陥の抑制が重要となることが分かった。

② Si(111)基板へのイオン注入により、上の SiGe 層の歪み緩和を促進させることが可能であることを示した。この時、最適な条件(ドーズ量 5×10¹⁴cm⁻²程度)では表面ラフネスの増加も抑制できる。

③ 選択的イオン注入法により、SiGe(111)面内での歪み分布制御ができることを示した。これは一軸性の歪み状態を有することを示唆する。

④ ガスソース成長の条件最適化により歪み Ge 層の成長が可能であり、正孔移動度として、世界最高値 となる、3220 cm²/Vs を得た。

放電プラズマ焼結による ZrB2-SiC 共晶系超高温構造材料の開発

独立行政法人 産業技術総合研究所・先進製造プロセス研究部門・堀田 幹則

1. はじめに

近年、高融点を有する SiC などの炭化物や ZrB₂ などのホウ化物を始めとした非酸化物を複合化させた 超高温セラミックス材料の開発が行われている。これらの材料は難焼結性であるため、一般に金属や金属 酸化物の焼結助剤を使用する。しかし、助剤は焼結後にアモルファス相や析出物として残留しやすいため、 材料の高温特性や耐食性を低下させる。また、酸化物セラミックスの共晶組成を溶解し、一方向凝固法に より三次元的に連続して絡み合った組織構造を持つ Al₂O₃・YAG などの酸化物共晶コンポジットが開発さ れ、融点(約 1800℃) 直下まで室温強度を保持する高温強度特性を有することが報告された。以来、国内 外で様々な研究が行われているが、酸化物セラミックスは非酸化物と比較して融点や硬度、耐熱衝撃性が 低いために、用途が限定される。なお、ZrB₂・SiC 系を始めとする炭化物やホウ化物を含む非酸化物系にも 共晶組成が存在する。非酸化物共晶セラミックスは高融点であるため溶解凝固法により作製されているが、 製品の大型化や他の材料との複合化が困難であり、実用化には非現実的である。これに対して、粉末焼結 法は精密な温度制御ができ、微細組織制御が容易に可能であることから、適用範囲の拡大が期待される。

2. 研究経過

これまでに、放電プラズマ焼結法を用いて、ZrB₂とSiCの混合粉末からのZrB₂-SiCコンポジットの緻密化、微構造および機械的性質について調査し、緻密なZrB₂-SiCコンポジットを作製できることを明らかとした。また、溶解凝固法で作製されたZrB₂-SiC系などの共晶セラミックスは、微細なラメラ組織を示し、 亀裂進展の偏向による高靭化が報告されている。そこで本共同利用研究では、ラメラ組織を有する ZrB₂-SiC 共晶セラミックス粉末を原料として用いて、放電プラズマ焼結法によって緻密なZrB₂-SiC 共晶 セラミックスを作製し、得られた共晶セラミックスの微構造および機械的性質を調査した。

3. 研究成果

ZrB2-SiC 系の共晶組成で混合した粉末を成形し、アーク 溶解法で溶解して ZrB2-SiC 共晶体を作製した。図1の SEM 写真に示すように、得られた共晶体においてラメラ組織の形 成が観察された。この ZrB2-SiC 共晶体を粉砕し分級するこ とで、ZrB2-SiC 共晶粉末を作製した。得られた共晶粉末を 原料として、放電プラズマ焼結法を用いて、2000℃、保持 3min、真空中、加圧力 20MPa、昇温速度 100℃/min の条 件で焼成した。なお、比較として、ZrB2-SiC 混合粉末の焼 結も同条件で行った。共晶粉末を放電プラズマ焼結法で緻密 化させた ZrB₂-SiC コンポジットの組織を図 2 に示す。共晶 粉末から得られた ZrB2-SiC コンポジットはラメラ組織を有 していた。このラメラ組織は、2000℃での焼結によって粒 成長している様子が見られた。また、このラメラ組織は組織 全体で形成されていなかった。これは、原料として用いた共 晶体において、組織全体にラメラ組織が形成されていなかっ たためであると考えられる。共晶粉末から得られた緻密な ZrB₂-SiC コンポジットのビッカース硬さは 16GPa を示し、 混合粉末から得られた ZrB2-SiC コンポジットよりも低い値 となった。また、破壊靭性については、混合粉末よりも共晶 粉末から得られた ZrB2-SiC コンポジットの方がわずかに高 くなり、その値は 3.6MPa·m^{1/2}を示した。

4. まとめ

放電プラズマ焼結法を用いて、ZrB₂-SiC 共晶粉末を焼結 させることで、共晶組織を有する緻密な ZrB₂-SiC 系共晶セ ラミックスを作製できることを明らかとした。つまり、粉末 焼結法を利用して、種々の大きさと形状を持つ緻密な共晶セ ラミックスの作製が可能であることがわかった。



Fig. 1. SEM image of eutectic ZrB₂-SiC composite prepared by arc melting.



Fig. 2. SEM image of dense ZrB₂-SiC composite prepared by spark plasma sintering from the eutectic powder.

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・工学研究科・小澤貢太郎

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 基板ヘ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、作製さ れたフラワー状構造 InN は Ga イオンビームによるダメージを極めて受けやすく、観察中にたちまち形状 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。そのため低加速電圧 による加工方法や試料ダメージの比較的低い Ar イオンによるミリング (イオンスライサーを使用)等を試 みている。これらの方法により試料を加工できる可能性は見出されているが、新たな条件出しが必要とな るために現時点では TEM 観察に十分な程度まで薄く加工することは出来ていない。

一方、サファイア a 面基板上へ異なる成長時間で成長させた InN 結晶の表面微構造を FE-SEM で高分解 能観察することにより結晶成長メカニズムを推定した。その結果、六角柱状結晶 c 軸方向に成長する面の 先端は{10-11}面から成る尖塔形をしており、これらの面は微細な結晶ステップから形成されていることが 明らかとなった。さらに興味深いことに、InN 結晶成長初期過程ではこのステップが幅広く、面指数が不 明瞭な構造をしていることが分かった。また結晶のサイズを比較することにより InN 結晶の成長はある時 間で停止することが分かるが、InN 結晶成長初期段階に存在する不安定面から安定面へと変化することに より成長が停止することが示唆された。

3. 研究成果

1. Growth Mechanism of Hexagonal InN Crystals/Flowers by APHCVD, N. Sakamoto, et al., Proceedings for The 3rd International Symposium on Innovations in Advanced materials for Optics & Electronics, October 17-20, 2010, Toyama, Japan, p 101-103 (2010)

2. ハライド CVD 法により作製した窒化インジウム(InN)結晶の形態制御、村瀬 智宏, 杉浦 永, 坂元 尚紀, 脇谷 尚樹, 鈴木 久男、平成 22 年度粉体工学会秋期研究発表会(2010) 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。一方、FE-SEM による表面微構造解 析から、結晶成長の端面が{10-11}面から成り、かつこの面は成長初期段階には不明瞭であるが成長に 伴って明瞭な面となり、同時に結晶表面のステップが微細化していくことが明らかとなり、また安定 面の生成が成長停止につながることが示唆された。来年度は TEM 試料加工と観察を継続し、また本 課題は3年目となるので、これらの成果を論文等で積極的に報告していきたい。

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 γ Fe₂O₃ 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、基板上に作製した Fe ナノ粒子を酸化させて得られる中空構造の Fe₃O₄ の磁気特性の評価を行った。

2. 研究経過

電子ビーム蒸着装置を用いて、SiO₂ 基板(4×4×0.5mm³)上に Fe ナノ粒子を作製した. 基板温度を 873~973 Kとし、粒径を 10~20 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、大気中 400℃で酸化させ、中空構造の Fe₃O₄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、100 Oe の 一定磁場を印加したまま 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、SiO₂ 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に Fe₃O₄中空粒子の磁化曲線を示す.Fe₃O₄中空粒子層を含む SiO₂基板の磁化から,SiO₂基板のみの磁化を差し引いたものである. 磁場の印加にしたがって磁化が飽和へ向かう傾向が見られる.図2に Fe₃O₄中空ナノ粒子のFC および ZFC 測定の結果を示す.FC 測定で は,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り,磁化の極 大値は観測されない.

4. まとめ

反磁性の SiO₂ 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. 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.測定される Fe_3O_4 中空粒子の磁化は弱く、磁化曲線にも低磁場側では磁化の精度が低い. Fe_3O_4 の結晶性を高めるような熱処理や、 Fe_3O_4 の絶対量を増やす工夫を検討しなければならない.

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.







空間反転対称性を持たない重い電子系化合物の中性子散乱による研究

研究代表者名

日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・ 金 子 耕 士

研究分担者名 東北大学·多元物質科学研究所·鬼柳亮嗣

1. はじめに

強相関電子系において発現するエキゾチックな物性の中で、Ce やU 化合物における重い電子系超伝導は、 固体物理学における主たる一つのテーマである。その中で、重い電子系超伝導体 CePt₃Si (T_N =2.2K, T_{sc} ~0.75K)の発見は、磁性と超伝導の共存という観点に加え、空間反転対称性の欠如という興味ある新た な側面をもたらした。結晶構造に空間反転対称性が欠如していることにより、パリティの破れた、シング レット・トリプレットペアの混在した超伝導状態や、強い異方性を伴う極めて高い超伝導上部臨界磁場 B_{c2} の実現など、新奇な超伝導特性の発現が示唆されている。この発見に続く CeTX₃ (T:遷移金属, X:Si, Ge) では、様々な T, X について試料の育成に成功し、系統的な研究が可能になった。この内 CeRhSi₃, CeIrSi₃, CeCoGe₃, CeIrGe₃の一連の物質では、圧力誘起超伝導が発見され、高い B_{c2} など、特徴的かつ互いに類似 した超伝導特性を示すことが明らかとなった。一方磁性では、帯磁率での異方性を含め大きく異なる振る 舞いが見られる。これらの化合物では、まだ磁気構造が明らかとなっていないことから、本研究では、超 伝導と磁性との相関を研究する上で足がかりとなる、基底状態の磁気構造を明らかにすることを目指した。

2. 研究経過

CeTGesに属する CeCoGes, CeRhGes, CeIrGesの単結晶試料を準備し、JRR-3 に設置された、金研の所有 する AKANE をはじめとする 3 軸分光器において中性子散乱実験を行った。測定では、磁気反射の探索と、 転移に伴う格子異常の検出を試みた。さらに今後の研究展開に向け、中性子散乱分光器の高度化について、 具体的な方向性について検討した。

3. 研究成果

CeCoGe₃,では、帯磁率において c 軸が容易軸であると予想され、実際に中性子回折でも一致する結果が得られた。一方で、CeRhGe₃, CeIrGe₃については、c 面内の磁化率の方が大きいこと、磁化測定などから、 c 軸からモーメントが傾いたキャント型の磁気構造の可能性が報告された。後者については、反転対称の欠 如と合わせて、D-M 相互作用の影響が示唆され、その磁気構造の解明が重要視されていた。この2つの化 合物において中性子散乱実験を行い、双方について、反強磁性磁気反射の検出に成功した。その結果いず れの化合物においても、秩序波数 q=(0,0,0)で表される c 面内強磁性で、c 軸方向の積層周期が変化する反 強磁性構造を持つことを明らかにした。この時の秩序磁気モーメントの向きは c 軸であり、帯磁率から予 想された c 面内容易軸とは異なること、またキャント成分は存在しないことを明らかにした。これより、 CeCoGe₃、CeRhGe₃、CeIrGe₃の3者では、磁化測定から予想された結果とは異なり、秩序状態の異方性や 多段転移の構造が酷似していることを見出した。積層周期が変化する多段転移の起源を明らかにするため、 CeCoGe₃における格子定数の相対的な変化を高分解能の条件で調べた結果、多段転移に伴う格子の変化は、 分解能の範囲で認められなかった。

これらの実験を進めて行く上で、AKANE で採用されている Ge モノクロメーターが非常に有効である ことから、他の分光器での採用を目指して開発を進める事とした。結晶の熱処理、加工方法について議論 を進め、モノクロ結晶の準備に着手することが出来た。

4. まとめ

一連の化合物の内、Ge系の3化合物について、各秩序相における磁気構造を明らかにする事が出来た。その結果、これらの化合物では、帯磁率での多様性とは対照的に、異方性や多段転移の構造が共通していることを明らかにした。今後、Si系との対比や、圧力下における超伝導転移点近傍の研究を展開し、磁性と超伝導の相関や、空間反転対称性の欠如との関連について、理解を深めていくことを予定している。これら今後の展開に向け、Geモノクロメーターの開発を含めた、装置の高度化にも着手した。次年度以降、高度化と合わせて、効率的に研究を展開して行くことを考えている。

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人工関節や人工歯根といった硬組織代替デバイスに用いられているが、患者 の早期退院のためにはデバイスと骨との強固で迅速な結合が求められている。そのための有効な手段の一 つとして、リン酸カルシウムコーティングが挙げられる。当研究グループでは RF マグネトロンスパッタ リング法に着目し、チタン基板上にリン酸カルシウム薄膜の作製およびその生体内外評価を行ってきた。

一方、近年シリコンが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いる。これまでの研究によりシリコン含有リン酸カルシウム焼結体をターゲットとし、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シリコン含有リン酸カルシウムコーティング膜の作製に成功した。そこで本研究ではRFマグネトロンスパッタリング法により作製したシリコン含有リン酸カルシウム薄膜の微細構造分析といった材料学的評価、擬似体液浸漬試験によるシリコンイオンの溶解速度測定を行い、徐放速度の制御方法の確立を行うことを目的とした。

2. 研究経過

コーティング膜の作製:ターゲットには 60CaO-30P2O5-7Na2O-3TiO2 (mol%)組成を有する PIG3 を基本

とし、これに Si を 3mol%添加した 3Si-PIG3 キャスト 材を用いた。鏡面研磨 CP チタンおよびブラスト処理を 施した Ti-6Al-4V を基板として、RF マグネトロンスパ ッタリング法により基板温度室温の条件にてコーティ ング膜を作製した。作製された成膜ままコーティング 膜は大気中にて熱処理した。

コーティング膜の溶解量評価:作製されたコーティン グ膜の擬似体液中への溶解量評価を行った。擬似体液 には Tris 緩衝溶液を用い、所定の期間浸漬後、溶液中 へのコーティング膜成分の溶出量を ICP-MS により定 量分析した。

3. 研究成果

Fig. 1に PIG3 および 3Si-PIG3 ターゲットを用い て作製したコーティング膜(0Si, 3Si コーティング 膜)およびそれらを大気中にて熱処理した試料の XRD パターンを示す。成膜ままではいずれも非晶質 リン酸カルシウム(ACP)相であったが、熱処理により 結晶化され、873 K にて HAp 相が検出された。

Fig. 2に膜厚 0.5 μm にて作製した成膜ままおよび 873 K にて熱処理後のコーティング膜からの Tris 緩 衝溶液へのイオン溶出量を示す。いずれの試料にお いても溶出組成はコーティング膜とほぼ一致してい た。成膜まま試料(0Si, 3Si)は 86.4 ks 浸漬後におい てコーティング膜が完全に溶解していたが、熱処理 試料(0Si-heat, 3Si-heat)は残存していた。また、Si の溶出も 3Si および 3Si-heat 試料のいずれからも検 出されたが、これも熱処理材の方が抑制されていた。 このことから、熱処理によるコーティング膜の結晶 化は溶出量制御に有効であることが示唆された。

4. まとめ

本法で作製したコーティング膜は擬似体液中におけ る高い溶解性を示したが、熱処理によりその溶解性を 制御することが可能であった。



Fig. 1 XRD patterns of (a) 0Si and (b) 3Si coating films after heat treatment for 7.2 ks at various holding times in air.



Fig. 2 Mass lf eluted ions from 0Si, 3Si, 0Si-heat and 3Si-heat after immersion in Tris buffer solution for 86.4 ks.

研 究 課 題 名 新規機能性複合層状化合物の作製及び構造・物性評価

研究代表者名 荻野拓 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻

研究分担者名 杉山和正 東北大学金属材料研究所

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LaMnO₃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 性を有する新物質の開発を試みた。

2. 研究経過

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、(Fe2As2)(Sr4Sc2O6)、(Ni2P2)(Sr4Sc2O6)、(Ni2As2)(Sr4Sc2O6)の5 種類の新物質を発見した。これらの物質の発見を元に、本年度も更なる新物質の探索を行った。

3. 研究成果

ペロブスカイト酸化物層とアンチフルオライト層が積層した化合物は、銅の酸硫化物などで数多く報告 されている。我々は既知物質の傾向や過去の物質探索の経験から、この系の相生成においては構成元素のイオ ン半径・安定価数・カチオンアニオンの選択性などが重要であることを見出し、これらの指針に基づいて物質探索 を進めた。その結果、図1にあるように FeAs 層の構造が共通でブロック層の構造と厚みが異なる一連の化 合物の存在を見出した。岩塩ブロックの有無によって構造が二系統に分けられ、それぞれペロブスカイト 層の積層枚数が異なる構造が複数存在する。表 1 にあるように、Fe-As-Ca-(Sc.Ti)-O、Fe-As-Ca-(Mg.Ti)-O、 Fe-As-Ca-(Al,Ti)-Oと三系統の組成系が存在し、いずれも6元系でTiが入っていることが特徴である。 (Fe₂As₂)(Ca_{n+1}(Sc,Ti)_nO_{3n-1})[3]の組成では、これまでに n=3~5に相当する、22438, 2254<u>11</u>, 2265<u>14</u>の三種の 構造を発見している。22438 は FeAs 層間に三層のペロブスカイト酸化物層が挟まれた形になっており、更 に n = 4,5 の物質はこの物質から Ca(Sc,Ti)O3 のペロブスカイトブロックが一層ずつ増えた構造となってい る。このような関係は銅酸化物高温超伝導体における Bi2201-2212-2223 などと類似している。ただし銅酸 化物ではペロブスカイト層が超伝導層であるが、この物質では絶縁層であるため、この場合はペロブスカ イト層が厚くなると相対的に超伝導層が薄くなり、超伝導層間距離が長くなることになる。また一般的な ホモロガス相と異なり、(Sc,Ti)カチオンの形式上の価数が整数ではなく、またペロブスカイト層部分の厚 みが変わると同時に価数も変化する。n = 3の(Fe₂As₂)(Ca₄(Sc,Ti)₃O₈)では(Sc,Ti)の形式価数が+3.3で理論上 の Sc:Ti 比が 2:1 なのに対し、(Fe₂As₂)(Ca₄(Sc,Ti)₃O₈)では形式価数が+3.5 で Sc:Ti 比が 1:1 となる。今回発見 した物質が Ca-(Sc,Ti)-O・Ca-(Mg,Ti)-O・Ca-(Al,Ti)-O などのように、ペロブスカイトブロックの B サイト が複数のカチオンからなっているのはこのような理由による。厚いペロブスカイトブロックを反映して超

伝導層間距離は n = 4 で約 20 Å、n = 5 で約 24 Å となっており、これは Bi 系・Hg 系などいずれの銅酸化物 高温超伝導体よりも大きい値で、無機の超伝導体中では最も長い値である。また Fe-As-Ca-(Mg,Ti)-O の組 み合わせでも 22438, 225411と(Sc,Ti)系と同一構造の化合物が二種類存在する[4,5]一方、Fe-As-Ca-(Al,Ti)-O の組み合わせでは 22426, 22539, 226412 と、ペロブスカイト層間に岩塩ブロックが挿入された三種類の構造 が存在しており[6]、この違いはペロブスカイト層のAサイト・Bサイトカチオンのイオン半径比に由来す ると考えられる。これらの新物質の磁化率及び抵抗率を測定したところ、いずれも意図的なキャリアドー プなしにバルクの超伝導を発現した。超伝導転移温度(T_c)は 20 ~ 40K 前後、うち最も T_cの高い (Fe₂As₂)(Ca₄(Mg,Ti)₃O₈)は磁化で42 K、抵抗率で47 K で超伝導転移した(図 2)。この T_cは REFeAsO 系に 次ぐものである。不純物が存在するためまだ詳細な構造解析が行えていないが、この高い T。は Pnictogen height など従来提唱されている鉄系超伝導体のT。決定因子が最適値に近いためと考えている。新物質のT。 の違いは基本的には a 軸長で整理でき、最も a 軸長の短い(Al,Ti)-22426 から a 軸長が伸びるにつれて T_cが 上昇し、(Mg,Ti)系で極大を取ったのち(Sc,Ti)-22438の33Kまで徐々に低下していく傾向にあった。また今 回発見した新物質のTcとブロック層の厚みとの関係を調べたところ、Tcと Fe 面間距離との間に大きな相 関は見いだせなかった。これは鉄系超伝導体において構造の次元性は T。決定の主要な因子ではないことを 示唆する結果で、さらなる T.の向上には超伝導層自体の厚みの変更など、新たな方向性が必要と考えられ る。

4.まとめ

ペロブスカイト酸化物層とアンチフルオライト型 FeAs 層が積層した新物質を探索し、結晶学的な新構造 を含む多数の構造・化合物を発見した。これらの物質はいずれも超伝導を示した。これらの物質の発見に 基づき、a軸長と T_c、FeAs 層間距離と T_cとの関係など、鉄系超伝導体のメカニズムにも関わる関係を明 らかにした。

Reference

[1] H. Ogino *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **22** 075008., [2] X. Zhu *et al.*, *Phys. Rev. B* **79** 220512(R)., [3] H. Ogino *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 072506., [4] H. Ogino *et al.*, *Appl. Phys.Express* **3** (2010) 063103., [5] Y. Shimizu *et al.*, *arXiv*:1006.3769, [6] H. Ogino *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 115005.



研 究 課 題 名

液中レーザーアブレーション法による可溶性有機ナノ粒子作製

研究代表者名 和歌山大学・システム工学部・尾崎信彦

1. はじめに

有機材料は、環境への負荷が少なく材料コストが安いなど従来の無機材料を上回る利点があり、ELや太 陽電池などへの応用が期待される材料である。しかしながら、機能性有機化合物には溶媒に難溶性を示す ものが多いため、素子化のためのウェットプロセスが使えず実用上問題となることが予想される。そこで、 水に難溶の有機材料をレーザーアブレーション法により有機ナノ粒子コロイド分散水溶液とし、ウェット プロセスに転用することを目指した研究が行われてきた[e.g. T. Asahi et al., Accounts of Chem. Res. 41, 1790 (2008)]。我々は、この液中レーザーアブレーションにより種々の有機ナノ粒子の作製を行い、得られたナ ノ粒子の物性がどのように変化するかを系統的に調べた。

2. 研究経過

有機 EL 材料であるルブレン(Rb)、有機顔料である Brilliant Pink R (BP)と Quinacridone Quinone (QQ)を水 溶媒中に浮遊分散させ、ナノ秒パルスレーザー(5ns, 10Hz)を用いた液中レーザーアブレーションでナノ粒 子コロイド溶液を作製した。それぞれの分子構造は図1の通りである。各試料のUV-Vis 光吸収を測定し、 溶液中での有機物の分散状態を確認した。次に、作製したサンプルの構造評価を原子間力顕微鏡(AFM)お よび透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて行った。構造評価時には、レーザーアブレーションを行なった溶液 を滴下乾燥させて観察試料とした。



Brilliant Pink

laser ablation

dispersed in H₂O

40min.

20min.

2min.

Omin.

600

700

0

Abs.

700

200

300

400

下段:水溶媒中で各時間レーザーアブレーションした場合)

500

各有機材料の吸光度スペクトル(上段:良溶媒に溶解した場合

0

2

200

300

400

Wavelength(nm)

Abs.

Quinacridon Quinone

20min

5min

3min

1min 0min

700

600

dispersed in H₂O

laser ablation

500



30min.

10min.

before irrad

300

400

Rubrene

dispersed in H₂O

laser ablation

500

Wavelength(nm)

図2

600

0.0

0.5

0.0 └─ 200

Abs.

- 187 -

Wavelength (nm)

これらの結果から、QQ、BP、Rbの順に溶解度が高いことが分かる。特にQQについては、レーザー照 射時間に伴って溶解度は上昇し、良溶媒に溶解させた場合と同様のスペクトルを示している。一方、BP、 Rbについては水溶媒への分散があまり見られず、レーザー照射時間を長くしても改善されないことを示唆 している。

これらの試料を AFM および TEM 観察により構造評価を行った。図3に AFM 観察像を示す。3種類の有機材料とも粒径数百 nm 以上の粒子が確認されたが、分散性(粒径分布)に違いがみられた。Rb が最も粒径分布が大きく、QQ が最も少なかった。QQ の粒径分布は 200~400nm で、平均径は約 330nm であった。



図3 アブレーション後の各有機材料ナノ粒子の AFM 観察像

各サンプルの TEM 観察を行い、形状観察と電子線回折像から結晶性の評価を行った。AFM 観察で得ら れたものと同様のナノ粒子が観察され、電子線回折での評価から結晶性が保たれていることが確認された。 例として QQ の粒子群からのデバイ・シェラーリング像と明視野像を示す(図4)。



図4 レーザーアブレーション後の QQ ナノ粒子の TEM 像(左)と電子線回折像(右)

ナノ粒子の集合からデバイ・シェラーリングが得られ、結晶構造を有していることは確認できたが、粒子個々の詳細な結晶構造の評価は困難であった。理由として、単一の粒子に電子線照射領域を絞って回折像を出そうとすると、電子線照射によるダメージのため結晶性の喪失が起こり、当初見えていた回折スポットが数秒~十秒程度で消滅してしまうからである。現在電子線加速度は120kVで比較的低加速度電圧にしているが、今後はこのようなデリケートな結晶に対しての構造評価法を検討していく必要がある。なお、QQについては既知構造で説明できる構造を有しているようであるが、Rbについては既知構造では説明できないパターンが得られた。この結果は吸光度の結果を支持しており、レーザーアブレーションによってRbは、バルク結晶とは異なる構造を持つ粒子になった、あるいは、物質自体が分解あるいは変質したことを示唆している。この有機材料による違いは、RbとQQの分子構造における剛直性の違いによって生まれた結果ではないかと考えられる。

4. まとめ

液中レーザーアブレーション法により、ルブレン(Rb)、Brilliant Pink R(BP)と Quinacridone Quinone(QQ) をナノ粒子化し、光吸収による光物性評価、AFM, TEM による構造評価を行った。最も均一性の高い粒子 となったのは QQ で、TEM による結晶評価では、バルク QQ と同等の結晶構造を有する微粒子となってい ることが示された。今後は、照射レーザーの条件を変えて粒子形態や構造がどのように変化するかを調べ る。また、TEM によるナノ粒子単体の評価をより詳細に行うことを検討する。

Fe(Se1-xTex)yの磁気揺らぎの中性子散乱研究

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。本研究ではこの系の超伝導が磁気秩序相の近傍で発現していることに着 目し、新規 Fe 系高温超伝導体の磁気揺らぎの研究を系統的に行うことで、超伝導発現メカニズムに対 する情報を得ることを目的としている。

2. 研究経過

前年度は $Fe(Se_{1-x}Te_x)_y$ 系の粉末試料について磁気揺らぎを調べ、他の FeAs 系の超伝導相に共通する 波数ベクトルの磁気揺らぎを観測した。この結果は、磁気揺らぎが超伝導に果たす役割が重要である ことを示唆していると考えている。一方で、粉末試料であるために詳細な議論するには測定制度が十 分ではなく、また波数ベクトルの方向に関する情報が失われていた。そこで本年度は単結晶を用いて、 磁気揺らぎの詳細な性質を明らかにすることを目的とした。 $Fe(Se_{1-x}Te_x)_y$ は、 $T_c \sim 14K$ 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こと から今年度もこの系について調べた。実験には東北大所有の中性子散乱装置、AKANE と TOPAN を使 用した。実験に用いた試料は、超伝導を示す $FeSe_{0.45}Te_{0.55}$ と、反強磁性を示す $Fe_{1+x}Se_{0.45}Te_{0.55}$ の二 つを用いた。

3. 研究成果

逆格子空間の(hk0)面における測定を行い、両者に対して特徴的な2つの波数ベクトルにおいて非弾性磁気散乱強度を観測した。その二つは Q_{AF} =(0.5,0,0)と Q_{SC} =(0.5,±0.5,0)で、それぞれこれまでに反強磁性相で観測されていたものと、超伝導相で観測されていたものに対応する。観測されたシグナルのエネルギー依存性には、両者で次のような顕著な違いが見られた。反強磁性試料ではエネルギーの増加に伴い、波数ベクトルが連続的に $Q_{AF} \rightarrow Q_{AF} + Q_{SC} \sim 2$ 移り変わるように見え、一方で超伝導試料では低エネルギー領域では Q_{AF} 、高エネルギー領域では Q_{SC} と不連続に変化している。この両者の振る舞いの違いは超伝導性と密接に関係すると思われるが、この実験結果に対する明快な解釈はまだ得られていない。このような複雑な変化をもたらす起源としては、まず遍歴電子磁性の磁気揺らぎがあげられる。これはFe 系超伝導体のフェルミ面が複数のバンドから構成されていることに起因する。また、単結晶試料の原子濃度分布が不均一である可能性等も考慮して、本質的な情報を引き出す工夫が必要と思われる。これらの結果に関して、日本物理学会(平成22年度秋季大会)において成果発表を行った。

4.まとめ

Fe(Se_{1-x}Te_x)_y系の磁気揺らぎに着目して研究を進め、超伝導領域では Q_{sc}=(0.5,±0.5,0)という共通 の波数ベクトルを有することが明らかにできた。しかしながら、単純な結晶構造を有する Fe(Se_{1-x}Te_x)_y 系でさえも、磁気揺らぎの波数空間、エネルギーによる変化は単純でなく、その解釈に対しては今後 バンド理論との比較なども含めて、より詳細な検討が必要であると思われる。また、Fe(Se_{1-x}Te_x)_y系 には複数のグループによる研究が集中している状況もふまえて、関連する他の系を用いて磁気揺らぎ に関する幅広い情報を得ることも今後必要であると考えている。

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 東北大学・大学院理学研究科・富安啓輔

研究分担者名 東北大学·金属材料研究所·藤田全基,平賀晴弘

1. はじめに

磁性や強相関電子系の分野を牽引する新機軸として、幾何学的フラストレーションと電荷自由度の組み 合わせという概念が注目されている。これまで、絶縁性幾何学的フラストレート系では量子スピン液体や マルチフェロイクといった興味深い性質が発見され、研究が大きく進展してきた。一方、伝導性幾何学的 フラストレート系は、実例は少数だが、例えばラーベス相 YMn2やスピネル LiV2O4 が重い電子現象を、ス ピネル AlV2O4 がスピン七量体一重項を伴う金属絶縁体転移を示すことが知られている。さらに、理論的に は、分数電荷状態や非従来型超伝導の可能性も指摘されている。そこで本研究では、微視的研究の基礎を 築くべく、伝導性幾何学的フラストレート系の中性子非弾性散乱研究に取り組んだ。

2. 研究経過

昨年度の調査研究を踏まえ、本年度は、本テーマに最適な物質の候補として金属間化合物 Mn₃Pt の研究 を進めた。本物質では、Mn 原子が三回軸方向にカゴメ格子の積層構造を形成するため、伝導性幾何学的 フラストレート系となる。事実、近年の単結晶中性子非弾性散乱により、統計精度が低いものの、常磁性 相においておおよそブリユアンゾーン境界 (BZB)に沿うと思われる磁気散漫散乱が発見された (T. Ikeda *et al.*, JPSJ 72 (2003) 2614)。スピンの空間相関は不明である。

まず、我々は、当大学本所の山口泰雄名誉教授のご好意により、良質の大型単結晶を準備することができた。次に、JAEAの原子炉 JRR-3 に設置された当大学大学院理学研究科の維持管理する高線束中性子散乱装置 TOPAN において、単結晶中性子非弾性散乱実験を行なった。

3. 研究成果

図は、*hk*0 ゾーンと *hhl* ゾーンにおける中性子散乱強度分布を示す。本結果の統計精度は先の報告よりも1桁高い。その結果、左図では、BZB境界に沿うというよりも、十字形の磁気散漫散乱と11/20とその等価点周りの磁気散漫散乱の重ね合わせ、右図では、001とその等価点の周りに磁気散漫散乱であることが明らかとなった。この結果は、常磁性相のスピン揺らぎの空間相関が、十字に対応する2次元的なスピン相関と、11/20シリーズに対応する部分無秩序型スピン相関(本物質の持つF相という磁気秩序相の磁気構造と同型)からなることを示唆するものである。



4. まとめ

単結晶中性子非弾性散乱により、Mn₃Ptが常磁性相で部分無秩序型スピン揺らぎを示すことを発見した。 伝導性幾何学的フラストレート系におけるフラストレーション効果の研究の糸口になると考えられる。

第 5 部

研究発表リスト

平成22年度研究部共同研究 分野別研究発表一覧

		採択詞	果題数		発表論文数				国際会議·	ᄪᇶᄚᄪᇆᄫ			
	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研究成果による工業所有権 出願件数
1. 金属·合金		17	3		1	5		14	5	9	2	5	
2. 半導体		5	2			1				4	1		
3. セラミックス		3	2								2		
4. 超伝導材料		4		1									
5. 磁性、磁性材料		13	1			20				20			1
6. 複合材料		2				2							
7. 生体材料	1	3	1	1		4	2			4	4		1
8. 非晶質・ガラス、液体状態、準結晶	1	4			4	3			4	3			
9. 薄膜、超微粒子		4	1			6				5	3		
10. 精製、溶解、凝固、接合、相図	1	1				0							
11. 結晶成長、欠陥		6			1	10			2	26	1		
12. 表面、界面		1						1		1		1	
13. 結晶構造(X線、電子線回折)		7	1	1		4				3			
14. 電気的、光学的性質		6	1			3				10			
15. 電気化学的性質、腐食、触媒										2			
16. 機械的性質		1								1			
17. 低温		2				3				2			
18. 強磁場、高圧						1				4			
19. 超高温、プラズマ		1						4		2		8	
20. 照射、原子力(材料)		2		1						1			
21. 照射、原子力(アクチノイド)		2								2			
22. 分光、分析、NMR、メスバウアー		3		1		1							
23. 中性子、電子、イオン、X線散乱		3	З	1		1							
24. 計算材料科学		3				2				7			
小計	3	93	15	6	6	66	2	19	11	106	13	14	2
合 計		11	17			9	3			14	14	•	2

発表論文

金属、合金

- Processing of Nanostructured Metals and Alloys via Plastic Deformation, Yuntian Zhu, Ruslan Z. Valiev, Terrence G. Langdon, Nobuhiro Tsuji, and Ke Lu, MRS Bulletin, Vol.35, No.12, 2010, 977–981
- Atomic-scale characterization of elastic deformation of Zr-based metallic glass under tensile steress, Shigeo Sato, Hiroshi Suzuki, Takahisa Shobu, Muneyuki Imafuku, Yoshinori Tsuchiya, Kazuaki Wagatsuma, Hidemi Kato, Albertus Deny Setyawan and Junji Saida, Mat. Trans., 51, 2010, 1381–1385
- 3. Cu-Ni-Si合金における時効に伴う転位再配列のX線散乱法を用いた解析,佐藤成男, 高橋洋平,我妻和明,鈴木茂,銅と銅合金,49,2010,107-111
- 4. Role of a Binary Metallic Modifier in the Determination of Cadmium in Graphite Fuenace Atomic Absorption Spectroscopy,Syun Morimoto, Tetsuya Ashino, and Kazuaki Wagatsuma,Analytical Sciences,26,2010,809-813
- Characterization of Aging Properties and Precipitation of Copper Base Alloys, Shigeo Sato, Kazuaki Wagatsuma, Minoru Isshiki, Hirtoshi Tashiro, Shigeru Suziki, High Temperature Materials and Processes, 29, 2010, 405–419
- 6. Characterization of aging behavior of precipitates and dislocations in copper-based alloys, Shigeo Sato, Yohei Takahashi, Kazuaki Wagatsuma, Shigeru Suzuki, Powder Diffraction, 25, 2010, 104-107
- 7. X線回折法による金属材料の不均一格子ひずみの解析,佐藤成男,金属,80,12,2010,35-40
- 8. Zr₅₀Al₁₀Ni₅Cu₃₀バルク金属ガラス中に分散させたZrC粒子の分離定量法,石黒三岐 雄,我妻和明,日本金属学会誌,74, 11,2010,766-770
- Degradation Process of Graphite Furnace Estimated from the Atomic Gas Temperature of Iron in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, T. Ashino, H. Shimabukuro, K. Wagatsuma, Mat. Trans., 51, 2010, 2215–2219
- 10. 固溶体化処理を施した歯科用銀合金の特異硬化挙動とミクロ組織の関係,赤堀俊和, 新家光雄,仲井正昭,堤晴美,菅野透,金容煥,福井壽男,日本金属学会 誌,74,2010,337-344
- 11. 蛍光X線分析法を用いたチタン表面におけるリン酸カルシウム析出量の評価,阿部 千景,坂本 冬樹,大津 直史,芦野 哲也,我妻 和明,日本金属学会誌,74,2010,237-241
- 12. Comparative Measurement of Gas Temperature in a Graphite Atomizer by a Twoline Method of Iron and Nickel Spectral Lines in Graphite Furnace Atomic Absorption,Tetsuya Ashino, Shun Morimoto, and Kazuaki Wagatsuma,Anal. Sci.,26,2010,1031-1034
- 13. Phase Formation and Solidification Routes Neat Mo-Mo5SiB2 Eutectic Point in Mo-Si-B System,Seong-Ho Ha, Kyosuke Yoshimi, Kouichi Maruyama, Rong Tu, Takashi Goto,Materials Transactions,51.9,2010,1699-1704,博士
- 14. アルゴン減圧レーザー発光分析法におけるNi-Zn合金の検量線の挙動,佐々木 遥, 我妻 和明,分析化学,59,2010,279-285
- 15. Fabrication of hydroxyapatite film on Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr using a MOCVD technique,H. Tsutsumi, M. Niinomi, M. Nakai, T. Gozawa, T. Akahori, K. Saito, R. Tu and T. Goto,Mater. Trans.,51,2010,2277-2283

- 16. High Strength and High Ductility in Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloy,K. Fujita, T. Suidu and T. Yamasaki,Materials Science Forum,654–656,2010,1118–1121
- 17. New Routes for Fabricating Ultrafine Grained Microstructures in Bulky Steels without Very High Strains, N.Tsuji, 10.1002/adem.201000018, Advanced Engineering Materials, Vol.12, Iss.8, 2010, 701-707
- High-Temperature Severe Plastic Deformation of Ferritic Steel by Torsion,A.Setiawan, D.Terada and N.Tsuji,10.4028/www.scientific.net/MSF.6,Materials Science Forum,Vol.667-669,2011,403-408,修士
- 19. Effect of excitation states of nitrogen on the surface nitridation of iron and steel in d.c. glow discharge plasma,Shigeo Sato, Hirokazu Hirai, Sawa Araki and Kazuaki Wagatsuma,Surface and Interface Analysis,2011,修士
- 20. Self-adjustment of Young's modulus in biomedical titanium alloys during orthopaedic operation, M. Nakai, M. Niinomi, X.F. Zhao and X.L. Zhao, Mater. Lett., 65, 2011, 688-690

半導体

 Optical polarization characteristics of m-plane InGaN films coherently grown on ZnO substrates,A. Kobayashi, K. Shimomoto, J. Ohta, H. Fujioka, and M. Oshima,10.1002/pssr.201004204,Physica Status Solidi RRL,4,2010,188-190

磁性、磁性材料

- Ferromagnetic Gd-Cu, Tb-Cu, and Ho-Cu Couplings in Isomorphous [Ln₂Cu] Complexes,A. Okazawa, R. Watanabe, M. Nezu, T. Shimada, S. Yoshii, H. Nojiri, and T. Ishida,10.1246/cl.2010.1331,Chemistry Letters,39,2010,1331-1332,修士
- Ferromagnetically coupled chiral cyanide-bridged {Ni₆Fe₄} cages,T. Shiga, G.N. Newton, J.S. Mathieson, T. Tetsuka, M. Nihei, L. Cronin, H. Oshio,10.1039/b925399h,Dalton Trans.,39,2010,4730-4733
- 3. Thermally Two-stepped Spin Transitions Induced by Intramolecular Electron Transfers in a Cyanide-bridged Molecular Square,M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, H. Oshio,10.1246/cl.2010.978,Chem. Lett.,39,2010,978-979,修士
- Structural characterization for L1₀-ordered FePt films with (001) texture by x-ray diffraction with (001) texture by x-ray diffraction,H. Yamane, T. Narisawa, T. Hasegawa, S. Ishio,J. Appl. Phys.,108,2010,113923
- 5. Achiral single molecule magnet and chiral single chain magnet,N. Hoshino, Y. Sekine, M. Nihei, H. Oshio,10.1039/c0cc00184h,Chem. Commun.,46,2010,6117-6119,博士
- Controlled B-site ordering in Sr₂CrReO₆ double perovskite films by using pulsed laser interval deposition,S. Chakraverty, A. Ohtomo, M. Kawasaki,10.1063/1.3525578,Applied Physics Letters,97,2010,243107 1-3
- 7. Stationary Behavior in Effective Magnetic Moment and Magnetization of 2,3,6-Trifluorophenyl Nitronyl Nitroxide Radical Crystals,Tsuneki Kanzawa, Sadafumi Nishihara, Hiroyuki Nojiri, and Yuko Hosokoshi,10.1246/bcsj.20100188,Bull. Chem. Soc.Jpn.,83(12),2010,1447-1454,博士
- Multiple Bistability and Tristability with Dual Spin-State Conversions in [Fe(dpp)₂][Ni(mnt)₂]₂•MeNO₂,M. Nihei, H. Tahira, N. Takahashi, Y. Otake, Y. Yamamura, K. Saito, H. Oshio,10.1021/ja910122r,J. Am. Chem. Soc.,132,2010,3553-3560,修士

- Absence of Meissner State and Robust Ferromagnetism in the Superconducting State of UCoGe: Possible Evidence of Spontaneous Vortex State,K. Deguchi, E. Osaki, S. Ban, N. Tamura, Y. Simura, T. Sakakibara, I. Satoh, N. K. Sato,10.1143/JPSJ.79.083708,Journal of the Physical Society of Japan,79,2010,083708 1-4,修士
- 10. Single chain magnet of a cyanide bridged Fe^{II}/Fe^{III} complex,K. Mitsumoto, M. Ui, M. Nihei, H. Nishikawa, H. Oshio,10.1039/C004351F,CrystEngComm,12,2010,2697-2699, 修士
- L1₀ FePt thin films with [0 0 1] crystalline growth fabricated by SiO₂ addition-rapid thermal annealing and dot patterning of the films,S. Ishio, T. Narisawa, S. Takahashi, Y. Kamata, S. Shibata, T. Hasegawa, Z. Yan, X. Liu, H. Yamane, Y. Kondo, J. Ariake,J. Magn. Magn. Mater.,in press
- Spin current study of spin glass AgMn using spin pumping effect,R. Iguchi, K. Ando, E. Saitoh and T. Sato.,10.1088/1742-6596/266/1/012089,Journal of Physics: Conference Series,Vol. 266, No. 1,2011,012089 1-4,博士
- Single-Molecule Magnet Behavior Enhanced by Magnetic Coupling between 4f-3d Spins,A. Okazawa, H. Nojiri, T. Ishida, and N. Kojima,10.1016/j.poly.2011.03.020,Polyhedron,2011
- 14. Fabrication of nanodot array using ferro-antiferromagnetic transition in L10 FePtRh film,T. Hasegawa, H. Kawato, H. Yamane and S. Ishio, Journal of the society of materials engineering for resources of Japan, in press
- Controlled Intramolecular Electron Transfers in Cyanide-bridged Molecular Squares by Chemical Modifications and External Stimuli,M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, K. Nakazawa, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio,10.1039/C0DT01119C,J. Am. Chem. Soc.,133,2011,3592-3600,修士
- Exchange Couplings in One-dimentionally Arrayed 4f-3d Heterometallic [Ln₂Cu₂]_n Compounds. A Chemical Trend of the Coupling Parameter,A. Okazawa, K. Fujiwara, R. Watanabe, N. Kojima, S. Yoshii, H. Nojiri, and T. Ishida,10.1016/j.poly.2011.03.007,Polyhedron,2011,修士
- Chemical Trend of 4f-3d Exchange Couplings in Heterometallic Complexes with Ln = Gd, Td, Dy, Ho, Er and M = Cu, V,R. Watanabe, K. Fujiwara, A. Okazawa, G. Tanaka, S. Yoshii, H. Nojiri, and T. Ishida,10.1039/c0cc04669h,Chemical Communications,47,2011,2110-2112,修士
- f Electron Contribution to the Change of Electronic Structure in CeRu₂Si₂ with Temperature: A Compton Scattering Study, A. Koizumi, G. Motoyama, Y. Kubo, T. Tanaka, M. Itou, and Y. Sakurai, 10.1103/PhysRevLett.106.136401, Physical Review Letters, 106, 2011, 136401 1-4
- 19. Spin-crossover behavior and electrical conduction property in iron(II) complexes with tetrathiafulvalene moieties,M. Nihei, N. Takahashi, H. Nishikawa, H. Oshio,10.1039/C0DT01092H,Dalton Trans.,2011,2154-2156,修士
- Study on nanoscale patterning using ferro-antiferromagnetic transition in [001]oriented L1₀ FePtRh film,T. Hasegawa, T. Tomioka, Y. Kondo, H. Yamane and S. Ishio,J. Appl. Phys.,in press

複合材料

- First-Principles Study on Structural Properties of Beta-Form Belite,R.Sakurada, A.K.Singh and Y.Kawazoe,35th Conference on Our World in Concrete and Structures,Vol.29,2010,391-396
- First-Principles Study on Crystal Structural Properties of Sr-doped Belite,R. Sakurada, A. K. Singh and Y. Kawazoe,5th General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science-Virtual Org,2010,Oral-11

生体材料

- 1. 局所弾性率上昇型脊椎固定用チタン合金製ロッドの開発プロジェクトの概要,仲井正 昭,新家光雄,織部一弥,宮本吾郎,石本卓也,軽金属,60・7,2010,342-344
- 2. 骨形成能向上を目的としたリン酸カルシウムコーティングとその展望,上田 恭介,バイ オマテリアル,第28巻・3号,2010,159-160
- 3. 脊椎固定器具用チタン合金,仲井正昭,まてりあ,49・9,2010,437-440
- 4. 骨形成能向上を目的としたチタン系材料へのりん酸カルシウムコーティング,上田 恭介,軽金属,第60巻・7号,2010,347-350
- Development of high Zr-containing Ti-based alloys with low Young's modulus for use in removable implants,X.L. Zhao, M. Niinomi, M. Nakai, T. Ishimoto and T. Nakano,Mater. Sci. Eng. C,submitted
- Self-adjustment of Young's modulus in biomedical titanium alloys during orthopaedic operation, M. Nakai, M. Niinomi, X.F. Zhao and X.L. Zhao,10.1016/j.matlet.2010.11.006, Mater. Lett., 65•4, 2011, 688–690

非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

- 1. Zr 基バルク金属ガラスのガラス遷移温度以下の温度におけるクリープ変形挙動,藤田和孝,河村祐平,木村真嗣,徳永仁夫,横山嘉彦,加藤秀実,井上明久,日本金属学会誌,第74巻第9号,2010,614-621
- Magnetic properties of structure-disordered heavy fermion Ce-Mn alloys,Y. Amakai, S. Murayama, Y. Obi, H. Takano, N. Momono, K. Takanashi,J. Phys. Conf. Ser.,200,2010,0120006 1-4
- 3. Formation of Amorphous Fe-Cr-P-C Alloy Coating Films by Thermal Spraying Technique,M. Komaki, T. Mimura, Y. Kusumoto, R. Kurahasi, M. Kouzaki and T. Yamasaki,Materials Transactions,51,2010,1581-1585,博士
- 4. Zr₇₀Ni₁₆Cu₆Al₈ 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,德永仁夫,藤田和孝,横山嘉彦,山崎 徹,井上明久,材料,59,2010,118-123
- 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,修士
- 6. Viscous Flow Behaviour of Supecooled Liquids and Mechanical Properties in Zr-Cu-Ni-Al Bulk Metallic Glasses.,T. Yamasaki, M. Yamada, T. Mori, T. Kikuchi, Y. Yokoyama, A. Inoue and D. H. Kim,Materials Science Forum,Vol. 654-656,2011,1046-1049,修士
- Thermal expansion of structure-disordered heavy-fermion Ce alloys,Y. Amakai, S. Murayama Y. Obi, H. Takano, N. Momono, K. Takanashi,J. Phys. Soc. Jpn.,80,2011,in press

薄膜、超微粒子

- Epitaxial structure of (001)- and (111)-oriented perovskite ferrate films grown by pulsed-laser deposition,S. Chakraverty, A. Ohtomo, M. Okude, K. Ueno, M. Kawasaki,10.1021/cg901355c,Crystal Growth & Design,10,2010,1725-1729
- Experimental Observation of Two-Dimensional Charge Polarization in Unisized Platinum Cluster Disk Bonded to Silicon(111) Surface, Hisato Yasumatsu, Tetsuichiro Hayakawa, and Tamotsu Kondow, 10.1016/j.cplett.2010.01.045, Chemical Physics Letters, Volume 487, Issues 4-6, 2010, 279-284
- 3. Vibrational and Electronic Spectra of Con⁺(CH₃OH)₃(n=1-3) Measured by Infrared Photodissociation Spectroscopy, Shinichi Hirabayashi, Masahiko Ichihashi, Yoshiyuki Kawazoe, and Tamotsu Kondow, 10.1016/j.cplett.2010.03.021, Chemical Physics Letters, Volume 490, Issues 1-3, 2010, 19-23
- Enhancement of Ammonia Dehydrogenation by Introduction of Oxygen onto Cobalt and Iron Cluster Cations, Shinichi Hirabayashi, Masahiko Ichihashi, and Tamotsu Kondow, 10.1021/jp109118d, The Journal of Physical Chemistry A, 114 (50), 2010, 13040–13044
- Optical Absorption Spectrum of the Silver Dimer Ion: Temperature Dependence Measured by Photodissociation and Photon-Trap Spectroscopy,Kazuhiro Egashira, Christof Bartels, Tamotsu Kondow, and Akira Terasaki,The European Physical Journal D,in press
- Probing Structures of Small Gold Cluster Cations with Dinitrogen, Naresh Patwari Ganpathi, Tomonori Ito, Kazuhiro Egashira, and Akira Terasaki, Chemistry – An Asian Journal, in press

結晶成長、欠陥

- 1. Numerical Analysis of mc-Si Crystal Growth,Koichi Kakimoto, Hitoshi Matsuo, Syo Hisamatsu, Birava Ganesh, Gao Bing, X. J. Chen, Lijun Liu, Hiroaki Miyazawa, Yoshihiro Kangawa,Solid State Phenomena,Vols. 156–158,2010,193–198
- Global Simulation of Coupled Carbon and Oxygen Transport in a Unidirectional Solidification Furnace for Solar Cells, B. Gao, S. Nakano, and K. Kakimoto, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 157, No.2, 2010, H153–H159
- Crystal growth of high-purity multicrystalline silicon using a unidirectional solidification furnace for solar cells, B. Gao, X.J. Chen, S. Nakano, K. Kakimoto, Journal of Crystal Growth, Volume 312, 2010, 1572–1576
- 4. Equilibrium segregation coefficient and solid solubility of B in Czochralski Ge crystal growth,T. Taishi, Y. Ohno and I. Yonenaga,Thin Solid Films,518,2010,2409-2412
- 5. Czochralski-growth of germanium crystals containing high concentrations of oxygen impurities, T. Taishi, H. Ise, Y. Murao, T. Ohsawa, M. Suezawa, Y. Tokumoto, Y. Ohno, K. Hoshikawa and I. Yonenaga, Journal of Crystal Growth, 312, 2010, 2783-2787
- 6. Stability and Dynamical Process of Graphene Adatom and Its Dimer,Yuki Uramoto and Mineo Saito,Journal of the Physical Society of Japan,79,2010,074605 1-4
- 7. Numerical Analysis of Impurity Transport in a Unidirectional Solidification Furnace for Multicrystalline Silicon,Bing Gao, Satoshi Nakano, and Koichi Kakimoto,日本結晶 成長学会誌,Vol. 36, No.4,2010,21-27(261-267)
- 8. Room-Temperature Epitaxial Growth of High-Quality m-Plane InAlN Films on Nearly Lattice-Matched ZnO Substrates,T. Kajima, A. Kobayashi, K. Ueno, K. Shimomoto, T. Fujii, J. Ohta, H. Fujioka, and M. Oshima,10.1143/JJAP.49.070202,Japanese Journal of Applied Physics,49,2010,070202 1-3,修士
- 9. Numerical simulation of a new SiC growth system by the dual-directional sublimation method, Xuejiang Chen, Shin-ichi Nishizawa, Koichi Kakimoto, Journal of Crystal Growth, Volume 312,2011,1697-1702
- Oxygen doped Ge crystals Czochralski-grown from the B₂O₃-fully-covered melt,T. Taishi, H. Ise, Y. Murao, T. Ohsawa, Y. Tokumoto, Y. Ohno and I. Yonenaga,Miroelectronics Engineering,88,2011,496-498

表面、界面

 Surface hardening of titanium by pulsed Nd:YAG laser irradiation ar 1064- and 532nm wavelengths in nitrogen atmosphere,N.Ohtsu, M. Yamane, K. Komada, K. Wagatsuma,Appl. Sur. Sci.,257,2010,691-695

結晶構造(X線、電子線回折)

- A Peculiar Site Preference of B in MgAl_{2-x}B_xO₄ (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,Z. Anorg. Allg. Chem.,636,2010,472-475
- 2. Calcium silico-phosphates in angrites and experimentally-heated eucrite: Implication for their crystal chemistry and crystallization, Mikouchi T., Yamaguchi A., Sugiyama K. and Kato Y., Antarctic Meteorites, XXXIII, 2010, 53-54
- Structure of nagelschmidtite Ca₇Si₂P₂O₁₆, Sugiyama K., Kato Y., and Mikouchi T., Mineralogica-Petrographica, 6, 2010, 725
- Mineralogy and crystallography of Calcium silico-phosphate in Northwest Africa 4590 angrite, Mikouchi T., Sugiyama K., W. Satake and Amelin Y., Lunar and Planetary Science, XLII, 2011, #2026

電気的、光学的性質

- In situ transmission electron microscopy observation of the graphitization of silicon carbide nanowires induced by Joule heating, Hideo Kohno, Yuhki Mori, Seiji Takeda, Yutaka Ohno, Ichiro Yonenaga, and Satoshi Ichikawa, 10.1143/APEX.3.055001, Applied Physics Express, 3, 2010, 055001 1-3
- Electrical breakdown of individual Si nanochains and silicide nanochains, Hideo Kohno, Takafumi Nogami, Seiji Takeda, Yutaka Ohno, Ichiro Yonenaga, and Satoshi Ichikawa, 10.1166/jnn.2010.3144, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 10, 2010, 6655-6658
- 3. Photofunctionalization of a Pentamethylcyclopentadienyl Ligand with the N-Phenylcarbazolyl Group to Prepare a Highly Luminescent Tb³⁺ Complex Having a Fast Radiation Rate,Yatabe, Takeshi; Nakai, Hidetaka; Nozaki, Koichi; Yamanura, Tomoo; Isobe, Kiyoshi,10.1021/om1003094,Organometallics,29,2010,2390-2393,博士



- 1. Addendum to "Van Hove Singularity and Spontaneous Fermi Surface Symmetry Breaking in Sr3Ru2O7", H. Yamase, A. A. Katanin,10.1143/JPSJ.79.127001,Journal of the Physical Society of Japan,79,2010,127001
- 2. Singular nonordering susceptibility at a Pomeranchuk instability,H. Yamase, P. Jakubczyk,10.1103/PhysRevB.82.155119,Physical Review B,82,2010,155119 1-5
- Nematic quantum criticality without order,H. Yamase, P. Jakubczyk, W. Metzner,10.1103/PhysRevB.83.125121,Physical Review B,83,2011,125121 1-4

強磁場、高圧

 Instataneous nano-order fragmentation in mullite ceramics triggered by a shockinduced phase transition, T. Atou, N. Kawai, S. Ito, K. Yunuta, M. Kikuchi, J. Appl. Phys., 108, 2010, 093523 1-4

超高温、プラズマ

- Observation of Atomic Emission Image from Spark Discharge Plasma by Using Two-Dimensional-Spectrograph, Muliadi RAMLI and Kazuaki Wagatsuma, ISIJ international, 50, 2010, 864-867
- 2. Emission spectroscopic study on gas-gas interaction in glow discharge plasmas using several binary gas mixtures,K. Wagatsuma,Anal. Sci.,26,2010,303-309
- Bias-current modulation technique of a radio-frequency glow discharge plasma for atomic emission analysis associated with a fast Fourier transform analyzer,K. Wagatsuma, S. Urushibata,Microchem. J.,95,2010,107-112
- 4. レーザー誘起プラズマ発光分光法における鉄-クロム合金の原子化及び励起挙動の 解析と検量線の作成,島田温彦,我妻和明,分析化学,60,1,2011,59-65

分光、分析、NMR、メスバウアー

 Anisotropic Magnetic Fluctuations in the Ferromagnetic Superconductor UCoGe Studied by Direction Dependent ⁵⁹Co NMR Measurements,Y. Ihara, T. Hattori, K. Ishida, Y. Nakai, E. Osaki, K. Deguchi, N. K. Sato, and I. Satoh,10.1103/PhysRevLett.105.206403,Physical Review Letters,105,2010,206403 1-4,修士

中性子、電子、イオン、X線散乱

 Raman scattering near a d-wave Pomeranchuk instability,H. Yamase, R. Zeyher,10.1103/PhysRevB.83.115116,Physical Review B,83,2011,115116 1-11

計算材料科学

- First-principles study of type-I and type-VIII Ba₈Ga₁₆Sn₃₀ clathrates,Y. Kono, N. Ohaya, T. Taguchi, K. Suekuni, T. Takabatake, S. Yamamoto, and K. Akai,J. Appl. Phys.,107,2010,123720/1-6,博士
- 2. Magnetism in graphene nanoribbons on Ni(111): First-principles density functional study,K. Sawada, F. Ishii, and M. Saito,Phys. Rev.,B82,2010,245426 1-5

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

- α 鉄中のクロムと窒素,クロムと炭素の相互作用-スネーク緩和に及ぼすクロムの影響,田中友己,沼倉宏,古原忠,宮本吾郎,日本鉄鋼協会第161回春季講演大 会,2011.3.26
- Evolution of texture and dislocations of high-ductile TWIP steel during deformation,S. Sato, T. Yoshimura, N. Yamada, K. Wagatsuma and S. Suzuki,Denver X-ray Conference 2010,2010.8.2,Denver, USA
- Formation of High Strength Nanocrystalline Ni-W Electrodeposits eith Mesoscale Nisegregated Network Structure, T. Yamasaki, M. Sonobe, K. Fujita, T. Kikuchi, H. J. Chang and D. H. Kim, 17th International Symposium on Metasrable, Amorphous and Nanostructured Materials, 2010.7.5, Zurich, Switzerland
- 大気圧マイクロ波誘導プラズマにおける窒素ラジカル種の2次元測定,荒井 勇喜,佐藤 成男,山下 昇,古城 篤志,岡本 幸雄,我妻 和明,日本鉄鋼協会第160回秋季講演大 会,2010.9.25,札幌
- Discoloration of titanium alloys in denture cleaner, Shinji Takemoto, Masayuki Hattori, Masao Yoshinari, Eiji Kawada, Yutaka Oda, 88th general session & exhibition of the International Association for Dental Research, 2010.7.16, Barcelona, Spain
- 6. 過酸化物系義歯洗浄剤に浸漬したチタン合金の耐変色性,武本真治,服部雅之,土井 寛則,野口竜実,吉田英貴,河田英司,小田 豊,第56回日本歯科理工学会学術講演 会,2010.10.10,岐阜
- High Strength Amorphous and Nanocrystalline Ni-W Electrodeposits, T. Yamasaki, M. Sonobe, K. Fujita, T. Kikuchi, H. J. Chang and D. H. Kim, TMS-2010, 140th Annual Meeting & Exhibition, 2011.2.28, San Diego, California, U.S.A.
- 8. フェライト鉄におけるクロムと炭素,クロムと窒素の相互作用,田中友己,沼倉宏,宮本 吾郎,古原忠,日本鉄鋼協会第160回秋季講演大会,2010.9.26,札幌
- 9. 常識を覆す新しい構造材料としてのバルクナノメタル ~実験により得られた興味深 い力学挙動と計算に期待するもの、辻 伸泰、金研シンポジウム「計算材料科学の展 望:次世代スパコンによる飛躍を目指して」、2010.7.26、仙台
- 10. X線ラインプロファイル解析を用いた合金内の結晶欠陥解析,佐藤成男,日本分析化学 会第59回年会,2010.9.17,仙台
- Effect of excitation states of nitrogen on the surface nitridation of steels,S. Sato, H. Hirai, S. Araki, and K. Wagatsuma,Asia Pacific Interfinish (APIC) 2010,2010.10.21,Biopolis, Singapore
- 12. Ways to Manage Both Strength and Ductility in Nanostructured Steels,N.tsuji,Int. Conf. on Advanced Steels 2010 (ICAS 2010),2010.11.9,中国•桂林
- 13. ふっ化物分離-モリブドけい酸青吸光光度法にほる鉄鋼試料含有微量けい素定量に おけるコンタミネーションによる空試験値への影響,芦野 哲也,戸澤 浩一,永井 満家,我 妻和明,日本鉄鋼協会第160回秋季講演大会,2010.9.25,札幌

- Three dimensional morphology of low carbon lath martensite,S. Morito, T. Furuhara, G. Miyamoto, N. Takayama and T. Ohba,31st Risoe Int. Symp. on Mater. Sci.,2010.9.9,Roskilde, Denmark
- 15. 電解析出法による高強度Ni-Wナノ結晶合金の作製,高島佐衣,上野景子,山崎 徹,日 本金属学会講演概要, 2010年秋期(第147回)大会,2010.9.25,札幌
- 16. Formation of Nanocrystalline Ni-W Alloys by Electrodeposition and Their Mechanical Proeprties,Tohru Yamasaki and Kazutaka Fujita,Extended abstract book of the Int. Symp. on Giant Straining Process for Advanced Materials,2010.11.19,福岡
- 17. X線回折法を用いたTWIP鋼の変形組織解析,佐藤 成男,山田 尚,吉村 俊基,高橋 洋 平,我妻 和明,鈴木 茂,日本鉄鋼協会第160回秋季講演大会,2010.9.25,札幌
- 18. α 鉄中のクロムと窒素の相互作用-窒素の平衡固溶度に及ぼすクロムの影響による 評価,田中友己,沼倉宏,古原忠,宮本吾郎,日本鉄鋼協会第161回春季講演大 会,2011.3.26
- 19. メゾスケール構造を持ったナノ結晶Ni-W合金の機械的性質,平山恵里,山崎 徹,日本 金属学会講演概要, 2010年秋期(第147回)大会,2010.9.25,札幌
- 20. High-Temperature Severe Plastic Deformation of Ferritic Steel by Torsion,A.Setiawan, D.Terada and N.Tsuji,NanoSPD5,2011.3.23,中国 · 南京
- 21. X線回折ラインプロファイル解析による鉄合金のミクロ組織解析,佐藤成男,我妻和明, 製鋼計測化学研究会第51回会議,2011.1.25,大阪

半導体

- 1. ガスソースMBE法による圧縮歪みSi//緩和Si1-xCx/Siヘテロ構造の形成,古川洋志, 有元圭介,山中淳二,中川清和,宇佐美徳隆,第58回応用物理学関係連合講演 会,2011.3.27,厚木市
- 2. Nanoscale phase separation in epitaxially-grown III-V alloys,M. Ishimaru,8th Japanese-Polish Joint Seminar on Micro and Nano Analysis,2010.9.6,京都
- 3. Naturally-formed nanoscale phase separationin epitaxially-grown III-V semiconductor alloys, M. Ishimaru, Y. Tanaka, S. Hasegawa, H. Asahi, K. Sato, T. J. Konno, Microscopy and Microanalysis 2010, 2010.8.2, ポートランド、米国
- 4. Formation of Fe nanowires along dislocations in Si ,R. Takenaka, Y. Kamimura, K. Edagawa, I. Yonenaga,The 2nd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC2),2010.6.24,名古屋
- 5. EBIC/CL classification of small angle grain boundaries in multicrystalline Si,T.Sekiguchi, J. Chen, H. Onodera, R.Prakash, S. Ito,E-MRS fall meeting,2010.9.14, ワルシャワ、ポーランド

セラミックス

1. ハライドCVD法により作製した窒化インジウム(InN)結晶の形態制御,村瀬 智宏,杉浦 永,坂元 尚紀,脇谷 尚樹,鈴木 久男,平成22年度粉体工学会秋期研究発表 会,2010.12.1,東京都 2. Growth Mechanism of Hexagonal InN Crystals/Flowers by APHCVD,Naonori Sakamoto, Tomohiro Murase, Haruka Sugiura, Noaki Wakiya, and Hisao Suzuki,The 3rd International Symposium on Innovations in Advanced materials for Optics & Electronics,2010.10.19,富山県

磁性、磁性材料

- 1. フッ素置換フェニルニトロニルニトロキシドの構造と磁性,神澤 恒毅,西原 禎文,野尻 浩之,細越 裕子,日本化学会第91春季年会,2011.3.28,神奈川
- 2. Single-Molecule Magnet Behavior Enhanced by Magnetic Coupling between 4f-3d Spins,A. Okazawa, H. Nojiri, T. Ishida, and N. Kojima,The 12th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM 2010),2010.10.8,北京、中国
- 3. Spin current study of spin glass AgMn using spin pumping effect,R. Iguchi, K. Ando, E. Saitoh and T. Sato,The 2nd International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications,2010.7.15,仙台
- 4. Magnetic properties of FePt bit patterned media investigated by MFM,Z. Yan, S. Takahashi, T. Sakon, Y. Kondo, J. Ariake, S. Ishio,第34回日本磁気学会学術講演会,2010.9.6,つくば
- 5. ランタノイドイオンと銅イオンを組み合せた単分子磁石における交換相互作用の解明, 藤原 慶,渡邉 亮,岡澤 厚,田中 豪,吉居俊輔,野尻浩之,石田尚行,第四回分子科学 討論会,2010.9.14,大阪
- 6. La₂CrFeO₆薄膜におけるCr/Feの自発的再配列とフェリ磁性,大友 明,酸化物特異構 造の形成と機能創発ワークショップ,2011.1.25,横浜
- Controlled B-site ordering in Sr₂CrReO₆ double perovskite films by using pulsed laser interval deposition,S. Chakraverty, A. Ohtomo, M. Kawasaki,KINKEN-WAKATE 2010,2010.12.2,仙台
- 8. Spin-polarizzed Surface States of metastable Co(001) surface,Takeshi Kawagoe,International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials,2010.6.1,大阪
- 9. L1₀型FePtRh規則合金薄膜における強磁性ー反強磁性相変化とナノ構造体の作製, 長谷川 崇,日本素材物性学会,2010.6.22,秋田
- 10. LaxNd18-xLi8Fe5O39の合成と磁気的性質,武田篤,中西伸次,小林亮太,大石克嘉,Siân E. Dutton,Peter Battle,日本セラミックス協会年会,2011.3.27,静岡県浜松市
- 11. STM study of FePt(001) films,T. Kawagoe, M. Mizuguchi, S. Mitani, and K. Takanashi,The 2nd International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications,2010.7.14,仙台
- 12. Observation of next nearest neighbor interaction in the magnetic state of epitaxially grown Sr2TaFeO6 double perovskites,S. Chakraverty, A. Ohtomo, M. Saito, S. Tsukimoto, Y. Ikuhara, M. Kawasaki,17th International Workshop on Oxide Electronics,2010.9.21,淡路
- Exchange Couplings in One-dimentionally Arrayed 4f-3d Heterometallic [Ln₂Cu₂]_n Compounds,A. Okazawa, K. Fujiwara, R. Watanabe, S. Yoshii, H. Nojiri, and T. Ishida,The 12th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM 2010),2010.10.8,北京、中国

- Determination of Exchange Couplings in Dinuclear 4f-3d Heterometallic Nano-Sized Magnets, T. Ishida, R. Watanabe, K. Fujiwara, A. Okazawa, G. Tanaka, S. Yoshii, and H. Nojiri, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PacifiChem 2010), 2010.12.15, Honolulu, USA
- 15. FePt(001)薄膜のSTM/STS観察,川越 毅,水口将輝,三谷誠司,高梨弘毅,科学研 究費特定領域研究「スピン流の創製と制御」平成22年度研究会,2010.6.24,京都
- 16. スピングラス/強磁性接合におけるスピンダイナミクスII,井口亮,安藤和也,齊藤英治, 佐藤徹哉,日本物理学会 2010年秋季大会,2010.9.25,大阪
- 17. フェルダジル系有機ビラジカルの磁性,岩瀬賢治,山口博則,野尻浩之,細越裕子,日本 物理学会第66回年次大会,2011.3.25,新潟
- 18. 有機ビラジカルBIP-V2の分子内および分子間磁気相互作用,多田晶美,下川統久朗, 中野博生,松尾晶,金道浩一,野尻浩之,西原禎文,細越裕子,日本物理学会秋季大会 2010,2010.9.25,大阪
- 19. 4f-3d金属三核錯体における交換相互作用のランタノイドイオン依存性,島田貴士,藤 原 慶,岡澤 厚,田中 豪,野尻浩之,吉居俊輔,石田尚行,日本化学会第91回春季年 会,2011.3.26,横浜
- 20. L1₀ FePt thin film with [001] crystalline growth fabricated by SiO₂ addition/RTA process and dot pattering,S. Ishio, T. Narisawa, S. Takahashi, T. Hasegawa, H. Yamane, Y. Kondo, J. Ariake,The 9th Perpendicular Magnetic Recording Conference (PMRC2010),2010.5.19,仙台

生体材料

- MAO処理によるTNTZ合金の硬組織適合性の改善,堤 祐介,仲井正昭,堤 晴美,新家 光雄, 土居 壽,野村 直之,塙 隆夫,日本金属学会2011年春期(第148回),2011.3.26, 東京
- 2. 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Ca-P-Na-Ti-Si-O系薄膜の 作製と評価,玉手聡一郎,上田恭介,後藤孝,春日敏宏,小幡亜希子,成島尚之,軽金属学 会,2010.5.23,大阪
- 3. 歯科用Co-Cr-Mo合金の機械的特性におよぼすCrおよび窒素の影響,依田慶太,野村 直之,千葉晶彦,塙 隆夫,五十嵐順正,日本歯科理工学会,2010.4.18,東京
- 4. Fabrication of Ca-P-Na-Ti-Si-O thin film on titanium by RF magnetron sputtering,1. K. Ueda, S. Tamate, T. Goto, A. Obata, T. Kasuga and T. Narusima,Tohoku-Harvard GCOE Program Research Student Workshop,2011.1.6,マサチューセッツ、アメリカ
- 5. ドライプロセスを利用したチタンの骨適合化表面処理,上田 恭介,日本金属学会・日本 鉄鋼協会東海支部 第58回若手材料研究会「生体材料の進展」,2011.1.25,名古屋
- 6. 脊椎固定器具用チタン合金の開発,仲井正昭,新家光雄,成田健吾,趙暁麗,趙幸鋒, 柴田稔也,東北大学金属材料研究所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,2010.8.30,仙台
- 7. 歯科用Co-Cr-Mo合金の硬さにおよぼすCrおよびNの影響,依田慶太,野村直之,千葉 晶彦,塙 隆夫,五十嵐順正,日本歯科理工学会,2010.10.10,岐阜

8. RFマグネトロンスパッタリング法により作製したCa-P-Na-Ti-Si-O系薄膜の生体外評価,玉手聡一郎,上田恭介,後藤孝,小幡亜希子,春日敏宏,成島尚之,日本金属学会,2010.9.26,北海道

非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

- 1. 構造不規則性を導入したCeRu2の磁性と超伝導,雨海有佑,松井修平,桃野直樹,高野 英明,村山茂幸,日本物理学会 2010秋季大会,2010.9.26,大阪
- 溶射法による高耐食性Fe-Cr-Mo-P-C系アモルファス合金皮膜の形成,小牧正博,三 村恒裕,倉橋隆郎,神崎昌久,山崎 徹,日本金属学会講演概要,2010年秋期(第147回) 大会,2010.9.27,札幌
- 3. Thermal expansion of structure-disordered heavy-fermion Ce alloys,Y. Amakai, S. Murayama Y. Obi, H. Takano, N. Momono, K. Takanashi,International Conference on Heavy Electrons,2010.9.18,東京
- 4. 構造不規則重い電子系Ce合金の磁場中電気抵抗,雨海有佑,村山茂幸,桃野直樹,高 野英明,小尾俶久,高梨弘毅,日本物理学会 第66回年次大会,2011.3.27,新潟
- 5. 亜共晶Zr-Cu-Ni-Al系金属ガラスの過冷却液体における粘性と熱安定性,森 毅,山崎 徹,菊池丈幸,横山嘉彦,井上明久,日本金属学会講演概要, 2010年秋期(第147回)大 会,2010.9.26,札幌
- Zr-Cu-Ni-Al-(Ag, Au, Pd, Pt)系金属ガラスの過冷却液体粘性と機械的性質,荻野洋行,山崎 徹,菊池丈幸,横山嘉彦,井上明久,日本金属学会講演概要, 2010年秋期(第147回)大会,2010.9.25,札幌
- Viscosity and Thermal Stability of Supercooled Liquids in Hypoeutectic Zr-Cu-Ni-Al Bulk Metallic Glasses, T. Yamasaki, T. Mori, M. Yamada, T. Kikuchi, Y. Yokoyama and A. Inoue, 2010 MRS-Fall Meeting, Symposium U, 2010.11.29, Boston, MA, U. S. A.

薄膜、超微粒子

- 1. 溶液レーザーアブレーション法で作製した有機ナノ粒子水溶液の吸収スペクトルと粒 子径の相関,大畠正裕,尾崎信彦,秋元郁子,第58回応用物理学関係連合講演 会,2011.3.25,厚木
- 2. 溶液レーザーアブレーション法によるキナクリドンキノンのナノ粒子作製,大畠正裕,尾 崎信彦,秋元郁子,第21回光物性研究会,2010.12.11,大阪
- 3. 溶液レーザーアブレーション法による有機ナノ粒子作製,大畠正裕,尾崎信彦,秋元郁子,励起ナノプロセス研究会第六回研究会,2010.11.2,堺
- 4. 銅クラスターへの酸素と一酸化炭素の共吸着,平林慎一,市橋正彦,日本物理学会 第 66回年次大会,2011.3.26,新潟
- 5. Temperature Dependence of Optical Absorption Spectrum of the Silver Dimer Ion Measured by Photodissociation and Photon-trap Spectroscopy, Akira Terasaki, Kazuhiro Egashira, Christof Bartels and Tamotsu Kondow, International Symposium on Small Particles & Inorganic Clusters XV, 2010.9.19, オアハカ、メキシコ
- 6. Coadsorption of O₂ and CO onto Isolated Copper Cluster Ions,Masahiko Ichihashi and Shinichi Hirabayashi,The Fifth General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization (ACCMS-VO),2010.12.10,仙 台

- 7. Development of the Apparatus for Cryogenic Cooling of Metal Cluster Ions by He Droplets -Incorporation of Cobalt Ions into Rare Gas Clusters-,Hideho Odaka and Masahiko Ichihashi,The Fifth General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization (ACCMS-VO),2010.12.10,仙台
- 8. Cocatalytic Effects of Pt-Ag Bi-Element Clusters Supported on Silicon Surface,Hisato Yasumatsu and Tetsuichiro Hayakawa,The Fifth General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization (ACCMS-VO),2010.12.10,仙台

結晶成長、欠陥

- 1. How numerical calculation of crystal growth contributes to the quality of silicon and SiC crystals,Koichi Kakimoto,X International Conference of Polish Society for Crystal Growth - ICPSCG-9,2010.5.24,Gdańsk-Sobieszewo, Poland
- 2. Numerical analysis of light elements transport in a unidirectional solidification furnace,Koichi Kakimoto,E-MRS 2010 Spring Meeting,2010.6.9,Strasbourg, France
- 3. PVTを用いたSiC結晶成長における化学量論的数値解析,高 冰,中野 智,陳 雪江, 西澤伸一,柿本浩一,SiC及び関連ワイドギャップ半導体研究会第19回講演 会,2010.10.21,つくば
- How numerical calculation on crystal growth contributes to the quality of crystals of silicon and SiC,Koichi Kakimoto,The 16th. International Conference on Crystal Growth,2010.8.10,Beijing, China
- 5. Analysis of SiC single crystal sublimation growth by fully coupled compressible multiphase flow simulation, B. Gao , X. J. Chen, S. Nakano, S. Nishizawa, K. Kakimoto, The 16th. International Conference on Crystal Growth, 2010.8.10, Beijing, China
- Control of Light Elements in Multi-crystalline Silicon Grown by Unidirectional Solidification using Numerical and Experimental Analysis,Koichi Kakimoto,Photovoltaic Materials and Manufacturing Issues,2010.10.5,Denver, Colorado, USA
- 7. First principles calculations on local strains of SiGe alloys, R. Taniguchi, Y. Yamamoto, S. R. Nishitani, and I. Yonenaga, 第20回日本MRS学術シンポジウム, 2010.12.20, 横浜
- 8. Formation of compressively strained Si/Si1-xCx/Si(100) heterostructure using gassource MBE,H. Furukawa,K. Arimoto,J. Yamanaka,K. Nakagawa,N. Usami ,K. Sawano,Y. Shiraki,CGCT-5,2010.6,Suntec、シンガポール
- 9. First principles calculations of structure energy difference of semiconductor compounds,Y. Masaki, Y. Yamamoto, S. R. Nishitani, and I. Yonenaga,日本MRS学術 シンポジウム,2010.12.20,横浜
- 10. Oxygen-related defects in Czochralski germanium crystals grown using boron oxide,T. Taishi, Y. Hashimoto, H. Ise, Y. Murao, T. Ohsawa, Y. Tokumoto, Y. Ohno and I. Yonenaga,13th International Conference on Extended defects in Semiconductors,2010.9.19,ブライトン、イギリス
- 11. 化合物半導体の積層欠陥エネルギーと構造エネルギー差,正木佳宏,山本洋介,西谷 滋人,米永一郎,日本金属学会,2010.9.25,北海道

- Evaluation of oxygen-related defects in Ge crystals grown from the melt covered by B₂O₃,T. Taishi, Y. Hashimoto, H. Ise, Y. Murao, T. Ohsawa, Y. Tokumoto, Y. Ohno and I. Yonenaga,The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2010,2010.11.14,岡山
- 13. B₂O₃ で覆われた融液から成長したCZ-Ge 結晶中の酸素の特徴,太子敏則,橋本佳男, 伊勢秀彰,大澤隆亨,米永一郎,第71回応用物理学会学術講演会,2010.9.14,長崎
- 14. B₂O₃で覆われた融液から成長したCZ-Ge結晶中の酸素ドナーの挙動,太子敏則, 橋本 佳男,伊勢秀彰,大澤隆亨,村尾優,米永一郎,第58回応用物理学関係連合講演 会,2011.3.26,厚木
- 15. 過冷却液体からのY3AI5O12(YAG)結晶成長その場観察,小山千尋,水野章敏,渡邉匡人,小原真司,第58回応用物理学関係連合講演会,2011.3.26,東京
- Stacking fault energy and structure energy difference of semiconductor compounds,Y. Masaki, T. Ohshima, Y. Yamamoto, S. R. Nishitani, and I. Yonenaga,Calphad XXXXIX,2010.5.23,Jeju, Korea
- 17. Micropipes and surface energy of compound semiconductors,S.R.Nishitani, K. Togase, Y. Tokumoto, and I. Yonenaga,Calphad XXXXIX,2010.5.27,Jeju, Korea
- CONTROL OF CONCENTRATIONS OF LIGHT ELEMENTS IN CRYSTALLINE SILICON FOR SOLAR CELLS, Koichi Kakimoto, 2010 International Symposium on Crystal Growth (The 20th Anniversary of the Korean Association of Crystal Growth), 2010.11.8, Seoul, Korea
- 19. Local strains in SiGe alloys for the strained silicon,R. Taniguchi, Y.Yamamoto, S. R. Nishitani, and I. Yonenaga,Calphad XXXXIX,2010.5.23,Jeju, Korea
- 20. SiC溶液成長における低周波電磁波撹拌の影響,乾 史憲,高 冰,中野 智,寒川義裕, 柿本浩一,SiC及び関連ワイドギャップ半導体研究会第19回講演会,2010.10.21,つくば
- 21. Dislocation density and oxygen concentration in Czochralski germanium crystals grown using boron oxide,T. Taishi, Y. Hashimoto, H. Ise, Y. Murao, T. Ohsawa, Y. Tokumoto, Y. Ohno and I. Yonenaga,The 16th International Conference on Crystal Growth,2010.8.11,北京、中国
- 22. 準安定溶媒エピタキシー(MSE)法による SiC の結晶成長,西谷滋人,戸賀瀬健介,金子 忠昭,徳本有紀,米永一郎,日本金属学会,2010.9.27,北海道
- 23. SiGe固溶体の局所的な歪みの第一原理計算,谷口僚,山本洋佑,西谷滋人,米永一郎, 日本金属学会,2010.9.25,北海道
- 24. SiC結晶成長の最近の発展,柿本浩一,Gao Bing,X. J. Chen,白桃拓哉,中野 智,寒川義 裕,西澤伸一,パワーデバイス用シリコンおよび関連半導体材料に関する研究 会,2011.1.21,北海道
- 25. Czochralski germanium crystal growth with low dislocation density and oxygen impurities,T. Taishi,The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2010,2010.11.14,岡山
- 26. シリコン結晶系太陽電池の結晶成長の基礎,柿本浩一,第7回「次世代の太陽光発電 システム」シンポジウム,2010.7.9,北九州

- 27. Growth of oxygen-rich germanium crystals with low dislocation density,T. Taishi, H. Ise, T. Ohsawa, Y. Tokumoto, Y. Ohno and I. Yonenaga,European Materials Research Society 2010 Spring Meeting,2010.6.7,ストラスブール、フランス
- 28. 減圧HVPE法によるAINホモエピタキシャル成長,野村拓也, 奥村健太, 三宅秀人, 平松 和政, 江龍 修, 福山博之, 第58回応用物理学関係連合講演会, 2011.3.25.厚木
- 29. 窒化サファイア基板上に成長したAIN薄膜の微細構造観察,上野耕平,太田実雄,藤岡洋,福山博之,第58回応用物理学関係連合講演会,2011.3.25.厚木

表面、界面

- 1. Effect of excitation states of nitrogen on the surface nitridation of steels,S. Sato, H. Hirai, S. Araki, and K. Wagatsuma,Asia Pacific Interfinish (APIC) 2010,2010.10.26,The BIOPOLIS, Singapore
- 2. その場処理XPSを利用した金属表面レーザー窒化プロセスの解析,大津直史,我妻和明,日本鉄鋼協会,2010.9.26,札幌

結晶構造(X線、電子線回折)

- 1. Calcium silico-phosphates in angrites and experimentally-heated eucrite: Implication for their crystal chemistry and crystallization,Mikouchi T., Yamaguchi A., Sugiyama K. and Kato Y.,33rd NIPR Symposium on Antarctic Meteorites,2010.6.9,東京
- 2. Structure of nagelschmidtite Ca₇Si₂P₂O₁₆,Sugiyama K., Kato Y., and Mikouchi T.,20th General Meeting of the International Mineralogical Association,2010.8.24,ブダペスト、 ハンガリー
- 3. Mineralogy and crystallography of Calcium silico-phosphate in Northwest Africa 4590 angrite, Mikouchi T., Sugiyama K., W. Satake and Amelin Y.,42nd Lunar and Planetary Science Conference, 2011.3.8, ウッドランズ、米国

電気的、光学的性質

- 1. ジュール加熱によるナノワイヤ構造変化のTEMその場観察,河野日出夫,日本顕微鏡 学会第54回シンポジウム,2010.11.13,石川
- 2. シリコンナノチェインのジュール加熱によるナノチューブ形成,河野日出夫,野上隆文,大 野裕,市川聡,日本顕微鏡学会第66回学術講演会,2010.5.25,名古屋
- 3. SiCナノワイヤのジュール加熱によるグラファイトTEMその場観察,河野日出夫,森祐揮, 日本物理学会2010年秋季大会,2010.9.25,大阪
- 4. Formation of nanotubes of carbon by joule heating of carbon-contaminated Si nanochains,Hideo Kohno,International Symposium on Technology Evolution for Silicon Nano-Electronics (ISTESNE),2010.6.3,東京
- 5. ナノワイヤの電顕内ジュール加熱によるカーボンナノ構造生成,河野日出夫,日本顕微 鏡学会関西支部特別企画講演会,2010.12,大阪

- 6. 液相析出法と陽極酸化によるAI表面への機能性酸化物皮膜の形成,藤田諒太,坂入 正敏,菊地竜也,永田晋二,化学系学協会北海道支部2011年冬期研究発表 会,2011.2.11,札幌
- 7. Graphitization of SiC nanowires by Joule heating,Hideo Kohno and Yuhki Mori,23rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2010),2010.11.10,福岡
- Formation of Al₂O₃ Nano-dots with LPD and Anodizing,R. Fujita, M. Sakairi, H. Jha and T. Kikuchi,The 2nd Japan-Korea Joint Symposium for ARS & Capacitor,2010.6.27,Gyeongju, Korea
- 9. SiCナノワイヤのジュール加熱によるグラファイト化,河野日出夫,森祐揮,第71回応用 物理学会学術講演会,2010.9.16,長崎
- 10. 低周波誘電率とSTMでみるK_{0.3}MoO₃のCDW状態における電子線照射効果および不 純物置換効果,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 2010年秋季大会,2010.9.23,堺

電気化学的性質、腐食、触媒

- 1. Corrosion Behavior of Titanium Oxide Coated Magnesium,M. Sakairi, R. Fujita, T. Kikuchi and S. Nagata,The Fifth International Symposium on Marine Corrosion and Control,2010.9.13,青島、中国
- 2. 液相析出法による金属上への機能性薄膜の形成,藤田諒太,坂入正敏,菊地竜也,日本 化学会北海道支部2010年夏期研究発表会,2010.7.24,函館

機械的性質

1. Role of Grain Boundaries in Mechanical Properties of Bulk Nanostructured Metals,N.Tsuji,iib 2010,2010.7.2,鳥羽

低温

- 部分分子置換したk-(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃におけるT*近傍での静磁化率,米山直樹, 佐々木孝彦,小林典男,日本物理学会第66回年次大会,2011.3.27,新潟
- 2. Pr_{1-x}Ca_xCoO₃系酸化物の金属-絶縁体転移における元素置換効果II,佐々木寛子,藤 代博之,内藤智之,日本物理学会2010年秋季大会,2010.9.24,堺

強磁場、高圧

- 1. Nanofragmentation of mullite and its application to Whipple bumper shield, T. Atou, N. Kawai, K. Kondo, S. Ito, M. Kikuchi, 11 th Hypervelocity Impact Society, 2010.4.14, フラ イブルグ、ドイツ
- 2. Comparative study of peculiar nano-textures induced by shock wave in aluminosilicates,T. Atou, S. Ito, M.Kikuchi,4 th Science and Technology of Advanced Ceramics,2010.6.22,横浜

- 3. シリマナイト族アルミノケイ酸塩の衝撃誘起アモルファス化とその生成要因,阿藤敏行, 山田貴明,伊藤俊,菊地昌枝,第51回高圧討論会,2010.10.22,仙台
- 4. 衝撃実験による準安定物質の回収,阿藤敏行,新子亮,後藤茂太,春季第58回応用物理 学関係連合講演会,2011.3.25,相模原

超高温、プラズマ

- Removal of Spectral Interference in Radio-frequency Glow Discharge Plasma Optical Emission Spectroscopy by Using Bias-current Modulation Technique,K. Wagatsuma,The 16th International Symposium on Advanced Techniques and Applications,2010.11.1,Changwon, Korea
- Two dimensional observation of nitrogen radicals in a microwave induced nitrogen plasma at atmospheric temperature, Y. Arai, S. Sato, N. Yamashita, A. Kojyo, Y. Okamoto, and K. Wagatsuma, The 16th International Symposium on Advanced Techniques and Applications, 2010.11.1, Changwon, Korea
- Application of laser ablation laser induced fluorescence spectroscopy for measurements of non-metallic light elements in steel, H. Kondo, N. Hamada, and K. Wagatsuma, The 10th. ICSI & CCATM 2010 Meeting, 2010.9.12, Beijing, China
- 黒鉛炉原子吸光法における金属モディファイヤーの発現機構の金相学的考察,森本 峻,芦野 哲也,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 49回会議,2011.5.11,名古屋
- 5. Spetially-resolved observation of the excitation temperature in a glow discharge plasma for atomic emission spectrometry, M. Matsuta and K. Wagatsuma, The 4th Asia-pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, 2010.11.26, Chengdu, China
- Two dimensional observation of nitrogen radicals in a microwave induced nitrogen plasma at atmospheric temperature, Y. Arai, S. Sato, N. Yamashita, A. Kojyo, Y. Okamoto, and K. Wagatsuma, The 16th International Symposium on Advanced Techniques and Applications, 2010.11.1, Changwon, Korea
- Bias-current modulation method using a Fourier transform analyser in radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry, S. Urushibata and K. Wagatsuma, The 10th. ICSI & CCATM 2010 Meeting: Beijing, 2010.9.12, Beijing, China
- 大気圧マイクロ波誘導プラズマにおける窒素ラジカル種の2次元測定,荒井 勇喜,佐藤 成男,山下 昇,古城 篤志,岡本 幸雄,我妻 和明,日本鉄鋼協会第160回秋季講演大 会,2010.9.25,札幌
- 9. 変調測光法を応用した高周波グロー放電発光分析法における分光干渉の除去,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50回会 議,2010.10.25,東京
- Properties of re-deposited layer formed by Be seeded D-He mixture plasma tungsten interactions,K.Tokunaga, M.J. Baldwin, D. Nishijima, R.P. Doerner, S. Nagata, B. Tsuchiya, H. Kurishita, T. Fujiwara, K. Araki, Y. Miyamoto, N. Ohno and Y. Ueda ,19th International Conference on Plasma Surface Interactions,2010.5.25,San Diego, USA

照射、原子力(材料)

1. Plasma Surface Interaction on the Surface of Tungsten Divertor Tiles in LHD,M. Tokitani, N. Yoshida, S. Masuzaki, N. Noda, A. Sagara, H. Yamada, A. Komori, LHD experiment group, S. Nagata, B. Tsuchiya,19th International Conference on Plasma Surface Interactions,2010.5.25,サンディエゴ、アメリカ

照射、原子力(材料)

1. RCNP 実験の経験から,鷲山幸信,RCNP研究会,2010.9.29,大阪

計算材料科学

- 1. Calculation of carrier transport properties of group-III/IV clathrate semiconductors based on electronic structure calculation,K. Akai, Y. Kono, K. Kishimoto, S. Shimamura,The Fifth General Meeting of ACCMS-VO,2010.12.10,仙台
- 2. Equilibration of long chain polymer melts by MD/Continuum hybrid method,Y. Senda, Janne Blomqvisto, and Risto M. Nieminen,The Fifth General Meeting of ACCMS-VO,2010.12.10,仙台
- Atomic Force Microscopy Simulation by MD/continuum Hybrid Method,Y. Senda, T. Tsukinari, S. Shimamura, Janne Blomqvisto, and Risto M. Nieminen,The 45th annual meeting of the Finnish Physical Society,2011.3.31,Helsinki, Finland
- 4. 粉粒体の偏析の相図に関するシミュレーション研究,高平孝典,菅翔太,仙田康浩,嶋村 修二,粉体工学会 2010年度 春期研究発表会,2010.5.26,京都
- 5. 粉粒体の均一な混合に関するシミュレーション研究, 菅翔太, 高平孝典, 仙田康浩, 嶋村 修二, 日本鉄鋼協会・日本金属学会 中国四国支部 講演大会, 2010.8.10, 山口
- 6. 第一原理計算を用いたIII/IV族ベース半導体クラスレートのキャリアー伝導の解析,赤 井光治,河野欣,岸本堅剛,日本物理学会 2010年秋季大会,2010.9.24,大阪
- 連続体/粒子ハイブリッド法による粗視化ポリマーモデルのシミュレーション,仙田康浩, Janne Blomqvisto, and Risto M. Nieminen,日本物理学会 2010年秋季大会,2010.9.24,大阪

発 行 日	2011 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