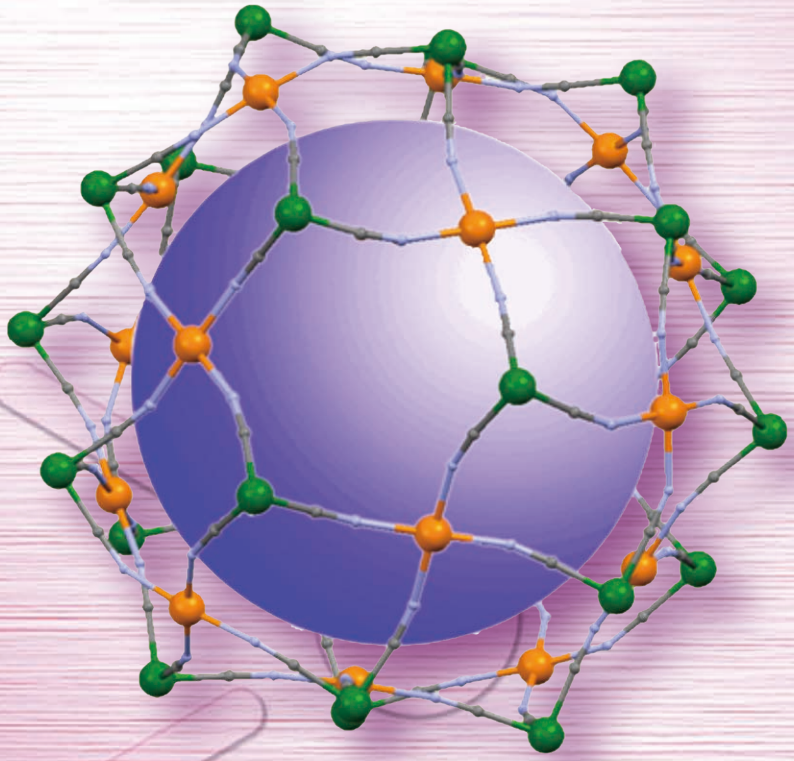
TOHOKU UNIVERSITY

Research

平成24年度

東北大学金属材料研究所
研究部共同研究報告

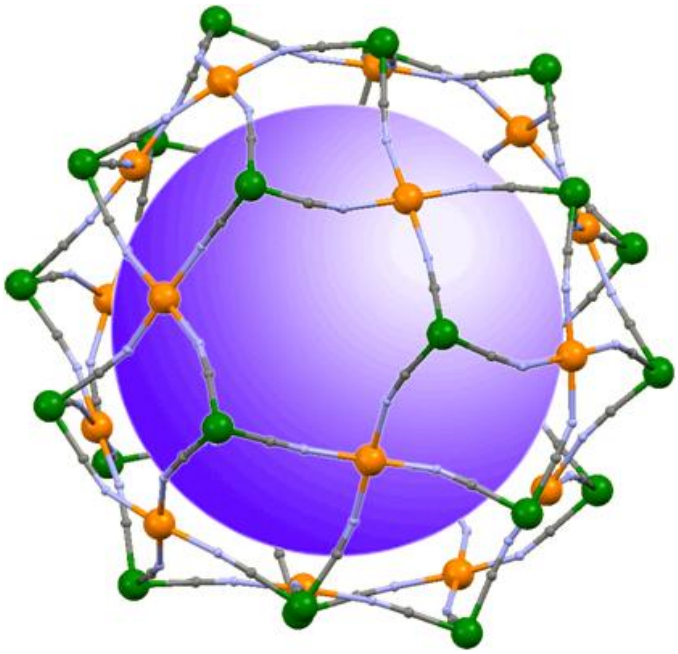


2013.6

High magnetic field physics on switchable coordination compounds

Osamu Sato, Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University
Hiroyuki Nojiri, IMR, Tohoku University

A magnetic metal–organic polyhedron of a cyanide-bridged $Fe^{II}_{24}Fe^{III}_{18}$ coordination complex were afforded under the self-assembly technique. The polyhedron can be regarded as a hollow spherical Prussian blue compound in which 18 Fe^{III} ions are positioned at the vertices of a highly symmetric entity known as a stellated cuboctahedron. Magnetic metal centers are ferromagnetically coupled, yielding the highest ground state spin number (S = 45) of any prepared molecule. Moreover, the polyhedron exhibits intramolecular charge transfer between Fe ions upon the reversible coordination bond formation/cleavage on Fe sites. The polyhedron also shows magnetization hysteresis at 0.5 K.



は　じ　め　に

研究部共同利用委員会　委員長　　杉　山　和　正

平成 24 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、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。

平成 24 年度は、東日本大震災からの復旧もほぼ完了し、震災以前の研究環境を取り戻すと同時に、共同利用研究を発展させるために若手研究者に手厚い支援をする新たな試みも開始することができました。これも、ひとえに皆様のあたたかいご支援・ご協力のたまものと感じております。しかしながら、東北地方の真の復興への道のりは依然として厳しい状況です。本所の「真に社会に役立つ新たな材料を創出することによって、文明の発展と人類の幸福に貢献する」という理念のもと、今後もよりいっそう材料科学研究の発展への支援活動を継続してまいります。皆様のご協力・ご支援をお願い致します。

平成 24 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 9 件（3 大学)、私立大学 17 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 2 件（2 高専)、その他 3 件（3 機関）の合計で 122 件が採択されました。本報告は平成 24 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（67 件)、金属ガラス総合研究センター（101 件)、強磁場超伝導材料研究センター（67 件）および計算材料科学センター（20 件）において共同利用研究が推進されております。それぞれの報告書にも併せて目を通して頂ければ幸いです。

平成２５年　６月

「第１回研究部共同利用・共同研究若手萌芽研究最優秀賞」表彰式

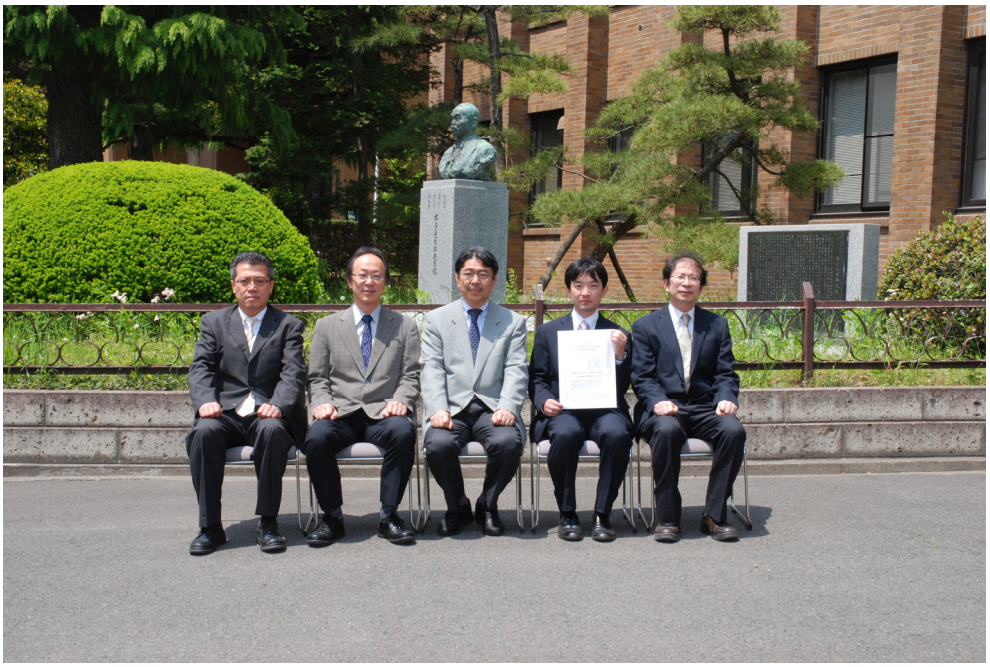
平成 25 年 5 月 21 日（金研創立記念日）に、「第 1 回研究部共同利用・共同研究若手萌芽研究最優秀賞」表彰式が開催されました。

この賞は、共同利用・共同研究で優れた成果を上げた若手研究者を表彰することにより、当人の研究意欲を高め、更なる研究の展開を支援し、もって材料科学研究分野の発展に資することを目的とするものです。

第 1 回目となる平成 24 年度は、下記の 1 名が受賞されました。

「歪み Si／$Si_{1-x}C_x$ ヘテロ構造における欠陥形成過程の解明と高品質膜形成プロセスの開発」

山梨大学大学院医学工学総合研究部　有元　圭介



（写真左から）

丸山正彦 事務部長、古原忠 副所長、新家光雄 所長、有元圭介 准教授、杉山和正 研究部共同利用委員会委員長

平成２４年度　研究部共同研究 採択一覧（機関別件数）

国立大学法人	
北海道大学	1
北見工業大学	2
弘前大学	4
秋田大学	1
岩手大学	1
東北大学	9
筑波大学	2
埼玉大学	1
東京大学	5
東京医科歯科大学	2
横浜国立大学	2
電気通信大学	1
静岡大学	2
福井大学	1
長岡技術科学大学	1
金沢大学	1
信州大学	2
山梨大学	3
名古屋大学	4
名古屋工業大学	1
三重大学	2
豊橋技術科学大学	1
京都大学	4
京都工芸繊維大学	1
奈良女子大学	1
大阪大学	6
広島大学	2
和歌山大学	1
島根大学	1
山口大学	2
香川大学	1
九州大学	4
九州工業大学	1
宮崎大学	1
熊本大学	1
鹿児島大学	2
小　計	77 件

公立大学	
大阪府立大学	5
兵庫県立大学	3
名古屋市立大学	1
小　計	9 件
私立大学	
東北学院大学	1
学習院大学	1
東京歯科大学	1
上智大学	2
東京都市大学	2
工学院大学	1
日本大学	1
新潟工科大学	1
愛知学院大学	1
豊田工業大学	1
立命館大学	1
関西大学	1
関西学院大学	1
近畿大学	1
広島工業大学	1
小　計	17 件
国立共同利用機関	
高エネルギー加速器研究機構	1
核融合科学研究所	2
小　計	3 件
独立行政法人	
物質・材料研究機構	4
宇宙航空研究開発機構	1
産業技術総合研究所	1
日本原子力研究開発機構	5
小　計	11 件
高等専門学校	
秋田工業高等専門学校	1
宇部工業高等専門学校	1
小　計	2 件
その他	
秋田県産業技術センター	1
(財)電力中央研究所	1
(財)高輝度光科学研究センター	1
小　計	3 件
合　計	**122 件**

研究部共同研究等件数調

・平成20年度～24年度

	重点研究		一般研究		若手萌芽研究		計	
	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数	申請件数	採択件数
平成20年度	(8) 12	(8) 12	77	75	16	16	(8) 105	(8) 103

＊（　　）はワークショップで内数

	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	6	6	88	88	21	21	6	6	121	121
平成22年度	3	3	93	93	16	15	6	6	118	117
平成23年度	3	3	101	101	22	22	8	8	134	134
平成24年度	3	3	100	97	17	16	6	6	126	122

目　　次

第１部　研究部　重点研究

磁性、磁性材料

1. 有機ラジカルと希土類からなる新規単分子磁石の開発とその比較的強い分子内磁気的相互作用の解明
石田 尚行 …… 1

非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

2. 液体構造の不均質性を利用した応力誘起ナノ結晶合金の作成
山崎 徹 …… 5

計算材料科学

3. 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
根城 均 …… 9

第２部　研究部　ワークショップ開催

半導体

1. 太陽電池材料開発の現在と未来 -半導体若手ワークショップ-
池田 茂 …… 15

セラミックス

2. 外部場励起粉体粉末冶金プロセスによる材料開発の基礎と応用
後藤 孝 …… 20

磁性、磁性材料

3. 4th International Workshop on Spin Caloritronics
Gerrit E.W. Bauer ····· 24

生体材料

4. 高度医療技術を支える金属系バイオマテリアルの研究開発
新家 光雄 ····· 29

照射、原子力（材料）

5. より安全・安心な原子力のために材料研究者ができることは何か？
永井 康介 ····· 33

分光、分析、NMR、メスバウアー

6. 素材製造プロセスおよび新素材開発の迅速化・高度化に資する分析・解析技術
北川 邦行 ····· 38

第３部　研究部　一般研究

金属・合金

1. X線回折法による鉄鋼材料の弾塑性ひずみ場解析
今福 宗行 ····· 43
2. カルシウム系ラーベス相合金の高密度水素化と水素の電子状態の研究
牧原 義一 ····· 44
3. βチタン合金の相安定性と機械的性質
村山 洋之介 ····· 45
4. バルク金属ガラスの自由体積緩和挙動と微細構造に関する研究
堀 史説 ····· 46
5. 超強加工した鉄の微細組織に及ぼす溶質原子の影響
沼倉 宏 ····· 48
6. ラスマルテンサイトの組織形成のメカニズム
森戸 茂一 ····· 49

7. Cu-Ni 合金中の Fe 及び Co 磁性微粒子の形成機構と物性評価
竹田 真帆人 …… 51
8. 逆磁歪式トルク・センシング用異方化リングコアおよび適合シャフト材の開発
島田 宗勝 …… 53
9. 鋼の動的相変態に伴う微視組織形成機構の解明
辻 伸泰 …… 55
10. Ti-Cr 合金のおける Cr 添加量と細胞適合性の関係
大津 直史 …… 57
11. Mo-Si-B 合金と炭化物の *in-situ* 複合化による新たな超高温材料の展開
吉見 享祐 …… 59

半導体

12. シリサイド半導体による Si 系薄膜結晶太陽電池
末益 崇 …… 61
13. 窒素原子層ドープ GaAs による量子相関光子生成に関する研究
矢口 裕之 …… 62
14. ZnO 基板を用いた窒化物半導体光導波路の作製
藤岡 洋 …… 64
15. Growth of high quality Si single crystals by adding Ge for photovoltaic applications
Mukannan Arivanandhan …… 65
16. 多結晶 Si 中の小角粒界の微細構造と電気的光学的性質
関口 隆史 …… 66
17. 疑似金属基板を用いた集積化 GaN 系面発光素子製作のための基本検討
本田 徹 …… 67
18. 高圧下における窒化インジウムの結晶成長機構の解明
寒川 義裕 …… 68
19. 新規大気圧プロセスによるシリコン融液からのマイクロ秒高速結晶成長制御に関する研究
東 清一郎 …… 69
20. Cu(In,Ga)Se_2 多結晶薄膜の局所構造と太陽電池性能の相関
峯元 高志 …… 71
21. III-V-N 型混晶半導体薄膜の赤外・紫外分光測定
窪谷 茂幸 …… 72

22. N 極性 GaN 結晶中の欠陥の性質とドーピング特性の解明に向けたディープレベル評価に関する研究
岡本 浩 …… 73
23. 窒化物半導体の光学評価
播磨 弘 …… 75
24. 加工ダメージから導入される各種欠陥の形成機構の解明
原田 博文 …… 76

セラミックス

25. 遷移金属酸化物系熱電変換材料の探索と高温熱伝導率測定
藤代 博之 …… 77
26. 全固体リチウムポリマー電池の界面電気化学特性解明
中山 将伸 …… 79
27. 再使用型宇宙往還機の耐熱材料の酸化現象に関する研究
八田 博志 …… 81
28. 新規作製法によるシンチレーター単結晶の育成と結晶評価
綿打 敏司 …… 85

超伝導材料

29. 三層構造ビスマス系高温超伝導体の大型単結晶育成法の研究
渡辺 孝夫 …… 87
30. 銅酸化物における複合励起状態の解明
森 道康 …… 89
31. 超伝導ナノ構造の転移温度上昇と磁束構造
加藤 勝 …… 91

磁性、磁性材料

32. ウラン系磁性超伝導体の単結晶育成と物性研究
佐藤 憲昭 …… 93
33. $L1_0$FePt-FeCo および $L2_0$FeCo に着目した高エネルギー積をもつ革新的磁石に関する基礎研究
石尾 俊二 …… 94

34. 蛍光 X 線ホログラフィーによる強磁性半導体 ZnSnAs2 薄膜の研究
内富 直隆 …… 96
35. 有機単結晶へのスピン注入とスピン伝導
小野 新平 …… 98
36. 外場応答性金属錯体の強磁場物性
佐藤 治 …… 99
37. 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 …… 100
38. 強磁性体 MnBi の合成と分解過程のその場観測
小山 佳一 …… 101
39. ウラン化合物における量子相転移の研究
本山 岳 …… 102
40. 界面構造を制御したグラフェン素子のスピン伝導測定
境 誠司 …… 103
41. 半導体及び非磁性体へのスピン注入及びスピン輸送特性の温度依存性評価
神田 哲典 …… 104
42. 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 …… 105
43. 価数揺動自由度を有する Ru スピンダイマー系のＮＭＲ
後藤 貴行 …… 106
44. ホイスラー合金におけるハーフメタル物質の探索
重田 出 …… 108
45. スピンギャップ有機磁性体の磁気励起に関する研究
細越 裕子 …… 110
46. マルチフェロイック物質の電場誘起磁気秩序と強誘電性の中性子散乱研究
木村 宏之 …… 111

複合材料

47. 異種の微量元素を介在した Belite(β-C_2S)結晶の安定性とフォノン特性
桜田 良治 …… 112
48. 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 …… 114

生体材料

49. 歯科用金銀パラジウム合金の硬さに及ぼす凝固組織と熱処理の影響
福井 壽男 …… 116
50. Ti 合金の液中でのフレッティング摩耗挙動
三浦 永理 …… 117
51. チタンの骨適合化を目的とした元素添加生体吸収性リン酸カルシウムコーティング膜からのイオン徐放
成島 尚之 …… 119

非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

52. 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 …… 120
53. 紫外・真空紫外透明ガラス材料の開発
清水 俊彦 …… 122
54. 金属ガラスのガラス遷移温度以下域でのクリープ挙動とその機構の解明
藤田 和孝 …… 123
55. ZnO 結晶化ガラスの発光特性と欠陥評価
高橋 儀宏 …… 124

薄膜、超微粒子

56. 小角 X 線散乱法による非晶質アルミニウムケイ酸塩ナノ物質の解析
月村 勝宏 …… 125
57. サブナノクラスターを基盤とした新物質創製を目指す実験と大規模計算の協同
市橋 正彦 …… 126
58. 単結晶強誘電体ナノロッドアレイの圧電特性とドメイン構造の観察
山田 智明 …… 127
59. 高エネルギー反応場による強誘電体キャパシタ用新規材料の開発
齊藤 丈靖 …… 128
60. 粒界修飾によるペロブスカイト型誘電体薄膜の絶縁性改善
内田 寛 …… 129

精製、溶解、凝固、接合、相図

61. 低温で融解する錯体水素化物混合物の水素吸蔵・放出特性に関する研究
竹下 博之 …… 130

結晶成長、欠陥

62. 昇華法における結晶成長の熱力学解析
柿本 浩一 …… 132
63. 荷電コロイド粒子の電気泳動を用いた溶液成長結晶化モデル系の構築
山中 淳平 …… 134
64. 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 …… 135
65. 半導体中転位を利用した磁性金属ナノワイヤの作製
枝川 圭一 …… 136
66. 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 …… 138
67. 格子欠陥の原子レベル実験と計算のつきあわせ
西谷 滋人 …… 139
68. TransXend 検出器用シンチレータの開発
神野 郁夫 …… 140
69. 次世代太陽電池に向けた高品質窒化物半導体薄膜の選択成長
三宅 秀人 …… 141
70. 1 ミクロン帯発光量子ドットの作製と構造評価
尾崎 信彦 …… 142

表面、界面

71. レーザー照射を利用した鉄鋼材料表面窒化技術の開発
大津 直史 …… 144
72. 単結晶表面におけるステップ自由エネルギーと線張力
鈴木 孝臣 …… 146

結晶構造（X 線、電子線回折）

73. 超重力を経験したマグネタイト単結晶の結晶構造
吉朝 朗 …… 147
74. 照射励起場により誘起された低次元ナノ構造体の極微構造解析
石丸 学 …… 148
75. 隕石中に見られる金属鉄・鉄化合物の構造と形成過程
三河内 岳 …… 149
76. 光学メディア物質 GeSbTe 結晶の３次元原子イメージ
細川 伸也 …… 150
77. イットリウム-マンガン系水素化物の高強度中性子全散乱測定による構造解析
池田 一貴 …… 152
78. Na-Al-Li 系ガーネット型フッ化物の構造不規則性と陽イオン間相互作用
中塚 晃彦 …… 154

電気的、光学的性質

79. ダイマー系有機導体のモット絶縁体相と電荷秩序相の競合
寺崎 一郎 …… 155
80. 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 …… 156
81. マイクロＰＤフッ化物の研究
猿倉 信彦 …… 157
82. シリコン結晶中の結晶粒界におけるキャリア物性の総合的理解
福山 敦彦 …… 158

電気化学的性質、腐食、触媒

83.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 …… 160

機械的性質

84. 歯科用 Co-33Cr-Mo-N 合金の組織と機械的特性におよぼす N 濃度の影響
野村 直之 …… 162

低温

85. 有機伝導体 κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Cl の部分分子置換よる化学圧力効果
米山 直樹 ····· 163

超高温、プラズマ

86. 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 ····· 164

照射、原子力（材料）

87. バナジウム合金の照射硬化とミクロ組織の相関に関する研究
福元 謙一 ····· 165
88. LHD で使用された各種ダイバータタイル表面の構造解析と水素同位体捕捉量の定量評価
時谷 政行 ····· 166
89. Zr-Nb 合金の水素吸収と水素脆化
渥美 寿雄 ····· 167
90. 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
長坂 琢也 ····· 168

照射、原子力（アクチノイド）

91. f 金属錯体の磁気異方性制御
梶原 孝志 ····· 170
92. ^{225}Ac や ^{213}Bi の α 線を利用した悪性黒色腫治療の検討
鷲山 幸信 ····· 171

中性子、電子、イオン、X 線散乱

93. 高性能 Ge モノクロメーター結晶の開発
金子 耕士 ····· 172

94. 放射光核共鳴散乱ホログラフィーの研究
岡田 京子 ····· 173
95. 共鳴非弾性Ｘ線散乱による電子ドープ型銅酸化物超伝導体の磁気励起の研究
石井 賢司 ····· 174

計算材料科学

96. 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 ····· 176
97. 全電子混合基底第一原理プログラム TOMBO の開発と応用
大野 かおる ····· 177

第４部　研究部　若手萌芽研究

金属・合金

1. 新規開発シンチレータの高感度な中性子検出器への応用
高橋 弘充 ····· 178
2. 金合金薄膜の欠陥構造と多孔質化への影響について
中谷 聡子 ····· 179

半導体

3. 歪み Si／$Si_{1-x}C_x$ ヘテロ構造における欠陥形成過程の解明と高品質膜形成プロセスの開発
有元 圭介 ····· 180
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 ····· 182
5. ガラス上における高品質 Ge 層の化学気相成長
都甲 薫 ····· 184

超伝導材料

6. 高い反強磁性転移温度をもつ鉄系化合物 TlFe2Se2 の磁性
飯久保 智 ····· 185

生体材料

7. 電気化学的表面処理による TNTZ 合金の硬組織適合性の向上
堤 祐介 ····· 186
8. 異なる熱処理プロセスで処理した歯科鋳造用 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の擬似口腔内での耐食性
武本 真治 ····· 187
9. HPT (High Pressure Torsion) 加工により作製したバルクナノβ型チタン合金の耐食性
戸高 義一 ····· 188
10. 希土類酸化析出物を利用したチタンの結晶粒微細化
上田 恭介 ····· 189

薄膜、超微粒子

11. 強誘電体薄膜に対する電極からの応力印加効果に関する研究
坂元 尚紀 ····· 190

電気的、光学的性質

12. Ge 量子ドットにおける光電変換機能の探索
太野垣 健 ····· 191
13. 無機層状化合物の励起子発光によるシンチレータ材料の探索
荻野 拓 ····· 193

機械的性質

14. ミクロ-マクロ有限要素解析を用いた塑性加工問題の金属材料組織予測
渡邊 育夢 ····· 195
15. 高 Mn オーステナイト鋼におけるマルテンサイト変態と高速変形
上路 林太郎 ····· 196

照射、原子力（アクチノイド）

16. フタロシアニン型配位子を用いた新規アクチノイド錯体の合成と性質
福田 貴光 ····· 197

第５部　研究発表リスト

1. 平成２４年度研究部共同研究 分野別研究発表一覧····· 198
2. 発表論文····· 199
3. 国際会議・国内学会・シンポジウム等における発表····· 208

第　1　部

研究部　重点研究

【研究部】

有機ラジカルと希土類からなる新規単分子磁石の開発と その比較的強い分子内磁気的相互作用の解明

研究代表者名
電通大先進理工・石田尚行

研究分担者名
東北大学金属材料研究所・野尻浩之、吉居俊輔、Michael L. Baker
東大院総合文化・岡澤 厚
電通大先進理工・井田由美、村上里奈、金友拓哉

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、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。単分子磁石は磁気的に孤立した系であるため、分子に内在する交換相互作用を調査するのにうってつけの題材である。この交換相互作用の定量に 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。

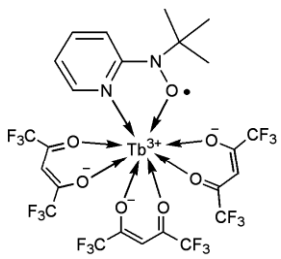
スピン源として重要なものの一つに 2p スピンを持つ有機フリーラジカルと呼ばれる化学種がある。ラジカルは本来反応中間体として不安定であり単離できないと考えられがちであるが、立体保護効果などの条件が整えば安定化され、磁性材料としての応用も可能となる。酸素原子上にスピン中心を持つニトロキシド（アミノキシルとも呼ばれる）ラジカル類は、その酸素原子が金属イオンへの配位能力も同時に有する。したがって、そのような錯化合物は、4f-2p あるいは 3d-2p ヘテロスピン系の研究題材となる。特に、4f-2p 系は研究例が少なく、物質系自体の新規性が高いことに加えて、その中に働く 4f-2p 交換相互作用を評価することは全く前例のない研究となる。

本研究の目的であるが、まず、4f-3d で培った我々の手法が、4f-2p 系を含めて一般的に適用可能であるかどうかを確認する。次に、系統的研究を進めて、4f-2p 系における 4f イオン依存性を調査し、周期律との関係を明らかにする。最後に、4f-3d 交換相互作用が単分子磁石の性能にどのような影響を与えるか、その性能向上のために処方箋を与えることができるかどうかの考察を進める。

2．研究経過と研究成果

有機ラジカルとして三種類を検討した。

(1) *tert*-ブチル 2-ピリジルニトロキシド(2pyNO)を用いた系



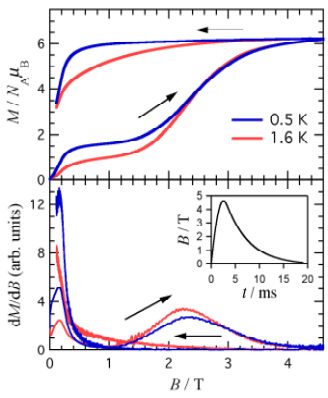


図 1．(左) Tb-2pyNO の分子構造と、(右) パルス磁化。

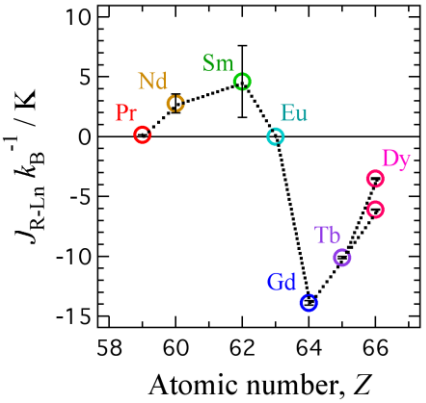


図 2．$J_{4f\text{-}2p}$ と原子番号 Z の関係。

2pyNO は当研究グループのオリジナルである。これは室温、空気下で単離することが難しいが、金属錯形成させることにより安定化し、室温空気下で取り扱えるようになる。金属イオンの原料としては hfac

塩を用いて錯形成し、一般式 $[Ln(hfac)_3(2pyNO)(H_2O)_n]$ で表される物質群が得られた（Ln-2pyNO と略記）。hfac は hexafluoroacetylacetonate を指し、配位数を限定させるキャップとしての役割と、金属のルイス酸性（配位を受ける能力）を向上させる目的で使われる。Ln 依存性の調査を研究目標に掲げているので、結晶構造解析は重要である。つまり、磁気カップリングに差異が見られた場合、結晶同形であるゆえ理由を Ln イオンへ帰属できる。本研究課題におけるほとんどすべての試料の同定は、構造と化学組成を含めて、単結晶 X 線結晶構造解析から行われている（図 1 左）。

重希土類（原子番号の大きい側）は単分子磁石の開発においては、大きな磁気モーメントを持つこと、大きな磁気異方性を示しやすいことという理由から、第一に選ばれるイオンである。重希土類の検討を進めていく過程で、Ln = Tb が単分子磁石として振る舞うことを明らかにした（図 1 右）。今回、重希土類に加えて軽希土類の物質群を合成し、単分子磁石開発ならびに交換相互作用測定の研究の対象とした。

結果として軽希土類の中から、単分子磁石として振る舞うものを得ることはなかったが、HF-EPR 手法により 4f-2p の交換相互作用パラメータ $J_{4f\text{-}2p}$ を系統的に測定し、その 4f イオン依存性を明らかにすることができた。$J_{4f\text{-}2p}$ を求める手順は $J_{4f\text{-}3d}$ の場合と同様であり、以前の本報告書類で既に述べている。希土類のモーメントを Ising スピンとして取り扱い、磁化測定と HF-EPR の併用によりスピン平行と反平行のエネルギー準位線の交差磁場を精密に測定する。交差磁場が正ならば反強磁性的カップリング、負ならば強磁性的カップリングと同定される。さらにその大きさから定量的に交換パラメーター$J_{4f\text{-}2p}$を導くことができる。Ln-2pyNO のような単純な二中心系は解析方法の適用モデルとして重要である。

図 2 のプロットには、Ln-2pyNO シリーズについて測定された $J_{4f\text{-}2p}$ の結果を重ね書きしてある。Ln = $_{57}$La～$_{64}$Gd では組成 $[Ln(hfac)_3(2pyNO)(H_2O)]$ となり、結晶学的に独立な分子は一つだった。Ln = $_{65}$Tb～$_{68}$Er では組成 $[Ln(hfac)_3(2pyNO)]$ で、結晶学的に独立な分子は 2 つとなった。わずかなイオン半径の差により配位数が変化するものと考えられる。しかし局所的なラジカル-Ln 配位の環境は類似している。なお、交換相互作用の測定で、Ln = $_{66}$Dy の場合に 2 種の吸収が観測されたのは（図 2）、2 種の分子に由来すると考えられる。その観点から、Ln = $_{65}$Tb で一種の吸収しか見出されなかったことは奇妙である。相互作用の大きさが本装置の観測窓の限界に近いために、より大きな相互作用を持つ他方が測定できなかったという可能性が考えられる。

また、Gd-2pyNO については SQUID 磁化率から交換相互作用が –13.8(3) K と求められた。この値は、Gd-ニトロキシドラジカルにおいて知られているものの中で最大であることがわかった。酸素原子上のスピン密度の大きい系を用いること、Ln-O 結合長を短縮させる五員環キレートを導入したことが功を奏したと考えられる。

(2) ヒドロニトロニルニトロキシド(HNN)を用いた系

ニトロニルニトロキシド類は室温、空気下で単離できる有機ラジカルであり、本研究ではその中で立体的に最も小さい HNN を選んだ。実際、$Ln(hfac)_3$ 塩との錯形成を行なうと、Ln = Gd のときに Ln/Radical = 1/3 のものが得られた。一方、Gd よりも重希土類側の Ln では、Ln/Radical = 1/2 のものが主として得られた（図 3 左）（$Ln\text{-}HNN_2$ と略記）。構造と組成は単結晶 X 線結晶構造解析から求めた。

$Ln\text{-}HNN_2$ について、単分子磁石の性能の評価を進めたが、現在のところ芳しい成果は得られていない。一方、交換相互作用の評価を進めると、Ln = Tb, Dy について EPR スペクトルにおいて明瞭な 2 つのシリーズの吸収線が現れることがわかった。ヘリウム温度領域で周波数を 95 GHz から 405 もしくは 450 GHz まで振り、そのスペクトルを縦軸に周波数でオフセットして重ね書きしたものがそれぞれ図 3 中と右である。直線はそれぞれのシリーズを結んだものであり、磁場切片が交差磁場に相当する。$Tb\text{-}HNN_2$ では交差磁場が –11.8(6) T と –2.19(6) T、$Dy\text{-}HNN_2$ では –9.4(5) T と –1.17(2) T と求められた。分子内に存在する 2 つの HNN ラジカルは結晶学的に独立であるため、一見してそれぞれのラジカルに対応した吸収が測定されたように思われる。

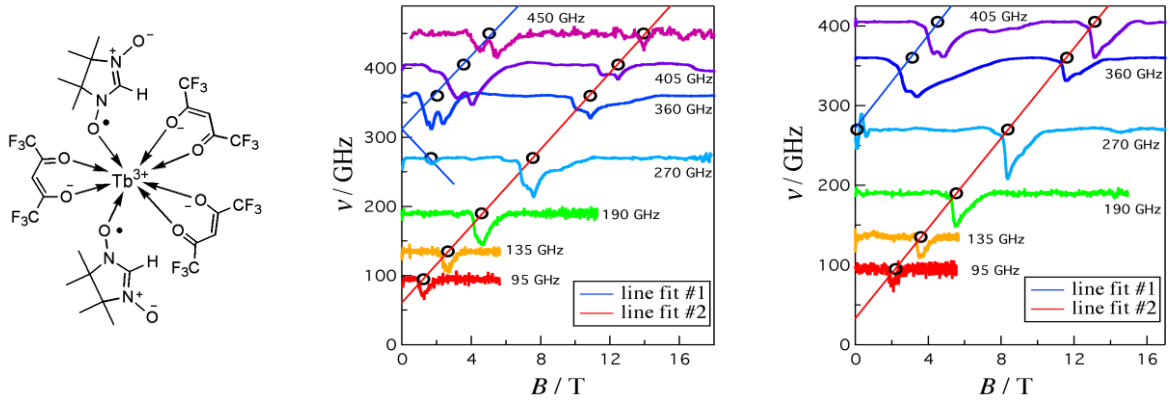
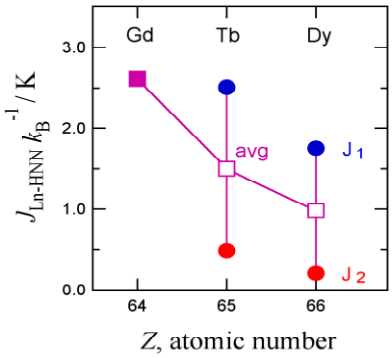


図 3.（左）$Tb\text{-}HNN_2$ の分子構造、（中）$Tb\text{-}HNN_2$ の HF-EPR 結果、（右）$Dy\text{-}HNN_2$ の HF-EPR 結果。

これまで、4f-3d で有効であった手法を Ln-HNN_2 系に適用し、以下のハミルトニアンに基づいて解析した。それぞれ相互作用定数は $J_{\text{Tb-HNN}}/k_B$ = +2.51(16)、+0.485(11) K、および、$J_{\text{Dy-HNN}}/k_B$ = +1.75(11)、+0.211(3) K と求められた。詳細に見ると、それぞれの吸収はこのモデルでは説明できない小さい分裂が見られ、解析についてはまだ検討の余地がある。対応する Gd-HNN_2 においては、SQUID 磁化率の解析から $J_{\text{Gdy-HNN}}/k_B$ = +2.61(2) K（平均値）と求められた。

$$\hat{H} = -J_1 \hat{J}^z_{\text{Ln}} \cdot \hat{S}_{\text{Rad1}} - J_2 \hat{J}^z_{\text{Ln}} \cdot \hat{S}_{\text{Rad2}} - \mu_B H^z (g_{\text{Ln}} J^z_{\text{Ln}} + g_{\text{Rad1}} S_{\text{Rad1}} + g_{\text{Rad2}} S_{\text{Rad2}})$$

重希土類の誘導体では、Gd の場合と同一の $J_{\text{Ln-HNN}}$ の符号をもつこと（この場合は $_{64}$Gd, $_{65}$Tb, $_{66}$Dy のいずれの場合も強磁性的カップリング）、Ln = Gd、Tb、Dy はこの順に原子番号を増すに従って $J_{\text{Ln-HNN}}$ が弱くなるという傾向が 4f-3d のときと同様に見出されているため（図４）、本算出は概数値としては認めてよいものであろう。吸収が分裂する原因については現在検討中であり、中性子非弾性散乱の実験を平成２５年度に実施する。その試料調達として重水素化誘導体の合成なども行った。



（右）図４. Ln-HNN_2 における $J_{\text{4f-2p}}$ と原子番号 Z の関係。

(3) TEMPO を用いた系

安定有機ラジカルとして市販もされている TEMPO ラジカルは、スピンプローブとして広範に利用され、種々の誘導体も開発されている。しかし、金属イオンへの配位という研究はそれほど多くない。今回、TEMPO と Ln(hfac)$_3$ との反応から Ln/Radical = 1/2 の錯体を得た（図５左）（Ln-$TEMPO_2$ と略記）。既知化合物同士からなるこれほど単純な物質が文献未知であったことは、この分野が未開拓であることの現れである。結晶構造解析によれば、この物質群は、Ln = $_{60}$Nd～$_{70}$Yb のすべてで同形である。TEMPO の分子骨格は脂肪族で構成されており、分子同士が van der Waals 接触する部分での原子上に有効なスピン密度を持たない。これまでの (1), (2) の系で分子間の交換相互作用の存在が分子内の解析の妨げになっていたこともあったが、Ln-$TEMPO_2$ 系は理想的な磁気的孤立性を持つと予想される。また、ニトロキシド基に局在スピンが高濃度で存在するため強い $J_{\text{4f-2p}}$ を期待できる。

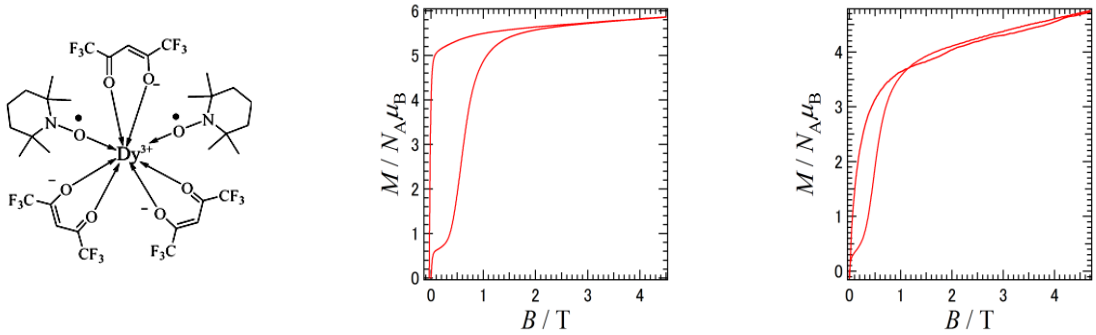


図５.（左）Dy-$TEMPO_2$ の分子構造と、（中）Dy-$TEMPO_2$、（右）Er-$TEMPO_2$ のパルス磁化（0.5 K）。

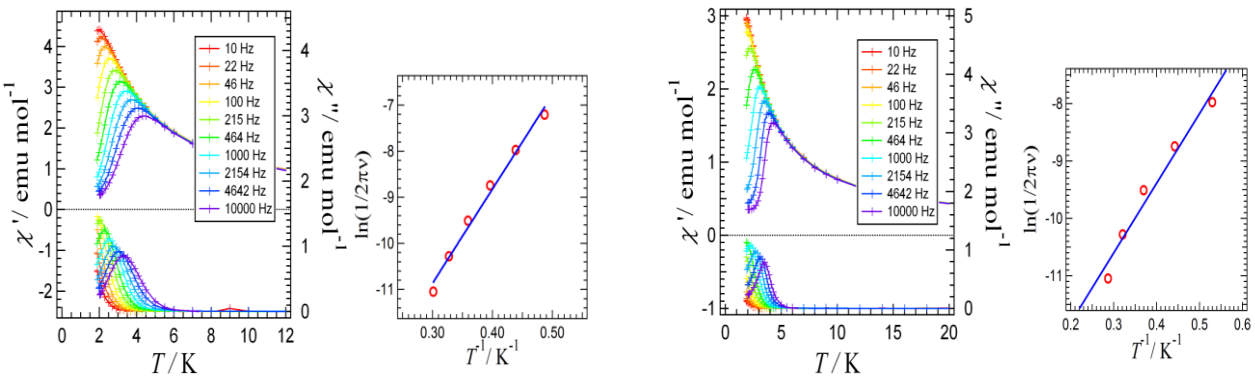


図６.（左）Dy-$TEMPO_2$ および（右）Er-$TEMPO_2$ の交流磁化率と Arrhenius プロット。

この系で重希土類の比較検討を進めたところ、単分子磁石挙動を示したものは、$_{66}$Dy および $_{68}$Er の誘導体であった（それぞれ図５中、右）。$_{65}$Tb, $_{67}$Ho の誘導体は単分子磁石挙動を示さなかった。スピンが半整数である Kramers イオン $_{66}$Dy および $_{68}$Er は、単分子磁石を与えるのに好都合な二重井戸ポテンシャルを潜在的に有する。整数スピンとなる $_{65}$Tb, $_{67}$Ho が単分子磁石にならなかったのは、結晶場が単分子磁石に適する一軸異方性を与える形状になっていないということであろう。なお、Er を基調とする単分子磁石は珍しいものである。この単分子磁石性を特徴づけるアレニウス挙動は図６に示されている。ここで交流磁化率は直流磁場 1000 Oe 印加のもとで測定された。磁化の反転に関わる活性化エネルギー（Δ）の実測値は、Dy-$TEMPO_2$ および Er-$TEMPO_2$ についてそれぞれ 20.4(11) K と 12.2(13) K だった。

さらに、HF-EPR 測定を行なったところ、周波数最大 405 GHz、磁場最大 25 T という条件で有意と思われるラジカルの吸収は認められなかった。TEMPO ラジカルの特徴は、前述のように局在したスピンにあり、酸素原子上のスピン密度が高いほど、交換相互作用は大きくなると予想される。酸素原子上のスピン密度は概ね窒素原子上のスピン密度と比例し、溶液中の有機ラジカルの窒素原子による超微細構造定数 a_N は、2pyNO で 10.2 G、TEMPO で 15.7 G であった。2pyNO を用いた場合の相互作用に比べてさらに 1.5 倍の大きさの相互作用が働く可能性があり、EPR 吸収が測定窓に入ってこなかったということかもしれない。

３．まとめ

以上のように、有機ラジカルと希土類からなる新規単分子磁石の開発については、Tb-2pyNO、Dy-$TEMPO_2$、Er-$TEMPO_2$ などを見いだすことができ、その比較的強い分子内磁気的相互作用の解明としては、Ln-2pyNO, Ln-$TEMPO_2$ については軽、重希土類全般を、Ln-HNN_2 については重希土類の測定を網羅的に調査した。4f-3d で培った交換相互作用を直接測定する我々の手法が、4f-2p 系を含めて一般的に適用可能であることを確認した。系統的研究を進めて、4f-2p 系においても 4f イオン依存性を調査することは可能と思われる。ただし、4f-3d の場合に比べて、4f-2p の場合には、その相互作用が大きくなる。4f-3d では架橋配位子を経由した超交換相互作用であるのに対して、4f-2p の場合には、スピン中心原子が直接結合しているのだからそれは当然として、相互作用が強くなり過ぎて EPR で測定し難くなることも指摘できる。その場合には、他の測定手段も含めて総合的な観点から研究を進める必要がある。

なお、本研究テーマと平行して、単分子磁石の開発として新規骨格であるニッケル(II)の三核錯体も検討した。この錯体では Ni イオン同士が強磁性的にカップルし、分子として基底 $S = 3$ となった。この相互作用は架橋イオンが仲介しており、Ni-O-Ni 角が直角に近いことなどから矛盾なく超交換相互作用のモデルで説明できる。また、単結晶磁化を測定し、分子が一軸磁気異方性を有することも明らかにされた。HF-EPR の測定結果およびそのシミュレーションから、Ni イオンのゼロ磁場分裂パラメータ D を求めることができた。

4f-3d 系単分子磁石の研究については、測定自体は先年度に終了していたが、研究内容をとりまとめて *Dalton Trans.* にて出版した。その際、掲載号の裏表紙に採用されるなどの評価を受けることができた。salen と呼ばれる配位子を含む 4f-3d のヘテロ二核錯体において、3d イオンとして磁性軌道の対称性の異なる銅(II) とオキソバナジウム(IV) を用いたところ、重希土類と Cu(II)イオンの場合には強磁性的カップリングが働くが、V(IV) イオンを用いた場合には反強磁性的カップリングが働くということを明らかにした。さらにその大きさは周期表上 Ln が Gd から離れるに従って弱くなる、ということもわかった。

本研究費は、貴所野尻研究室内にあるパルス磁化測定装置および HF-EPR 測定装置の実験の出張費用として、また一部は化学薬品の購入にも当てられ、本課題推進のために有効に利用された。ここに謝意を表する。

発表論文

1) “Magnetic Study on Radical-Gadolinium(III) Complexes. Relationship between the Exchange Coupling and Coordination Structure,” T. Ishida, R. Murakami, T. Kanetomo, and H. Nojiri, *Polyhedron* in press (2013); doi: 10.1016/j.poly.2013.04.004.
2) "Oximato-bridged Light-lanthanoid Ln_4Cu Complexes Showing Ferromagnetic Ln-Cu Exchange Coupling," K. Fujiwara, A. Okazawa, G. Tanaka, S. Yoshii, H. Nojiri, and T. Ishida, *Chem. Phys. Lett.,* **530**, 49-54 (2012).
3) “Exchange Coupling in TbCu and DyCu Single-molecule Magnets and Related Lanthanide and Vanadium Analogs,” T. Ishida, R. Watanabe, K. Fujiwara, A. Okazawa, N. Kojima, G. Tanaka, S. Yoshii, and H. Nojiri, *Dalton Trans.,* **41**, 13609-13619 (2012) (Journal Back Cover).
4) “A New Family of Trinuclear Nickel(II) Complexes as Single-Molecule Magnets”, R. Biswas, Y. Ida, M. L. Baker, S. Biswas, P. Kar, H. Nojiri, T. Ishida, and A. Ghosh, *Chem. Eur. J.*, **19**, 3943-3953 (2013).

研　究　課　題　名

液体構造の不均質性を利用した応力誘起ナノ結晶合金の作成

研究代表者名
兵庫県立大学大学院工学研究科・山崎 徹

研究分担者名
東北大学金属材料研究所・横山嘉彦，加藤秀実
物質・材料研究機構・土谷浩一
宇部工業高等専門学校・藤田和孝
兵庫県立大学大学院・山田 昌弘（院生），吉田慎二（院生）、神里　良（学部）
宇部工業高等専門学校（専攻科生）・木原 好昭、有吉 文彬

１．はじめに

ナノ結晶合金や金属ガラスは優れた機械的特性を有する極めて均質な材料であり、次世代の金属系ナノ・マイクロマテリアルとして注目されている。これら材料は高硬質材料であり、一般に、塑性変形中のさらなる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。

一方、本申請者らは、これまでに電解析出法を利用して結晶粒径が約 6 nm の Ni-W 合金薄膜を作製し引張試験を実施したところ、加工硬化を伴った約 0.8%程度の塑性伸びが観察され、破断面近傍で局所的な結晶粒成長を伴うさらなる硬化が生じていた。この硬化の原因として、結晶粒径が約 20nm 以下の領域で観察される逆ホールペッチ則に従って、さらなる硬質化が生じたものと考えられた。以上のとこから、高硬質のナノ結晶合金に加工硬化性能を付与するためには、結晶粒径が 20nm 以下の超微細ナノ結晶組織を形成させることが必要であると考えられた。

このような超微細ナノ結晶組織を有するバルク状合金の新しい作製方法として、過冷却液体構造に不均質性を付与した金属ガラスを作製し、これに応力誘起の超微細ナノ準結晶相を均一に分散析出させる方法を試みた。予備実験結果において、Zr65Cu20Ni5Al10Au3 金属ガラスに、予め(Tg-50K)-90min の熱処理を施し、これに 50%の圧延処理を行うと、Shear Bands に沿って粒径が 10nm 以下の準結晶相が多数析出し、圧縮変形能の大きな改善が認められた。このような超微細ナノ準結晶相の析出は熱処理後の圧延処理により初めて観察された。本合金では、予熱処理により、Ｔｇの低下と過冷却液体粘性の低下が観察され、準結晶核の形成前駆段階としての強結合と弱結合領域の形成による不均質性が生じたと推定された。

本研究では、準結晶相の析出が容易な各種の金属ガラス合金を作製し、熱処理による過冷却液体中の構造の不均質性の発現機構について検討する。また、その後の応力誘起による超微細ナノ準結晶相の析出を進行させ、結晶粒径が 20nm 以下の高強度・高延性ナノ準結晶バルク材料の創製を目指した。金属ガラスに大量に塑性ひずみを導入する手法として強ひずみ加工 (High Pressure Torsion, HPT)法を用い、金属ガラス中に微細なナノ結晶相を大量に析出分散させることを試みた。

２．研究経過

高硬質材料であるナノ結晶材料や金属ガラスに延性を付与するためには、従来から、ナノ結晶合金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数多く試みられており、Prof. E. Ma や Prof. D. H. Kim らを先駆者として知られている[1-4]。しかしながら、これら従来の手法では母相の劣化を招き、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、本質的に脆く、延性のある金属材料の開発が望まれている。

本申請者らは、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[5-9]、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。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[10-11]。また、Zr65Cu20Ni5Al10Au3 金属ガラスに、予め(Tg-50K)-90min の熱処理を施し、これに 50%の圧延処理を行うと、Shear Bands に沿って粒径が 10nm 以下の準結晶相が多数析出し、圧縮変形能の大きな改善が認められた。このような超微細ナノ準結晶相の析出は熱処理後の圧延処理により初めて観察された。このことから、HPT 等の強加工法を用いることにより、バルク状の金属ガラスにおいても電解析出法で作製したナノ結晶 Ni-W 合金と類似の構造を形成できると推定された。

本研究では、$Zr_{65}Cu_{17}$ $Al_{10}Ni_5Au_3$ 金属ガラスに微細なナノ結晶相を大量に析出分散させる目的で HPT 加工を施し、それら構造と機械的特性についてしらべた。供試材としては $Zr_{65}Cu_{17}Al_{10}Ni_5Au_3$ 金属ガラスを用い

た。母合金をアーク溶解により溶解し、10 mm×40 mmL の形状に鋳造した。as-cast 材及び(T_g-50) K で 5.4 ks の予備熱処理材(以下、annealed 材と呼ぶ)について HPT 加工を施した。HPT 加工は、試料形状 10 mm×0.85 mmL，圧力 5 GPa，回転速度 1 rpm，N (回転数)=0，0.5，1，10，50 の条件で行った。X 線回折測定は Cu-$K\alpha$線を用い、管電圧 45 kV，管電流 200 mA で行った。熱分析はPerkin Elmer社製 DSC8500 を用い加熱速度 40 K/min で行った。ビッカース硬度測定は荷重 200~1000 g，保持時間 15 s で行った。

２．研究成果

2-1. HPT 加工による $Zr_{65}Cu_{17}Al_{10}Ni_5Au_3$ 金属ガラスの構造の変化

Fig. 1 に，HPT 加工を施した $Zr_{65}Cu_{17}Al_{10}Ni_5Au_3$ 金属ガラスの as-cast 材および annealed 材の X 回折図形を示す． as-cast 材および annealed 材の加工前はアモルファス単相であったか，N=0~50 回転の加工後においても、一部に Zr_2Ni 相の析出が観察された。しかしながら、全体的には、ほぼアモルファス状のブロードな X 線回折パターンが観察された．このような傾向は、as-cast 材および annealed 材ともに同様であり、顕著な差異は認められなかった。

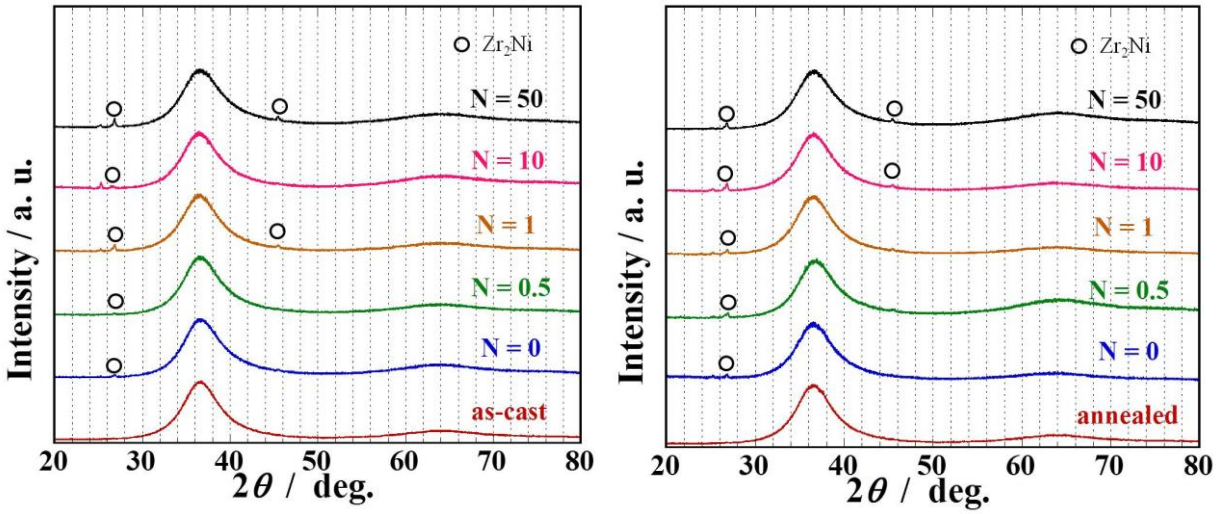


Fig. 1　XRD patterns of the as-cast and annealed $Zr_{65}Cu_{17}Al_{10}Ni_5Au_3$ BMG.

2-2. HPT 加工材の微小部 X 線回折測定

上述のように、HPT 加工を施した $Zr_{65}Cu_{17}Al_{10}Ni_5Au_3$ 金属ガラスには、一部に Zr_2Ni 相の析出が観察されたが、これは資料中に発生した局部的な割れに沿って摩擦発熱を生じ、結晶化を起こしたものと推定された。

Fig. 2 に、N=0 回の 5 GPa 加圧直後ぼ金属ガラス試料表面の FE-SEM 写真の反射電子像と、反射電子像でコントラストの明るい部分と暗い部分の微小部 X 線回折像の違いを比較した結果を示す。コントラストの暗い領域の構造は Zr_2Ni と I-phase の結晶相が析出していた。一方、残りの大部分のコントラストの明るい領域の構造はアモルファス特有のハローパターンを示していることがわかる。

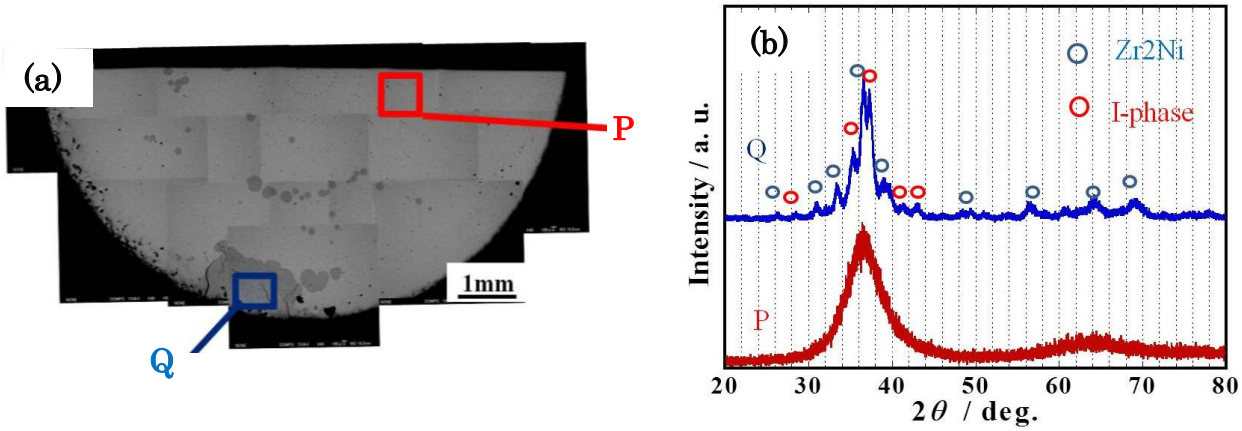


Fig. 2　(a)FE-SEM back scattering image of the annealed $Zr_{65}Cu_{17}Al_{10}Ni_5Au_3$ BMG at N=0.
(b) Micro beam XRD patterns of framed areas of P and Q in Fig. 2 (b).

2-3. 高分解能 TEM 観察

Fig. 2 に示したように、試料の大部分を占めるコントラストの明るいアモルファス領域に着目して TEM 観察を行った。 Fig. 3 および Fig. 4 に annealed 材の HPT，N=10 回転材と N=50 回転材の TEM 観察の結果

を示す。HPT 加工前では、アモルファス構造が観察されたが、Fig. 3 に示すように、N=10 回転材では、アモルファス母相の中に結晶粒径が 5～10 nm 程度の超微細なナノ結晶粒子が高密度に分散した組織を示しており、ナノ結晶粒子界面には、アモルファス相が残留している。このような組織は、これまで電解析出法で作製したナノ結晶 Ni-W 合金で観察された組織ときわめて類似しているが、ナノ結晶 Ni-W 合金の場合では、X 線回折パターンはブロード化した FCC 結晶の回折ピークが観察されたのに対して、本合金の場合には、Fig. 2 に示した X 線回折パターンにおいては、アモルファス相と大きな差異は見いだせない。一方、N=50 材では、強加工によって再び全面がアモルファス化していることが分かる。この原因として、Tsutchiya らは、強加工により大量に導入されたフリーボリュームがアモルファス化を進行させたと考えている[12].

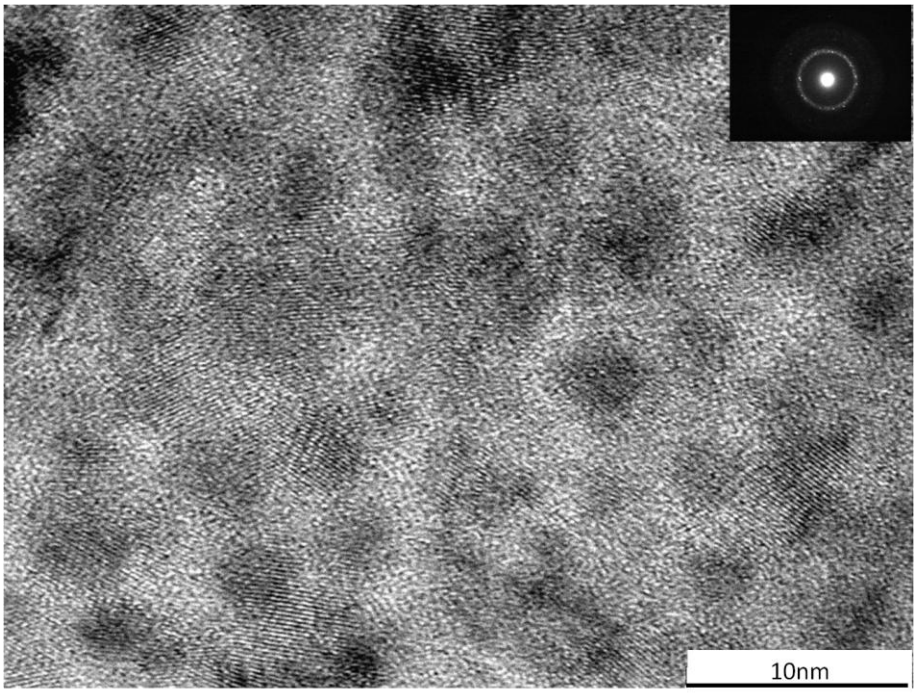


Fig.3 HR-TEM image and selected-area electron diffraction pattern of the annealed $Zr_{65}Cu_{17}Al_{10}Ni_5Au_3$ BMG **at** N = 10.

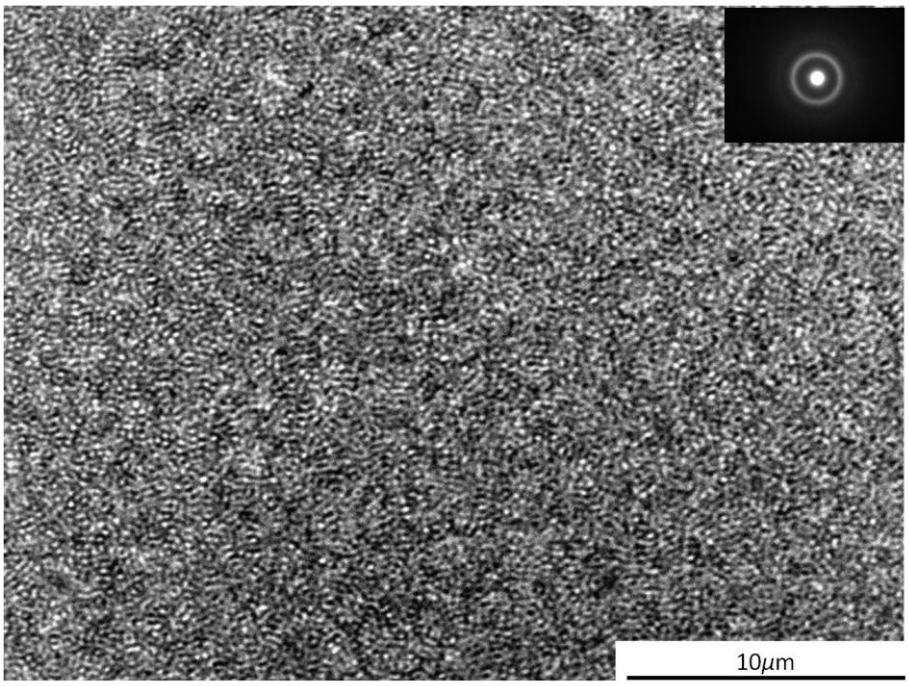


Fig.4 HR- TEM image and selected-area electron diffraction pattern of the annealed $Zr_{65}Cu_{17}Al_{10}Ni_5Au_3$ BMG **at N = 5**0.

2-3 ビッカース圧痕からみた塑性変形性

Fig. 5 に 1000gf でビッカース硬度測定後の圧痕とその周りの組織を光学顕微鏡で観察した結果を示す。as-cast 材の加工前では圧痕の周囲に明瞭なせん断帯が認められた．一方，annealed 材では加工前材においてはせん断帯の形成が認められるが，as-cast 材ほど顕著ではなかった． N=0 においてもせん断帯が確認された．しかしながら N=10 材ではせん断帯が認めらず，均一な塑性変形を示した．一方，N=50 材においては、強加工によるアモルファス化の影響が認められ、硬度の低下が認められる。せん断帯の発生も認められず，均一な塑性変形を示した．

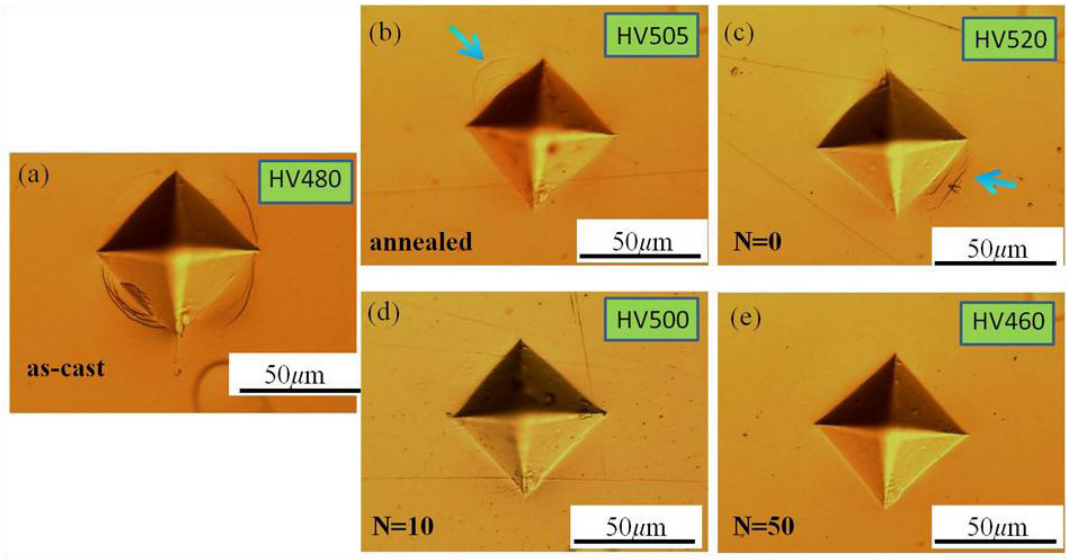


Fig.5 (a)-(d) Optical microscope images of indents in the as-cast $Zr_{65}Cu_{17}Al_{10}Ni_5Au_3$ BMG (a) as-cast, the annealed $Zr_{65}Cu_{17}Al_{10}Ni_5Au_3$ BMG (b) annealed, (c) N=0, (d) N=10, (e) N=50.

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一な変形により塑性変形を生じ脆性的な破断を生ずる。これが実用化への大きな障害となっている。一方、$Zr_{65}Cu_{17}Al_{10}Ni_5Au_3$ 金属ガラスに HPT 法により強加工を施すと、結晶粒サイズが 5～10nm 程度の超微細なナノ結晶組織を形成できることが明らかとなった。ビッカース神戸試験時の圧痕の形状を観察すると、このようなナノ結晶材ではせん断の発生は認められず、塑性変形性の向上が認められる。このように、ナノ結晶粒を高密度に析出させることにより、塑性変形帯内部のダイナミックなナノ準結晶相の粒成長等を生じさせることが可能であり、これを利用して、逆ホールペッチ即にしたがった加工硬化を発現させることが可能と考えられる [14-16]。今後は、このような超微細ナノ結晶構造を有するバルク状材料の開発ととの力学的特性を明らかにする予定である。

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]T. Yamasaki and K. Fujita, Proc. of Int. Symp. on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM 2010), 34-37, Kyushu University Press.
[10]Y. Yokoyama, T. Yamasaki, P. K. Liaw, A. Inoue, Acta Materialis 56, 6097-6108 (2008).
[11]Y. Yokoyama, K. Fujita, A. Inoue et. al., Philosophical Magazine Letters, (2008), in press.
[12] F.Meng, K.Tsuchiya, Seiichiro, and Y.Yokoyama　Appl. Phys. Lett. (101, 121914 (2012) .
[13] K. Fujita, T. Suidu and T. Yamasaki, Materials Science Forum, 654-656, (2010) 1118-1121.
[14]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.
[15]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).
[16]城田明典, 徳永仁夫, 藤田和孝, 横山嘉彦, 山崎 徹, 井上明久, 材料, **59**, 118-123 (2010) .

研　究　課　題　名
新規医療用プローブ材料創製及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　根城　均

研究分担者名
東北大学　工学研究科　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　環境エネルギー機構　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

本報告では、高波長分解能二次元分光器を用いたプローブの検出可能性について、画像取得とともに個々のプローブのスペクトル測定へ向けた結果を報告する。一方、ナノ医療の一環として抗がん作用を示す白金化合物のドラッグデリバリーを目的とし白金化合物とそれを収納するナノ物質ケージとの相互作用の第一原理計算結果を報告する。

１－１．一般に医療の観察対象となるプローブは体内臓器内に存在するために、可視化装置は内視鏡又は硬性鏡の構造を持っている。またプローブは各種の発光波長を持つために、可視化装置は分光特性を測定できることが必要である。この目的を達成するために対物レンズで集光された光を二次元バンドルファイバー端面に結像させ、情報をファイバーで伝送し、二次元分光器のスリットに一次元に導入する装置を開発した。分光された情報はソフトウェアで二次元に再構成され、元の画像を得る。更に画像の奥行き方向の軸には波長情報を持っており、プローブ波長に応じて各種の波長の画像を再現することが可能である[1]。

１－２．**シスプラチン**（**cisplatin**：**CDDP**）は白金錯体に分類される抗悪性腫瘍剤（抗がん剤）である。シスプラチンの「シス」は、立体化学の用語のシスに由来する。錯体の中心金属は白金、配位子はアンミンと塩化物イオンであり、物質名はシス-ジアミンジクロロ白金(II) (cis-diamminedichloro-platinum(II)、cis-[$PtCl_2(NH_3)_2$]）である。商品名は、プラチノールなどである。白金製剤としては、ほかにカルボプラチン、ネダプラチン、オキサリプラチン等がある(図１)。 薬理作用を発現するのはシス型だけでトランス型は抗がん作用を示さない。

シスプラチンは、DNAの構成塩基であるグアニン、アデニンの N-7 位に結合する(図２の赤色で囲んだ反応経路)[2]。 2 つの塩素原子部位で DNA と結合するため、DNA 鎖内には架橋が形成される。シス体に比べ、トランス体は架橋が形成されにくいため、投与量の制限により臨床的に用いることはできない。副作用としては Tripeptide L-glutathione に結合する(図２の緑色で囲んだ反応経路)。

副作用を抑えるために Cucurbit [n=5, 6 and 7]urils (CB[n])に包埋することが､標的とする DNA へのドラッグデリバリーには有効とする報告がなされている[3]。

なおこれら抗がん物質はケージに取り込まれた状態で体内に投与され、体内の水分（プロトン）との相互作用により、標的部において抗がん物質はケージから放出されることがドラッグデリバリーには重要な機構であるとされている。

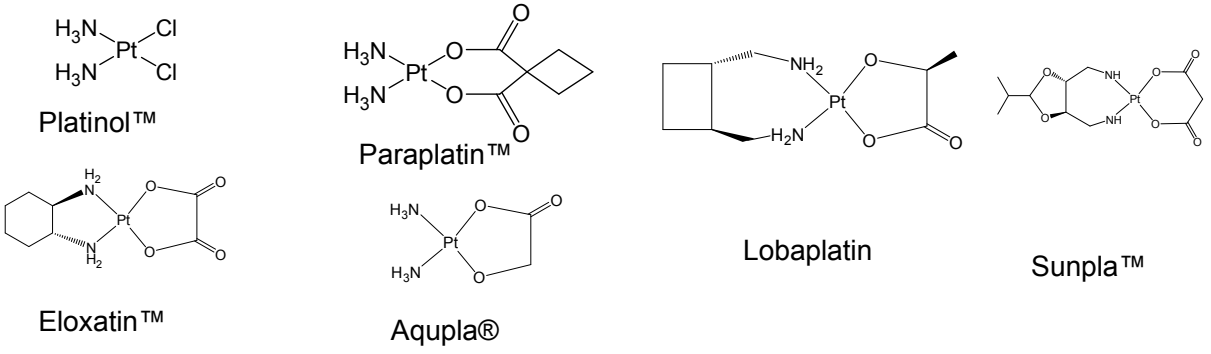


図１　FDA 承認白金化合物抗がん物質

２．研究経過

２－１．硬性鏡対物レンズ及び集光レンズ光学系の集光面に二次元バンドルファイバー端面を設置し、バンドルファイバーを一次元に配列しなおし、二次元分光器入射スリットに配置する。各々のファイバーごとに分光することにより視野内の全画面における分光を達成することが可能となる。

２－２.水分子および図１に示す抗がん作用を示すこれら白金化合物と CB[n]との相互作用を第一原理計算により計算し、もっとも安定な構造を明らかにする(Scheme 1)。

１）これら白金化合物と CB[n]との相互作用を第一原理計算により計算し、もっとも安定な構造を明らかにする。

２）構造最適化は基底は B3LYP/Lanl2DZ を用いる。

３）エネルギー計算のためのポテンシャルは Stuttgart-Dresden pseudopotential （ a set of diffuse functions as = 0.0075, ap = 0.013 および ad = 0.025, および polarization functions af = 0.098）を用いる。

４）安定化エネルギーは E(CB[n]–Pt-drug) – E(CB[n]) – E(Pt-drug) により求める。

５）溶解度は CPCM 方法を用い、球状径は Klamt による COSMO-RS 方法 により求める。

６）水和エネルギーは、CB[n]の全エネルギーと白金化合物挿入後のコンフォメーション変化によるエネルギーとの差により求める(Scheme 1)。

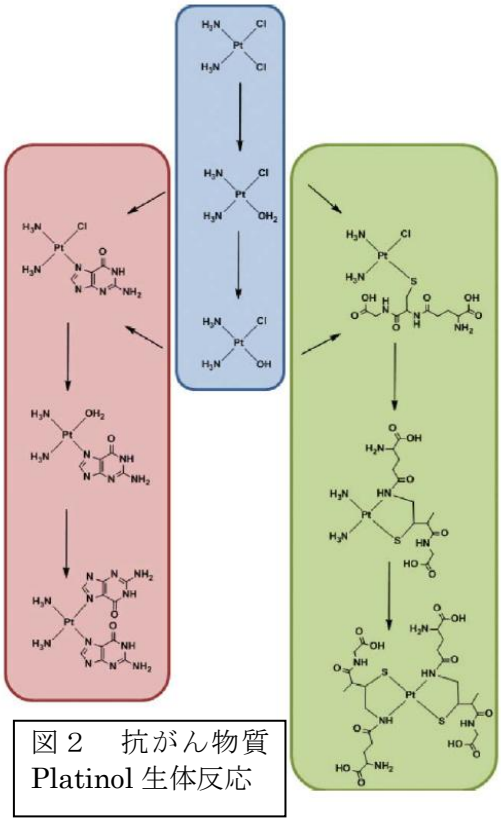
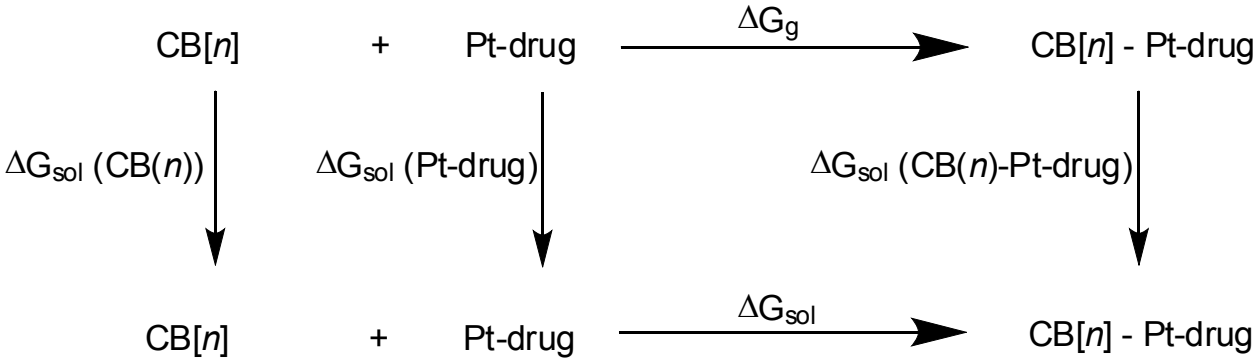


図２　抗がん物質 Platinol 生体反応



Scheme 1

３．研究成果

３－１．マルチプローブ検出システムによる波長分解能向上の研究

図３に示すように、硬性鏡を無収差であるカメラ交換レンズを使用した分光器で、明るさ(F／2.8)と良好な結像性(高空間分解能)に大きな特長を持つ分光器に接続した。特に、検出器中央だけでなく受光面全体の空間分解能が均一に近いため、複数本のファイバをスリット高さに合わせて使用(高さ方向＝max.25mm)することで、**各々のファイバをそれぞれ独立に分光**検出することが可能である。この分光器によって得られたスペクトル及び２次元画像の各点におけるスペクトル例を図４に示す。

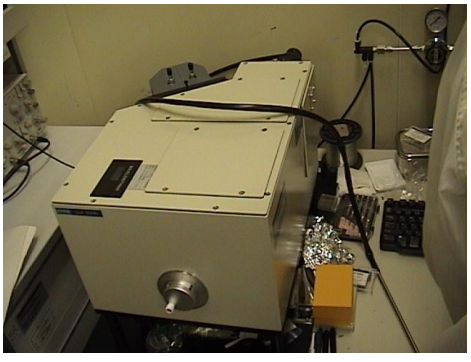


図３二次元分光器光学系セットアップ

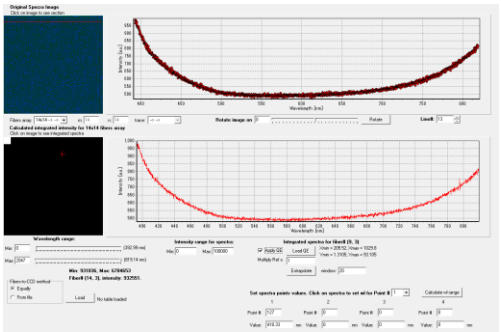


図４スペクトル及び２次元画像各点におけるスペクトル表示

３－２．**白金製剤と Cucubit[6]uril との相互作用計算**

Cucubit[6]uril をケージとしてこの中に Oxaplatin,Nedaplatin,Carboplatin 及び Cisplatin を導入したときの構造安定性(Table 1)及び水和エネルギー等(Table 2)を比較した。更にこれら製剤と CB[7],CB[8] 及び CB[9]との相互作用を比較した(Table 3)。図５に示すように各種の配置において各種安定である様子が見られ、ケージの中のどの位置に包埋されるのが最安定な構造であるかは今後更に検討を進める。Nedaplatin を Cucubit[6]uril ケージに取り込んだ場合の HOMO,LUMO の空間分布の様子を図６に示した。これからわかるように Nedaplatin が Cucubit[6]uril ケージに取り込まれたときに安定な電子状態を取っている。

さらに Nedaplatin と Cisplatin とが CB[6]に取り込まれた際の静電ポテンシャル像を求めた（図７）。これ等の像から Nedaplatin 及び Cisplatin と CB[6]の間に静電力が働きケージの中に取り込まれる重要な駆動力であることが明らかとなった。

Table 1. Calculated Bond Parameters, Number of Hydrogen bonds between Pt-drug and CB[6], Deformation Energy, and Counterpoise Corrected Stabilization energy E_{Stabliz} for the CB[6]-Pt drug Complexes in Gas Phase.

Structure	Number of Hydrogen bonds	Shortest Pt drug-CB[6] hydrogen bond distance	Deformation Energy (in kcal mol^{-1})	
			$E_{\text{Def-Pt}}$	$E_{\text{Def-CB[6]}}$
A1	3	1.839	(-6.03)[a] -1.85	(-16.47) -4.94
A2	2	1.827	(-23.27) -6.14	(-10.20) -3.09
A3	0	-	(-2.02) -0.520	(-1.93) -1.00
A4	1	2.202	(-6.73) -1.18	(-13.88) -5.54
A5	0	-	(-1.35) -0.05	(-2.58) -1.38
B1	4	1.982	(-8.14) -1.25	(-16.31) -3.45
B2	4	1.852	(-28.80) -5.91	(-12.38) -3.90
B3	2	1.808	(-12.79) -2.84	(-5.69) -1.53
B4	0	-	(-1.22) -0.168	(-1.93) -0.951
C1	4	2.029	(-9.30) -1.43	(-17.85) -3.84
C2	2	1.832	(-26.94) -4.55	(-31.56) -7.01
C3	4	1.869	(-30.29) -5.25	(-40.01) -13.05
C4	0	-	(-0.146) -0.091	(-0.328) -0.012
D1	4	2.060	(-5.09) -1.61	(-17.52) -3.73
D2	2	1.772	(-10.23) -3.02	(-7.06) -1.91
D3	2	1.865	(-35.15) -7.94	(-22.61) -7.51

[a] values in parenthesis are from B3LYP/Lanl2DZ level of theory

Table 2. Calculated Solvation Energies, Enthalpy and Gibbs Free Energies of Formation of Complexes and NBO Charges on Pt and Ligand in the CB[6]-Pt drug Complexes and Guest Pt-drug in Aqueous Solution.

Structure	Solvation Energy in kcal mol^{-1}	Enthalpy of formation in kcal mol^{-1}	Gibbs free energy of formation in kcal mol^{-1}	NBO Natural charge			
				Pt	N	X	X1
Oxaliplatin	-39.65	–	–	0.647	-0.826	-0.717	-0.717

A1	-24.09	-1.03	59.56	0.618	-0.845	-0.749	-0.750
A2	-63.99	-5.54	20.78	0.619	-0.830	-0.727	-0.728
Nedaplatin	-25.62	–	–	0.572	-1.025	-0.750	-0.811
B1	-73.81	-5.58	0.771	0.546	-1.010	-0.753	-0.840
B2	-16.94	3.505	60.25	0.582	-1.030	-0.755	-0.839
Carboplatin	-28.31	–	–	0.643	-1.013	-0.738	-0.738
C1	-74.39	-7.46	-1.56	0.606	-1.006	-0.751	-0.751
C3	-32.46	39.66	62.02	0.630	-1.026	-0.751	-0.755
Cisplatin	-24.53	–	–	0.307	-0.995	-0.523	-0.523
D1	-71.78	-7.52	-0.66	0.268	-0.989	-0.545	-0.545
D3	-24.21	11.00	55.90	0.308	-1.002	-0.542	-0.542
Cucurbituril[6]	-66.97	–	–	–	–	–	–

Table 3. The Number of Hydrogen Bonding Between the Guest and Host Molecule in the Inclusion Complex, Calculated Solvation Energies, Enthalpy and Gibbs Free Energies of Formation for the CB[*n*]-Pt drug (n=7, 8 and 9) Complexes in Aqueous Solution.

CB[*n*]	Pt-drug	Number of hydrogen bond's between CB[n]-Pt drug	Solvation Energy in water (kcal mol^{-1})	Enthalpy of formation in aqueous solution (kcal mol^{-1})	Gibbs free energy of formation in aqueous solution (kcal mol^{-1})
CB[7]		–	-79.33	–	–
	Oxaliplatin	4	-99.46	-37.08	-0.590
	Nedaplatin	4	-5.10	-10.77	87.33
	Carboplatin	4	-2.56	-20.65	84.85
	Cisplatin	4	-7.56	-9.73	80.73
CB[8]		–	-49.93	–	–
	Oxaliplatin	3	-14.58	-6.57	31.05
	Nedaplatin	4	-14.89	-26.52	23.86
	Carboplatin	4	-14.02	-30.26	26.04
	Cisplatin	4	-18.03	-19.31	27.54
CB[9]		–	-71.41	–	–
	Oxaliplatin	3	-43.80	-6.78	59.48
	Nedaplatin	3	-43.29	-23.97	48.32
	Carboplatin	4	-26.30	-31.27	63.54
	Cisplatin	4	-40.86	-22.86	49.45

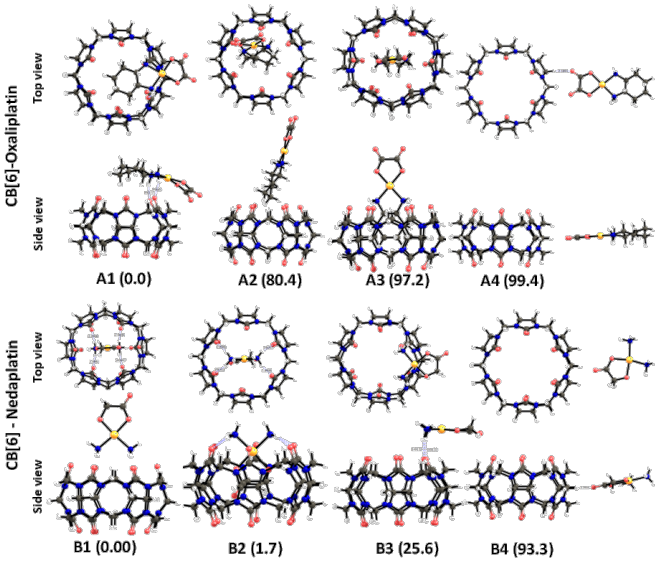


図５　白金化合物と CB[6]の配置最適化

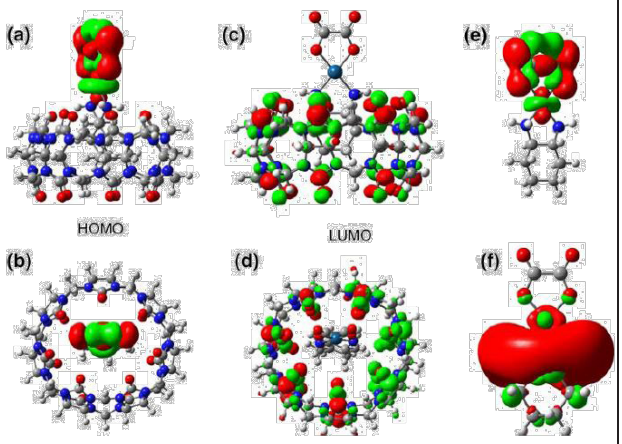


図 6　白金化合物と CB[6] の HOMO,LUMO

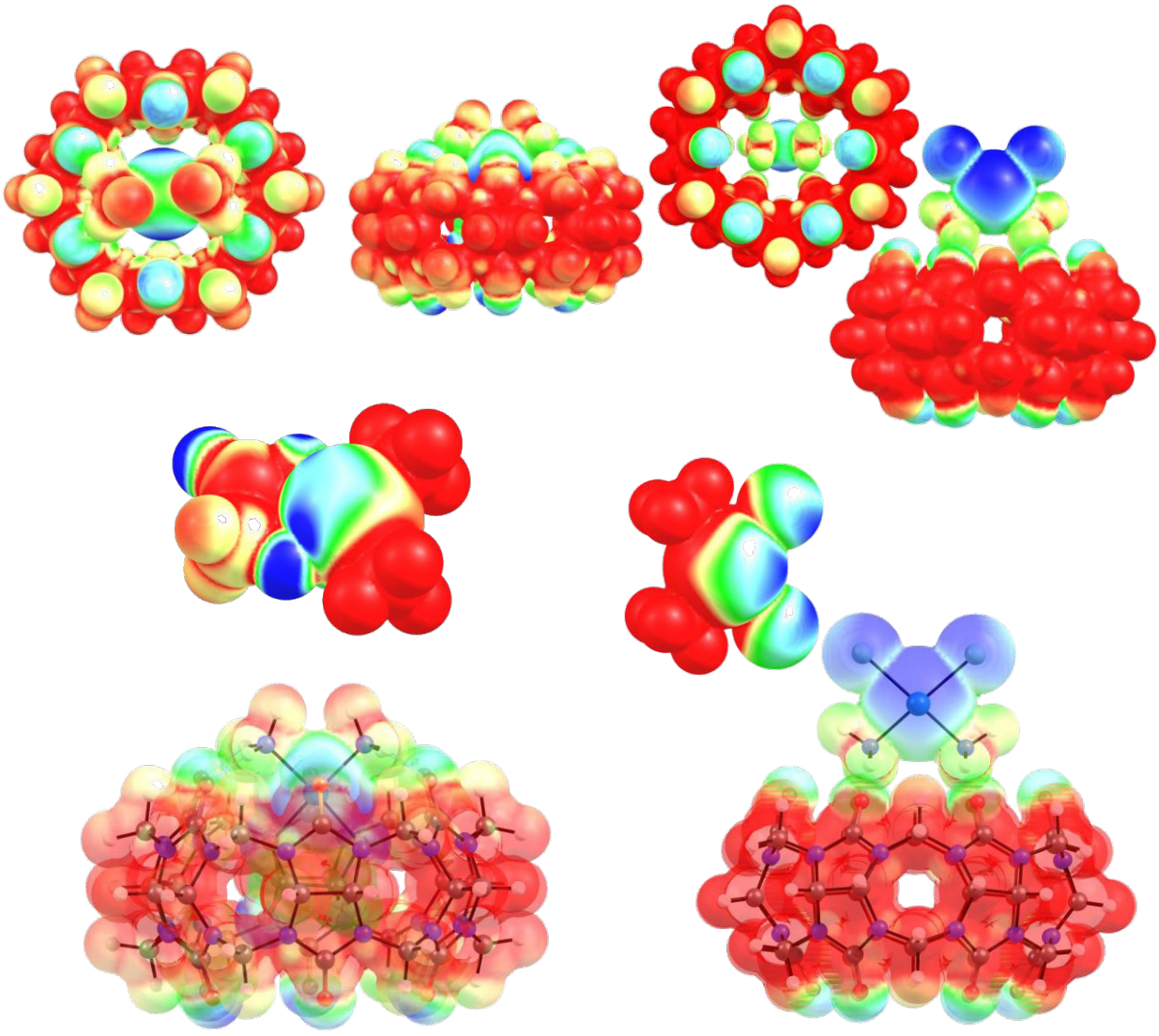


図 7　Nedaplatin（左）,Cisplatin(右)と CB[6]の静電ポテンシャル像

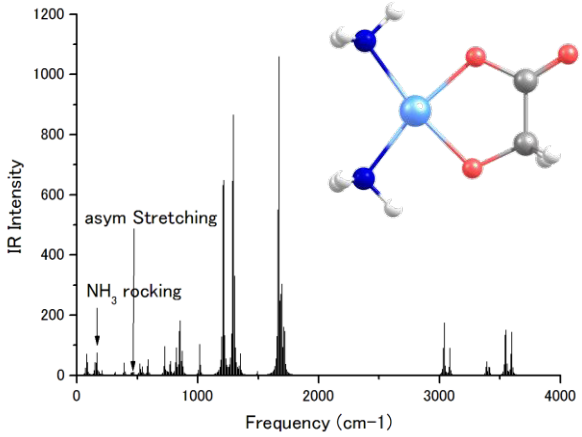


図８ Aqupla の赤外スペクトル

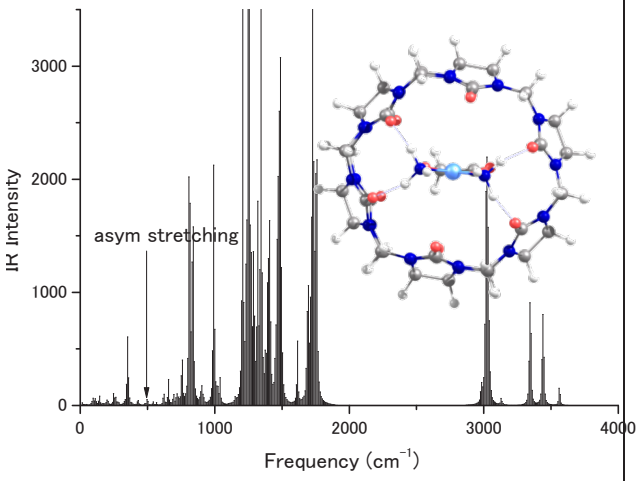


図 9 Cucubit[6]uril に包埋された Aqupla の赤外スペクトル

標的部到達後ケージ(Cucubit[n]uril)から抗がん剤が放出されているか否かの確認はドラッグデリバリーのプロセスとして重要である。この目的で Aqupla 分子が単独で存在する場合（図８）と、ケージ(Cucubit[6]uril)に包埋された場合（図９）各々の赤外スペクトルを第１原理計算により求めた。NH_3 rocking および asym Stretching に特徴のあるピークが現れ、Aqupla 分子が放出されているかの識別に有効であることが示唆された。

４．ま と め

生体のように、臓器内部にプローブが存在する場合にも有効にプローブからの発光を検出する、硬性鏡に接続する二次元分光装置を開発した。今後は、白金製剤がケージから放出された場合とされていない場合を有効に検出できるかを検証することが求められる。

一方、実際にがん治療に臨床使用されている白金を中核とした各種の治療薬のドラッグデリバリーに用いられるケージとの相互作用の計算を行った。現時点では臨床には用いられるには至っていないが有望な候補である Cucubituril との相互作用を計算し、このケージの中に適切に取り込まれる条件を検討した。さらには生体内部でこれ等の治療楽がケージから放出されているかを判断するために重要な役割を果たしていると考えられる赤外スペクトルを計算した。Cucubituril に起因する赤外領域のピークを回避するために、可視領域で適切なピークを検出するために、より生体に近いモデルを考案しその下でのピークを計算していく必要がある。

References

[1] Hari Singh Nalwa and Thomas Webster Eds., *Cancer Nanotechnology*, (American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, 2007)
[2] N.J.Wheate, S.Walker, G.E.Craig and R.Oun, Dalton Transactions 39, 8113-8127 (2010)
[3]J.Lagona, P.Mukhopadhyay, S.Chakrabanrti and L.Isaacs, Angew.Chem.Int.Ed. 44, 4844-4870 (2005)
[4] N.S.Venkataramanan, S.Anbigapathly, H.Mizuseki and Y.Kawazoe, J.Phys.Chem. 116, 14029-14039 (2012)

第　２　部

研究部　ワークショップ開催

研　究　課　題　名

太陽電池材料開発の現在と未来　―半導体若手ワークショップ―

研究代表者名
大阪大学・太陽エネルギー研究センター・池田茂

研究分担者名
宮崎大学・工学部・吉野賢二
東京工業大学・大学院理工学研究科・植田譲
豊田工業大学・佐々木拓生

１．はじめに

太陽光発電産業は、地球規模で深刻となっているエネルギー・環境問題を背景に、急速な勢いで拡大成長している。特に近年は、これまで先行していた日本と欧州に加えて、中国・台湾・米国の台頭が著しく、激しい国際競争の時代に突入している。しかし、現状はまだ公的資金に下支えされた普及であり、太陽光発電が真に代替エネルギー源としての地位を確立する（グリッドパリティの実現）ためには、更なる発電コストの低減が必要である。すなわち、これから日本の太陽電池産業が、激しい競争に勝ち抜き更なる発展を遂げるためには、多様な太陽電池材料の研究開発において、現状を認識して課題を明らかにしつつ、グリッドパリティを見据えた将来像を描く必要がある。また一方で、材料の研究開発とは対極にあたる太陽光発電のフィールドテストからも研究成果が多く蓄積されてきている。これらの研究成果から材料開発へのフィードバックとして、従来規格の変換効率でのみの評価から、環境条件、耐用年数、信頼性などをトータルで考慮した材料開発の要請が非常に高まっている。

そこで本ワークショップでは、材料の垣根を越えた多様な太陽電池材料を専門とする研究者と太陽電池評価の専門家を招聘し、さらには各分野で最先端の東北大学金属材料研究所の研究者との交流を図ることで、太陽電池材料の抱える現在の課題の抽出と未来への指針の共有を目指した。通常の太陽光発電の会議では材料ごとに会議が進められることが多いため、同じ太陽光発電の研究でありながらも異なる材料間の情報交換は少ない。本ワークショップでは、結晶シリコン、薄膜シリコン、III-V 族半導体、Cu-In-Ga-Se-S（CIGS）系化合物、有機半導体材料など、異なる材料の研究者および、最終デバイスの評価側であるフィールドテストの専門家、太陽光発電政策担当者（JST）を招いて討議を行なうことにより、材料科学という共通の視点から、太陽光発電が抱える課題の共通理解を進め、また将来のグリッドパリティ実現へ向けた新たな研究アイディアの着想を期待した。

また同時に本ワークショップでは、若手研究者の交流と人材育成を目的とした。研究代表者らはこれまでに、太陽光発電に関連する若手研究者の小規模なワークショップ（半導体若手ワークショップ）を継続して開催してきた。第 5 回となる今回は、東北大学金属材料研究所共同利用ワークショップとして、一般ポスター講演を設けるなど規模を大幅に拡大して開催した。特に、パネルディスカッション形式のディスカッションを行なうことで、広い視点から自由に活発な議論を行なうとともに、上で述べた太陽光発電が抱える課題の共通理解を進めることができたと考える。

ワークショップの詳細を以下に示す。

２．研究経過

「太陽電池材料開発の現在と未来　－第 5 回半導体若手ワークショップ－」と題する本ワークショップは、平成 24 年 7 月 30 日～31 日に、東北大学金属材料研究所講堂において開催された。ワークショップの世話人として、研究代表者、分担者に加えて、東北大金属材料研究所の宇佐美徳隆准教授ならびに沓掛健太朗助教が当った。

口頭発表 25 件、ポスター発表 16 件の計 41 件の発表があった。参加者は国立大学 36 名（うち東北大学 15 名)、私立大学 4 名、独立行政法人（AIST）2 名、特殊法人（JST）1 名、民間企業 3 名の合計 46 名であった。講演会の様子を図 1 に示す。

本ワークショップの特色として、パネルディスカッション形式の議論を行なったことが挙げられる。若手ワークショップでは、少人数であることを生かして活発で深い議論を行なうことが特徴である。この伝統を生かし、本ワークショップでは、個々の講演の後には質問時間を設けず、各セッションの最後に 30 分のディスカッション時間を設けて議論を行なった。この議論では、個々の発表に対する質問の他に、セッションテーマに関連する大きな課題について互いに議論を交わしたり、逆に講演者から他の講演者や聴衆に質問や意見をするなど、通常の形式の講演会ではないような、非常に深くかつ広い視点からの議論を行なうことができた。さらにポスター講演を行ない、企業からの発表を含めて 16 件の発表があった（図２）。

二日間にわたって行なわれたワークショップのプログラムを以下に記す。

平成 24 年 7 月 30 日（月）

9:30-9:40　開会の挨拶
池田茂（大阪大学）

セッション１　シリコン系太陽電池　座長：新船幸二（兵庫県立大学）
9:40-9:50　「機能性結晶粒界による太陽電池用超高品質シリコン結晶の実現」
沓掛健太朗（東北大学）
9:50-10:00　「極薄結晶シリコン太陽電池プロセスの開発」
青木真理（豊田工業大学）
10:00-10:10　「フラッシュランプアニールによる太陽電池用多結晶 Si 薄膜形成」
大平圭介（北陸先端科学技術大学院大学）
10:10-10:20　「原子モデルを用いたシリコン結晶粒界評価」
水関博志（東北大学）
10:20-10:50　ディスカッション

10:50-11:00　休憩

セッション２　化合物薄膜太陽電池　座長：西岡賢祐（宮崎大学）
11:00-11:10　「原子層エピタキシー法を用いた GaAsN 薄膜の作製」
鈴木秀俊（宮崎大学）
11:10-11:20　「非真空化学プロセスを利用した CIGS 系化合物半導体薄膜の作製」
池田茂（大阪大学）
11:20-11:30　「CIGS 太陽電池の新規作製技術」
吉野賢二（宮崎大学）
11:30-11:40　「カルコゲナイド薄膜太陽電池の現状と可能性」
峯元高志（立命館大学）
11:40-12:10　ディスカッション

12:10-13:30　昼休憩（ポスター会場準備）

特別セッション　ナノテクノロジー・材料分野の展望　座長：宇佐美徳隆（東北大学）
13:30-13:50　「JST 研究開発戦略センターの取り組みについて」
島津博基（JST 研究開発戦略センター）
13:50-14:10　ディスカッション

セッション３　有機太陽電池と新材料　座長：池田茂（大阪大学）
14:10-14:20　「低分子系有機薄膜太陽電池の界面物性評価」
櫻井岳暁（筑波大学）
14:20-14:30　「前駆体法による塗布型有機半導体材料の開発」
山田容子（奈良先端科学技術大学院大学）
14:30-14:40　「太陽電池用薄膜作製技術の進展」
石河泰明（奈良先端科学技術大学院大学）
14:40-14:50　「太陽電池への応用を目指した BaSi2 研究の進展」
原康祐（東北大学）
14:50-15:20　ディスカッション

15:20-15:30　休憩

セッション４　光とナノ　座長：宇佐美徳隆（東北大学）
15:30-15:40　「太陽電池の光マネージメント　～薄膜シリコンを中心に～」
齋均（産業技術総合研究所）
15:40-15:50　「フォトニック結晶・量子ドットと太陽電池の融合」
太野垣健（京都大学）
15:50-16:00　「ナノ構造体・結晶シリコン融合太陽電池作製と光学特性評価」
星祐介（東北大学）
16:00-16:10　「太陽電池用シリコン量子ドットの高密度作製技術」
五十嵐誠（東北大学）
16:10-16:20　「シリコンナノワイヤアレイを用いた新概念太陽電池構造の開発」
黒川康良（東京工業大学）
16:20-16:50　ディスカッション

16:50-17:10 休憩（ポスター準備）

ポスターセッション
17:10-19:00　ポスターセッション（2 号館 1 階会議室）

平成 24 年 7 月 31 日（火）

セッション５　各種評価技術　座長：沓掛健太朗（東北大学）
9:30-9:40　「Ⅲ-Ⅴ族薄膜の歪み評価」
佐々木拓生（豊田工業大学）
9:40-9:50　「Mo 電極上 Cu(In,Ga)Se2 薄膜のバンドギャップ評価」
福山敦彦（宮崎大学）
9:50-10:00　「電子顕微鏡による Ge/Si 太陽電池材料の積層界面構造･局所歪み場の評価」
木口賢紀（東北大学）
10:00-10:30　ディスカッション

10:30-10:40　休憩

セッション６　フィールド研究　座長：峯元高志（立命館大学）
10:40-10:50　「集光型太陽光発電の研究開発」
西岡賢祐（宮崎大学）
10:50-11:00　「集光型太陽電池の温度制御」
太田靖之（宮崎大学）
11:00-11:10　「各種太陽電池の屋外発電特性と長期信頼性」
植田譲（東京工業大学）
11:10-11:20　「太陽光発電システムの不具合事例」
大関崇（産業技術総合研究所）
11:20-11:50　ディスカッション

11:50-12:00 閉会の挨拶
宇佐美徳隆（東北大学）

図１　パネルディスカッションの様子

図２　ポスター発表の様子

また、本ワークショップでは講演者全員に予稿を提出いただき、予稿集としてまとめ、当日参加者全員に配布した。

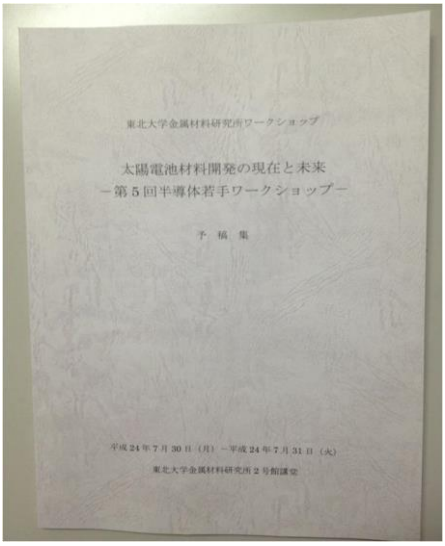


図３　予稿集

３．研究成果

東北大金研共同利用ワークショップ（H24.7.30-31 開催）「太陽電池材料開発の現在と未来 －半導体若手ワークショップー 」においては、材料や分野の垣根を越えた太陽電池関連研究者および戦略政策担当者の交流による共同研究・研究協力の推進、太陽電池コミュニティー活動の促進が一つの大きな目的であった。そのため、非常に多岐にわたる材料の開発・評価研究者はもとより、太陽電池システム・フィールド研究者や JST の戦略担当者も招聘した。これにより、太陽光発電材料の抱える課題について現実的かつ多角的な抽出を行なうことができた。また同時に本ワークショップは若手研究者の相互交流も目的の一つとし、パネルディスカッション形式による活発な討論を行なった。口頭発表者の平均年齢が約 36 歳という非常に若い太陽電池研究の最前線の研究者が集まり交流することで、互いの研究モチベーションを喚起するとともに、日本の次世代の太陽光発電分野における若手コミュニティーの形成に大きく寄与した。

本ワークショップ開催の成果として、参加者同士の共同研究の推進が挙げられる。開催前から 9 件の共同研究がすでに進行中であったが、このワークショップを契機として新に 6 件が計画・開始された。また、太陽電池コミュニティ（特に若手の）活動の促進として、Asia-Pacific Forum on Renewable Energy 2012 への参加や、本ワークショップの参加者を中心とした若手研究者よるワークショップ（平成 25 年 3 月宮崎）の開催がなされた。このように、本ワークショップによって形成・発展された若手コミュニティーは、今後も継続性をもつ強固なコミュニティーとして、日本の太陽光発電分野の発展に大きく寄与すると考える。

４．ま と め

日本の太陽光発電を取り巻く状況は、太陽光発電の広がりとは裏腹に、世界的な競争の激化によって厳しさを増している。太陽電池材料開発においては、より迅速な成果が求められる一方で、産業のニーズや長期信頼性や発電環境など変換効率以外の要因への対応も同時に求められるようになってきている。このような背景の元で開催された本ワークショップにおいては、分野を異する多くの若手研究者の参加を得て、非常に活発な議論のもと成功裏に終わることができた。さらに上記のように、新規共同研究の創出やコミュニティー形成という成果を得ることができた。今後も、このようなワークショップを継続して開催することで、日本の太陽電池材料研究が広く大きく発展することが期待される。

本ワークショップが成功裏に終わりましたこと、東北大学金属材料研究所の研究協力課はじめ関係各位のご協力に感謝いたします。

研　究　課　題　名
外部場励起粉体粉末冶金プロセスによる材料開発の基礎と応用

研究代表者名
東北大学・金属材料研究所・後藤 孝

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・塗 溶
東北大学・金属材料研究所・伊藤 暁彦

1. はじめに

粉体粉末冶金プロセスにおける研究の最先端は急速に拡がりつつあり、旧来の粉体粉末冶金プロセスが持っているイメージを超えた、新たな領域に入りつつある。特に、外部場励起、すなわち大電流の直流パルス通電と高圧力印加を併用した放電プラズマ焼結 (SPS) 法は、粉末試料の急速加熱により、焼結体を短時間で緻密化できることから、近年世界中の研究者に注目されている。

放電プラズマ焼結法を用いて微細構造を精緻に制御したセラミックス材料は、卓越した機械的、化学的特性を示す。それらセラミックス材料の持つ、高硬度、高強度、耐熱、耐食および耐摩擦性は、他の焼結法で合成したセラミックス材料には見られない優れた特性である。放電プラズマ焼結法は、いまや粉体粉末冶金プロセスにおける重要な位置を占めており、構造用材料、機能性材料、熱電材料、生体材料、透明光学材料、金属ガラス材料など、幅広い分野の材料へ応用されている。一方で、所望の特性を持ったセラミックス材料を開発するためには、放電プラズマ焼結法における焼結メカニズムの解明と、最新の粉体粉末冶金プロセスに基づく材料開発プロセス学の構築が急務である。

本ワークショップでは、外部場励起粉体粉末冶金プロセスにおける材料開発法を確立するためにふさわしい討論の場を、国内外の粉体粉末冶金研究者に提供することを目的とする。

2. 研究経過

平成 23 年度に開催したワークショップでは、60 名強の研究者が集まった。Raj 博士 (米コロラド大) の特別講演にはじまり、博士が新たに提案するフラッシュ焼結について議論があった。続いて、構造・熱電・透明材料などの合成に関する最新の研究成果や、焼結機構に関する討論が活発に行われ、大変有意義な研究会であったとの声が多かった。

申請者らは、放電プラズマ焼結法を用いた材料合成技術開発の黎明期より研究を行い、外部場励起粉体粉末冶金プロセスに関する研究領域を牽引してきており、構造用および熱電材料の研究において、多くの成果を挙げてきた。特に昨年度は、透明セラミックス合成に関する研究において大きな飛躍があった。下に、主要な成果と論文リストを示す。

- 希土類酸化物セラミックスは、高効率発光材料として期待されているが、融点が高く単結晶成長が難しい。一方、多結晶の透明セラミックスの作製には、ナノサイズの粉末を準備する必要があり、高い透過率を示す焼結体を合成するのが難しかった。本申請者らは、市販の Lu_2O_3 粉末から極めて高い透過率を有する透明 Lu_2O_3 および Lu 系複酸化物焼結体の合成に成功した。
- 窒化およびホウ化物系のセラミックス材料は、従来の焼結法では緻密化が困難である。本申請者らは、TiN-TiB_2 や SiO_2/BN などの複合化することにより、緻密な焼結体を合成することに成功し、高い硬度および靭性を世界に先駆けて報告した。

本ワークショップは、2012 年 12 月 3 日～4 日の日程で、金属材料研究所 2 号館講堂にて開催した。発表件数は 25 件である。参加者はのべ 111 名であった (初日 60 名、二日目 51 名)。図 1 に、本ワークショップのので作成した講演要旨集と当日の研究会の様子の写真を示す。

図 1　本ワークショップ講演予稿集と当日の研究会の様子。

本ワークショップにおける主な話題について、下記にまとめた (敬称略, 題目一部簡略化)。研究会中の、発表および討議の様子も併せて示す (図 2 および 3)。

技術開発

"第五世代の SPS" ―産業界へ SPS 技術普及
鴇田正雄 (株式会社エヌジェーエス)

研究開発用途・生産用途 SPS 装置の紹介
竹井進一 (株式会社シンターランド)

誘導加熱を併用した放電プラズマ焼結装置の開発
三沢達也 (佐賀大学)

機能性材料

TPV 発電用共晶系エミッタ作製とその特性
掛川一幸 (千葉大学)

酸素イオン伝導性セラミックスの作製と物性
西尾圭史 (東京理科大学)

パルス通電焼結による耐熱性焼結磁石の作製
尾崎公洋 (産業技術総合研究所)

パルス通電加圧焼結による金属／酸化物系
高密度ハイブリッド材料の作製
廣田健 (同志社大学)

持続型固-液共存状態を利用して SPS 成形した
Al/AlN 複合材料の熱物性
水内 潔 (大阪市立工業研究所)

直接通電焼結法による熱電変換材料の合成
井藤幹夫 (大阪大学)

図 2　発表および討議の様子。

SPS 法を利用した亜共晶 Cu-Zr 合金線材の開発
村松尚国 (日本ガイシ株式会社)

通電焼結法による Li_2S-FeS_2 複合体の作製と全固体電池への適用
竹内友成 (産業技術総合研究所)

透明セラミックス

透光性窒化ケイ素焼結体の作製と助剤効果
北條純一 (九州大学)

放電プラズマ焼結 (SPS) 法で作製した高透光性アルミナ焼結体の微細組織観察
川原正和 (富士電波工機株式会社)

透光性アルミナの SPS 合成と微細構造・課題点
巻野勇喜雄 (富士電波工機株式会社)

SPS 法により作製されたアルミナ焼結体のダイナミック超微少硬度と微細組織
安野拓也 (いわき明星大学)

難焼結性セラミックス

ナノ粉末 WC を用いた SPS 焼結体の
組織に及ぼす微量添加元素の影響
黒川一哉 (北海道大学)

窒化アルミニウム系複合セラミックス
西村聡之 (物質・材料研究機構)

通電加圧焼結による TiB_2-TiC-Ti_3SiC_2
複合セラミックスの合成とその機械的性質
杉山重彰 (秋田県産業技術センター)

多孔質炭化ケイ素セラミックスの作製
堀田幹則 (産業技術総合研究所)

パルス通電焼結による TiN_x 焼結体の作製
南口誠 (長岡技術科学大学)

高圧 SPS による積層不規則構造を維持した
炭化ケイ素の焼結
大柳満之 (龍谷大学)

サトウキビバガス灰と炭化バガスを用いた
複合材料の放電プラズマ焼結による作製
福本 功 (琉球大学)

鉄およびチタンを添加した Al_4SiC_4 粉体の
焼結におよぼす SPS の効果
西川智洋 (岡山セラミックスセンター)

Al_5C_3N セラミックスの作製
多々見純一 (横浜国立大学)

通電焼結による cBN 基コンポジットの作製
後藤 孝 (東北大学金属材料研究所)

図 3　発表および討議の様子。

3. 特筆すべき研究成果

- 外部場励起粉体粉末冶金プロセスについて、今後の装置技術や材料開発の展望を議論した。
- 当部門の直近の研究成果として、難焼結性粉末の表面修飾技術と通電焼結を組み合わせた新たな材料開発手法について、コミュニティに新たな話題を提供した。
- 参加した研究者たちが、討論を通じて認識を深め、親睦を図ることにで、より強固な協力関係を構築することができた (図 5)。
-

図 5　本ワークショップ参加者の集合写真。

4. ま と め

本ワークショップでは、国内外の研究者が一同に会し、それぞれの分野における最新の研究成果報告を元に闊達な討論を交わした。粉体粉末冶金プロセスによる材料開発法を確立していく場として、本ワークショップ以上にふさわしい場はない。外部場励起粉体粉末冶金プロセスに関しては、基礎と応用の両方の側面から活発に議論する場が必要とされており、本ワークショップの果たす役割は大きいものであった。参加者を対象にアンケートを行ったところ、次年度以降の継続開催を望む声が多かった。

代表的な研究発表論文

[1] M. Kitiwan, A. Ito, T. Goto, Densification and Microstructure of Monolithic TiN and TiB_2 Fabricated by Spark Plasma Sintering. Key Engineering Materials 508 (2012) 38-41.

[2] M. Kitiwan, A. Ito, T. Goto, Phase Transformation and Densification of hBN-TiN Composites Fabrication by Spark Plasma Sintering. Key Engineering Materials 508 (2012) 52-55.

[3] H. Katsui, Z. He and T. Goto, Silicon carbide coating on diamond powder by rotary chemical vapor deposition. Key Engineering Materials 508 (2012) 65-68.

[4] L.Q. An, A. Ito, T. Goto, Effect of calcination temperature on fabrication of transparent lutetium titanate by spark plasma sintering. Ceramics International 38(6) (2012) 4973-4977.

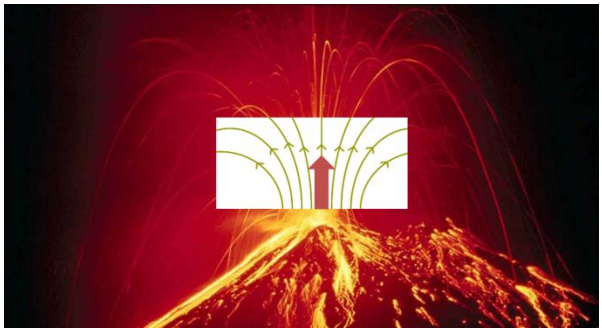
[5] M. Kitiwan, A. Ito, T. Goto, B deficiency in TiB_2 and B solid solution in TiN in TiN-TiB_2 composites prepared by spark plasma sintering. Journal of the European Ceramic Society 32(16) (2012) 4021-4024.

[6] Zhenhua He, Rong Tu, Hirokazu Katsui, Takashi Goto, Synthesis of SiC/SiO_2 core-shell powder by rotary chemical vapor deposition and its consolidation by spark plasma sintering. Ceramics International 39(3) (2013) 2605-2610.

[7] L.Q. An, A. Ito, T. Goto, Transparent Lu_3NbO_7 bodies prepared by reactive spark plasma sintering and their optical and mechanical properties. Ceramics International 39(1) (2013) 383-387.

[8] L.Q. An, A. Ito, T. Goto, Fabrication of transparent $Lu_2Hf_2O_7$ by reactive spark plasma sintering. Optical Materials 35(4) (2013) 817-819.

4th International Workshop on Spin Caloritronics



東北大学・金属材料研究所・Gerrit E.W. Bauer

１．はじめに

スピン・カロリトロニクスはナノ構造デバイスにおいて、電荷・スピン・熱流が結合する物理現象およびその制御に関する科学技術の研究分野である[1]。本ワークショップは電流や熱流における電子のスピンの役割、磁性物質における熱変換や新機能、および熱電技術の効率増加に関する新しい研究結果の報告と意見交換を目的とする。

提供
- Netherlands Organisation for Scientific Research (NWO)
- ICC-IMR東北大学金属材料研究所国際共同センター
- 東北大学金属材料研究所　共同利用研究
- 青葉工学振興会

会議ホームページ
http://www-lab.imr.tohoku.ac.jp/~spincaloritronics4/

運営事務局
Stéphane Mangin (Nancy)
Burkard Hillebrands (Kaiserslautern)
Hideo Ohno (RIEC)
Eiji Saito (IMR)
Koki Takanashi (IMR)
Kentaro Nomura (IMR)
Saburo Takahashi (IMR)
Gerrit Bauer (IMR)
Mika Terada (IMR secretary)

２．研究経過

スピン・カロリトロニクスとその背後にある物理学の理解を概観するこのワークショップは、2009年にオランダLeidenのLorentz研究所で始まり、2010年には東北大学金属材料研究所　国際共同センター（ICC-IMR）にて開催され、その後Lorentz研究所での開催に続き、今回は第4回目となる。
ワークショップのトピックは金属ナノ構造およびトンネル接合系における熱的スピン注入、スピン依存ゼーベックおよびペルチェ効果、スピンゼーベック効果、スピンペルチェ効果、熱的磁気トルク、熱的異常およびスピンホール効果など、スピン・カロリトロニクスのすべての分野をカバーし、理論、計算、実験に関する講演が行われる。

招待講演者　合計 40名

Hiroto Adachi (Tokai), Christian Back (Regensburg), Stewart Barnes (Miami),

Chia-Ling Chien (Baltimore), Alina Deac (Dresden), Rembert Duine (Utrecht),

Claudia Felser (Dresden), Joost Flipse (Groningen), Sebastian Gönnenwein (Munich),

Joseph Heremans (Ohio), Burkard Hillebrands (Kaiserslautern), Axel Hoffmann (Argonne),

Can-Ming Hu (Manitoba), Jun Ieda (Tokai), Ronnie Jansen (AIST),

Hiroshi Katayama-Yoshida (Osaka), Akihiro Kirihara (NEC), Mathias Kläui (Mainz),

Hiroshi Kohno (Osaka), Sadamichi Maekawa (Tokai), Stéphane Mangin (Nancy),

Ingrid Mertig (Halle), Masaki Mizuguchi (IMR), Laurens Molenkamp (Würzburg),

Markus Münzenberg (Göttingen), Shuichi Murakami (TIT), Naoto Nagaosa (Tokyo),

Uli Nowak (Konstanz), Teruo Ono (Kyoto), Stuart Parkin (Almaden), Theo Rasing (Nijmegen),

Hans Schumacher (Braunschweig), Saburo Takahashi (IMR), Gen Tatara (TMU),

Oleg Tretiakov (IMR/College Station), Ken-ichi Uchida (IMR), Xiang-Rong Wang (Hong Kong),

Ke Xia (Beijing), Jiang Xiao (Fudan), Barry Zink (Denver)

３．研究成果

今回、参加者数が多数であったことからも、この研究分野への関心が年々高まっていることが示された。参加者はヨーロッパ、アジア、アメリカの各国からであり国際的な会合となった。実験研究者と理論研究者もバランスよく集まり、有意義な議論がなされた。また、企業研究者も多数参加し、本研究分野がグローバルな対称であることが印象付けられた。

初日（６月３日）には４つのオーラルセッションが行われた。初めのセッションでは強磁性体におけるスピンホール効果の異常とマグノンの熱励起効果に関する教育的講演があった。２つめのセッションではスピン依存ペルチェ効果と非磁性金属におけるスピンホール効果、強磁性体の光誘起ファラデー効果に関する最近の研究成果が発表された。午後のセッションではスピンゼーベック効果と音響スピンポンプの実験、スピンゼーベック由来の異常ネルンスト効果、およびフォトン・フォノンによるスピンポンプ、スピン流による熱電コーティングの講演が行われた。最後セッションではドメインウォールの運

動とスピンゼーベック効果の関係およびマグノンドラッグによるスピントランスファーの理論の講演があった。

二日目（６月４日）の午前中のセッションではまず光パルスを用いたスピン制御の実験、面直磁化を持つ磁性体の熱電効果および異常ネルンスト効果の実験、電流誘起ドメインウォールの運動の温度依存性の実験、磁気トンネル接合における電圧スイッチと後方ホッピングの実験に関する最新の成果が発表された。２つめのセッションでは磁気トンネル接合における磁気熱伝導率の理論シミュレーション、および第１原理計算によるスピンホール効果など理論的研究に関する講演が行われた。午後のセッションでは量子化磁場下における巨大スピンゼーベック効果、パーマロイにおけるスピンポンプと逆スピンホール効果、水銀テルルにおけるDirac電子の物性、閉じ込めスピン構造における熱スピン流に関して活発な議論がなされた。最後のセッションはすべて理論の講演で、熱由来のスピン起電力の理論、熱スピントルクの微視的計算、非磁性薄膜におけるスピン流の力学的生成、スピンダンピング磁気単極子に関する研究成果が発表された。

最終日（６月５日）の午前中は磁気トンネル接合系に関する最新の研究成果として、トンネル接合における磁気ゼーベック効果の実験、アルミ酸素磁気トンネル結合における巨大熱電効果、ナノピラー磁気トンネル接合を用いた磁気熱電トンネリング、シリコンにおける熱スピントロニクスが議論された。続いて理論のセッションが開かれスピンホール効果を用いた強磁性絶縁体へのスピン注入、表面波によるスピン波熱浴、縦スピンゼーベック効果の理論に関する講演があった。
午後のセッションではホイスラー合金を用いたスピンカロリトロニクス、マグノンのトポロジカルカイラルエッジモード、熱的スピン流生成、トポロジカル現象の理論的設計の講演が行われ、最後のセッションではトポロジカル絶縁体表面における磁気テクスチャーとその帯電効果、平面構造でのスピンゼーベック効果、熱的に導入されたスピン流によるドメインウォールのデピンニングの講演が行われた。

ポスターは、全日掲示をし、セッションをコーヒーブレイクの時間に集中的に行った為、ポスターに関する議論は効率よく活発なものとなった。中でもナノピラースピンバルブにおけるスピン依存ゼーベック効果、熱的スピン蓄積によるスピンゼーベックトンネル効果、逆スピンホール効果を用いたマグノンスピン輸送の直接観測、コヒーレントマグノンと熱励起マグノンの間の相互作用、スピンホール効果とラッシュバトルクの競合、加速系におけるスピン依存伝導、スピンゼーベック効果の温度依存性を測定する実験的セットアップ、マグノンによる熱スピンポンプの理論、熱的に誘起されるトポロジカル状態の力学的回転、磁気補償のあるフェリ磁性体におけるスピンゼーベック効果、強磁性接合系におけるスピン波の反射と透過、トポロジカル逆ファラデー効果による高速磁気渦スイッチ、ラッシュバ強磁性体における電流誘起トルク、磁性絶縁体におけるスピン波を媒介とする熱輸送現象、高い時期的項と低い抵抗を有するスピントロニクス薄膜系のポスターが注目を集めていた。

オランダからの参加者は、ワークショップの合間に、FOM (Fundamenteel Onderzoek der Materie：物質に関する基礎的研究)プログラムとして、更に小さなミーティングを開き、スピン・カロリトロニクスについての研究重点領域の準備を進めました。

参加者数　　合計 110名

カナダ	2
中国	1
フランス	2
ドイツ	16
香港	1
日本	66
韓国	3
オランダ	10
サウジアラビア	1
スペイン	1
台湾	1
アメリカ	6

プログラム

	2nd June (Sat)	3rd June (Sun)	4th June (Mon)	5th June (Tue)
8:30	RIEC Workshop	*Registration & opening*	Rasing	Münzenberg
9:00			Mizuguchi	Mangin
9:30		Maekawa	Ono	Schumacher
10:00		Hillebrands	Deac	Jansen
10:30		Coffee break		
11:00		Flipse	Xia	Takahashi
11:30		Hoffmann	Katayama-Yoshida	Xiao
12:00		Hu	Mertig	Adachi
12:30	Registration	Lunch		
13:00				
13:30	Matsushima excursion			
14:00				
14:30		Uchida	Heremans	Felser
15:00		Chien	Back	Murakami
15:30		Gönnenwein	Molenkamp	Tretiakov
16:00		Kirihara	Kläui	Nagaosa
16:30		Coffee break		
17:00		Wang	Barnes	Nomura
17:30		Nowak	Kohno	Zink
18:00		Duine	Ieda	Parkin
18.30	Banquet		Tatara	

４．まとめ

今回の国際会議Spin Caloritronics4ではスピントロニクス分野で注目を集めている多くのトピックスに関して講演が行われ、熱のこもった議論が交わされた。中でもスピン流をいかに熱的に生成するかが中心的な課題である。この問題は基礎科学として重要な興味対象であるだけでなく、会議に参加した多くの企業研究者も注目する応用技術としても期待を集める分野に発展している。また従来の金属強磁性体、磁性半導体に加え新しく磁性絶縁体、反強磁性体、トポロジカル量子状態がスピン・カロリトロニクス現象の可能性を開く候補として挙がってきたことが新しい点である。会議の出席者はこの分野で世界を牽引する研究者がほとんどを占め、会議の期間は連日、理論・実験を問わず、有意義で刺激的なディスカッションが行われていた。会議の様子はオフィシャルホームページ：http://www-lab.imr.tohoku.ac.jp/~spincaloritronics4/にて写真が貼られている。また同ページではアブストラクト集もダウンロードできる。

今回の会議の成功によって、スピン・カロリトロニクス国際会議は、今後も定期的に継続されて行くこととなった。第5回目は、アメリカ・オハイオ州立大学にて(imr.osu.edu/spincatv/)、また第6回目は、DFG Priority Program（ドイツ研究協会 優先プログラム）の協賛を得て、ドイツ・イルゼー修道院にて(www.spincat.info/)開催されることが決定している。

5. 文献

[1] G.E.W. Bauer, E. Saitoh & B. J. van Wees, Spin Caloritronics, Nature Materials 11, 391–399 (2012)

高度医療技術を支える金属系バイオマテリアルの研究開発

東北大学金属材料研究所　新家光雄

１．はじめに

既に超高齢社会に突入した我が国では、医療技術の高度化が最重要課題の一つとなっている。金属系バイオマテリアルは、その優れた力学的信頼性から、主に生体硬組織代替器具に用いられており、現代の医療技術を支えている。

我が国の金属系バイオマテリアル分野の研究は、世界でもトップレベルにあると感じている。しかし、国内の生体硬組織代替器具の大部分は外国からの輸入で賄われており、我が国では研究と実用との間に大きな隔たりがあると言わざるを得ない現状にある。

本ワークショップは、平成 18 年度から毎年継続的に開催されてきており、今年度で 7 回目となる。昨年度までのワークショップは、どちらかと言えば、研究の発展に役立ってはきたものの、明確に実用化を意識した内容ではなかった。そこで、今年度は、これまでのワークショップで目指されてきた異分野間の融合に加え、実用化を意識し、生体硬組織代替器具のユーザーである医学研究者および歯学研究者や、生体硬組織代替器具の製造に興味を持つ民間企業研究者の講演数を増やすことにより、医工連携・産学連携の推進を図ることとした。

２．研究経過

例年のように、金属系バイオマテリアルであるチタン合金やコバルト合金等の開発や、それらの表面処理に関する材料研究者による講演がなされるとともに、今年度は、医学研究者、歯学研究者および民間企業研究者による講演数を増やし、金属系バイオマテリアルを用いた生体硬組織代替器具の製造者側および使用者側の要望・意見・認識を学ぶ機会を設けた。

３．研究成果

2012 年 9 月 3 日および 4 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研究部共同利用研究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研究部共同利用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
「高度医療技術を支える金属系バイオマテリアルの研究開発」
共催：　日本学術振興会第 176 委員会
　　日本金属学会東北支部
　　軽金属学会東北支部
協賛：　日本鉄鋼協会東北支部

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)41 名、東北大学(学生) 35 名、他大学(教員)33 名、他大学(学生) 3 名、
独立行政法人 5 名、民間 26 名

合計 143 名

図１　東北大学金属材料研究所研究部共同利用研究ワークショップで
配布された概要集の表紙および裏表紙

本ワークショップのプログラムを以下に示す。また、図 2 にワークショップの講演中の会場の様子、図 3 にワークショップ参加者による集合写真を示す。

9 月 3 日(月)

9:30- 9:55　擬似口腔環境下でのチタン合金の耐食性
　東京歯科大学　○武本真治、服部雅之、吉成正雄、河田英司、小田 豊

9:55-10:20　成犬下顎骨モデルにおけるβ型 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の骨結合能と骨親和性
　東北大学大学院医工学研究科　○鎌倉慎治、
　東北大学大学院歯学研究科　枝松洋、松井桂子、高橋正敏、越後成志、高橋哲
　東北大学金属材料研究所　仲井正昭、新家光雄

10:20-10:45　脊椎再建術における内固定材～臨床で望まれる形状および力学特性～
　新潟脊椎外科センター　○長谷川和宏

11:00-11:25　表面改質によるチタンの生体機能化
　東京歯科大学　○吉成正雄

11:25-11:50　金属系バイオマテリアルの開発の現状～整形外科分野を中心に～
　京セラメディカル株式会社　○山脇昇

11:50-12:15　金属アクチュエータによる臓器機能再生
　東北大学加齢医学研究所　○白石泰之、神谷蔵人、山家智之
　東北大学心臓血管外科　早津幸弘、秋山正年、齋木佳克

13:45-14:30「基調講演」金属／ポリマー界面における高度潤滑機能と長寿命型人工股関節の創出
　東京大学大学院工学系研究科（日本バイオマテリアル学会会長）　○石原一彦

14:30-14:55　医療機器の承認審査について
　独立行政法人医薬品医療機器総合機構　○武田淳仁

14:55-15:20　高周波熱処理による表面高機能化
　高周波熱錬株式会社　○三阪佳孝、川嵜一博

15:35-16:00　AuCu 合金の熱膨張挙動の解析と歯科用 Au 合金開発への応用
　山本貴金属地金株式会社　○安楽照男、山添正稔、松浦理太郎
　高知大学医学部　山本哲也

16:00-16:25　生体用骨代替材料開発に向けた Ti 合金・Co-Cr 合金単結晶を用いた弾塑性挙動の解明
　大阪大学大学院工学研究科　○中野貴由、石本卓也、當代光陽、萩原幸司

16:25-16:50　Ti-Mn 系合金の熱処理挙動
　関西大学化学生命工学部　○池田勝彦、上田正人
　関西大学大学院生　富田祐介
　東北大学金属材料研究所　新家光雄

16:50-17:15　生体用コバルトクロム合金の高強度・高延性化のための材料加工技術
　東北大学金属材料研究所　○千葉晶彦、山中謙太、黒須信吾、李云平、小泉雄一郎、松本洋明

9 月 4 日(火)

9:30- 9:55　表面形状制御による生体用β型チタン合金上へのハイドロキシアパタイト膜の密着性向上
　東北大学金属材料研究所　○稗田純子、新家光雄、仲井正昭、趙研、且井宏和、塗溶、後藤孝

9:55-10:20　金属表面の骨形成機能を向上させるガラス系材料の探索
　名古屋工業大学　○春日敏宏、小幡亜希子、前田浩孝
　東北大学工学研究科　上田恭介、成島尚之
　東北大学金属材料研究所　新家光雄

10:20-10:45　チタン表面への PEG の電着機構
　東京医科歯科大学生体材料工学研究所　○塙隆夫、福島修、堤祐介、土居壽、野村直之

10:55-11:20　熱酸化法によるチタン表面へのアナターゼ形成と評価
　東北大学大学院工学研究科　○成島尚之

11:20-11:45　医療機器製造業の視点から要求したいバイオマテリアル
　株式会社東鋼　○寺島誠人

13:15-13:40　低侵襲治療実現に向けたニッケルフリー形状記憶合金の医療応用
　東北大学大学院歯学研究科　○金高弘恭

13:40-14:05　Ti-Cr-Sn 生体用形状記憶合金の時効と機械的性質
　東京工業大学精密工学研究所　A.Wadood、田原正樹、稲邑朋也、○細田秀樹
　物質材料研究機構　御手洗容子
　筑波大学数理物質科学研究科　宮崎修一

14:05-14:30　人工心臓の開発と薬事承認
　神戸大学大学院工学研究科　○山根隆志

14:45-15:10　各種金属材料の生体親和性の評価－骨形成の定量的評価（骨形成率と骨接触率）－
　名城大学理工学部　○服部友一、赤堀俊和
　東北大学金属材料研究所　仲井正昭、新家光雄

15:10-15:35　人工関節の機能高度化を目指した研究開発
　ナカシマメディカル株式会社　○植月啓太

15:35-16:00　人工関節マテリアルに対する生体反応
　慶應義塾大学医学部　○二木康夫

図２　東北大学金属材料研究所研究部共同利用研究ワークショップの講演中の会場の様子

図３　東北大学金属材料研究所研究部共同利用研究ワークショップでの集合写真

４．まとめ

本ワークショップは、平成 18 年度から毎年継続的に開催してきており、金属を専門とする工学研究者だけでなく、その他の分野を専門とする工学研究者、医学研究者、歯学研究者および民間企業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に関する最新の研究成果について議論する場を提供している。さらに、今年度の特徴として、医学研究者、歯学研究者、および民間企業研究者の講演数を増やすことにより、医工連携や産学連携の推進を図ったことが挙げられる。その結果、参加者の内訳は、昨年度に比べて、民間企業研究者の数が大幅に増加した。日本の金属系バイオマテリアル分野は、研究水準は世界でもトップレベルにあると感じているが、実用化の点で遅れをとっていることが問題視されている。今後もワークショップ開催を継続し、この問題の打破に貢献したいと考えている。

研　究　課　題　名
より安全・安心な原子力のために材料研究者ができることは何か？

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

福島第一原発の事故によって、国民の原子力に向ける目は非常に厳しく、原子炉の安全・安心の要求は従来に増して高まっている。一方、冷静に考えれば、我が国が CO2 を削減しつつ国際競争力を保つには、今後 10～20 年は原子力なしでは成り立たないことも事実である。また、世界的に見れば、我が国の原子炉の状況に関わらず、原子炉は今後大幅に増加することが予想され、それら原子炉の安全性は喫緊の課題である。このような状況を真摯に受け止め、材料研究者として原子力の安全・安心にどのような貢献ができるのか考えることは大変重要である。

我々はこれまで、圧力容器鋼をはじめとして、高い健全性を要求される原子炉構造材料の劣化機構の解明に向けた材料科学を発展させてきた。また、従来の軽水炉よりもさらに安全性の高い新型炉や核融合炉などの将来の原子炉材料の開発研究も発展させてきた。これらの進展には、第一に、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)、球面収差補正透過電子顕微鏡（TEM)、中性子小角散乱（SANS）等の最新の手法の進歩によって、従来不可能だったナノ組織観察が、可能になってきたこと、第二に、これら解析技術と中性子照射・イオン照射などの照射技術が高度に結びついた研究に発展させることができたこと、第三に、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、実験結果の解釈の高精度化やナノ組織形成機構が解明されつつあること等が挙げられる。我が国は、これらの研究において質・量ともに世界を先導する水準にあるが、これからの原子力材料研究には、個別の材料研究に留めることなく、原子力の安全・安心にどのようにつなげるかを意識することが強く求められている。

このような背景から、標記のワークショップを企画した。

２．研究経過

上記の議論を行うために、狭い意味の原子力材料研究に留まらず、照射損傷の基礎や、関連材料の劣化機構研究など、幅広い研究成果の発表と議論を行うことを目的とし、幅広い研究発表の申請を受け付けた。その結果、59 名の参加者があり、27 編の発表がなされた。

また、狭い意味での原子力コミュニティーではない科学者の意見を共有するため、科学技術振興機構の前理事長で、福島第一原発事故の民間事故調委員長である北澤宏一先生による特別講演を行った。

開催日時、場所は以下の通りである。

日時：　　2012 年 11 月 8 日（木)・9 日（金）
場所：　　東北大学金属材料研究所 2 号館講堂
経費は以下の通り執行した。
旅費 901,710 円、印刷費 40,646 円：合計 942,356 円
12 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。

11 月 8 日(木)
13：00～13：05　開会挨拶　　東北大学金属材料研究所　永井康介
座長　橋本直幸
13：05～13：25　「ナノインデンテーション法による原子力・核融合材料の強度評価」
京都大学エネルギー理工学研究所　笠田竜太
13：25～13：45　「TEM 内引張『その場』観察法を用いた BCC 金属の照射欠陥-転位相互作用に関する研究」

福井大学附属国際原子力工学研究所　福元謙一
13：45～14：05　「金属における自己格子間原子の挙動の超高圧電子顕微鏡法による抽出」
島根大学総合理工学研究科　荒河一渡
14：05～14：25　「カスケード損傷形成における電子的エネルギー損失の影響」
東京大学名誉教授　石野栞
14：25～14：35　休憩
座長　藤井克彦
14：35～14：55　「F82H 鋼および ODS 鋼の照射下相安定性」
東北大学金属材料研究所　阿部弘亨
14：55～15：15　「相変態を利用した ODS 鋼の高強度・高延性化」
北海道大学工学研究院　鵜飼重治
15：15～15：35　「高温環境下での使用を想定した Ni 基 ODS 合金の酸化物粒子微細化機構」
北海道大学工学研究院　大野直子
15：35～15：45　休憩
座長　阿部弘亨
15：45～16：05　「旧ソ連型炉圧力容器鋼監視試験片のミクロ組織分析：照射後焼鈍および再照射効果」
東北大学金属材料研究所　外山健
16：05～16：25　「一般化積層欠陥エネルギーを用いた Fe-Cu,Fe-Ni,Fe-Mn, Fe-Si 二元系合金の転位の拡張の計算」
電力中央研究所　大沼敏治
16：25～16：45　「圧力容器鋼における照射欠陥挙動の銅濃度依存性」
九州大学応用力学研究所　渡辺英雄
16：45～17：05　「材料劣化を考慮したリスク評価手法の研究」
東京大学大学院工学系研究科　村上健太
17：05～17：15　休憩
座長　永井康介
17：15～18：15　特別講演　「３．１１と今後の材料研究－課題達成型の研究－」　科学技術振興機構　北澤宏一
18：30～20：30　懇親会（金研会議室）・ポスターセッション
「Stability of oxide particles in 9Cr-ODS steel under high energy electron irradiation at elevated temperature」
東北大学工学研究科　李鋒
「鉄中の TaC 析出挙動と照射下安定性」
東北大学工学研究科　石嵜貴大
「 F82H 鋼の旧γ粒成長挙動に及ぼす Ta 添加効果」
東北大学工学研究科　叶野翔
「旧ソ連型炉圧力容器鋼監視試験片のミクロ組織分析：炭化物及び粒界の不純物元素偏析」
東北大学工学研究科　蔵本明
「原子炉圧力容器ステンレスオーバーレイクラッドの熱時効によるナノ組織変化と超微小硬さ試験」
東北大学工学研究科　鹿窪勇太
「 Microstructural Evolution of Chinese domestic RPV steels under Irradiation Studied by Variable Energy Positron Annihilation Spectroscopy」
武漢大学　Jiang Jing

11 月 9 日(金)
座長　笠田竜太
8：45～9：05　「Fe-Cr 合金の熱時効による硬度・磁気特性変化」
岩手大学工学部　鎌田康寛
9：05～9：25　「二相ステンレス鋼の熱脆化における組織変化」
電力中央研究所　土肥謙次
9：25～9：45　「 2 相ステンレス鋼の照射効果」
原子力安全システム研究所　藤井克彦
9：45～9：55　休憩
座長　渡辺英雄
9：55～10：15　「原子力圧力容器オーバーレイクラッドの微視組織解析」
日本原子力研究開発機構　勝山仁哉
10：15～10：35　「鉄鋼材料の焼戻し脆性：第一原理計算」
日本原子力研究開発機構　山口正剛
10：35～10：55　「低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の低電位 SCC における水素の役割」
京都大学エネルギー理工学研究所　木村晃彦

10：55～11：05　　休憩
座長　西山裕孝
11：05～11：25　　「 He イオン照射したステンレス鋼の破壊特性」
原子力安全システム研究所　三浦照光
11：25～11：45　　「粒界 He 脆化に関する計算科学研究」
日本原子力研究開発機構　鈴土知明
11：45～12：05　「軽水炉燃料の安全性向上に向けて-ジルコニウム合金被覆管の水素・水素化物挙動評価-」
日本核燃料開発　宇根勝己
12：05～12：10　　閉会挨拶　　東北大学金属材料研究所　阿部弘亨

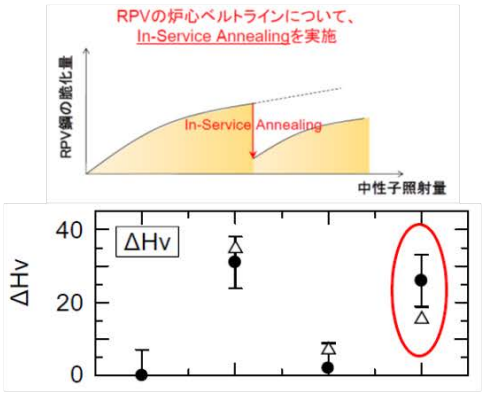
３．研究成果

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。また、議論の結果、以下の成果が得られた。

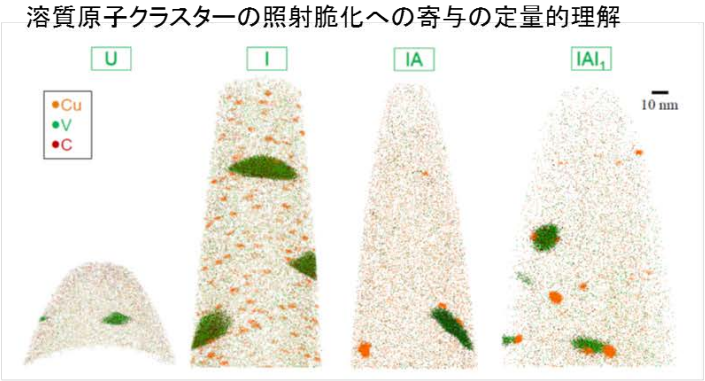
i) 原発事故後、安全に寄与する原子力材料研究のニーズは増している。従来の延長的な研究だけでなく、新しい方法（分析手法や計算化学的手法とそれらの融合など）が強く求められている。
ii) よりニーズを意識した研究をすべきである。一方で、重要であるのに忘れられている照射損傷の基礎研究も深める必要性がある。
iii) （北澤講演）今後の原子力の安全には、大学の役割が非常に大きい。事故後に（学会も含めて）黙ってしまったのは、非常に大きな問題。研究成果も含めた情報発信を積極的にすべきである。
iv) （北澤講演）今後の大学の研究は安全のための研究に、より重点を置くべき。研究費も、新しい規制庁のような公的機関から、しっかり与えていくべきと考えている。

以下に、具体的な発表内容の抜粋を示す。

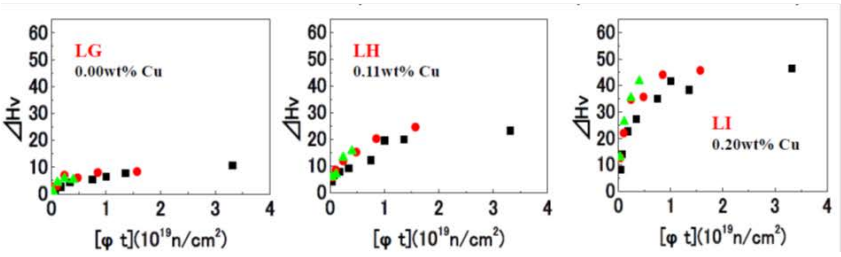
圧力容器の照射脆化機構



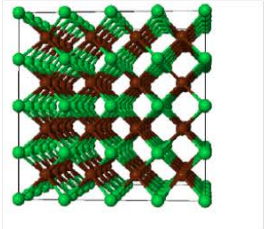
溶質原子クラスターの照射脆化への寄与の定量的理解



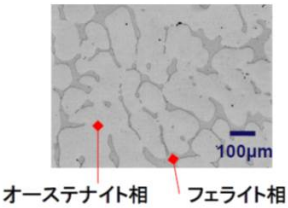
Cu濃度依存性、照射温度依存性



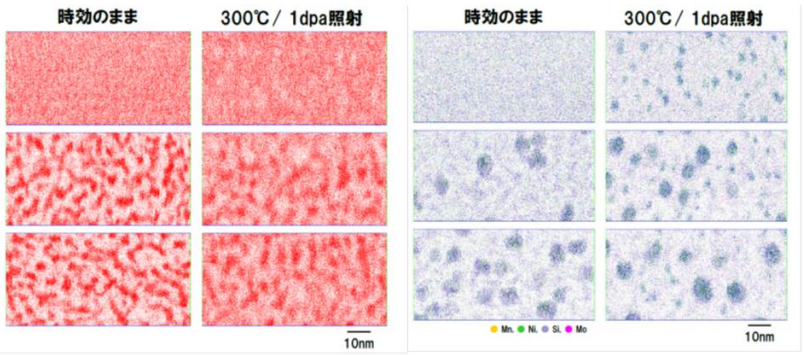
第一原理計算による転位芯近傍の構造計算
溶質原子との相互作用

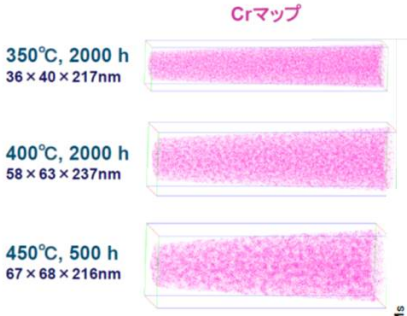


2相ステンレス：1次系配管、圧力容器クラッド

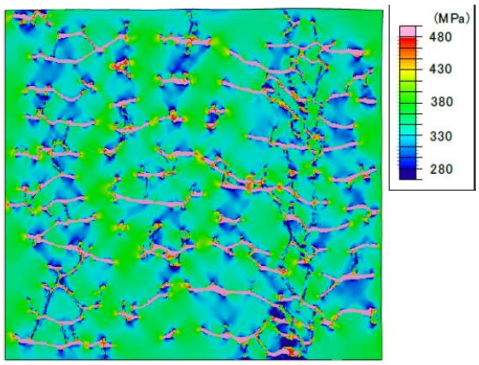


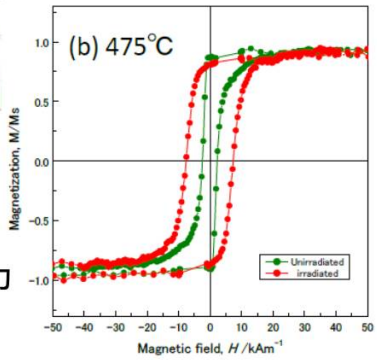
熱時効と照射効果





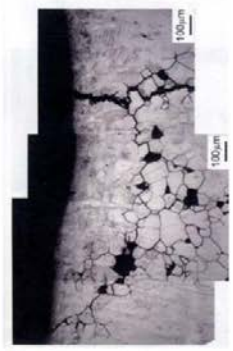
有限要素法による局所応力分布





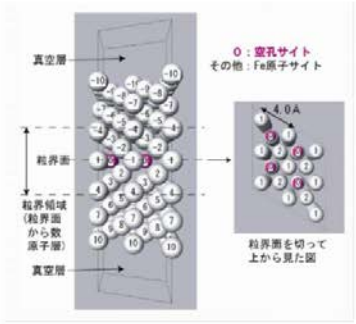
イオン照射による保磁力の増加

低炭素ステンレスのSCC発生メカニズム（水素の影響）

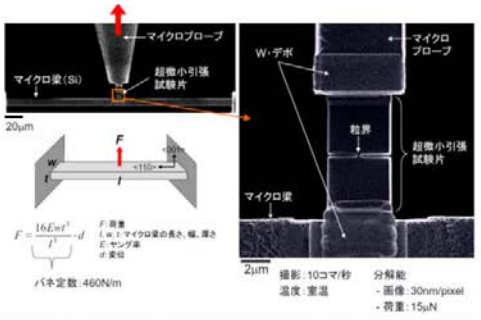


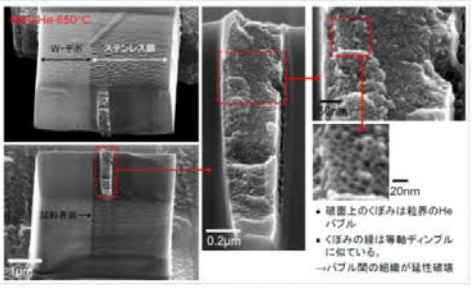
原子炉シュラウド（SUS316L）におけるひび割れ

粒界He脆化機構



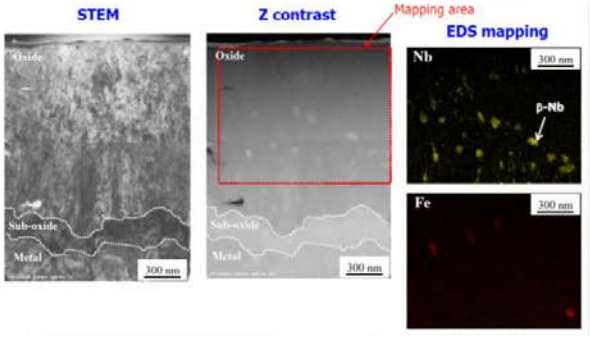
第一原理計算





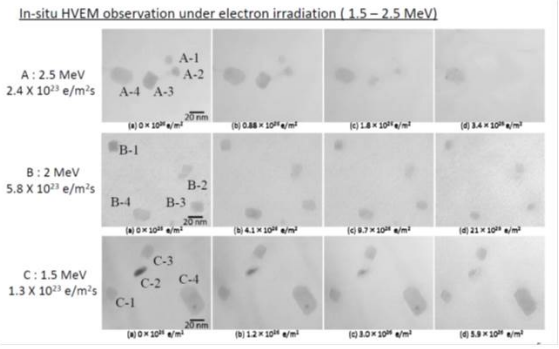
FIB内引張試験

Zr（燃料被覆管）：水素化挙動



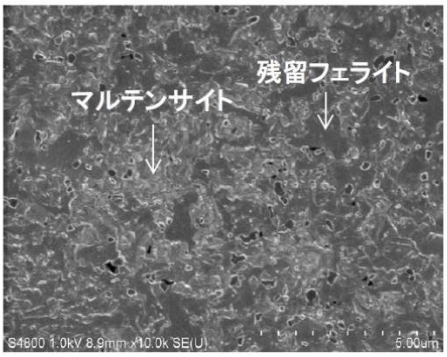
ODS鋼、F82H鋼

TaC析出物の照射下安定性

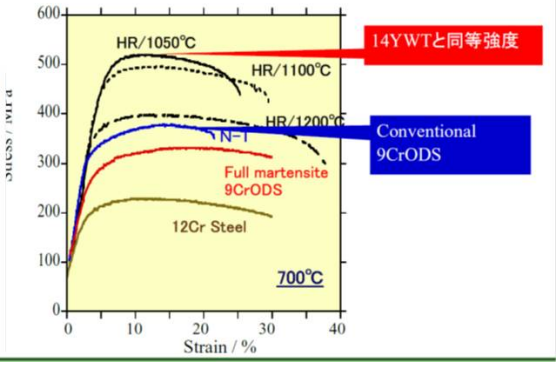


マルテンサイト系ODS鋼の開発

フェライト系：一旦軟化すると強度は元に戻らない

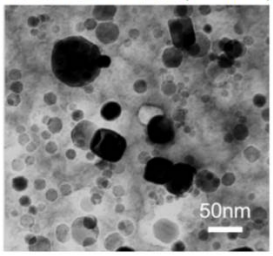


二相組織

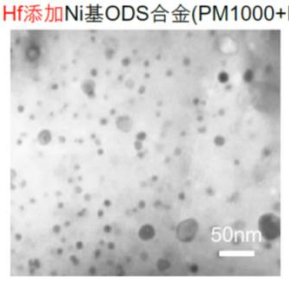


Ni基ODS（高温下使用）：
Hf添加による酸化物粒子微細化

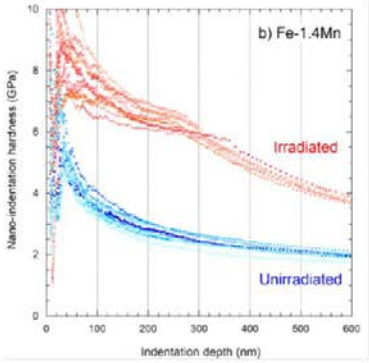
Al添加Ni基ODS合金(PM1000)



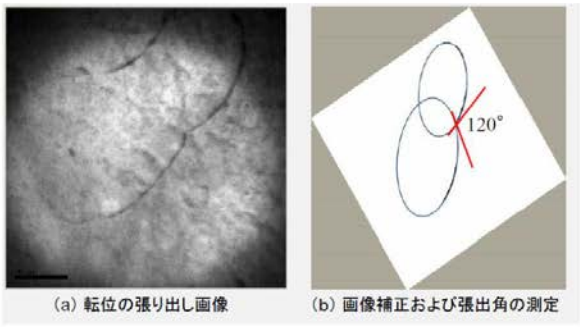
Al, Hf添加Ni基ODS合金(PM1000+Hf)



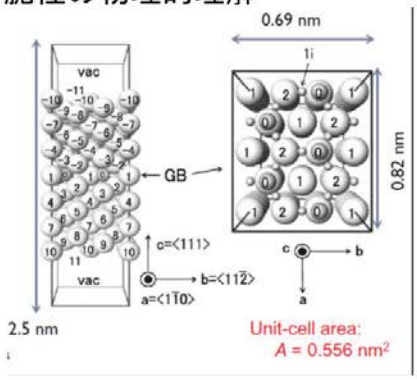
ナノインデンテーション法によるバルク硬さの推定、イオン照射材への適用



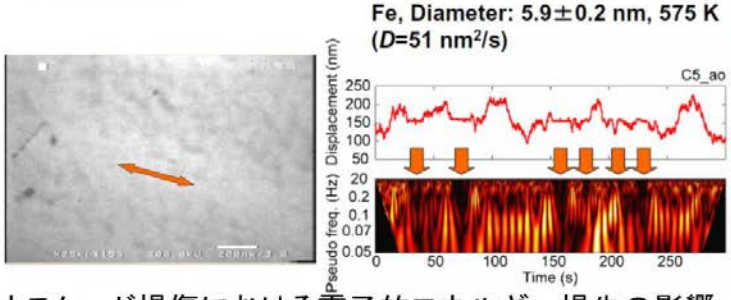
TEM内その場引張観察
照射欠陥と運動転位の反応機構
ボイドの障害物強度



凝集エネルギーの第一原理計算と破壊靭性試験の比較：
脆性の物理的理解



超高圧TEMその場観察による格子間原子集合体挙動の抽出



カスケード損傷における電子的エネルギー損失の影響
核的エネルギー付与だけでよいか
高PKAエネルギーの場合は無視できない

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。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

素材製造プロセスおよび新素材開発の迅速化・高度化に資する分析・解析技術

研究代表者名
名古屋大学・エコトピア科学研究所・北川 邦行

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・我妻 和明
東北大学・金属材料研究所・佐藤 成男
東北大学・金属材料研究所・柏倉 俊介

１．はじめに

鉄鋼材料をはじめとする多くの素材産業において、製造プロセスの迅速化及び新素材の構造評価の高度化が要求されている。その背景として以下の３点が挙げられる。

１）従来の分析技術では金属材料の高性能化を裏付ける微視的機構を十分に追求できない

２）素材製造プロセスの工程管理においては、分析効率化による消費エネルギー及びコストの削減が要求されている

３）元素戦略に対応するリサイクルの高度化を可能にする分析法の開発が要求されていること

特に３に関しては近年の循環型社会の対応に向けた課題の１つとして「鉄鋼随伴元素」がある。国家備蓄７鉱種に指定されているマンガン、ニッケル、クロ ム、コバルト、タングステン、モリブデン、バナジウムは、その大部分が鉄鋼材料の性能向上のための添加剤として用いられている。レアメタルを初めとする資 源の確保が課題となっている近年の社会情勢において、これらの鉄鋼材料に対する添加量を厳密にコントロールすることはレアメタルの使用量削減に大きく貢献 するものと考えられる。また、これらのレアメタル元素は鉄鋼スクラップを介して市場に散逸してしまうため、オンラインで鉄スクラップ中のレアメタル含有量 を分析し、その場で仕分けを行うことによりこれらのレアメタルの有効利用の更なる推進を図るための手法の確立が必要となる。

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

２．研究経過

平成 22 年 12 月 17 日（月）から 19.日（水）の 3 日間にわたり、本ワークショップを金属材料研究所の講堂及び GCOE 研究棟会議室において開催した。循環型社会の構築を目指すためのオンサイト分析（プラズマ発光・レーザー発光分析）に関する話題を中心に、化学分析、ガス分析に加えて TEM、FIB や SIMS を応用した多様かつ非常に高度な分析手法についての講演が行われた。特にレーザー分析及びその応用に関しては、3 日目にそれに特化したセッションを開催した。さらに、本ワークショップにて特に着目し、先に述べたリサイクル分野への応用に関して、鉄鋼分野を中心とした廃棄物市場の現状についてのセッションが設けられ、活発な議論が行われた。

３．研究成果

循環型社会の構築に向けたオンサイト分析の視点に基づく分析法の研究開発が以下の分類によって行われた。

● 元素探索 – 工程管理、リサイクルに向けた分析技術
- レーザー誘起プラズマの応用に関する研究報告（12 件）
- 発光分光分析に関する研究報告（4 件）
- ガス・元素分析法における新展開（2 件）
- 分析技術の応用先としての廃棄物処理分野に関する現況報告（2 件）

● 特性発現メカニズムを理解する分析技術の進展
- 複雑構造物質に対する原子レベル局所構造解析法の進展（10 件）

３．１　レーザー誘起プラズマの応用に関する研究報告

・吉川　典彦（名古屋大学）
「LIBS による石炭燃焼灰と水溶液噴霧の成分計測」
石炭燃焼によって生成したフライアッシュ中の成分であるマンガン及びクロムについて、LIBS を用いた分析結果が示され、標準添加法による検量線からマンガン及びクロムの測定値を簡便に導いた。また噴霧水溶液中のナトリウムについても LIBS を応用し、1ppm までの希薄濃度領域に対しても十分にナトリウムを検出することが可能であることが報告された。

・吉川　孝三（八大学工学系連合会）
「鋼材中の炭素の超高感度分析について」
鉄鋼中でその濃度のコントロールが非常に重要である反面、その簡便な計測が非常に難しい鉄鋼中の微量炭素について LIBS を応用し、非線形検量線解析を用いることで鉄鋼中の炭素の検出下限として 0.08wt%を得たとの報告があった。

・臼井　幸夫（JFE スチール研究所）
「パルスレーザとスパーク放電の同期におけるレーザ照射条件の検討」
鉄鋼生産の現場において標準的な分析手法となっているスパーク発光分光分析法について、その放電位置を制御するためのレーザー照射とスパーク放電との同期についての報告があった。放電信号の直前のスパイクに同期させることでレーザーを事前にガイドとして照射することに成功し、位置制御を行うことにより放電強度のばらつきが低減することが示された。

・菅野　望（名古屋大学）
「LIBS による鉄鋼材の微量元素計測」
鉄鋼中でその濃度をコントロールされるべき微量元素として Cr、Ni、C、Si、Cu を取り上げ、これらを LIBS により低真空中で直接測定を行った結果が報告された。対象元素の発光線の近傍に存在する母材である Fe の発光線で規格化することにより、上記の元素について十分な定量分析が可能であることが示された。

・義家　亮（名古屋大学）
「LIBS を用いたガス中微量元素の直接分析」
石炭ガス化複合発電における高温発電デバイスとして期待される SOFC（固体酸化物燃料電池）において問題となる燃焼ガス中のヒ素及びアンチモンについて、LIBS を用いた直接測定を行った結果が報告された。LIBS に関わるレーザーエネルギーや測定時の遅延時間、ゲート幅などの諸パラメーターを適切に調整することにより、ガス中のヒ素及びアンチモンについて 10~30ug.m^3 程度の検出限界が示された。

・出口　祥啓（徳島大学）
「ピコ秒レーザを用いた LIBS の高感度化」
健康影響が懸念される環境中微粒子である PM2.5 中の Hg を想定し、LIBS にピコ秒レーザーを用いることで試みた検出の高感度化についての報告があった。その結果、減圧の条件によっては従来のナノ秒レーザーと比較し、ピーク検出に係る S/N 比を 10 倍以上に出来ることが示された。

・ZhenZhen Wang（徳島大学）
「Elemental Detection of Classified Particles Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy」
カスケードインパクタにて分級した石炭フライアッシュ中の SiO_2, Al_2O_3, CaO, Fe_2O_3 および C に対して LIBS を適用し、これらの粒径毎の組成比率について測定を行ったとの報告があった。その結果、粒径が小さくなるにつれて SiO_2 に対する Al_2O_3, CaO, Fe_2O_3 および C の比率は低下していくことが示された。

・若井田育夫（日本原子力研究開発機構）
「レーザーによる分析技術開発と環境分析への適用
- 核燃料物質の遠隔分析技術開発の現状と半導体レーザー共鳴電離分光による同位体分析の提案 - 」
LIBS によるセンシングの原子力分野への応用について、以下の概説が行われた。
１．高分解能の分光器を用いることにより、組成差±3%程度の判定が可能とした。
２．共鳴分光法によりレーザープラズマのプルームが半球状の殻構造であることを明らかにした。
３．液膜の作成による液中の溶存元素の検出を 10ppb 程度の検出下限で行うことに成功した

・赤岡克昭（日本原子力研究開発機構）
「ウラン、ジルコニウム、鉄のブレークダウン発光分光とそのスペクトルの評価」
非常に多数かつ複雑な発光線を有する元素であるウランに対して予測される他の不純物元素が混入した場合のスペクトルの複雑化に対して、単体のスペクトルの合成による混合比の再現についての試みが報告された。その結果、測定回数が少なく、実験条件の異なる Fe・Nd 混合物であっても、更に混合比が 100

倍以上異なる U・Fe・Nd においても混合スペクトルの推定が、ある程度可能であることが示された。

・大場弘則（日本原子力研究開発機構）
「レーザー誘起ブレークダウン分光による溶存元素の分析」
原子力関連物質の再処理工程管理や移動の検認に適用できる溶存元素モニタリングの手段として LIBS を適用した事例についての報告があった。液体のシートフローを作製することにより、従来と比較して 5~10 倍の液中のナトリウムのシグナルの S/N 比を得ることに成功した事例が示された。

・反保元伸（日本原子力研究開発機構）
「マイクロ波印加レーザー誘起ブレークダウン発光分光における発光量増大」
レーザー誘起プラズマの発光量を増大させる手段として、同軸ケーブルを用いたマイクロ波印加についての報告があった。その結果、マイクロ波の印加は励起機構には影響を与えずにその発光時間を持続させる効果があること、また発光量の増大は最大で 20 倍程度になることが示された。

・柏倉俊介（東北大金研）
「レーザー誘起プラズマ発光分光分析法を用いた鋼スクラップ中のクロム及び銅の迅速分析」
鉄鋼のリサイクルを阻害する要因として非常に重要な鉄鋼中の銅について、その検量線の作成を大気圧下で試みた結果が報告された。その結果、銅濃度が 0.2~1.0 wt%の範囲において非常に高い直線性と RSD が 10%以下である検量線が作成可能であったことが示された。

３．２　発光分光分析に関する研究報告

・北川　邦行（名古屋大学）
「分析化学とエネルギーシステム計測研究４２年－退職を前にして－」
講演者がこれまでに開発に携わってきた分光分析技術に関する総括が行われた。

・岡本　幸雄（東洋大学）
「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　Fly-Ash の分析」
微粉である石炭フライアッシュに対してヘリウム大気圧マイクロ波プラズマを適応し、元素分析を粒径や個数と同時に測定するシステムについての紹介があり、フライアッシュ中の As, Cl, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn について、その発光ピークの経過時間が詳細に示された。

・沖野　晃俊（東京工業大学）
「大気圧マイクロプラズマを用いたガスクロマトグラフ用高感度検出器の開発」
ガスクロマトグラフィに用いる検出器の高感度化をめざし、棒状電極を用いた直流グロー放電をイオン化源としたイオン化検出器の開発についての報告があり、水素，窒素，酸素，メタンの分析に成功し，TCD と同様の汎用タイプの検出器でありながら，TCD の約 1,000 倍，FID の約 10 倍高感度な検出器の開発に成功したことが示された

・我妻　和明（東北大金研）
「ボルツマン統計を用いたグロー放電プラズマから発せられる鉄中性原子線の励起機構の検討　－高周波誘導結合プラズマとの比較－」
純鉄より発生させたグロー放電プラズマからの鉄の発光線について、ボルツマン統計を用いた解析が示された。その結果、発光線の上位準位が 3~4eV の際にはボルツマン分布に従うが、6~7eV の際には従わないことが示され、この要因として熱励起以外の励起メカニズムの存在が示唆された。

３．３　ガス・元素分析法における新展開

・上原　伸夫（宇都宮大学）
「鉄鋼中ニッケル分析のための公定法における不確かさの検討」
JIS G 1216 に規定されている「ジメチルグリオキシムニッケル沈殿分離エチレンジアミン四酢酸二水素ナトリウム・亜鉛逆滴定法」について、その不確かさの検討が紹介された。その結果として、得られた分析値の標準偏差は 0.4 %（測定値の平均値は 20.4 %）、標準不確かさは 0.2 % であり、この結果から，一連の分析操作において不確かさに大きな影響を与える工程は分解操作であることが示された。

・津越　敬寿（産業技術総合研究所）
「熱分析/ソフトイオン化質量分析による樹脂製品分析・評価のためのデータ解析ソフトウェアの開発」
ソフトイオン化を用いる GC/MS に関してはその同定のためのデータベースが未だ未成熟であるため、本公演では多変量解析を用いたデータベースソフトウェアの開発についての紹介があった。このソフトウェアは結束バンド樹脂製品（ホモポリマー製品）４製品の樹脂種判定や，耐衝撃性ポリスチレン（市販品）中の個々の構成樹脂成分の判定などを実現していることが示された。

３．４　分析技術の応用先としての廃棄物処理分野に関する現況報告

・松八重　一代（東北大学）
「鉄鋼合金元素の更なる有効利用に向けた自動車リサイクル」
鉄鋼が大量に用いられている自動車スクラップに注目し、同時に大量に用いられている鉄鋼随伴元素（Cr, Ni, Mn, W, Mo, V, Co）についてその部材ごとの使用量を明らかにしたとの報告があった。そのうえで、分析対象となる上記７元素のリサイクルにおける FS を行う上で非常に重要であることが示された。

・久保　裕也（福岡工業大学）
「静脈産業に求められる分析」
廃棄物処理産業に求められる分析手法について、その詳細が紹介された。一般に高感度及び高精度を求められる製品の品質管理に用いる分析手法とは異なり、迅速であることがより重視されることが示された。

３．５　複雑構造物質に対する原子レベル局所構造解析法の進展

・田中　信夫（名古屋大学）
「反応科学超高圧電子顕微鏡の開発とそのナノ材料への応用」
名古屋大学にて建設された反応科学超高圧電子顕微鏡(Reaction Science High-Voltage Electron Microscopy; RSHVEM)について、その豊富な測定事例が紹介された。この電子顕微鏡は従来のものと比較して、比較的大型の試料においても分析が可能であり、3 次元的な情報が得られるなどの利点なども共に紹介された。

・八木　伸也（名古屋大学）
「ナノ粒子の作製とその評価： アプリケーションへの展開を中心に」
ナノ粒子の評価法として硬 X 線 NEXAFS と He パスチャンバを用いた評価結果が紹介された。示された実例は Rh のナノ粒子に対する応用であり、PVP の Rh ナノ粒子表面への吸着反応が存在しているとの考察が行われた。

・楠　美智子（名古屋大学）
「ナノカーボン構造の高分解能電子顕微鏡解析に基づく構造制御」
炭素原子単体からなる 2 次元単原子膜・グラフェンについて、TEM を用いた SiC の Si 面、C 面に形成されるグラフェンの構造的特徴、成長機構、さらに均一化のための合成方法についての紹介があった。その結果、、C 面の分解においては、高圧 Ar 雰囲気下で酸化による分解が抑制された条件下、表面に垂直に分解が進行することなく、クレーター中のナノグラフェンが核となり、表面に平行に放射状に拡大成長することが示された。

・森田　成昭（大阪電気通信大学）
「分光法を応用した燃料電池作動中の材料特性分析」
固体高分子形燃料電池（Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC）の特性評価について、電解質膜劣化の ex situ 分析、電解質膜水分状態の in situ 分析、触媒反応の in situ 分析の観点からの紹介があり、電解質膜の熱劣化のメカニズム、膜中の水の分布の可視化、及び触媒への CO の吸着機構が詳細に示された。

・谷口　俊介（新日鐵住金株式会社）
「TiC/フェライト界面の原子分解能観察と整合ひずみの定量」
Ti/C フェライト界面において、原子直視性に優れる高角環状暗視野走査透過電子顕微鏡法(HAADF-STEM)による析出物/母相界面における原子構造と整合ひずみの定量評価についての紹介があった。その結果として、板面直径が 5～10nm 程度の大きさの TiC 析出物では、板面上にはミスフィット転位が発生していなかったこと、端部は｛110｝に平行な二つのファセットからなり、それぞれのファセットに b＝1/2＜111＞のミスフィット転位が見られたこと、及び GPA により歪場を解析した結果、析出物近傍に、板面に垂直な方向に圧縮の歪が見られたことが示された。

・西野宮　卓（新日鐵住金株式会社）
「鉄鋼材料分析に向けた FIB-TOF-SIMS/SNMS の開発」
実用化開発を進めている FIB-TOF-SIMS/SNMS 装置の進展についての紹介があった。鉄鋼材料分析には FIB による SIMS 測定の前に低速酸素イオンビームを試料表面に打ち込むことにより、鋼中 B の高感度 SIMS 測定が可能となる技術の開発を行ったこと、この手法は広範囲での析出物および粒界偏析の検出に有効な手法となること、さらに Laser-SNMS 法により有機高分子材料のモノマー分子を選択的に効率よく検出できる可能性が示された。

・大津　直史（北見工業大学）
「窒素雰囲気中でレーザー照射したチタン材料の表面解析」
汎用的な小型パルス Nd:YAG レーザーを用いた窒素雰囲気下でチタン基材表面にレーザー照射によって表面に形成した窒化物層の膜厚およびその表面形状の評価についての紹介があった。その結果として、窒化物層の膜厚、クレーター直径およびその表面粗さは、チャンバー中の窒素ガス圧およびレーザー出力に依存することが示された。

・大野　直也（北見工業大学）
「結晶歪みによる PZT の MPB 組成シフトへの影響」
液相法により作製された Si 基板上で異なる残留応力状態を持つ MPB 組成付近の PZT 薄膜について、全ての薄膜は組成の違いに影響を受けず、a-、c-軸方向に選択的配向性を示したこと、得られた薄膜の残留応力を XRD 解析より算出したところ、熱応力の理論計算の序列通りに、異なる残留応力状態を持つ PZT 薄膜が作製出来た事などが示された。

４．まとめ
本ワークショップは素材開発及び循環型社会の構築に資する分析・解析技術を主題とした最新の研究について、意見の交換と情報発信を目的としました。講演は、工程管理におけるオンサイト分析（プラズマ分光・レーザー発光分析）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顕微鏡など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成されました。参加者（のべ 109 名）は大学及び研究機関以外に、素材開発に関わる企業からも多数の参加を頂きました。広範な分析分野の研究者が集うことで従来とは異なる視点から質疑応答が成され、特に 3 日目のレーザー誘起プラズマ分光分析のセッションの場において研究フォーラムの設立が成されました。今後、この討論を活かし、それぞれの研究分野の新展開が図られることを期待しております。

第　３　部

研究部　一般研究

X 線回折法による鉄鋼材料の弾塑性ひずみ場解析

研究代表者
東京都市大学・工学部機械システム工学科 今福宗行

研究分担者
東京都市大学・工学部機械システム工学科 熊谷正芳
東京都市大学・工学部機械システム工学専攻（院） 菊地拓哉

１．はじめに

鉄鋼材料は成分調整後の熱処理・加工プロセスにより所望の強度や延性を持たせることができる。これらのプロセスでは、組織形成と同時に力学状態を反映した残留応力や結晶状態を反映した転位といった弾性的ひずみ場および塑性的ひずみ場が材料中に蓄積あるいは解放されることにより材料強度が得られる。従来の鉄鋼材料研究では、電子顕微鏡観察による組織・転位観察が広く行われてきたが、これは破壊測定かつ極微小領域測定であり材料全体の本来の特性を反映していない可能性を否めない研究アプローチであった。一方、近年、非破壊かつ広領域測定可能な X 線回折測定により材料の転位密度や残留応力の詳細な解析が可能となってきた。そこで、本研究ではモデル鉄鋼材料（炭素鋼 S45C、TRIP 鋼）を用いて、これら材料の加工プロセスにおける転位密度や残留応力の解析を行い、変形に伴う加工硬化との関係を調べた。

２．研究経過

（試料１）炭素鋼（S45C）

東北大学金研にて圧下率 10, 20, 30, 40%の S45C 炭素鋼冷間圧延試験片を作製した。これらの試料に対して、X線回折プロファイル測定による転位密度解析を行った。さらに、組織観察による結晶粒径解析およびビッカース硬度試験による硬度測定を行った。

（試料２）0.2C-1.5Mn-1.5Si 高強度低合金 TRIP 鋼板

東北大学金研にて成分調整・溶解・熱処理により作製した TRIP 鋼を用いて、二段階熱処理後、3～10%引張ひずみを加えた各試料について相応力およびナノインデンテーション法による相硬度変化を調べた。

３．研究成果

（試料１）

S45C はフェライト単相として解析を行った。従来、結晶粒径と降伏強度の関係は Hall-Petch の関係式にて説明されていた。本研究ではミクロ組織と力学特性の観点から総合的に実験結果を整理し、冷間圧延によって生ずる転位密度上昇効果と結晶粒径微細化効果を考慮して、ビッカース硬度との関係を定式化することができた。

（試料２）

TRIP 鋼はフェライト、ベイナイト、オーステナイト、マルテンサイト相から構成される複相組織である。昨年度の研究に引き続き行った残留応力測定による相応力解析の結果、TRIP 鋼の降伏後の塑性変形は軟質なフェライト相で優先的に進み，マルテンサイトと応力分配が生じるため，除荷後にフェライト相は圧縮状態，マルテンサイト相は引張状態となる事がわかった。また、相硬度解析により、TRIP 鋼の組織中の微細な各相の引張変形に伴う変化を調べた。その結果、公称ひずみの増大に伴い、フェライト相は加工硬化せず、主にベイナイト相が加工硬化していることがわかった。

４． ま と め

X 線回折プロファイル測定、X 線残留応力測定、硬度測定により、S45C および TRIP 鋼の転位密度、残留応力、相硬度解析を行った。その結果、S45C では冷間圧延による加工硬化を転位密度と結晶粒径の変化と関連付けて説明できた。また、複相組織の TRIP 鋼では加工に伴う相応力・相ひずみ、相硬度変化挙動を明らかとすることができた。

今後、本研究で試みた解析法を基に弾・塑性ひずみの定量的評価をさらに進めることにより、鉄鋼材料の加工プロセスおよび負荷環境下での材料強度・疲労寿命発現といったマクロスコピックな現象を原子配列の変化といったミクロスコピックなパラメータで評価できることが期待される。

カルシウム系ラーベス相合金の高密度水素化と水素の電子状態の研究

研究代表者
三重大学・教育学部(物理)・牧原義一
研究分担者
三重大学大学院教育学研究科(M1)・廣瀬拓哉
東北大学・金属材料研究所・松尾元彰，折茂慎一

1．はじめに

最近、立方晶 C15 型ラーベス相構造を有するイットリウム(Y)－マンガン(Mn) 系ラーベス相合金 YMn_2 の水素化特性と貯蔵水素の電子状態に関する研究から、水素貯蔵合金中の水素の高密度化を実現するための新たな指針として、結晶構造変化を伴った貯蔵水素の電子状態変化を利用する方法が提案された[1]。

本研究では、YMn_2 より軽量であり、アルミニウム (Al) 組成の増加とともに結晶構造が、六方晶 C14 型、六方晶 C36 型そして立方晶 C15 型のラーベス相へと変化する擬 2 元系ラーベス相合金 $Ca(Li_{1-x}Al_x)_2$ に注目し、その単相試料を作製して水素化特性を明らかにすることを目的とした。さらに、ラーベス相合金の高密度水素化と構造変化に関する情報を得るために、YMn_2 の中間濃度水素化物である $YMn_2H_{4.5}$ の高温 X 線回折実験を行って Y-Mn 系ラーベス相水素化物の結晶構造変化を詳細に調べた。

2．研究経過

$Ca(Li_{1-x}Al_x)_2$ 系の x＝0.0，0.2，0.55，0.8，1.0 の組成について，化学当量比に秤量した母金属試料を、アルゴンアーク溶解により合金化した。溶解後の試料を、1 気圧の Ar ガス中、 200～500℃で 1 日～1 週間アニールすることにより試料の単相化を行った。そして，2.5×10^{-6}torr の真空下で 200℃，3 時間の初期活性化処理を行った後，0.9MPa の水素雰囲気中で室温～400℃で 24 時間保持することにより試料の水素化を試みた。水素化前・後の試料について粉末 X 線回折実験を行って，水素化の有無と結晶構造の変化を調べた。さらに、$YMn_2H_{4.5}$ について、真空中および 0.9MPa の水素雰囲気中で、室温～130℃の温度範囲で in-situ X 線回折測定を行い、その結果をリートベルト法により解析した。

3．研究成果

$CaLi_2$ と $CaAl_2$ については，アーク溶解によりそれぞれ C14 型および C15 型の単相試料を作製することができたが、他の組成は不純物相や混相が生成した。図 1 に、x＝0.55 における ①アーク溶解後、②400℃、6 時間アニール後、③400℃、90 時間アニール後の試料について、それぞれの X 線回折パターンを示す。アニールにより、①のような不純物の存在を示す C36 型のパターンから、③におけるほぼ単相の C14 型パターンへと変化することが分かった。また、このアニール後の試料を 100℃、水素圧力 0.8MPa で 24 時間保持して水素化を試みたが、XRD パターンの変化はなかった。今後、反応温度を変化させて水素化を試みる予定である。また、他の組成についても、アニールによる単相化とその水素化実験を実施する。

図 2 に、水素中での高温 XRD 実験の結果から得られた $YMn_2H_{4.5}$ の単位胞体積の温度依存性を示す。105℃付近で菱面体 (rhombohedorals) 構造から立方晶 C15 構造へと構造変化し、単位胞体積が約 1.4%減少することが分かった。一方、0.9MPa の水素ガス中およびヘリウムガス中で PDSC (高圧示差走査熱量測定) 実験を行った結果、どちらの場合においても温度上昇過程の 110℃付近で吸熱反応が観測され、また温度下降過程では 110℃付近で発熱反応が観測された。この結果から、105℃付近の構造変化では、水素の吸・放出は生じていないことが明らかとなった。今後、$Ca(Li_{1-x}Al_x)_2$ 系でも同様な測定を行って、高密度水素化と構造変化の相関について調べてゆく予定である。

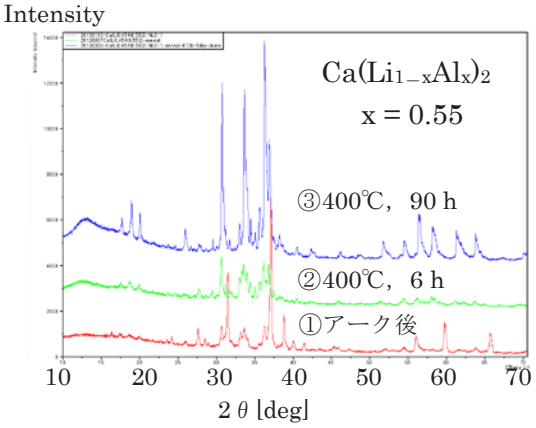


図 1. x=0.55 のアニール前後の XRD パターン

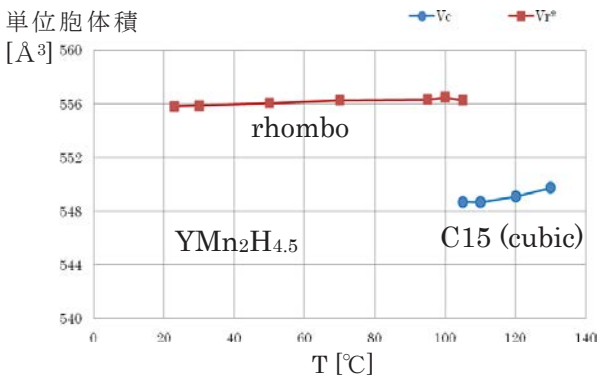


図 2. $YMn_2H_{4.5}$ の単位胞体積の温度依存性

[1] M. Matsuo, K. Miwa, S. Semboshi, H.-W. Li, M. Kano, S. Orimo, Applied Physics Letters 98 (2011) 221908.

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

準安定βチタン合金は、β相の相安定性により、低弾性、超弾性、形状記憶といった様々な機能を発現する。申請者が開発した Ti-Cr-Sn-Zr 合金においても、これまでの研究で、広範囲に渡る Ti と Zr の組成比で低弾性および超弾性が発現することを見いだしてきた。Ti と Zr は人骨に対する接着性が異なるとされていることから、このように Ti と Zr の組成比が大きく異なる高機能準安定βチタン合金は、有用な医療用デバイス材料として期待できる。

本年度は、これまでに見いだした Ti-Cr-Sn-Zr 合金より、さらに高 Zr 側の低弾性準安定β合金の探索を目的とする。また、低弾性および超弾性の発現は応力誘起マルテンサイト変態の発現と密接に関連しており、応力誘起マルテンサイト変態の発現機構に関して詳細に調査することを目的とする。

２．研究経過

これまでの研究で、Ti-Cr-6Sn-Zr 合金では、いくつかの Cr と Zr の組成比でヤング率の最小値を示すことがわかっている。また、Cr 量を減らすと低ヤング率を示すために必要となる Zr 量の絶対値が増加するということがわかっている。Zr は Ti に比べ人骨との接着性が低いため、Zr 量を増加させることにより接着性を制御した新たな生体用低弾性合金を開発できる可能性がある。

そこで本年度では、人骨との接着性を制御したヤング率の低い合金を見出すため、低ヤング率を示す Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金をベースに、さらに Cr 量を 1mass%以下とし、Cr 量と Sn 量を変化させた高 Zr を添加低弾性 Ti-Cr-Sn-Zr 合金を探索することにした。

３．研究成果

本年度の結果として、Ti-0～1Cr-6～9Sn-xZr 合金ではいずれも Zr 添加量によってヤング率の極小値を示し、ヤング率の極小値を示す Zr 添加量は、Cr および Sn 添加量によるが 70mass%以上となることがわかった。これまで見いだされてきたように Zr 添加量によりマルテンサイト相からβ相への組織の移行が見られ、組織の移行後の準安定 β 相がヤング率の極小値を示すが、Zr 添加量が 70mass%を超える Ti-Cr-Sn-xZr 合金では、マルテンサイト相からβ相への組織の移行を示さないまま、ヤング率の極小を示すことを見出した。

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、１件の国際会議でも報告した。

１．坂下弘将、阿部大地、村山洋之介、木村久道、千葉晶彦：低弾性 Ti-Cr-Sn-Zr 系合金の加工熱処理と機械的性質；日本金属学会講演概要集、2012 年秋期（第 151 大会)、DVD17M-1 339

２．Y. Murayama, H. Sakashita, D. Abe, H. Kimura and A. Chiba : Phase Stability and Young’s Modulus of Ti-Cr-Sn-Zr Alloys ; Ceramic Transaction (CT), edited by The American Ceramic Society, in printed

４．ま と め

Ti-Cr-Sn-Zr 合金は、Cr と Sn の添加量により、大幅に Ti と Zr 組成比の異なる組成で極めてヤング率の低い合金が見いだされた。Zr 添加量が 70mass%を超える Zr ベースの低弾性合金も見いだされ、多機能な医療用デバイスとして利用できる可能性が期待できる。

このような、高 Zr 添加低弾性合金では、マルテンサイト相からβ相への組織の移行を示さないまま、Zr 添加量によるヤング率の極小値を示すものがあった。

【研究部】

バルク金属ガラスの自由体積緩和挙動と微細構造に関する研究

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・小野寺直利、石井康嗣、岩瀬 彰宏
東北大学金属材料研究所・今野 豊彦、横山 嘉彦

１．はじめに

アモルファス金属は、相図には現れない準安定状態を室温程度では比較的安定に保持するが、それゆえ外部からの熱的エネルギー付与によって構造緩和や結晶化を起こす事が知られている。このうち、結晶化を伴わない緩和過程においては密度が大きく変化するのにもかかわらず長周期的に規則的な原子の再配列が起こらないため、状況に依存したより安定な局所構造に変化するものと考えられる。しかし、それらの原子の振舞いを直接捕える事は非常に難しい。我々はこれまで陽電子消滅法を主にガラスの特徴である空隙（自由体積）の変化を観察することで、特定の合金系での構造緩和挙動に関する知見を得てきた。一方で、ガラスの特性をはじめ、それらの緩和過程も合金組成にも依存する事などがわかってきている。そこで本研究申請では種々の組成の構造緩和過程における自由体積の変化を、陽電子消滅法を主に用いて自由体積の緩和とマクロな挙動であるエンタルピー緩和との比較によりバルクアモルファス合金の熱的緩和および結晶化過程の組成依存性等について調べることを目的に研究を進めている。

昨年度までの研究では、$Zr_xCu_{90-x}Al_{10}$３元系のバルク金属ガラスの緩和の際の密度の上昇に対する陽電子が検出する自由体積の変化の組成依存性について評価してきた。本年度はこれらの組成依存性についてより微細構造の違いを詳細に検討するために、共晶系と亜共晶系の試料についてそれぞれ示差熱測定や X 線による微細構造変化などについて調べた。また、陽電子で検出される自由体積周囲の元素比率について各合金組成に対する依存性も評価した。

２．研究経過

試料は、昨年までと同様に傾角鋳造法によって$Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$、$Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$の組成のバルク金属ガラスを作成した。これらの試料を従来と同様に陽電子消滅および X 線構造解析測定等にそれぞれ適した形状に切り出し実験に供した。また、各試料の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（T_g-30 K）での等温焼鈍を真空中にて 7200 s 行った後、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、アルキメデス法による密度測定などを行った。ガラス転移温度等の決定は示差走査熱量測定（DSC）によって行った。また今年度は特に広域 X 線吸収微細構造（EXAFS）測定を KEK(高エネルギー加速器研究機構)-BL27B において Zr-K 吸収端を用いて透過法にて行い局所構造の評価を行った。

３．研究成果

前年度までに得られた共晶系$Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$での陽電子と密度との良い相関とは異なり、亜共晶である$Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ではガラス転移温度以下の構造緩和によって密度は上昇し陽電子寿命測定による自由体積サイズの変化はほとんど見られなかった。これは、可能性としては$Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$では全体的な自由体積サイズの減少ではなく一部の自由体積が消滅したのではないかと考察した。この亜共晶組成試料の CDB 測定結果から評価した緩和前の自由体積周囲は合金組成比より Zr 原子の存在比率が高く約 80%であった（図１）。緩和によるこの比率に大きな変化はなく、緩和過程において自由体積周囲の原子の大きな再配置は亜共晶でも起こらないことがわかった。また図２に示すように Zr-K 吸収端を用いた EXAFS 測定から得られた動径構造関数から、共晶、亜共晶いずれの合金系においても構造緩和による大きな変化は観測されなかった。このグラフでは Zr-Zr 結合の数に大きな変化が見られず、Zr 原子が緩和によって配位数の変化や他の原子である Cu との再結合などが殆んど起こっていない事を示しており、これは陽電子 CDB 測定結果とも一致している。

これらの結果から熱的構造緩和過程においては Zr 濃度の偏った自由体積周囲は原子の移動や再配列などの変化は起こりにくいことがわかった。

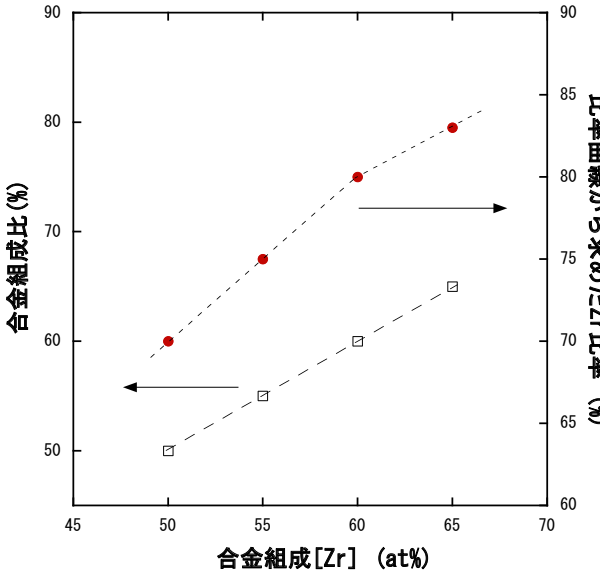


図1　各合金組成ZrCuAl 金属ガラスの陽電子 CDB スペクトルから評価した自由体積周囲の Zr 原子の比率と合金組成比による Zr 濃度との比較

4．ま と め

本年度は Zr-Cu-Al バルク金属ガラスの構造緩和における自由体積の組成依存性に着目して局所構造の変化につてい EXAFS などを用いて調べた。その結果、陽電子で捉えている自由体積は元々組成に依存して Zr 原子が高く、亜共晶になるほどその傾向が高いことがわかった。しかし、緩和過程において自由体積周囲の Zr 濃度と局所構造はほとんど変化が起こらず、緩和においても自由体積周囲の局所構造は非常に安定であることなどがわかった。

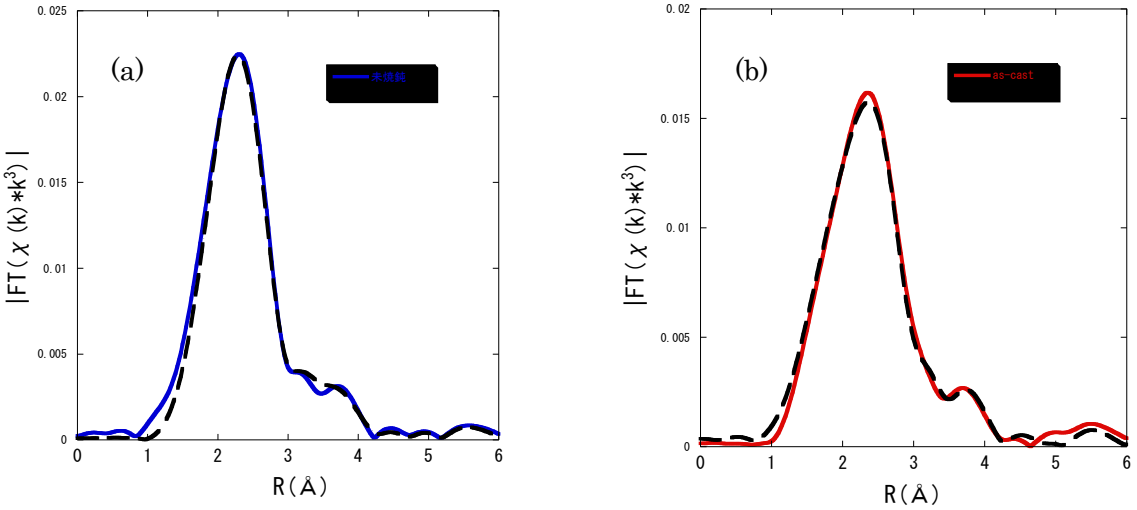


図 2　Zr-吸収端を用いた(a)$Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ および(b)$Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ バルク金属ガラスの焼鈍前後の EXAFS フーリエ変換スペクトル

研 究 課 題 名
超強加工した鉄の微細組織に及ぼす溶質原子の影響

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・平松靖也（大学院生），渡辺裕介（大学院生）

1．はじめに

近年開発された特殊な形状不変な塑性加工法によって超強加工された金属は，常識を超える高強度や超塑性発現などの興味深い性質を示す．その起源はサブミクロン超微細粒組織であり，その形成機構がこれまで電子顕微鏡等を用いた組織観察により調べられている．しかし，微細粒の形成を担う転位や点欠陥の濃度や動的挙動を組織観察のみによって明らかにすることは難しく，これらを定量的・系統的に研究するには他の実験方法を相補的に用いる必要がある．本研究では，種々の欠陥による弾性エネルギー損失現象をスペクトル分析する「力学スペクトロスコピー」と電気抵抗や磁気特性などの物理測定を組み合わせて，導入された欠陥を同定・定量し，さらにそれらの熱的安定性を定量的に解明することを目的とする．具体的には，純鉄において侵入型溶質原子が欠陥の生成と回復に及ぼす影響を調べ，合金における微細粒形成，その力学特性，相変態挙動などに関する基礎的知見を得ることを目指す．

2．研究経過

市販の高純度鉄およびその素材を湿水素焼鈍により高純度化した鉄を，繰り返し積層接合圧延（Accumulated Roll-Bonding, ARB）法によって超強加工し，結晶欠陥の種類，密度，および恢復挙動を上述の複数の実験手法を用いて調べた．

市販素材（純度 99.99 %，厚さ 2 mm の板）を 700°C で 48 h 湿水素雰囲気中で焼鈍した．これを A，市販素材を B と呼ぶ．力学緩和（Snoek 緩和）の測定から求めた固溶炭素の濃度は，A では 1 at.ppm 未満，試料 B では 20 at.ppm であった．ARB は，1 回あたりの圧下率 50%，室温，潤滑材使用，ひずみ速度 2.1 s–1 で，7 回（相当ひずみ 5.6）までおこなった．これらの試料の微細組織を SEM/EBSD で調べ，力学特性を引張試験とビッカース硬さ測定により評価した．欠陥種の同定と熱的安定性の評価はビッカース硬さと 77 K での直流電気抵抗率測定，および力学スペクトロスコピー実験により行った．

3．研究成果

A と B について得られた実験結果を比較することにより，以下の知見が得られた．

(1) 20 at.ppm 程度の固溶炭素が存在すると，強加工により結晶粒が速やかに均一に微細化する．

(2) 炭素濃度が低いと，強加工しても RD // <110>であるような大きな結晶粒が残る．この結晶方位は圧延における安定方位であり転位が蓄積されにくいので，転位の動きに対する障害物（例えば不純物原子）が少ないと，この方位の結晶粒を分断するような大角粒界の形成がほとんど起こらない．

(3) 炭素濃度が高いほうがより多くの転位が導入され組織変化（微細化）がより著しく，それを反映して力学特性の変化も大きい．

(4) 炭素濃度が高いほうが加工組織が熱的に安定で，回復・再結晶が進行しにくい．

4．ま と め

純度が高いと超強加工による結晶粒微細化が難しく，超微細粒材料を効率良く作製するには固溶炭素をある程度以上含んでいることが必要である．また，固溶炭素の存在は微細組織の熱的安定性にも有利にはたらく．

研　究　課　題　名
ラスマルテンサイトの組織形成のメカニズム
Mechanism for Development of Lath Martensite Structure

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・Pham Hoang Anh
島根大学・総合理工学部物質科学科・島林 佑次

１．はじめに

ラスマルテンサイトは高強度鋼に現れる組織であり、古くから硬度や強度を得るために使用されている。最近では単相組織としてだけでなく抗張力鋼板などの複合組織鋼の硬質組織として利用されその重要性が増している。この組織についての数多くの研究がされているが、その形成過程については不明な点が多い。申請者は特に結晶学及び三次元解析に重点を置いて研究を行い、ラスマルテンサイトの組織形成を解明することを目的としている。

平成 24 年度の共同研究では、組織形成におよぼす介在物の影響を見るため、炭化物を含むオーステナイトから現れる合金を用いラスマルテンサイトの組織解析を行った。また、昨年度に引き続き、固溶炭素量増加に伴うブロック界面の変化を評価するために、中炭素鋼および高炭素鋼ラスマルテンサイトに含まれるブロック界面の定量解析法についても検討を行った。本稿では前者について報告する。

２．研究経過

炭化物を含むオーステナイトから現れるラスマルテンサイトの組織解析では Fe-0.23C-2.29Mn-1.0Ti (mass%)合金を用いた。熱処理は 1573K, 86ks のオーステナイト化後、TiC 粒子を析出させるために 927K まで徐冷し、その温度で 7.2ks の時効処理を施した。その後水中に焼入れ全面ラスマルテンサイトを得た。得られた試料に対して走査型電子顕微鏡法を使用した後方散乱電子回折解析法（SEM/EBSD 法）を用い組織内の結晶方位を解析した。解析した結晶方位を元にオーステナイトの結晶方位を計算し、オーステナイトとマルテンサイトの結晶方位関係を求めた。また、これらのデータを元にバリアント解析も行った。また、比較材としてマルテンサイトの固溶炭素量(0.1mass%)が同じとなる Fe-0.1mass%C 合金ラスマルテンサイトについても解析を行った。

３．研究成果

まず Fe-0.1C 合金ラスマルテンサイトの解析結果を示す。この試料に含まれるオーステナイトとマルテンサイトの結晶方位関係は共通最密面平行関係から 1.26°、共通最密方向平行関係から 2.62°ずれた方位関係であった。各測定点の局所結晶方位関係がこの結晶方位関係からどれだけずれているかを示した図（局所結晶方位関係マップ）が図 1(a)である。図 1(b)は(a)に対応する(001)極点図である。全体的に結晶方位関係からのずれは低く、視野の 76.0%は結晶方位関係から 2°未満の差で一致している。

図 2 に炭化物を含むオーステナイトから現れるラスマルテンサイトの組織解析結果を示す。Fe-0.23C-2.29Mn-1.0Ti 合金におけるマルテンサイトとオーステナイトとの間には共通最密面平行関係から 1.30°、共通最密方向平行関係から 2.71°ずれた結晶方位関係が存在していた。この数値自体は Fe-0.1C 合金ラスマルテンサイトと大きく変わらないが、図 1 (a)に示す局所結晶方位関係マップを見ると、TiC 近傍では 4°程度の結晶方位関係からのずれが存在していることが分かる。このばらつきは図 1(b)の極点図にも現れている。具体的に計算したところ、同じ固溶炭素量をもつラスマルテンサイトでは結晶方位関係から 3°以上ずれている領域は全体の 5.4%であるのに対し、TiC 粒子を含む本試料では 34.4%となっており、局所結晶方位関係が TiC により結晶方位関係から大きくずれることが分かる。これは TiC 粒子によってオーステナイトの結晶方位が変化していることを示しており、局所的に歪んだオーステナイトと結晶方位関係を持ったマルテンサイトが局所結晶方位関係のずれとして観察されていると考えられる。

図 3(a)と(b)はそれぞれ図 2 と同一領域における CP マップとバリアントマップである。この図中の黒矢印は一つの連続したバリアントを示している。このバリアントは、図 2(a)の同一領域を見ると粒内向かってに成長し、TiC 粒子 H 近傍で結晶方位関係からのずれが増加している事が分かる。また、白矢印で示す TiC 粒子 I から生じたパケットは周囲のパケットと異なっており、結晶方位関係からのずれも 4°程度と高い値となっている。この事は TiC 粒子近傍に生じるオーステナイトの歪みによって局所結晶方位関係の変化や別パケットの形成が誘起された事を示している。

4．ま と め

本研究からマルテンサイト変態時において、TiC 粒子周囲に局所歪みを生じる事でオーステナイト中に方位差を生じさせている事が明らかとなった。また、TiC 粒子周りの歪みにより新しいパケットが生じていることも見いだした。

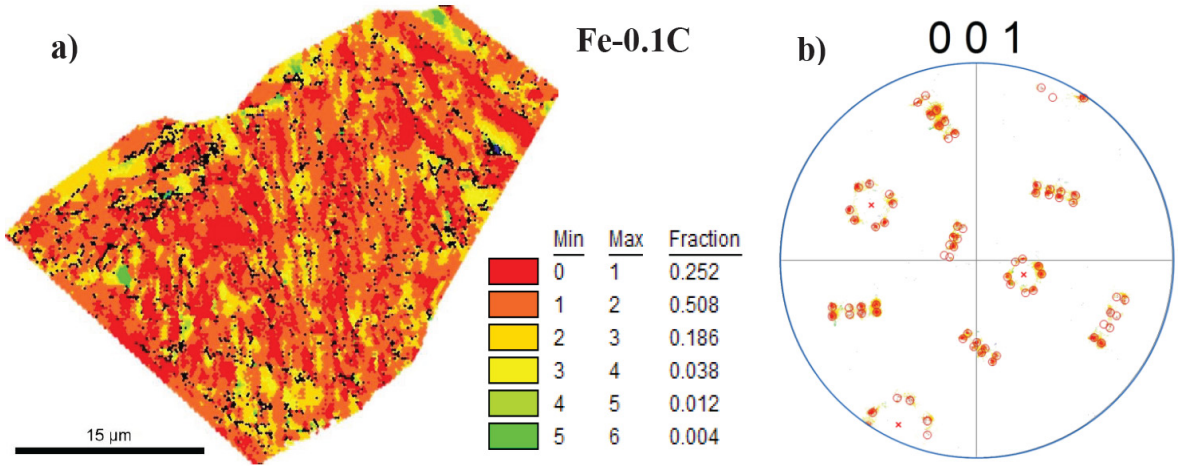


図 1　Fe-0.1C 合金ラスマルテンサイトにおける結晶方位関係からのずれ：(a)結晶方位関係マップと(b)それに対応する(001)極点図.

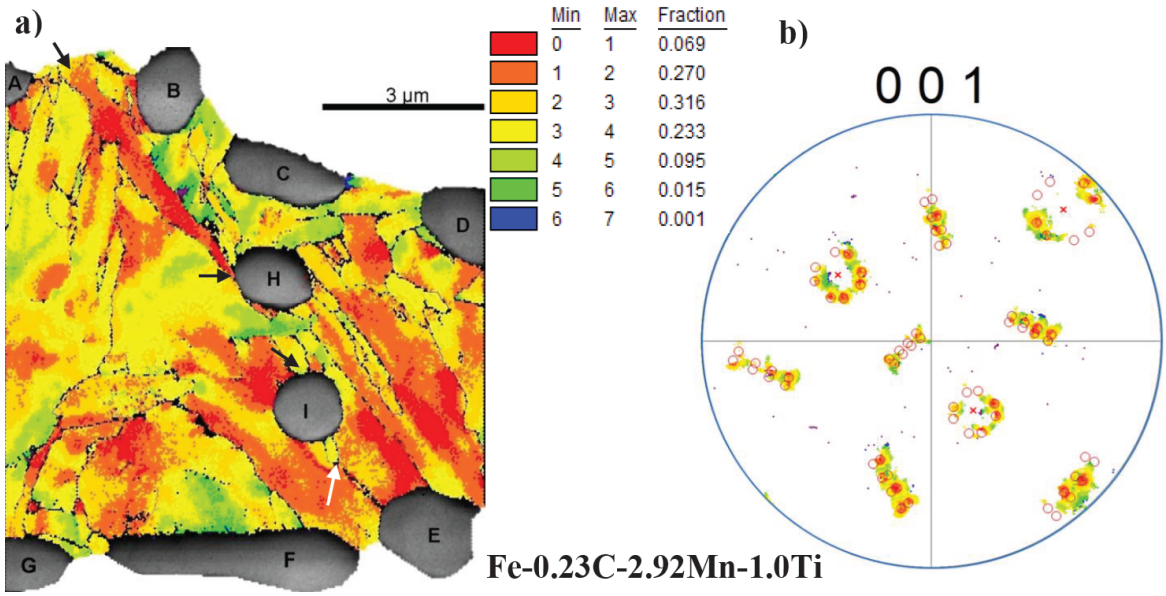


図 2　Fe-0.23C-2.29Mn-1.0Ti 合金ラスマルテンサイトにおける結晶方位関係からのずれ：(a)結晶方位関係マップと(b)それに対応する(001)極点図．A～I で示された粒は TiC 粒子を示す.

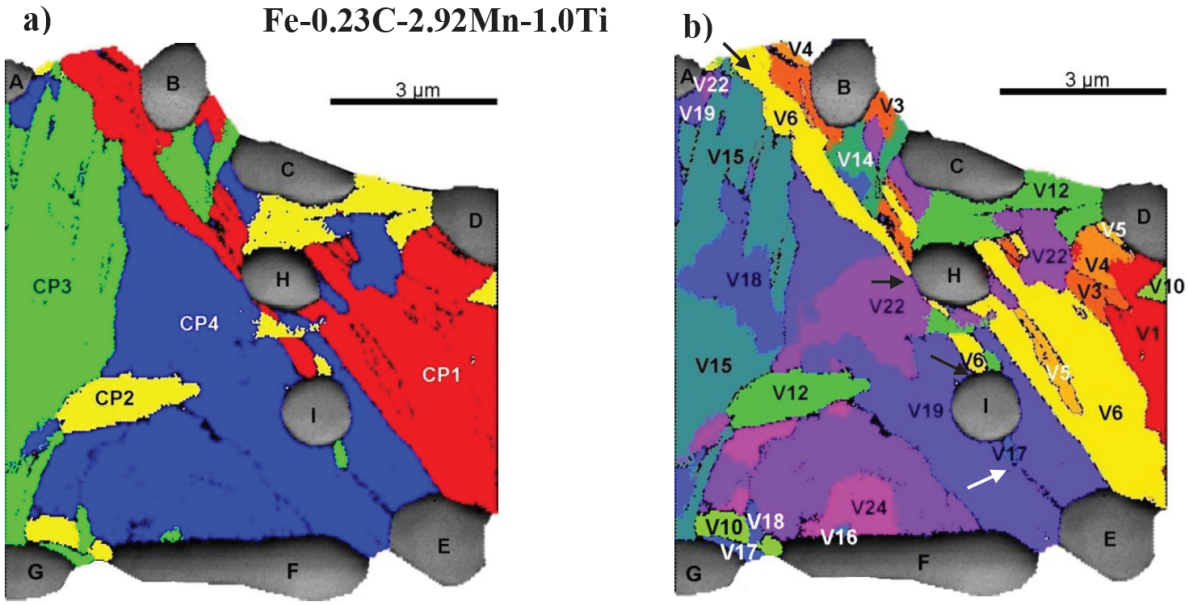


図 3　図 2 と同一視野における(a)CP マップと(b)バリアントマップ.

【研究部】

Cu-Ni 合金中の Fe 及び Co 磁性微粒子の形成機構と物性評価

研究代表者：横浜国立大学　　竹田真帆人
研究分担者：横浜国立大学　　李　東海
金　俊燮

１．はじめに

ナノ磁性粒子を非磁性金属母相中に分散形成させると、グラニュラー磁性体として興味ある磁気特性を示すことが Berkovitz 等によって明らかにされ､1992 年以降ナノ磁性粒子に関する研究が精力的になされた。これらの研究により、グラニュラー磁性粒子のサイズや形状、組成、粒子間距離、界面構造に磁気特性が敏感に関係することが明らかになった。このように磁気特性が微視的組織に強く依存することが分かったが、その後それぞれの組織因子がどのように影響するか？また、それは何故なのか？についての研究は十分に継続されず、目下のところやや停滞の感が有る。

申請者らのグループは、析出現象を用いて種々の合金組成、組織のナノグラニュラー磁性体を作製し、組織と磁気特性の関係を調べている。これまで Cu-Co や Cu-Fe 合金など 2 元系合金を研究の主体としてきたが、数年前から銅にニッケルを加えた Cu-Ni-Fe、Cu-Ni-Co3 元系合金に関する研究に着手し、これらの合金において、通常の析出型合金組織と様相の著しく異なる微視的組織が形成されることを見出した。析出の手法は合金組成や磁性粒子のサイズや分布を系統的に変えることができるため、組織と物性の系統的研究には好適である。本研究では、この利点を最大限に活用することによって、これらの合金の析出組織と磁気特性の関係を詳細に調べることを主目的に行った。

２．研究経過

本研究では、磁性溶質元素を含む銅リッチの Cu-Ni-Co と Cu-Ni-Fe を研究試料として用いた。組織発展については透過型電子顕微鏡（TEM）観察、磁気特性については SQUID による M-H 測定を行った。上記の試料で興味深いのは、磁性元素から成る磁性微粒子のサイズが比較的容易に変えられることと高温から急冷した場合、磁気変態点以上のパラ磁性状態がしばらく継続し、粒子発展と磁気特性の変化が同時に観察できることである。本研究では、これまでと同様、TEM と SQUID を用いたが、更に熱磁気天秤法を併用してキュリー温度についても調べた。

３．研究成果

従来、これらの 3 元系合金本では、スピノーダル分解が起きると考えられていたが、本研究における TEM 研究結果からは、むしろ析出が早く起きていることを示唆する結果が得られた。スピノーダル分解発生の解釈は、結晶方位と電子線入射方位がずれてできた off-axis 像に立脚していたためと考えられる。本研究で得た TEM 観察によれば析出初期から磁性原子が析出粒子としてクラスタを形成し、有る段階で＜１００＞方向に配列を形成する。上記の 3 元系合金では、2 元系 Cu-Co、Cu-Fe に比べて整合－非整合変態の転移は大きい粒子サイズの方に移行していた。

Cu-25 at% Ni-5at%Fe では 550℃－600℃と 700℃の間で飽和磁化、保磁力、残留磁化に質的変化が見られた。飽和磁化は、時効時間が進むにつれてほぼ一定値に収束するが、保磁力と残留磁化は時効の初期段階で最大になり、その後、低下する。この傾向は SQUID を用いた５K 測定でも、室温での VSM 測定でも確認されたので極低温だけの特徴で無いことが分かる。

熱磁気天秤法によるキュリー点温度の測定では､Cu-25at%Ni-5a%Fe 合金を時効すると 700℃時効の場合と 550℃時効、600℃時効の場合では明確にキュリー点が異なっていた。高温で析出する粒子は低いキュリー温度を示し、低温度で析出する粒子は高いキュリー点を示すことが分かった。また時効の進行により、キュリー温度が僅かに上昇した。

Cu-10 at% Ni-5at%Co 合金の熱磁気天秤測定では、低温で強い強磁性であった試料が、670℃付近で一旦磁化が低下するが、更に昇温を続けると 920℃付近から磁化が増加するという特異な現象が見られた。これに関しては Co の形成が関与している可能性があると推察している。

４．ま と め

本研究においては、Cu-Ni-Co と Cu-Ni-Fe を研究試料とし、これに熱処理を施すことによってナノ磁性析出粒子を母相中に分散させてナノグラニュラー磁性体を作製した。系統的に合金組成や処理条件を変えて析出状況を変え、ＴＥM観察や SQUID、VSM による磁化測定、熱磁気天秤法を用いて組織と磁気特性の関係を調べた。

Cu-20at%Ni-5at%Fe 合金の 600℃時効材については、昨年の研究で磁気特性において 740℃付近に転移点が有ると推定されたが、今年度行った Cu-25at%Ni-5at%Fe では、キュリー温度がこれより低い模様である。一連の研究で得られた結果を考えると、比較的狭い合金組成範囲でも磁気特性の変化には溶質の濃度変化を考えに入れるべきである。

Cu-10 at% Ni-5at%Co 合金の熱磁気天秤法測定では、一旦磁化の低下が発生した後、再度磁化の上昇が見られるという一見奇妙な結果が得られたが、類似の実験結果は非晶質磁性体の研究論文結果に見られている。この研究結果を報告した著者は、このような現象について言及、考察していないが、我々はナノ磁性体を形成するクラスタ内部の Co の動きに原因が有ると推察している。

研　究　課　題
逆磁歪式トルク・センシング用異方化リングコアおよび適合シャフト材の開発

研究代表者
弘前大学・北日本新エネルギー研究所・島田 宗勝

研究分担者
弘前大学・北日本新エネルギー研究所・久保田 健
弘前大学・理工学研究科（院生）・舘岡 賢司

１．はじめに

本開発研究では、移動体向けの次世代操舵・転舵系システムとして、逆磁歪現象を利用したトルクセンサによる中型のステア・バイ・ワイヤ（SBW）システム構築を目指している。
磁歪式トルク・センシングは、高磁歪と高残留磁束密度を併せ持つ軟磁性合金リングを非磁性シャフト材と一体化し、ねじり応力負荷時に生じる漏れ磁束の変化 （マテウチ効果）を外部の非接触センサで検出することで達成される。トルク・センシングにおける感度向上には、用いる磁歪リングの組織制御が有効であることは明らかであり、組織配向（異方化）できればデバイス化時の高性能化やアンプ増幅率を設定・設計する上で優位となるため、磁歪リングの作製とその条件確立は本研究における素材開発の一つのゴールである。同時に、リングを組込む非磁性シャフト材についても、実使用を考えれば、広い温度範囲（車であれば-40～125℃）において磁歪リングと同程度の熱膨張係数を有する部材の選定・開発を行う必要がある。本研究は、結晶組織制御による磁歪リング材の高性能化および非磁性シャフト材の開発を目的として取り組んだ。

２．研究経過

(i)　磁歪合金の異方化

磁歪合金はパーメンジュールと称される $Fe_{49}Co_{49}V_2$（at%）合金を選択、高純度地金を秤量し、これを溶解することで合金化した。凝固過程における熱流由来の組織を利用したニアネットシェイプ試料の作製には高周波溶解法を用い、φ15mm 丸穴形状の銅鋳型に溶湯を流し込むことで丸棒とした。これに種々の熱処理と加工を施し、動径と長手方向について磁気特性評価と構造解析を行った。加工歪と再結晶化を利用した組織制御を狙う板状試料には、アーク溶解法を用いて作製した母合金を 1x5x5mm に切断後、1050℃24 時間の溶体化処理を施したものを出発材とした。これに熱処理と加工を施し、平面垂直方向の構造解析と面内方向の磁気特性について評価した。測定に利用した機器・方法は、構造解析に X 線回折法、磁化曲線に振動試料型磁力計、磁歪に歪ゲージ法を用いた。

(ii)　非磁性鋼シャフトの特性把握

Fe-35Mn 鋼および Fe-24Mn-5Cr 鋼（いずれも at%）を非磁性シャフト材として選定した。部材は熱間加工品を外注し、これを旋盤でφ2x15mm とした丸棒を線熱膨張試験に供した。測定には非平衡物質研究部門の熱機械試験機（TA 社 Q400）を用い、JIS-Z2285 を満足する熱膨張係数試験を行った。

３．研究成果

Figure 1 は $Fe_{49}Co_{49}V_2$ 合金の組織制御を目指す取り組み-(i)-で得られた X 線回折パターンの典型例であって、それぞれ、（a）鋳造直後の丸棒材動径方向のもの、（b）板材に圧延と 950℃熱処理を施したもの、（c）板材の溶体化処理直後のものを示す。まず、回折図形の全てから、作製された試料は室温安定相の bcc 構造単相から構成されていることが分かる。また、(c)における 3 回折線、すなわち(110)、(200)、(211)の強度比が 100 : 9 : 13 であって、ほぼ等方的（100 : 13 : 22）であることも分かる。他方、均質化処理を施した（a）に対して、（b）は板厚方向で(110)、（a）は動径方向で(100)に強い回折線がみられ、いずれの方法でも狙い通りの配向化はできることが理解された。（a）の(100)配向化は、凝固過程におけ

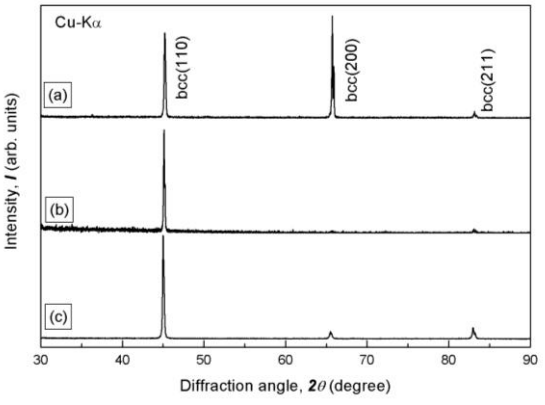


Fig. 1 種々の方法で作製した $Fe_{49}Co_{49}V_2$ 合金における特定切り出し面の X 線回折図形.

る熱流方向への優先的な結晶成長方位の影響寄与と用意に予想できる。（b）の(110)については、本来、パーメンジュールが冷間加工できない（脆性）ことで知られるが、熱間圧延による伸展とすべり面の選択性、さらには熱処理による再結晶化が影響していると考えられる。

（a）と（b）は実験結果の特徴的な例を図示したものであって、ルーチン的に高い歩留まりで強配向の試料が作製できる段には到達していない。今後は、細かい条件設定と、より詳細な検討を加えることで量産化し、特性評価やデバイスへの供給に結びつけたい。

Figure 2 は、種々の熱処理を施した FeCoV 合金、Fe-24Mn-5Cr 鋼および Fe-35Mn 鋼における室温（または中低温）から 200℃までにおける機械試験より得られた線熱膨張試験の結果を示す。図から、磁歪リング材である FeCoV 合金（黒：900℃1 時間熱処理材、赤：1000℃1 時間熱処理材）は、この測定温度領域において、9-10.5x10^{-6} 程度の線熱膨張係数であることが分かる。

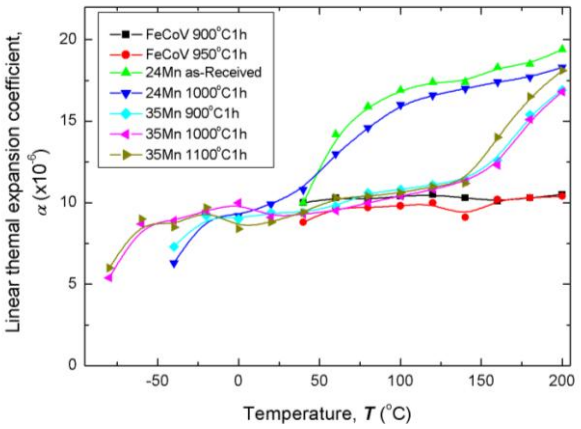


Fig. 2 リング材およびシャフト候補材における線熱膨張係数の温度依存性.

他方の非磁性シャフト候補材である Fe-24Mn-5Cr 鋼と Fe-35Mn 鋼の線熱膨張係数については、図示した温度領域において明瞭な温度依存性が確認された。Fe-24Mn-5Cr 鋼は、室温域にて FeCoV 合金と同程度（9-11x10^{-6}）であるが、50~100℃付近で急激に増大し、100℃より高温側で 17~19x10^{-6} の値となった。また、Fe-35Mn 鋼は、-20℃から 140℃の領域で 9-11x10^{-6} の線熱膨張係数を示し、150℃より高温側で増大し、200℃において 17x10^{-6} に達した。

この高温側の値は 300 系ステンレスと同程度である。つけ加えて、これら 2 非磁性鋼における熱処理の有無とその度合いは、線熱膨張係数の値そのものと温度依存性には明瞭な変化を生じさせないことが分かった。これら非磁性鋼はインバー合金の一種であって、室温近傍で発現するインバー特性を利用することで、SUS 鋼並みの値であるべき本来の熱膨張変化を低減しており、ネール温度以上において大きな値を示す状態へと遷移する。本研究におけるトルクセンサは、磁歪リング材と非磁性シャフト材を冷やし嵌めにて結合した際のリング周方向に発生する“たが応力”を利用して機能する。そのため、熱膨張係数に大きな差異がある場合は低温または高温域にて、たが応力の低下による緩み・滑り、またはリング材の塑性変形が懸念される。このため、リング材とシャフト材は、理想的には、同一の線熱膨張係数を有していることが望まれる。今回の比較から、35Mn 鋼が 100℃を超える高温域まで FeCoV 合金と同等の線熱膨張係数を示しており、非磁性鋼シャフト材として適していると判断される。

４．ま と め

本研究では、逆磁歪式トルクセンサの構成要素としての素材を高性能化する技術として、異方化 FeCoV 合金の開発、ならびに FeCoV 鋼と同程度の線熱膨張係数を示す非磁性鋼の探査を行った。

FeCoV 合金は凝固過程における熱流制御や、圧延と再結晶処理によって配向化は可能であることが理解された。今後、更なる実験と検討を加えて定量化を図り、最終的にはリング形状材において望ましい異方化が達成できるよう目指す。また、非磁性鋼材の開発コンセプトは、1）室温付近で約 10x10^{-6} の線熱膨張係数を示す、2）ネール温度は 100℃以上（理想的には 150℃以上）、3）汎用鉄鋼並みの機械強度の確保、4）安価な原料コストの 4 項全てを満足することである。事前の調査により、Fe-24Mn-5Cr 鋼および Fe-35Mn 鋼は SUS304 と同等かそれ以上の機械強度（引っ張り破断強度と靭性）を有していることは確認済みであって、これら 4 条件を概ね満足する合金組成として、Fe-35Mn 鋼が適材であるとの判断に至った。

鋼の動的相変態に伴う微視組織形成機構の解明

研究代表者名
京都大学大学院工学研究科　辻　伸泰

研究分担者名
京都大学大学院工学研究科　朴　魯謹
京都大学大学院工学研究科　柴田暁伸

１．Introduction

Grain refinement of ferrite is the most effective method to improve strength without losing ductility and toughness. One of the methods to achieve finer ferrite grains is to apply plastic deformation to austenite, resulting in occurring dynamic transformation to ferrite during deformation. We have reported that the occurrence of dynamic transformation is governed by Zener-Hollomon parameter that is a function of strain rate and deformation temperature [1]. It was also reported that grain size of ferrite fabricated through dynamic recrystallization of ferrite decreased with the increase of Zener-Hollomon parameter [2,3]. The aim of this study is to reveal the relationship between deformation conditions and grain size of the dynamically transformed ferrite.

２．Experimental

The material used in the present study is a 6Ni-0.1C steel (wt.%). Cylindrical specimens of the steel 8 mm in diameter and 12 mm in height were austenitized at 800 °C or 1200 °C for 180 s, and subsequently deformed in compression by 60-70 % reduction at various temperatures ranging from 1000 °C to 600 °C at various strain rates ranging from 1 s^{-1} to 10^{-3} s^{-1} using a thermo-mechanical simulator. Stress-strain behaviors in hot-compression were analyzed, and microstructures of the deformed specimens were observed by OM, SEM-EBSD and TEM.

３．Results and Discussion

Figure 1 is a TEM image of ferrite grains dynamically transformed by uniaxial compression at 650 °C to a strain of 0.92 at a strain rate of 10^{-1} s^{-1}. Mean grain size of ferrite in Fig. 1 is around 1.2 μm. Ferrite grains are nearly equiaxed but slightly elongated in the direction perpendicular to the compression direction. They also contain high density of dislocations since dynamically formed ferrite grains at a certain stage of compression were deformed further in subsequent compression. The grain sizes of the dynamically transformed ferrite in this study are summarized in Fig. 2 [4]. It is clear that ferrite grain size decreases with increasing Zener-Hollomon parameter, similar to dynamic recrystallization of ferrite [2,3].

４．Summary

The grain size of dynamically transformed ferrite decreased with increasing Zener-Hollomon parameter. Through the deformation with high Zener-Hollomon parameter (low temperature and high strain rate), we obtained the ultrafine-grained ferrite structure with mean grain size of around 1.2 μm.

References

[1] N. Park, A. Shibata, D. Terada, N. Tsuji: Acta Mater., 61 (2013), pp.163-173.
[2] N. Tsuji, Y. Matsubara, Y. Saito, T. Maki: J. Japan Inst. Met., 62 (1998), pp. 967-976.
[3] B. Poorganji, G. Miyamoto, T. Maki, T. Furuhara: Scripta Mater., 59 (2008), pp. 279-281.
[4] N. Park, S. Khamsuk, A. Shibata, N. Tsuji: CAMP-ISIJ, (2012), 235.

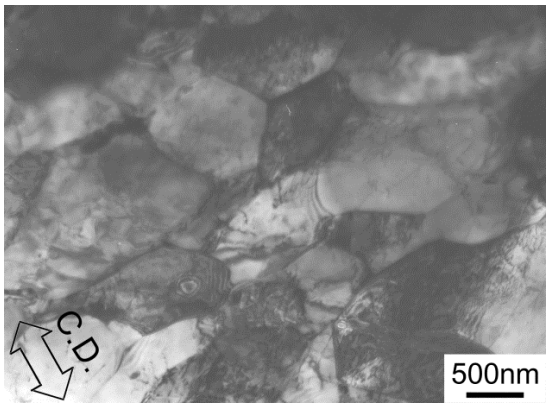


Fig.1 TEM image of the specimen deformed at 650 °C to a strain of 0.92 at a strain rate of 10^{-1} s^{-1}. Compression direction is indicated as *C.D.* with an arrow.

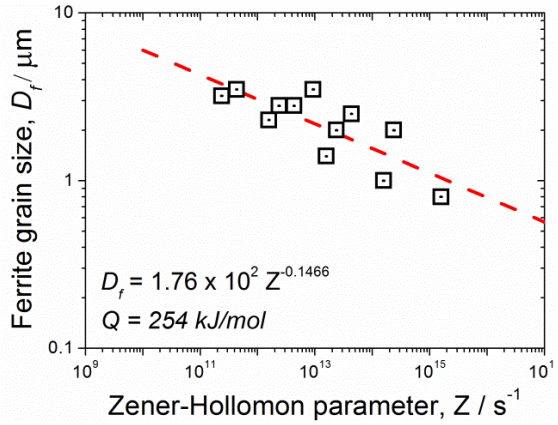


Fig.2 Grain size of the dynamically transformed ferrite plotted as a function of Zener-Hollomon parameter.

Ti-Cr 合金のおける Cr 添加量と細胞適合性の関係

研究代表者名
北見工業大学・機器分析センター　大津直史

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所　仲井正昭、新家光雄

１．はじめに

チタンおよびチタン合金は、耐食性が高く、さらに生体への害悪が金属材料の中では極めて低いため、インプラントや人工股関節など、生体内に埋入して使う医療用金属材料の素材として広く利用されてきた。近年、これらチタンおよびチタン合金は、椎脊椎を矯正・固定するために使用する「脊椎固定器具」の素材としても注目され、製品化がすすんでいる。ところで、脊椎固定器具の埋入手術の際、医師は、手術場において、患者の体形に合うように金属を曲げて変形させてから使用する。しかし、この作業の際、金属材料のスプリングバックが生じるため、変形は容易ではない。故に、医師は、この作業に多くの時間を浪費している。手術時間の増大は、患者の体力を奪い、生命を脅かす危険が増大する。

近年、応力誘起変態を利用し、スプリングバックを抑制することで、医師が自らの手で、容易に変形できる医療材料用金属素材として、Ti-Cr 合金が開発され、注目されている。この新素材は、脊椎固定器具としての応用が期待されているが、Cr 添加による生体毒性の増大が懸念されている。故に本研究では、種々の Cr 濃度を持つ Ti-Cr 合金表面に、骨芽細胞様細胞 MC3T3-E1 を播種、その接着および増殖を定量評価することで、本合金における Cr 添加量と細胞適合性の関係を明らかにすることを目指した。

２．研究経過

本研究課題の最終的目標は、Ti-Cr 合金における Cr 添加量と細胞適合性の関係を明らかにすることである。本年度は、まず、Ti-Cr 合金の細胞適合性を、既存の Ti 合金（Ti-6Al-4V 合金および Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金）の適合性と比較することで、Ti-Cr 合金が医療用材料として安全に使えるかどうか調査した。

具体的に実施した実験は以下の通りである。

① Ti-12Cr 合金および Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金をアルゴン雰囲気下でアーク溶製した。溶製したインゴットは、種々の熱処理を施した後、圧延により板材へと加工した。Ti-6Al-4V は市販品の板材を使用した。

② 作製および購入した試料を、ワイヤー放電加工機により 3×3×t 1.5 mm の形状に加工し、#2400 のエメリー紙およびコロイダルシリカを用いて、その表面を鏡面状態になるまで研磨した。

③ 紫外線照射（12 時間）によって滅菌した後、これら試料表面に骨芽細胞様細胞株 MC3T3-E1 を 5×10^4 cells· mL^{-1} 播種し、5% CO_2 雰囲気下・310 K で培養した。尚、細胞培養用培地として、α-MEM に 10% FBS を添加したものを用いた。

④ 24 時間培養後、培地を吸引し、表面に接着している細胞をエタノールにて固定した。5% ギムザ染色液で細胞を染色後、それらを光学顕微鏡で観察することで、それぞれの合金表面における接着細胞数を評価した。また、一部の試料では、4% グルタルアルデヒドで固定した後、エタノールで脱水し、細胞の形状を走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察した。

尚、実験①～②は、東北大学金属材料研究所において実施した。

３．研究成果

図 1 は、24 時間培養後の純 Ti 表面における MC3T3-E1 細胞の SEM 像である。細胞が伸展し、純 Ti 表面上に接着していることがわかる。本研究では、このように、金属材料表面に接着している細胞数をカウントすることで、その生体適合性を評価した。

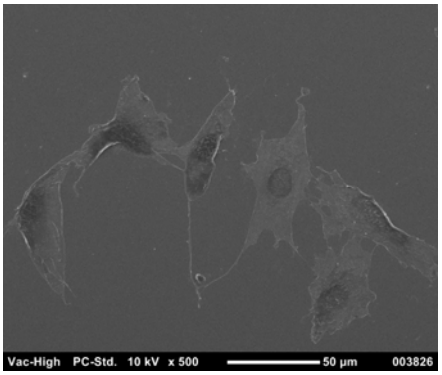


図 1. 24 時間培養後の純 Ti 表面における MC3T3-E1 細胞の SEM 像

図 2 は、播種 24 時間後の Ti-12Cr 合金表面における接着細胞数である。比較材として、従来材料である Ti-6Al-4V 合金および低弾性率チタン合金である Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金を用いた。Tukey 法（$p<0.05$; $n=3$）により多重検定を行うと、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金および Ti-12Cr 合金の接着細胞数は、Ti-6Al-4V 合金と比較して有意に多かった。他方、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金と Ti-12Cr 合金 Ti-6Al-4V 合金の接着細胞数に有意差はなかった。これらの結果は、Ti-12Cr 合金は、Ti-6Al-4V 合金よりも優れた生体適合性を持ち、その性能は、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金と同等であることを示唆する。

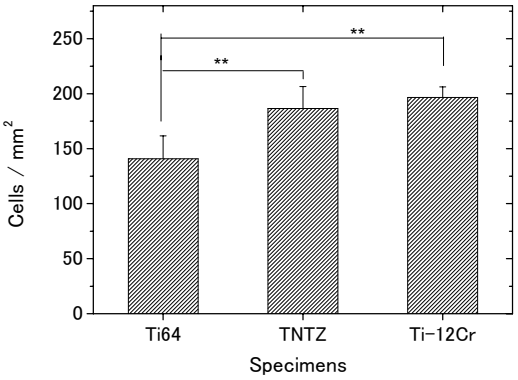


図 2. 播種 24 時間後の各試料表面上のおける接着細胞数
（Means∓ SD ; **P<0.05）

4. まとめ

本研究では、Ti-12Cr 合金、Ti-6Al-4V 合金および Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金表面上に骨芽細胞様細胞 MC3T3-E1 を播種し、その接着および増殖の挙動を観察することで、Ti-Cr 合金の細胞適合性を評価した。Ti-12Cr 合金は、Ti-6Al-4V 合金よりも優れた生体適合性を持ち、その性能は、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金と同等であることがわかった。これらの結果より、Ti-12Cr 合金は、医療用材料として安全に使えることが示唆された。

Mo-Si-B 合金と炭化物の *in-situ* 複合化による新たな超高温材料の展開

東北大学・大学院工学研究科・吉　見　享　祐

１．はじめに

エネルギー変換効率の向上は、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発熱を要するエネルギー変換システム（熱機関）に対しては、Ni 基超合金の耐用温度を超える温度域で使用可能な超高温材料の実用化が強く求められている。そこで本研究では、Mo-Si-B 合金と各種炭化物の *in-situ* 複合化による新たな超高温材料の展開を図ることを目的とする。これまで申請者は、Mo 固溶体と Mo_3Si と Mo_5SiB_2 の三相からなる Mo-Si-B 合金の組織と相安定性、超高温強度について系統的な調査を行ってきた。その結果として、この三相合金に対して幾つかの炭化物が相平衡することをつきとめた。そこで本研究では、Mo-Si-B 合金と炭化物からなる新規な超高温材料の創製を目指して、スパークプラズマ焼結（SPS）法により粉末素材から Mo-Si-B *in-situ* 複合材料の合成を試み、とりわけ脱酸による SiO_2 生成の抑制とその後の材料特性を調査することとした。

２．研究経過

本年は、アライドマテリアル社から提供された Mo_5SiB_2 粉末（Mo-13.3at.%Si-26.7at.%B、平均粉末径 16.7μm、酸素濃度 0.12wt.%）を原料として使用した。脱酸剤として TiC 粉末（高純度化学研究所製、純度 99wt.%、粉末径 2-5μm、酸素濃度 0.6wt.%）、および C_{60} 粉末（フロンティアカーボン社製 nanom purple N60、純度 99wt.%、顆粒径 75 μm）を 0.5 – 5at.%添加した。この混合粉末をロッキングミルにて 50 Hz で 3 時間混合した。混合粉末の焼結には、東北大学金属材料研究所後藤研究室保有の小型放電プラズマ焼結装置（SPS シマンテックス(株)社製、SYNTEX-LAB SPS-210LX）を用いた。焼結条件は、温度 1600 °C、昇温速度 10 °C/min、真空雰囲気 8.0×10^{-1} Pa、荷重 65 MPa、保持時間 10 min とした。焼結体から 2×2×4 mm の直方体を放電加工機で切り出し、圧縮試験片とした。圧縮試験は、インストロン 8862 高精度電気式アクチュエーターシステムを使って 1400 °C、10^{-3} Pa 真空雰囲気にて、初期歪み速度 2×10^{-4} s^{-1} で行った。

３．研究成果

得られた焼結体の酸素濃度、炭素濃度を系統的に調査した。その結果、図１に示すように、SPS で焼結することによって、脱酸剤が無くても酸素濃度が 0.12wt.%から約 0.08wt.%に減少することがわかった。これは、SPS に使用するカーボンダイスが脱酸効果を有することを示唆している。さらに TiC や C_{60} を 0.5-1.0wt.%ほど添加することによって、酸素濃度はさらに減少した。TiC 添加では添加量 0.5wt.%のところで酸素濃度の最小値約 0.05wt.%が達成された。C_{60} では 0.5wt.%添加で酸素濃度が急激に減少し、1.0wt.%添加で最小値約 0.04wt.%が達成された。一方、得られた焼結体中の炭素濃度変化（図２）を見てみると、TiC の場合は焼結体中の炭素濃度は添加量に比べてわずかに減少していた。これは、TiC と Mo の相平衡から一部の炭素が遊離し、脱酸に寄与したことを示唆する。C_{60} の場合は、焼結体中の炭素濃度と添加量との間に大きな差異が見られ、とりわけ添加量 0.5-1.0wt.%では焼結体中の炭素濃度の増加がほとんど見られなかった。このことは、添加量 0.5-1.0wt%の範囲では、添加した C_{60} のほぼすべてが還元に寄与し脱酸剤として作用したことを意味する。焼結材の組織観察の結果、TiC や C_{60} を 0.5-1.0wt%添加したものでは目立った SiO_2 の生成は観察されず、酸素濃度分析で示されたように、これら脱酸剤の添加は焼結体の酸素濃度を低減し SiO_2 の生成を抑制するのに効果的であったことが示された。

図３に Mo_5SiB_2 粉末焼結体、ならびに TiC および C_{60} を添加した混合粉末焼結体を、1400 °C、2×10^{-4} s^{-1} で圧縮した際得られた応力–歪み曲線を示す。いずれの曲線も、公称歪み 6 %前後で応力ピークを迎え、その後ほぼ同等の応力レベルで流動応力の低下を示した。また ピーク応力は TiC 添加材で 1000 MPa を超えたほか、C_{60} 添加材でも 800 MPa を超えた。変形後の試験片内部を走査型電子顕微鏡で観察したところ、図４に示すように大量のボイドが確認された。形態からこれらは、粒界滑りによって粒界三重点で生成したものと考えられ、このことから焼結体の変形は粒界滑りによって進行したことが示された。

4．ま と め

Mo-Si-B 合金を粉末冶金法で合成・作製する場合に酸素濃度の上昇により SiO_2 体積率が増加し、これが高温強度を著しく損なう原因として懸念されていた。しかし得られた成果から、特に C_{60} などの炭素類を少量添加することによって酸素濃度の大幅に低減できることがわかった。今後、組成の最適化や熱処理による組織の最適化によって、良好な材料特性を発揮する Mo-Si-B 合金の創製が大いに期待される。

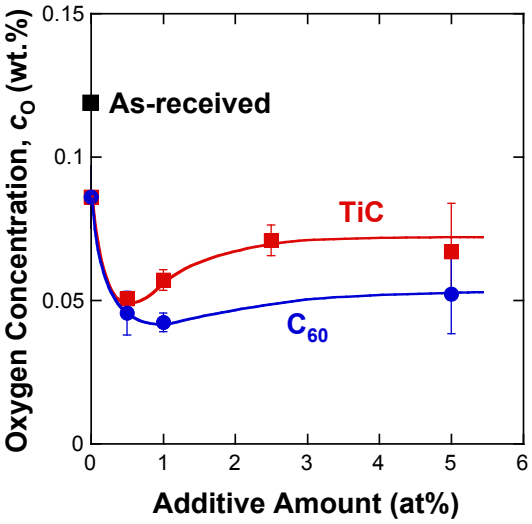


図１　SPS 法によって作製された Mo_5SiB_2 焼結体中の酸素濃度.

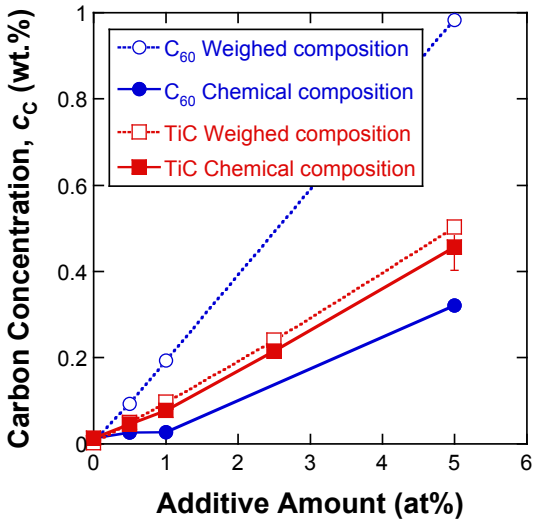


図２　SPS 法によって作製された Mo_5SiB_2 焼結体中の炭素濃度.

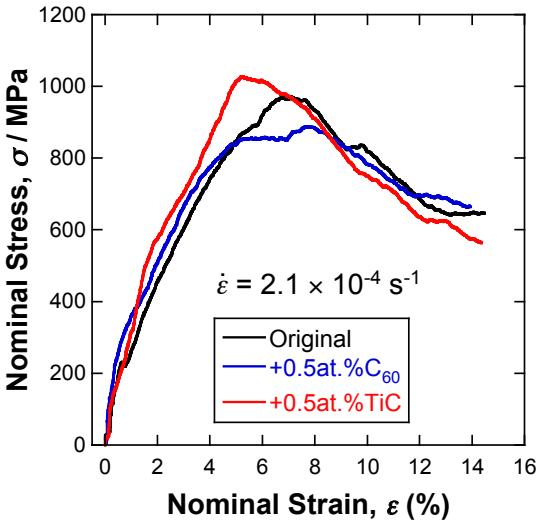


図３　SPS 法によって作製された Mo_5SiB_2 焼結体を 1400 °C で圧縮した場合の応力–歪み曲線.

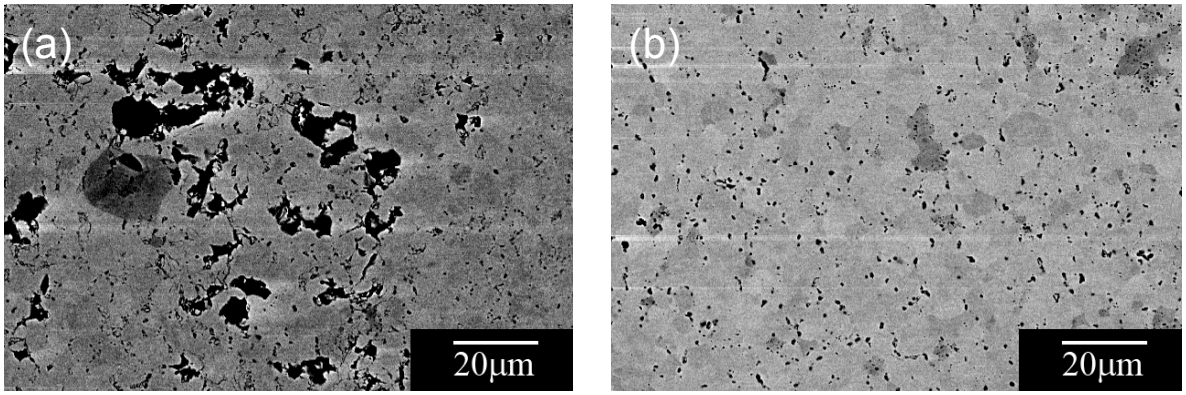


図４　Mo_5SiB_2 焼結体の変形後の組織．(a) TiC 添加材．(b) C_{60} 添加材.

【研究部】

研　究　課　題　名
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 $BaSi_2$ 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 倍とカルコパイライト半導体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および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、SiO_2 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 0.1μm）を成長する技術を利用して、さらに、新材料である $BaSi_2$ の高品質薄膜多結晶（膜厚約 1 μm）の pn 接合を<111>-Si/SiO_2 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、Si(111)基板上に形成したアンドープ n 型 $BaSi_2$ 膜(電子密度約 $10^{16}cm^{-3}$)では、電子線誘起電流法で評価した少数キャリア拡散長が約 10μm と、結晶粒径が 0.2μm であることと比較して、極めて大きいとの特徴がある。結晶粒径が小さいのは、基板表面の Si 原子の対称性を反映して 3 つの等価なドメインで構成されているためである。少数キャリア拡散長は、太陽電池の光電流の大きさを決める非常に重要なパラメータである。一方、少数キャリア拡散長がこれほど大きければ、別の方法で評価した少数キャリア寿命時間も大きくなると考えられるが、まだ評価したことがなかった。本年度は、Si(111)基板上に形成したアンドープ n 型 $BaSi_2$ 膜(電子密度約 $10^{16}cm^{-3}$)の少数キャリア寿命時間を、マイクロ波光伝導減衰法で評価することを目的の 1 つとして実験を行った。

３．研究成果

$BaSi_2$/Si ヘテロ界面には、両者の電子親和力の差に起因する約 0.6eV の伝導帯バンド不連続と約 0.5eV の価電子帯バンド不連続が存在する。また、マイクロ波光伝導減衰法で $BaSi_2$ の信号を得るためには、Si 基板からのマイクロ波反射をできるだけ抑制するため、Si 基板のキャリア密度を極力下げる必要がある。このため、電子密度が約 $10^{12}cm^{-3}$ の n-FZ-Si(111)を選び、さらに、ヘテロ界面でのバンドベンディングの影響を排除するため、厚さ 1μm 以上の $BaSi_2$ について、厚さを 2μm まで変えた複数の試料を用意して、マイクロ波光伝導減衰法で評価した。使用したマイクロ波は 26GHz, パルス光は 349nm である。パルス照射後の反射マイクロ波強度の減衰時間($1/\tau$)は、パルス光の励起強度に依存した。弱励起下での減衰時間を、異なる膜厚(d)の試料について横軸を $1/d$、縦軸を $1/\tau$でプロットした。この結果、$BaSi_2$ 膜厚が無限に大きいときのキャリア寿命時間、つまり、$BaSi_2$ バルクのキャリア寿命時間が約 15μs であること、さらに、表面再結合速度は 10cm/s と極めて小さいことが分かった。

４．ま と め

太陽電池動作に極めて大きな影響を与える少数キャリア寿命時間を、BaSi2 膜についてマイクロ波光伝導減衰法で初めて評価した。その結果、$BaSi_2$ バルクのキャリア寿命時間が約 15μs であること、さらに、表面再結合速度は 10cm/s と極めて小さいことが分かった。これらの値は、$BaSi_2$ が薄膜結晶太陽電池材料として大きなポテンシャルをもっていることを示す非常に魅力的な数値であった。

研　究　課　題　名
窒素原子層ドープ GaAs による量子相関光子生成に関する研究

研究代表者名
埼玉大学・大学院理工学研究科・矢口裕之

研究分担者名
埼玉大学・大学院理工学研究科・八木修平，高宮健吾，金日国，吉田直史

１．はじめに

量子情報技術の分野で重要な役割を果たす単一光子源への応用のために、GaAs などのⅢ-Ⅴ族化合物半導体に窒素をドーピングすることにより形成される単一の等電子トラップからの発光の利用が考えられている。これまでに我々は、窒素原子層ドープ GaAs における単一の等電子トラップからの発光を確認し、単一光子発生応用への可能性を見出した。本共同利用では、電子材料物性学研究部門のフーリエ変換赤外分光を用いて赤外領域における試料の分光反射率スペクトルを測定することによって、単一光子の高純度化や量子もつれ光子対の生成にとって障害となる半導体中の残留キャリア濃度を非破壊的に評価し、試料の作製条件にフィードバックさせてきた。その結果、試料の作製条件の最適化が図られ、窒素原子層ドープ GaAs(110)中の単一等電子トラップから励起子分子発光を観測することに成功したので、その結果について報告する。

２．研究経過

試料には GaAs(001), (111)および(110)基板上に MOVPE 法によって作製した窒素原子層ドープ GaAs を用いた。フーリエ変換赤外分光を用いて試料の分光反射率スペクトルを測定することによって、半導体中の残留キャリア濃度を非破壊的に評価した。とくに GaAs(110)基板上に作製した場合に、残留キャリア濃度の低い試料が得られたので、その後の評価に用いた。顕微 PL 測定は、DPSS レーザ(波長 532 nm)を励起光として用いて、測定温度４K で行った。とくに励起子発光、励起子分子発光について、顕微フォトルミネッセンス(PL)測定を用いて励起強度依存性や偏光特性などの評価を行った。

３．研究成果

図１に窒素原子層ドープGaAs中の単一の等電子トラップによるX (Z_2 : 1.444 eV)およびXXの発光スペクトルの励起強度依存性を示す。励起強度が弱い時には、Xの発光が支配的であるが、励起強度を強くするにつれXXの発光がXの発光を追い越す様子がわかる。

図２にXおよびXXの発光強度の励起強度依存性を示す。Xの発光強度は弱励起条件下では励起強度に比例し、励起強度が0.1 μWを超えると飽和傾向を示す。一方、XXの発光強度は弱励起条件下では励起強度の２乗に比例し、やはり励起強度が0.1 μWを超えると飽和傾向を示す。また、XXの発光がXの発光に対して２乗で増加する関係にあることを確認した。以上のことからXが励起子、XXが励起子分子による発光であることがわかる。また、図１に示した発光スペクトルから励起子分子の束縛エネルギーは8 meVであることがわかる。単一等電子トラップから励起子分子発光が観測されたのは初めてのことである。

図3(a)および(c)にはXおよびXXの発光強度の偏光角度依存性をそれぞれ示す。励起子および励起子発光ともに偏光角度に依存せず一定の強度であり、量子暗号通信への応用にとって都合の良いランダム偏光となっていることがわかる。

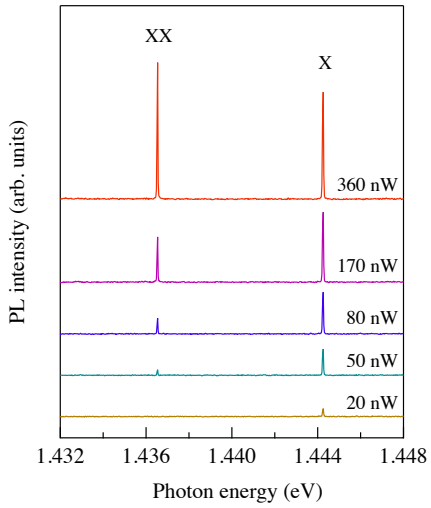


図１　窒素原子層ドープ GaAs 中の単一の等電子トラップ Z_2 による発光スペクトルの励起強度依存性

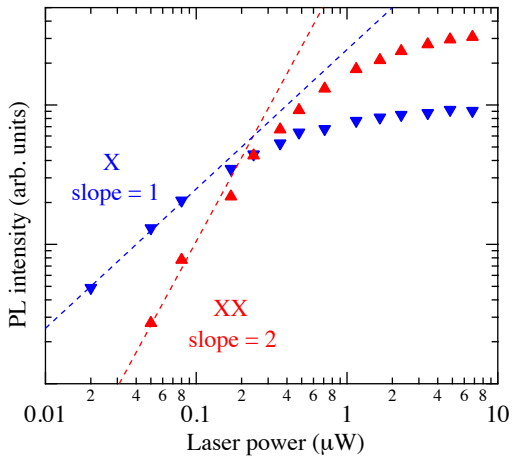


図２　X および XX の発光強度の励起強度依存性

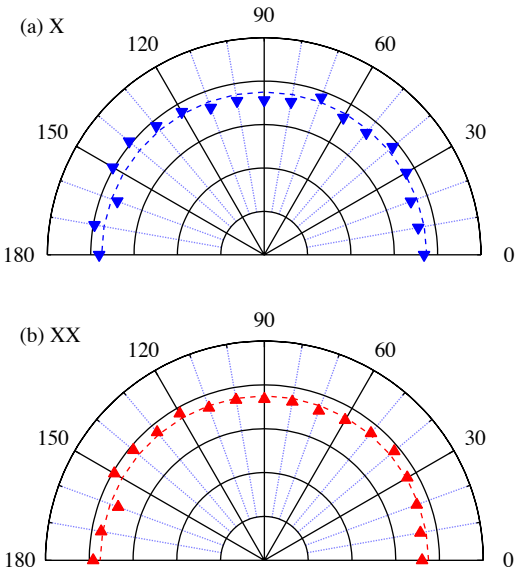


図3　単一の等電子トラップ Z_2 から観測された（a）X および（b) XX の発光強度の偏光角度依存性

４．ま と め

本共同利用によって、試料中の残留キャリア濃度を非破壊的に評価した。このような非破壊評価によって作製条件の最適化を図ることによって、GaAs(110)基板上に作製した窒素原子層ドープGaAs中に形成された単一の等電子トラップからの励起子分子発光を観測することに成功した。励起子分子の束縛エネルギーは8 meVであることがわかった。励起子および励起子分子発光ともにランダム偏光であり、量子もつれ光子対を利用した量子暗号通信への応用に向けて有望な結果が得られた。

研　究　課　題　名
ZnO 基板を用いた窒化物半導体光導波路の作製

研究代表者名
東京大学・生産技術研究所・藤岡 洋

研究分担者名
東京大学・生産技術研究所・小林 篤

１．はじめに

GaN に代表される窒化物半導体を用いたフォトニック結晶や光導波路の作製が精力的に行われている。これまで、GaN 薄膜には適切な基板が存在しなかったため、ヘテロエピタキシャル成長時における高密度の結晶欠陥の導入が問題となっていたが、我々は GaN 成長用基板として ZnO を採用し、パルス励起堆積法(PXD)による低温エピタキシャル成長技術を用いることで、高品質窒化物薄膜の作製を実現している。

しかしながら、ZnO 基板上に作製された GaN 薄膜を非線形光学、共振器 QED などに応用する場合、両材料の屈折率コントラストが小さいため、高密度の光閉じ込めが実現しないことが予想される。本研究では、この問題を解決するために、エアギャップ構造の提案と試作を行い、その効果を確認することを目的とする。

２．研究経過

・パルススパッタ堆積法による ZnO 基板上への全組成 InAlN 結晶成長の実現
・半極性面 InAlN/ZnO のコヒーレント成長の実現と異方的格子歪み現象の解明
・高品質窒化物/ZnO 界面実現のための極薄膜バッファー層の開発

３．研究成果

“Structural Properties of m-Plane InAlN Films Grown on ZnO Substrates with Room-Temperature GaN Buffer Layers”
T. Kajima, A. Kobayashi, K. Ueno, J. Ohta, H. Fujioka, and M. Oshima
Appl. Phys. Express 6, 021003 (2013).

４．ま と め

今年度は、これまでに開発してきたパルススパッタ低温成長技術を発展させ、全組成 InAlN の結晶成長を ZnO 基板上で達成した。また、結晶成長面を半極性面（*R* 面）とすることで、高品質薄膜がコヒーレントに成長することを見出した。詳細な X 線回折測定により、ZnO 基板上にコヒーレント成長した半極性面 InAlN 薄膜は、剪断歪みが印加されていることを確認した。上記の高品質薄膜を成長させるためには、ZnO 基板上に極薄膜 GaN バッファー層の挿入が必要不可欠であることも同時に見出した。

以上の結果は、窒化物/ZnO 界面にエアギャップ構造を形成するプロセス開発のために、重要な知見となる。今後は、窒化物薄膜の組成・結晶性・膜厚が、光導波路構造の特性におよぼす影響を理論的・実験的に明らかにする予定である。

研　究　課　題　名

Growth of high quality Si single crystals by adding Ge for photovoltaic applications

研究代表者名

Mukannan Arivanandhan

研究分担者名
Yasuhiro Hayakawa

１．はじめに

The quality of a Si crystal determines the cost and efficiency of a solar cell. It was found that Ge doping into Si is beneficial as it improves the quality of Si by suppressing the void defects which results high lifetime and low light induced degradation (LID) in B-doped CZ-Si. However, Ge is obviously larger than Si and thus the addition of Ge should increase the lattice strain as the lattice mismatch between Si and Ge is about 4 %. Therefore, to explore the maximum range of Ge concentration which is beneficial for preparing high quality of Si, heavily Ge codoped p-type CZ-Si crystals were grown and their defect and photovoltaic characteristics were studied.

２．研究経過

B and Ge codoped <100> Si single crystals were grown by CZ method from the Si melt which contains the initial Ge concentrations (C_I^{Ge}) in the range of 3×10^{16} to 3×10^{21} cm^{-3} and fixed initial B concentration (C_I^{B}) (1.47×10^{16} cm^{-3}). In order to avoid the cellular growth, the pulling rate was decreased especially for the heavily Ge codoped Si. The grown ingots were sliced as wafers and cleaned by etching process. The minority carrier lifetime (MCL) was measured on the passivated wafers before and after illuminations by quasi steady state photo conductance (QSSPC) method. For the defect distributions, the wafers were Secco etched and analysed by optical microscope.

３．研究成果

Fig. 1 shows the MCL and flow pattern defect (FPD) density variations of B and Ge codoped CZ-Si. The MCL increased when the C_I^{Ge} increased up to 3×10^{20} cm^{-3} and decreased drastically when the C_I^{Ge} increased beyond 3×10^{20} cm^{-3}. The LID experiments showed that B-doped CZ-Si degraded rapidly, while B/Ge codoped CZ-Si degraded more slowly. The FPD density fell dramatically with increasing Ge concentration. In addition, the Secco etch pit defect (SEPD) density increased when the C_I^{Ge} increased beyond 3×10^{20} cm^{-3}. The FPDs and SEPDs are the secondary defects formed by Si vacancies and self interstitials. It was postulated that the Ge trap the vacancies to form vacancy-Ge pair prior to the void nucleation which causes the suppression of void defect thereby FPD density. In the heavily Ge and B codoped CZ-Si, the interaction of Ge with B is much stronger than that with vacancy due to large compressive (Ge) and tensile (B) strain compensation. Thus, the concentration of free vacancy was relatively higher and it favors the growth of voids, which resulted high FPD density in heavily Ge (C_I^{Ge} > 3×10^{20} cm^{-3}) codoped CZ-Si. Probably, the low growth rate (0.4 mm to 0.15 mm/min) and its associated changes of temperature gradient across the growth interface cause the formation of self interstitial type of GMDs (observed as SEPDs) in the crystal and these defects mainly cause low MCL in the heavily Ge codoped CZ-Si.

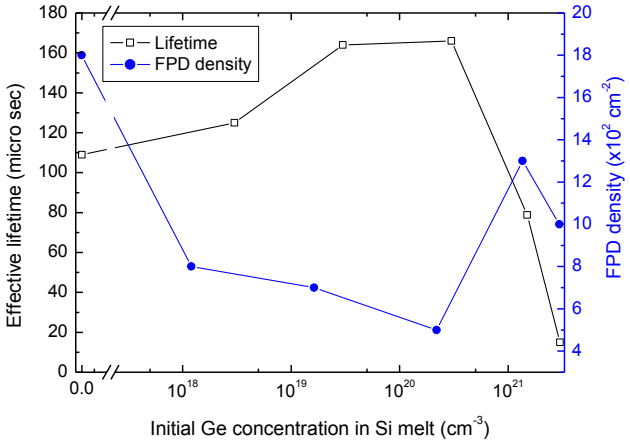


Fig.1: MCL and FPD density variation with Ge concentration in B and Ge codoped CZ-Si.

４．ま と め

From the above results, it is obvious that, the addition of Ge in the concentration range of 10^{19} cm^{-3} to 10^{20} cm^{-3} would be beneficial for the preparation of high quality Si with relatively better photovoltaic characteristics.

多結晶 Si 中の小角粒界の微細構造と電気的光学的性質

関口隆史、宮村佳児、陳　君、渡辺健太郎
物質・材料研究機構･ナノエレクトロニクス材料ユニット、筑波大学・数理

伊藤　俊、芦野哲也
東北大学･金属材料研究所

１．はじめに

現在使用されている太陽電池の 50%以上が多結晶 Si を素材としており、この高品質化は日本の太陽電池産業のシェアを確保していくためにも大きな課題である。近年、太陽電池用 Si 成長技術の向上により、多結晶の粒径が大きくなってきているが、それに伴って、結晶粒界の電気的作用が結晶全体の不均一性を大きくし、素子の効率が期待していたほど上がらない原因となっている。これまで我々は、多結晶 Si 結晶の粒界を性格ごとに整理し、小角粒界のうちの特殊なものが、キャリアの非発光再結合中心として最も強く作用することを明らかにしてきた。今年度は、一方向凝固法によって結晶粒がどのように成長するかを調べ、一方向凝固結晶の特徴について総合的に検討した。

２．研究経過

一方向凝固法によって成長した多結晶 Si インゴット（直径 10cm,高さ 8cm）を縦断面、および横断面で切断し、ウエハを得た。特に、多結晶原料の上に成長させたインゴットは、粒成長に伴い、粒径が球形から円柱状に変化しており、粒界構造の変化を調べるのに適していた。得られた試料は、まず粒界性格を EBSD 法によって決定し、各粒界の電気的・光学的特性を、電子線誘起電流（EBIC）、カソードルミネッセンス（CL）法にて評価した。さらに、透過電顕試料を作製して、粒界構造を観察した。

３．研究成果

図１(a)にインゴットの縦断面と、試料の切り出し部位を示す。図１(b)に、A,B,C の領域から切り出した粒界の透過電顕像を示す。これらの粒界は大角粒界であり、どれも smooth な界面をしていたが、A 領域の粒界上には析出物らしき黒点のコントラストが認められた。本来は、各位置で小角粒界を抽出し、粒界の転位構造を明らかにする目的であったが、適当な小角粒界を見出すことができなかった。次回は、選択エッチングで目的の小角粒界を抽出して、各領域での構造の違いを見出したい。

４．ま と め

今回、微小粒原料から成長して、一方向凝固特有の円柱状の粒に遷移する多結晶インゴットを育成できたが、遷移の途中で粒界構造がどのように変化するかを解明するまでには至らなかった。

本研究は今年度で終了となるが、引き続き電顕室に協力いただき、小角粒界の変化を明らかにしていく所存である。

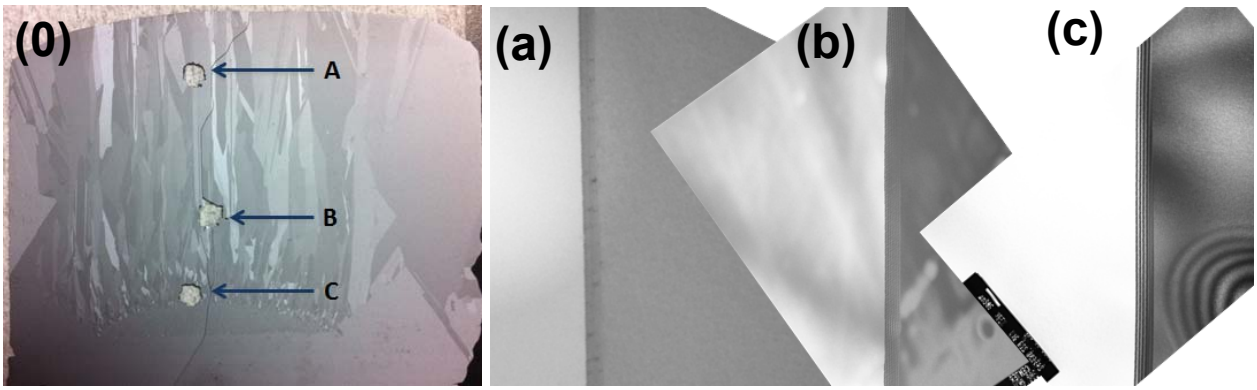


図1．(0) 多結晶シリコンの縦断面ウエハ、(a)(b)(c)は、それぞれ A,B,C 領域の粒界の透過電顕像。

研　究　課　題　名
疑似金属基板を用いた集積化 GaN 系面発光素子製作のための基本検討

研究代表者名
工学院大学・工学部情報通信工学科・本田徹

研究分担者名
工学院大学・工学部情報通信工学科・山口智広
東京工業高等専門学校・一般教育科・尾沼猛儀
工学院大学・工学部情報通信工学科・杉浦洋平
工学院大学・工学部情報通信工学科・多次見大樹
工学院大学・工学部情報通信工学科・畠山匠

１．はじめに

屋外大型ディスプレイの分野では、III-V 族窒化物半導体を利用した LED を用いる方法が大きな市場を獲得しており、これは同材料がディスプレイ応用に適していることを意味している。LED の小型化・集積化は、今後の更なる市場拡大における必須基盤技術となる。金属基板上への半導体成長ならびにデバイス製作は、縦方向電流注入による素子動作を可能にし、LED の集積化を可能にする。しかしながら、金属表面を半導体成長に適する原子層単位の平坦性を有するように制御することは大きな困難を伴う。それに対し我々は、低コストで原子層単位の平坦性を有する金属基板を実現する手法として、エピタキシャル金属層を基板として用いる「疑似金属基板」を提案している。

本研究では、「屋外で使用可能なマイクロディスプレイへの応用を目指した集積化 GaN 系面発光素子の実現」を目指した「疑似金属基板を用いた集積化 GaN 系面発光素子の製作と評価」を研究目的とする。

２．研究経過

GaN 結晶成長のための疑似金属基板材料として、MBE 超高真空装置内において(0001)Al_2O_3 上に Al を堆積させることにより疑似基板を製作した。同基板は AFM、XRD 法等を用いて評価を行った。

３．研究成果

図１に購入したバルク Al 基板および本研究にて製作した疑似 Al 金属基板の AFM 像を示す。バルク Al 基板の表面は非常に荒れている（RMS ~30 nm）のに対し、非常に表面平坦な疑似 Al 金属基板（RMS ~0.3 nm）の製作に成功した。

図２に製作した疑似 Al 金属基板の XRD 2θ-θ 測定結果を示す。(111)Al ピークが観察されていることから、MBE 超高真空装置内において(0001)Al_2O_3 上に Al を堆積させることにより、(111)Al/(0001)Al_2O_3 の方位関係を持ってエピタキシャル成長していることが明らかとなった。また、成長軸方向への周期構造が観察された。サファイア基板上に Al のみを堆積させたにもかかわらず、何かしらの周期構造をもって Al が堆積されたことがうかがえる。この構造、およびメカニズムについては現在検討中である。

４．ま と め

疑似金属基板を用いた集積化 GaN 系面発光素子製作の第一ステップとして、MBE 超高真空装置内において(0001)Al_2O_3 上に Al を堆積させることにより疑似基板の製作を行った。バルク金属基板では実現できない表面平坦性を疑似 Al 金属基板上にて実現した。堆積された Al は特異な周期構造を持っていることが明らかとなった。今後は、堆積した Al の結晶構造制御、周期構造の形成メカニズムの解明を図ると共に、結晶構造の制御された疑似 Al 基板上への GaN 成長を行い、GaN 膜の高品質化を目指す。

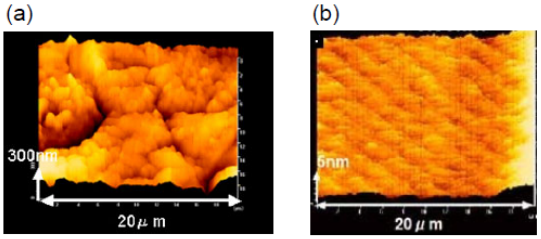


図１　(a)バルク Al 基板と(b)疑似 Al 基板の AFM 像

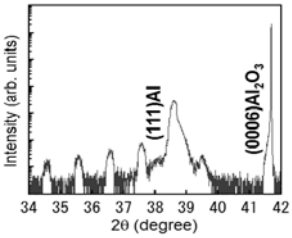


図２　Al 疑似基板の XRD 2θ-θ測定結果

研　究　課　題　名
高圧下における窒化インジウムの結晶成長機構の解明

研究代表者名
九州大学・応用力学研究所・寒川義裕

研究分担者名
東京農工大学・共生科学技術研究院・熊谷義直、富樫理恵
九州大学・工学府・末次弘茂

１．はじめに

InN と GaN の混晶である $In_xGa_{1-x}N$ は、その混晶組成 x を制御することにより、吸収波長を InN（x=1.0）の~1800nm（赤外）から GaN（x=0.0）の~350nm（紫外）までの範囲で任意に制御できる材料である。近年、この赤外～紫外の広範な範囲で吸収波長を制御できる InGaN を多接合太陽電池に応用する試みがなされている。ここで、多接合太陽電池とは、吸収波長の異なる太陽電池を複数層積み重ねた、高効率の期待できる太陽電池である。InGaN 材料を多接合太陽電池に応用する上で重要となるのは各層の吸収波長の制御、すなわち混晶の組成制御である。しかし、当該材料の開発では、InN の分解温度が低いため、典型的な常圧 MOVPE 成長では高 In 組成材料の成長温度を高く設定することが難しく、高品質薄膜材料を得ることが困難といった技術的課題を抱えていた。この課題克服のためには、高圧 MOVPE により最適な成長温度を上昇させ、得られる薄膜の結晶性を向上させることが一つの解決手段として考えられる。本研究では、高 In 組成 InGaN の高圧 MOVPE に着目し、その結晶成長機構を理論的に解明することを目的とする。

２．研究経過

本課題実施機関（九州大学、東京農工大学）にて InGaN 高圧 MOVPE の成長プロセスに関する理論解析を行った。具体的には、九州大学にて第一原理計算をベースとする新規解析手法を構築し、成長条件（温度、供給ガス分圧）と表面構造の相図作成を行った。東京農工大学では熱力学解析法により高圧環境下での気相－固相関係を解析した。一方、受入れ機関である東北大学（松岡研究室）に於いて高圧下での InN 成長実験が行われている。これら３機関の研究者が理論解析結果および実験結果を持ち寄り、高圧下における InN 成長機構を総合的・系統的に解析・考察した。

３．研究成果

本課題実施機関の研究により、次の内容に関する基礎データが得られた：(1)InN MOVPE および HVPE における炉内圧力と成長速度の相関、(2)InN MOVPE における成長面方位と成長の駆動力の関係性。共同研究実施３機関（東北大学、九州大学、東京農工大学）で、InN 高圧 MOVPE に関する基礎データ（理論および実験結果）を持ちより議論することで、InN の結晶成長メカニズムおよび成長相図に関する共通認識を得た。現在、理論および実験により得られた成果を取りまとめて、2013 年度以降に開催される当該分野の国内・国際会議および学術雑誌等を通じてその内容を公表する準備を進めている。

４．ま と め

本課題研究では、第一原理計算および熱力学解析法を基にした理論解析手法により、成長条件（原料ガス分圧、成長温度、全圧）と InN の気相成長機構の相関を理解することを目的としている。H24 年度の共同研究により、InN 成長炉内の圧力と結晶成長速度の関係性に関する基礎データを得ることに成功した。また、一般的な成長面方位と成長の駆動力に関する知見を得た。これまでに得られた知見を実験にフィードバックし、結晶成長条件の更なる最適化を図ることで、高品質（低転位密度）InN 結晶の作製が期待できる。加えて、高圧 MOVPE に関する結晶成長機構の理解が深まり、同手法を他の材料へ展開する基盤を構築することができる。

研　究　課　題　名

新規大気圧プロセスによるシリコン融液からのマイクロ秒高速結晶成長制御に関する研究

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

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、スマートフォンやタブレットＰＣ等の携帯端末、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、大気圧熱プラズマジェット(TPJ)照射による高品質結晶成長技術の開発を目的とする。

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、シリコン結晶成長メカニズムの解明に注力した。特にμ-TPJ 照射中シリコン膜の直接観察により新たに発見された高速結晶成長について詳しく調査した。

２．研究経過

μ-TPJ 照射中の Si 膜の相変化過程を観察するため、光学系及び高速度カメラを試料と一体で走査し、基板裏面から直接観察を行った。その結果、Fig.1 の高速度カメラにより撮影したμ-TPJ 照射中 Si 膜(膜厚:100nm)静止画に示すような Si 融液から結晶が成長する様子が明瞭に撮影できた。Si 膜は溶融することで反射率が増大するため、μ-TPJ の透過光が遮られる楕円形の領域(Fig. 1 点線内領域)は Si 膜溶融領域(MR)と考えられる。MR の走査方向前方において a-Si 膜が固相結晶化(SPC)し、その後方において融点以上に達した MR が形成された。この結果は実時間反射率測定から予想された結果と極めて良く整合している。基板の高速走査により MR は走査方向に伸びた楕円形となり、MR 通過後に固液界面に対し垂直方向へ結晶成長する高速横方向結晶化(HSLC)が明瞭に観察された。このとき MR 直前において a-Si、SPC、MR、HSLC とは明らか異なるコントラストの領域が観察でき、SPC、HSLC とは異なる全く新しい結晶成長様式であることが示唆される。この領域は波状の周期的構造を形成しながら進行するため”Leading Wave Crystallization (LWC)”と称する。

LWC メカニズムを詳しく調査するため膜厚(t_{Si})100 ~ 500 nm の試料に同条件でμ-TPJ 照射を行った(Fig. 2)。全ての膜厚において SPC と MR の間に LWC が誘起され、t_{Si} の増加に伴い LWC の波幅(L_{LWC})は増大した。a-Si 膜の結晶 Si への相変化過程においては、エンタルピー差により潜熱が放出される。潜熱は t_{Si} に比例して増加することから、μ-TPJ からの熱伝達だけではなく潜熱が LWC 進行に大きく寄与している事が分かった。また、L_{LWC} は基板掃引速度(v)の増加により顕著に増大したことから、Si 膜の温度分布が影響していると言える。LWC の結晶成長進行の様子を詳しく観察するため、撮影した高速度カメラ画像を並べて示す(Fig. 3)。MR 及び SPC の先頭部は v と同じ速度で連続的に進行したが、LWC の先頭界面においては間欠的な結晶成長の進行が観察された。165000 フレーム/秒の高時間分解能で観察したところ、最大 4500 mm/s の高速成長が誘起されている事が明らかになった。これらの結果から、LWC は潜熱を駆動力とした高速結晶成長であることが示唆された。これらの特徴は、1980 年代に盛んに報告されている

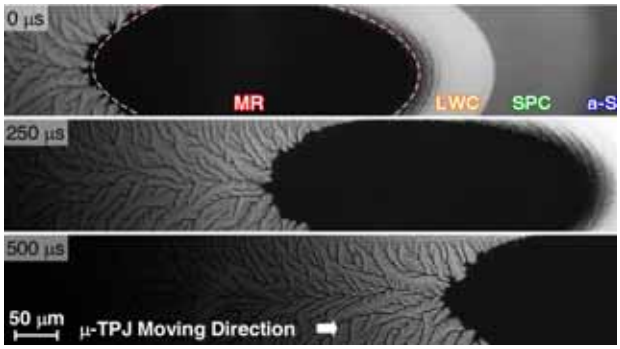


Fig. 1. High-speed camera snapshots of moving MR and subsequent lateral crystallization in 100-nm-thick Si film during μ-TPJ irradiation.

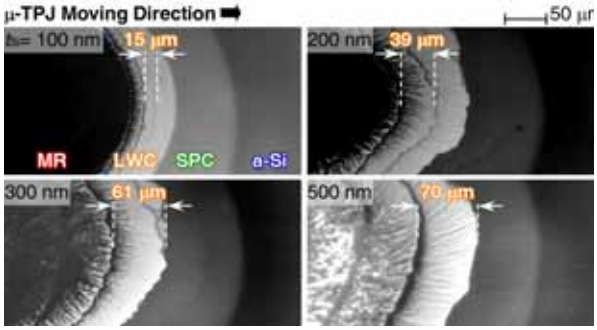


Fig. 2. High-speed camera snapshots focusing on LWC regions of Si film during μ-TPJ irradiation of 100 – 500-nm-thick a-Si films.

Explosive Crystallization(EC)と酷似している。しかし、従来報告されている EC はアモルファス相から結晶に相変化する過程において放出される潜熱により誘起されるが、LWC はエンタルピー差が小さく放出される潜熱がアモルファス相と比べ小さくなる SPC 状態から誘起されている。この結果を実証するために t_{Si} = 100 nm の a-Si 膜を予め SPC 及び HSLC 条件で結晶化した後、2 回目に HSLC 条件によるμ-TPJ 照射中の相変化過程を観察した。初期膜が HSLC-Si 膜では溶融領域前方に LWC は認められなかったが、SPC-Si 膜においては LWC 特有の波状の構造が明瞭に観察された。SPC-Si 膜は結晶粒界等の多数の欠陥またはアモルファスを含むと考えられる。このため、結晶 Si より低い融点と固化時の潜熱放出による薄い溶融 Si 層の形成が起点となり、SPC 膜においても EC のような超高速結晶成長が誘起されたと考えられる。

以上の結果を基に、Fig. 4 に示す系において LWC メカニズムを検討し、数値解析を行った。SPC 領域がμ-TPJ からの熱伝達により融点に達した時、極薄の溶融層(*l*-Si)が形成される[Fig. 4(b)]。*l*-Si は結晶 Si の融点より低い温度の過冷却状態であることから *l*-Si 後方において高速結晶成長が誘起される。この時、液体から結晶への相変化により潜熱が放出される(Q_1)。走査方向へ拡散した熱(Q_2)により *l*-Si 前方の領域は溶融する。数値計算する際、基板方向への熱拡散(Q_3)を考慮した。この過程により *l*-Si が高速で SPC 領域を進行する。この時の熱収支の式は

$$Q_1 = Q_2 + Q_3$$

となる。結晶成長速度は 4 m/s を超える高速であるためμ-TPJ により形成された温度分布に大きな移動は無く、*l*-Si の進行に伴い温度勾配は増加していく。Q_1 及び Q_3 は一定とすると進行に伴い *l*-Si の先頭界面の速度(v_f)は減少する。一方で、*l*-Si 後方界面速度(v_r)は過冷却度によって決定され、HSC 映像からもほぼ一定であることが分かった。その結果、*l*-Si の後方界面が先頭界面に追い付き *l*-Si が消滅することで LWC が停止すると考えられる。その後、μ-TPJ からの熱伝達により次の SPC 領域が溶融し、再度 *l*-Si が形成されることで再び結晶成長が始まる。この過程を繰り返すことで波のような周期的構造が形成されると考えられる。この結晶成長モデルを基に数値解析を行うことで各 t_{Si} 及び v における L_{LWC} を算出し、実験結果と比較した(Fig. 5)。実験値と解析値は良く一致していることが分かる。数値解析において得られた結晶成長速度は 4100 mm/s となり実験結果と近い値を示した。また *l*-Si の厚みは 4 μm 以下となった。以上の結果から Fig. 4 に示した LWC モデルは正しいと言え、LWC は SPC-Si の溶融・固化により放出される潜熱を駆動力とした高速結晶成長であることが明らかになった。

3．研究成果

マイクロ秒からミリ秒時間領域における急速熱処理であるμ-TPJ 照射中の Si 膜を直接観察することで新たな結晶成長様式である LWC を発見した。LWC のメカニズムを詳しく調査し、LWC は SPC-Si の溶融、固化の相変において放出された潜熱を駆動力とした高速結晶成長であることを明らかにした。

4．ま と め

μ-TPJ 照射による a-Si 膜結晶化において SPC、HSLC に加えて、新たに LWC を発見した。a-Si 膜は SPC した後、MR と SPC 領域との間に波状の周期的構造を形成する LWC が誘起し、その後楕円形の MR が形成された。MR 後方において固液界面に垂直方向に横方向結晶成長する様子が明瞭に観察された。LWC により形成される波幅は、t_{Si} 及び v の増加に伴い顕著に増大したことから、相変化時に放出される潜熱と Si 膜の温度分布が LWC に大きく影響していることが分かった。LWC の結晶成長モデルを極薄溶融層の形成と高速固化と仮定し、数値計算を行うことで LWC メカニズムを詳しく調査した。得られた解析結果と実験結果は良く一致したことから、LWC は SPC-Si 膜の溶融、固化過程において生成された潜熱を駆動力とした高速結晶成長であることが分かった。

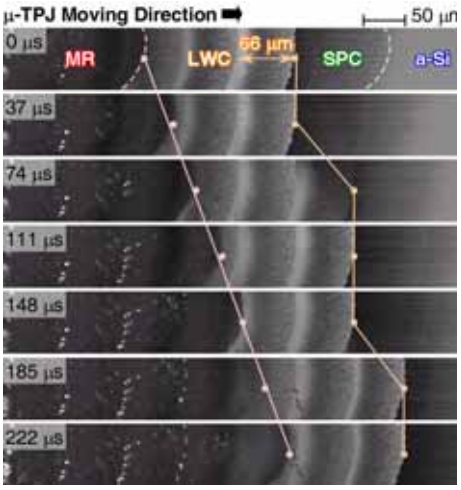


Fig. 3. High-speed camera snapshots of Si film during μ-TPJ irradiation of 500-nm-thick a-Si films.

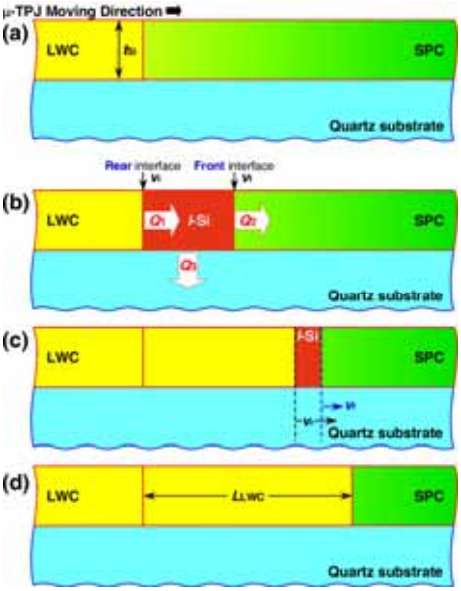


Fig. 4. Schematic of LWC generation model. A thin liquid layer explosively driven in the scanning direction has been implemented.

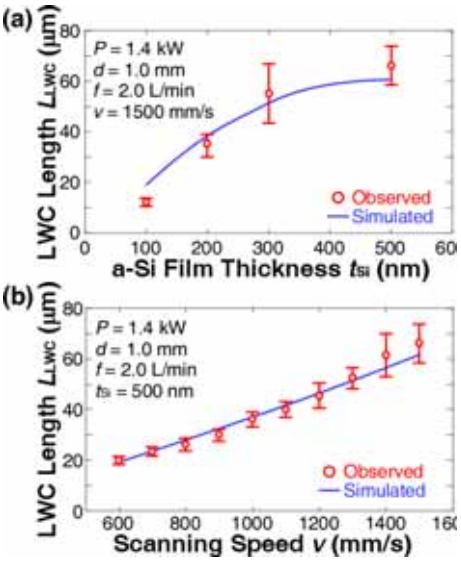


Fig. 5. L_{LWC} dependence on (a) t_{Si} and (b) v obtained experimentally and simulated using the model shown in Fig. 4.

【研究部】

研　究　課　題　名
$Cu(In,Ga)Se_2$ 多結晶薄膜の局所構造と太陽電池性能の相関

研究代表者名
立命館大学・理工学部・峯元高志

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

太陽電池はクリーンエネルギーの代表格として注目されている。金属や半導体などの薄膜を堆積して作製する薄膜型太陽電池は材料使用効率が高く、低コストな太陽電池として期待されている。中でも $Cu(In,Ga)Se_2$（CIGS）多結晶薄膜太陽電池は 20%を超える高い変換効率が報告されている。CIGS は $CuInSe_2$（CIS）と $CuGaSe_2$（CGS）の混晶であり、In と Ga の含有量の比で禁制帯幅（E_g）を CIS の 1.0 eV から CGS の 1.7 eV の範囲で制御できる。E_g は太陽電池の性能を決定づけるパラメータであり、太陽電池が理論的に達成可能な変換効率は E_g = 1.4 eV で約 30 %である。しかし、現在 CIGS 太陽電池の最高変換効率が得られているのは E_g = 1.15 eV 付近であり、これは理想の E_g である 1.4 eV よりも小さい。この最適 E_g 付近における高品質 CIGS 薄膜の作製が更なる高効率化に必須であり、最適 E_g 付近の CIGS 薄膜の物性評価が重要である。

２．研究経過

E_g = 1.15 eV のときに結晶粒が数ミクロン程度まで大きく成長し、E_g が大きくなるにつれて結晶粒が小さくなることが変換効率減少の原因の一つとして報告されている。他の原因として、E_g を大きくすることによって結晶粒界性格などの局所構造が変化し、結晶粒界における光生成キャリアの再結合が顕著になるといった可能性もあるが、これは詳細に検討されていない。本研究では、この局所構造と太陽電池の変換効率との相関を明らかにすることを目的とした。Ga 濃度（つまり E_g）と CIGS の成膜温度(T_{sub})が異なる CIGS 薄膜を蒸着法で成長させ、後方散乱電子回折（EBSD）を用いて結晶粒界性格を分析した。

３．研究成果

図 1 に T_{sub} を 550 ºC と 600 ºC で成膜した CIGS 薄膜の断面 SEM 像を示す。Ga 濃度が増加するにつれて結晶粒径が小さくなり、同組成で T_{sub} を上昇させると結晶粒径が大きくなる。次に CIGS 表面を Br_2 溶液で数百 nm エッチングし、表面を平坦化処理したサンプルを EBSP で評価した結果を表 1 に示す。最も対応格子密度が高い Σ3 粒界の割合を比較すると、Ga/(In+Ga) = 0.7 では大きく低下するが、T_{sub} を上昇させることで Σ3 粒界の割合が増加した。表 2 にセル化したサンプルの太陽電池特性を示す。Ga 濃度が増加するにつれて短絡電流密度(J_{sc})が減少し、開放電圧(V_{oc})が増加した。Ga/(In+Ga) = 0.7 のサンプルでは T_{sub} 上昇によるセル特性の向上が顕著に見られた。

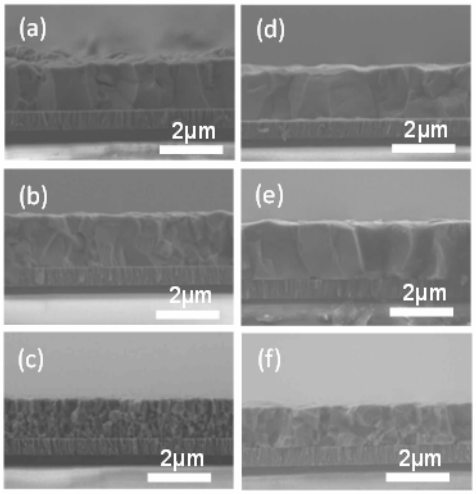


図 1. CIGS の断面 SEM 像
(a)Ga/Ⅲ = 0, T_{sub} = 550 ºC (b)Ga/Ⅲ = 0.27, T_{sub} = 550 ºC (c)Ga/Ⅲ = 0.69, T_{sub} = 550 ºC, (d)Ga/Ⅲ = 0, T_{sub} = 600 ºC (e)Ga/Ⅲ = 0.29, T_{sub} = 600 ºC (f)Ga/Ⅲ = 0.66, T_{sub} = 600 ºC

表 1 .Ga 濃度と T_{sub} 違いの CIGS 薄膜の粒界性格割合

条件	Σ3粒界(%)	random粒界(%)
Ga/Ⅲ=0, 550℃	33.7	49.4
Ga/Ⅲ=0, 600℃	37.8	48.3
Ga/Ⅲ=0.27, 550℃	39.8	50.4
Ga/Ⅲ=0.29, 600℃	41.3	47.1
Ga/Ⅲ=0.69, 550℃	13.7	69.5
Ga/Ⅲ=0.66, 600℃	21.5	63.4

表 2. Ga 濃度と T_{sub} 違いの CIGS の太陽電池特性

Ga/(In+Ga) ratio	T_{sub}(ºC)	J_{sc}(mA/cm^2)	V_{oc}(V)	*FF*(%)	Eff.(%)
0	550	37.1	0.371	50.4	6.94
0	600	36.5	0.374	59.9	8.16
0.27	550	31.2	0.576	71.6	12.9
0.29	600	30.3	0.586	71.5	12.7
0.69	550	13.7	0.633	57.3	4.97
0.66	600	16.1	0.710	68.1	7.76

４．ま と め

CIGS の Ga 濃度と T_{sub} が結晶粒界性格に与える影響を評価した。Ga/(In+Ga)=0.7 では、結晶粒径の減少と Σ3 粒界の顕著な減少が見られた。また、T_{sub} を変化させた時に Σ3 粒界の割合の増加することがわかり、セル特性も向上した。

研 究 課 題 名
III-V-N 型混晶半導体薄膜の赤外・紫外分光測定

研究代表者名
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・窪谷茂幸

研究分担者名
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・尾鍋研太郎
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・角田雅弘
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・稲本拓朗

1．はじめに

III-V-N 型混晶半導体は巨大バンドギャップボウイングという特徴を持つため N 濃度を変化させることで大きくバンドギャップエネルギーを変化させることができ、InAsN では中赤外領域、GaAsN では近赤外から紫外領域までと幅広い波長領域の光学デバイスへ応用が期待できる物質である。本研究では減圧 MOVPE 法で結晶成長した N 濃度 0.4～1.7%の InAsN 薄膜と、立方晶 GaN 側から As を添加した GaNAs 薄膜の光学的特性を調べた。

2．研究経過

本研究では、水素・窒素混合キャリアガス(窒素キャリアガス混合比 0~75%)を用いた 60Torr と 160Torr の減圧 MOVPE 法で作製した N 濃度 0.4～1.7%の InAsN 薄膜についてフーリエ変換赤外分光装置を用いて赤外反射スペクトルの測定を行った。また、GaNAs 薄膜については水素キャリアガスを用いた 160Torr の減圧 MOVPE 法を用いて MgO(001)基板上に作製した立方晶 GaN 薄膜と As を数%添加した GaNAs 薄膜を分光光度計を用いて紫外から近赤外領域における透過スペクトルの測定を行った。

3．研究成果

InAsN 薄膜の測定は中赤外(MIR)光学系($370cm^{-1}$～$7500cm^{-1}$)を用いて行った。p 型 InAs(001)基板上 InAsN 薄膜、参照用 p 型 InAs(001)基板、試料台として用いた GaAs(001)基板の赤外反射スペクトルを図 1 に示す。60Torr と 160Torr で成長した InAsN 薄膜の反射スペクトルを比較すると、成長圧力が高い試料の方がプラズマ周波数が高波数側にシフトしており、高いキャリア濃度であることがわかった。また、測定した全ての InAsN 薄膜において $440cm^{-1}$ 付近にピークを持つ反射プロファイルが観察された。参照用 p 型 InAs(001)基板および試料台として用いた GaAs(001)基板の反射スペクトルでは $440cm^{-1}$ 付近にはピークが観察されていないことから、InAs 中において As が N に置換したことに起因する局所振動モード(LVM)によると考えられる。N 濃度 0.8%と 1.7%の試料を比較すると LVM による反射プロファイルは N 濃度の高い試料の方が明瞭化していることがわかった。

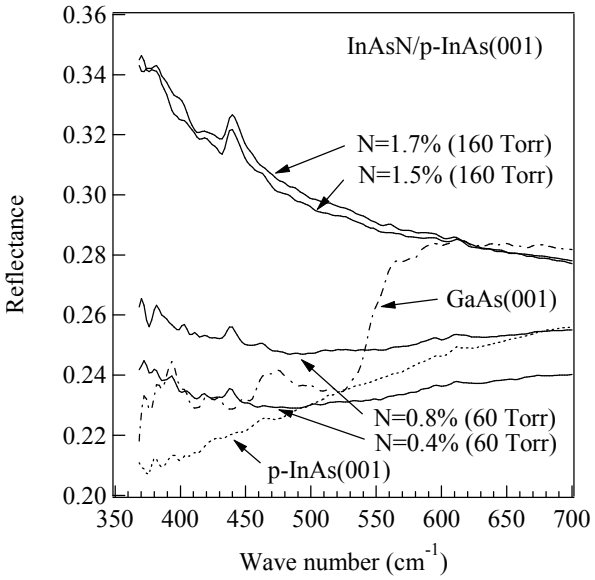


図 1. MOVPE 法で結晶成長した InAsN 薄膜の赤外反射スペクトル

4．ま と め

水素・窒素混合キャリアガスを用い、様々な結晶成長条件下で MOVPE 成長した InAsN 薄膜の赤外反射スペクトルの測定を行った。すべての InAsN 薄膜において N_{As} による LVM が観察され、N 濃度の高い試料においてはより明瞭に観察されることがわかった。

研　究　課　題　名
N 極性 GaN 結晶中の欠陥の性質とドーピング特性の解明に向けた ディープレベル評価に関する研究

研究代表者名
弘前大学大学院 理工学研究科　岡本　浩

研究分担者名
弘前大学大学院 理工学研究科　鈴木　聡一郎
弘前大学 理工学部 電子情報工学科　成田 英史

１．はじめに

GaN は異方性結晶であり、成長中における結晶表面は、一般的な C 面上成長の場合、N 極性と Ga 極性の２通りの場合がある。一般的には平滑な表面が得られるのは MBE においては N 極性、MOVPE においては Ga 極性であり、双方において N 極性の場合には p 型の結晶を得ることが難しいという特性がある。これに対し、金研の松岡研究室では独自の成長技術により MOVPE による平滑な N 極性 GaN 結晶の成長を実現し、さらには p 型のドーピングにも成功している。残された課題は、さらなる結晶性の向上やドーピング特性の向上である。また、InN との混晶作製における欠陥やドーピング特性の変化など、この結晶系に関する興味と課題は尽きない。

本研究では N 極性と Ga 極性の GaN 結晶について、その欠陥の密度や性質の違い、並びに p 型ドーピング特性を阻んでいる要因を明らかにすること、さらには InN との混晶における欠陥の性質の変化や発生などの状況を調べることを目的として DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) を主とした評価を行い、デバイス性能の向上に向けた指針を得ることを目指している。

２．研究経過

上記評価においてはショットキーダイオードまたは pn 接合ダイオードを作製する必要があるが、N 極性 GaN 結晶に関してはそのために必要なショットキーコンタクト並びにオーミックコンタクトの適切なプロセス条件や電気的特性が明らかではない。そこで各種の表面状態を有する N 極性 GaN 結晶についてコンタクト特性の検討を行った。

（1）ショットキーコンタクト、オーミックコンタクトの作製

松岡研究室より受け取った N 極性 GaN 結晶試料のうち、p 型 3 試料についてショットキーコンタクト、オーミックコンタクトの作製を行った。表面状態は「六角柱」、「ミラー」、「ステップバンチング」である。基板が絶縁性のサファイアであるため、ショットキー、オーミック電極ともに基板表面に形成を行った。電極構成は下表の通り、Ga 極性の GaN 結晶について報告されている構成を参考とした。

表１：電気的特性評価用試料の電極構成

導電型	ショットキー	オーミック
p 型	Ni (EB 蒸着)	Pd (抵抗加熱)

（2）*I-V* 特性評価

表面状態が「六角柱」、「ミラー」、「ステップバンチング」の 3 種類の試料について評価を行った。結晶成長時の Mg ドーピング流量はほぼ同等である。まず、ミラー試料については半絶縁性であり、特性評価ができなかった。その他の試料はオーミックコンタクトに関してはアニールなしでもほぼオーミックライクな特性が得られたものの、抵抗がかなり高いことがわかった。ショットキーコンタクトに関しては表面状態が六角柱の試料は逆方向リーク電流のバラツキが大きく、かつリークが少ないものは抵抗が高かった（順逆方向で差が少ない）。結晶表面が不均一なため、リークパスになる部分が存在していると思われる。表面状態がステップバンチングを示した試料についてはショットキーコンタクトの順逆方向の差が最も大きかったが、逆方向電流はやはり大きめであった。*I-V* 特性を図１に示す。ショットキーの逆方向電流に関しては Ga 極性の p 型 GaN 結晶において、Mg ドープの p-GaN は本質的に逆方向リーク電流が大きくなる（空乏層中の高いイオン化アクセプタ密度により電界が高くなる）という指摘があり[1]、同様の現象が観察されたものと考えられる。

（３）*C-V*特性評価、DLTS 測定

上記 p 型ステップバンチング試料の *C-V*特性評価を信号周波数 1 kHz と 1 MHz で行った結果、試料の抵抗が高く、周波数 1 MHz では容量測定自体が不能であった。*C-V*特性を図２に示す。同試料について DLTS 測定を試みたが、同様に DLTS 用のキャパシタンスメータ（周波数 1 MHz）では容量測定自体が不能であった。また、周波数 1 kHz でも低温の測定は不可能であった。

なお、p-GaN の DLTS 評価に関しては Mg の深いアクセプタ準位に起因する高周波容量測定の問題点も指摘されており[1]、サンプルのみならず評価法の開発も今後の課題となる。

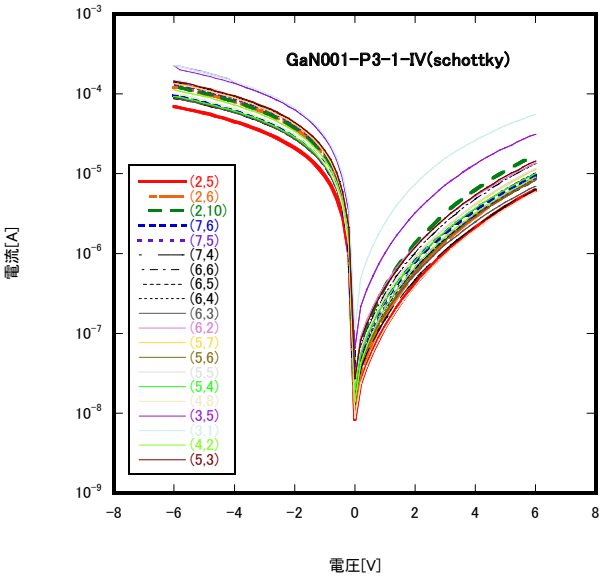


図１：N 極性 p 型 GaN ショットキーコンタクトの *I-V* 特性

（４）*I-V*特性の温度依存性

上記 p 型ステップバンチング試料の *I-V*特性から求めた微分抵抗の温度依存性に関するアレニウスプロットを図３に示す。活性化エネルギーは 0.16 eV 程度と見積もられ、Mg のアクセプタレベルに近い値となった。低温で高抵抗となる理由はアクセプタレベルの深さによるものであることがわかった。

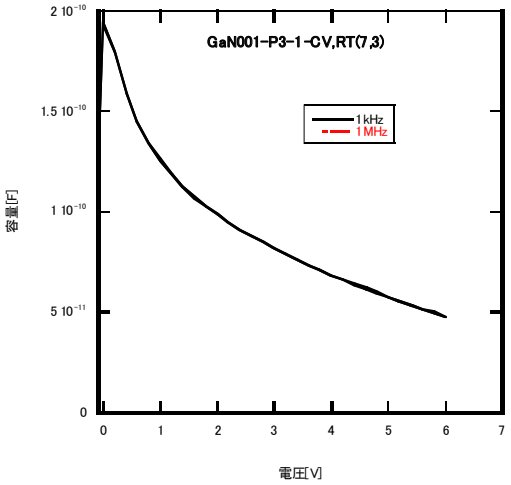


図２：N 極性 p 型 GaN ショットキーコンタクトの *C-V* 特性

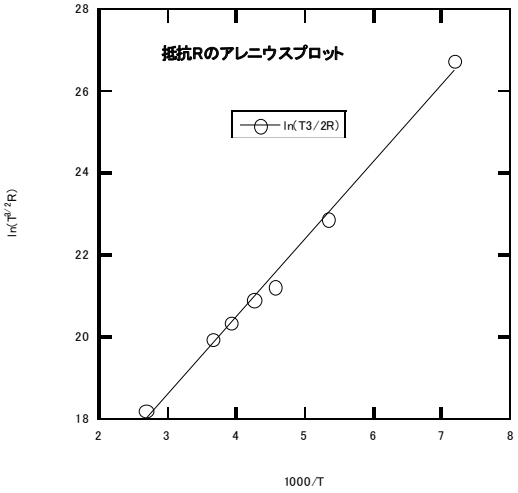


図３：N 極性 p 型 GaN 試料の *I-V* 微分抵抗の温度依存性

３．研究成果

上記の通り、これまで報告例の少ない N 極性 GaN において、オーミック、ショットキー特性に関する知見が得られ、ディープレベル評価に向けた課題が明らかとなった。

４．ま と め

N 極性 n 型、p 型 GaN のオーミック、ショットキー特性の検討を行い、p 型 GaN の DLTS 測定を試みた。その結果、抵抗率（ドーピング効率）やショットキー特性が結晶成長時の表面状態に強く依存すること、現状得られている特性は Ga 極性 p 型 GaN と大きく異なることはない事などが明らかになった。DLTS 測定に関しては現状、試料の抵抗が高いためディープレベル評価には至っていない。今後、評価手法の検討を進めるとともに、N 極性と Ga 極性 GaN 結晶の差異を比較し、その違いを明らかにしていく。

参考文献：

[1] 橋詰，日本結晶成長学会誌 Vol. 36, pp. 59-67, 2009.

研　究　課　題　名
窒化物半導体の光学評価

研究代表者名
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・播磨 弘

研究分担者名
千葉大学・工学研究科・石谷善博
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・金 廷坤
千葉大学・工学研究科・今井大地
千葉大学・工学研究科・高橋賢二

１．はじめに

Ⅲ族窒化物半導体(GaN、AlN、InN)とそれらの３元混晶半導体($In_xGa_{1-x}N$、$Al_xGa_{1-x}N$) のバンドギャップエネルギーは 0.7～6.２eV の広範囲に及び、将来の光・電子デバイスや高電力･高周波デバイスへの応用をめざして現在大いに社会の注目を集めている。しかし、これらの多くは良質の結晶成長が困難で、そのため基礎的性質でもまだ未解明のままのものが多い。この傾向が特に顕著なのは InN や高 In 組成の $In_xGa_{1-x}N$ 混晶などの In 化合物系で、これらは通信用半導体レーザー光源や太陽電池応用などの多くの興味ある応用分野が期待されているにも関わらず結晶成長技術の確立と基礎的な材料物性の解明が立ち後れている。そこで本研究ではこれらの材料に焦点をあてて、結晶成長のグループ（東北大学 松岡研究室）と密接な連携のもとに、試料の結晶性について詳細な評価を行い、結晶成長法の確立を図る。

２．研究経過

上記の研究目的を遂げるため、京都工芸繊維大学グループ（播磨、金）においてはその主たる評価手法として可視光と紫外光を励起光限に用いた顕微ラマン散乱法を、千葉大学グループ（石谷、今井、高橋）においては赤外偏光分光法、熱輻射領域を含む広波長域のフォトルミネッセンス法を中心手段として、非接触、非破壊、無電極にて試料のフォノン（格子振動)、および電子的性質などについてデータ交換して詳細な検討を行った。

３．研究成果

平成２５年２月２５、２６日の両日にわたって、東北大学金属材料研究所松岡隆志教授、片山竜二准教授が世話人となって「光物性研究会（仮称)」が開催された。この会合において、京都工芸繊維大学グループからは HVPE-InN の結晶性評価、$In_xGa_{1-x}N$ 混晶の In 組成決定、さらに $In_xAl_{1-x}N$ 混晶のフォノンモード観察について研究成果報告が行われた。また千葉大学グループからは、InN および x=0.3 付近の $In_xGa_{1-x}N$ 混晶における輻射性および非輻射性キャリア再結合評価について、特に InN ではｐ型およびｎ型結晶の評価から得られた非輻射性再結合の活性化過程について研究成果報告が行われた。

本会合ではさらに松岡研究室グループ、および弘前大学、理工学研究科、岡本浩教授の研究グループからは、N 極性 GaN 結晶中の欠陥の性質とドーピング特性の解明にむけたディープレベル評価について研究成果発表が行われると共に、および活発な質疑応答が行われた。

４．ま と め

窒化物半導体のなかでも特に良質の結晶成長が困難で基礎的性質でもまだ未解明の課題が多い InN や高 In 組成の $In_xGa_{1-x}N$ 混晶などの In 化合物系半導体について、それらの電子物性や格子力学（フォノン）に関する最前線の研究知見を得るとともに、今後の研究方針についても非常に有益なヒントを得ることができた。

研　究　課　題　名
加工ダメージから導入される各種欠陥の形成機構の解明

研究代表者名
（独）物質・材料研究機構 半導体特性評価グループ　原田 博文

研究分担者名
（独）物質・材料研究機構 半導体特性評価グループ　宮村 佳児

１．はじめに

太陽電池の Si 結晶は５０％以上が鋳造結晶であり、その高品質化は我が国の太陽電池産業のシェアを拡大する上で大きな課題である。鋳造多結晶は粒界や熱応力起因の転位密度が高く、その制御が重要課題となっている。これらの転位の制御を行なうためには、熱応力下での転位などの欠陥導入過程の解明が必要である。スクラッチ掃引装置を使用して定量的に制御された加工ダメージを導入し、その加工ダメージからの２次欠陥の形成を解析する必要が有る。

２．研究経過

これまでの研究で、研削加工の切り込み深さの増加に伴って加工ダメージの欠陥種と量が変化することが明らかとなっている[1]。しかしながら、加工によって導入された１次欠陥とその欠陥を起源として熱応力によって誘起される２次欠陥とは明確に区分されておらず、その過程も明らかにされていない。本研究では、スクラッチ掃引荷重や掃引方位を制御し、１次欠陥の種類と密度を定量的に変化させて、熱応力下で誘起される２次欠陥の形成防止の指針とする。

３．研究成果

ダイヤモンド針による 20ｇ以上の荷重のスクラッチ掃引では、スクラッチ凹中央（ダイヤモンド針先端）部には破砕層やクラック層が光学顕微鏡で観察されるのに対して、スクラッチ凹周辺部や 5ｇ以下のスクラッチ掃引では、これらの脆性モードの欠陥は観察されず、延性モード加工されている。

断面ＴＥＭ観察で、20ｇ以上の試料の最表層には非平衡 a-Si 層やその下部に、転位や微小クラックが存在していることを確認した。１ｇの試料では、微小クラックは無く、a-Si 層と回折条件でコントラストが変化する欠陥（転位と思われる）が観察された。　また、スクラッチ凹部の欠陥の空間分布は不均一で、無欠陥領域が広く存在していることが判った。

４．まとめ

１．光学顕微鏡での観察の結果、20ｇ以上の荷重では、スクラッチ凹部の底に破砕層やクラック層が観察されたが、5ｇ以下の荷重では、破砕層やクラック層は観察されない。
　破砕層やクラック層の幅は、荷重の増加と共に増加する。

２．断面ＴＥＭでの観察の結果、20ｇ以上の荷重では、最表層の非平衡 a-Si 層やその下部に、転位や微小クラックが存在し、１ｇの荷重では、微小クラックは存在せず、a-Si 層や転位と思われる回折条件でコントラストが変化する欠陥が観察された。

室温でのダイヤモンド切削バイトによる切り込み実験から、浅い切り込みの場合は延性モードとなり、深い切り込みの場合は脆性モードとなりクラック層が形成されることが報告されている[1]。 本研究成果から、低荷重のスクラッチの場合、延性モードとなり、高荷重のスクラッチの場合、延性モードと脆性モードの両方の欠陥とが共存していることが判った。　断面 TEM 観察によって、延性モードのスクラッチ部には a-Si 層と転位の存在が報告されている[2,3]。 非平衡 a-Si 層は高圧相の除荷重時の逆相変態に伴って形成され、転位は高圧相変態に伴う金属相の形成時に導入されたものと考えられる[4]。

[1] Jiwang Yan, T. Asamia, H. Harada, T. Kuriyagawa ; Precision Engineering 33 (2009) 378–386
[2] Jiwang Yan, Hirokazu Takahashi, Xiaohui Gai, Hirofumi Harada, Jun'ichi Tamaki, Tsunemoto Kuriyagawa ; Mater. Sci. Eng. A 423 (2006) 19-23
[3] M. Takagi, K. Onodera, A. Matsumuro, H. Iwata, H. Saka ; Mat. Transactions 49 (2008) 1298–1302
[4] Tadao Kiriyama, Hirofumi Harada and Jiwang Yan ; Semicond. Sci. Technol. 25 (2009) 025014

研　究　課　題　名
遷移金属酸化物系熱電変換材料の探索と高温熱伝導率測定

研究代表者名
岩手大学・工学部・藤代博之

研究分担者名
岩手大学・工学部・内藤智之、吉田直樹、古森健太、関口哉太、渡辺卓真

１．はじめに

高温廃熱を電気に変換する熱電変換へ使用する酸化物系物質の探索においては、無次元熱電変換性能指数 $ZT=S^2\kappa^{-1}\rho^{-1}T$ や出力因子 $P=S^2\rho^{-1}$（ただし、S は熱起電力、κ は熱伝導率、ρ は電気抵抗率）を向上させる材料開発の実験的、理論的検討が盛んに行われている。しかし 1997 年の $NaCo_2O_4$ やミスフィット系 $Ca_3Co_4O_9$ の発見以降、バルク材でこれらの性能を上回る新しい高性能酸化物熱電材料の報告は無い。このような状況の中で、本研究グループはこれまで検討が行われなかった酸化物や検討不十分な酸化物に注目し、その材料合成と熱電特性評価を行った。本研究では、特に CuO 系の熱電特性を系統的に検討し、p 型の高い熱電特性を示すことを明らかにした。

２．研究経過

CuO 系試料は 1060℃で酸素中 10 時間の固相反応法で作製した多結晶である。p 型キャリアの導入のため、Cu サイトを A=Li, Na, K イオンで置換した $Cu_{1-x}A_xO$ 試料について、熱電特性の最適化を行った。また、熱伝導率の低減のため、さらに Cu サイトに５％の２価遷移金属 M を置換した $Cu_{0.95-x}M_{0.05}Li_xO$ 試料についても熱電特性の最適化を行った。構造解析は X 線回折およびリートベルト法を用いて行い、高温の熱伝導率はレーザフラッシュ法を用いて測定した。

３．研究成果

図１に示すように、CuO の Cu サイトに Li, Na, K イオンを置換した結果、Li イオン置換により電気抵抗率が約４桁減少し、有効な p 型キャリアドープを実現することが明らかになり、$Cu_{1-x}Li_xO$ の熱電特性を詳細に調べた。図２に $Cu_{1-x}Li_xO$ の電気抵抗率の温度依存性を示す。電気抵抗率は Li 置換量の増加とともに低下し、x=0.03 で最小となり、その後増大する。

図３に nondoped CuO 及び $Cu_{0.95}M_{0.05}O$ (M=Mn, Ni, Zn)の熱伝導率 κ の温度依存性を示す。元素置換によって熱伝導率は減少するが、中でも Zn 置換が最も効果があった。２価元素置換による κ の低下は Cu とのイオン半径の違いによって格子歪みが導入されたことによると考えられる。

図４に Li-doped $Cu_{0.95-x}M_{0.05}Li_xO$ (M=Ni, Zn)の電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。この結果は $Cu_{1-x}Li_xO$ の結果と同様に Li 量の増加に伴って ρ の絶対値は減少した。また同じ Li 量において、$Cu_{0.95-x}Ni_{0.05}Li_xO$ の ρ は $Cu_{0.95-x}Zn_{0.05}Li_xO$ の ρ よりも低く、両者の ρ は $Cu_{1-x}Li_xO$ の ρ よりもさらに低い値となった。

図５、６に Li-doped $Cu_{0.95-x}M_{0.05}Li_xO$ (M=Ni, Zn)の出力因子 P と無次元性能指数 ZT を示す。ZT の値は温度及び Li 量の増加に伴って増加し、$Cu_{0.92}Ni_{0.05}Li_{0.03}O$ において 1246 K で最大値 4.2×10^{-2} を示した。これは $Cu_{0.97}Li_{0.03}O$ に比べて約 30%大きな値である。

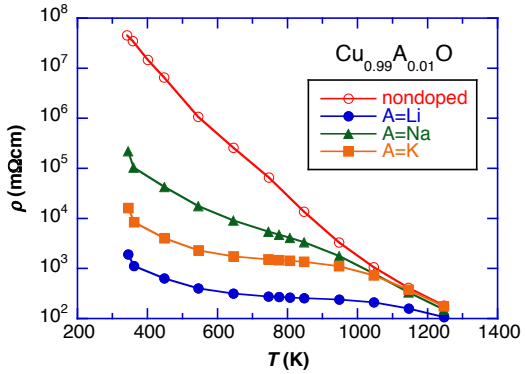


図１　$Cu_{0.99}A_{0.01}O$ (A=Li, Na, K)の電気抵抗率

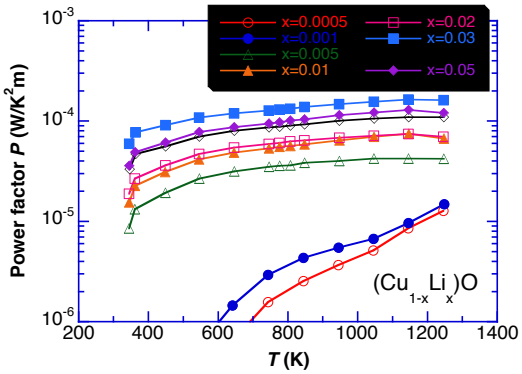


図２　$Cu_{1-x}Li_xO$ の電気抵抗率

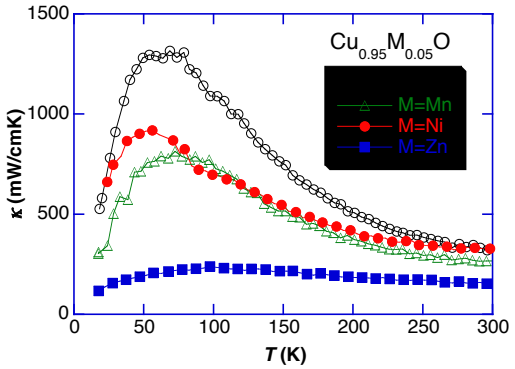


図３　nondoped CuO 及び $Cu_{0.95}M_{0.05}O$ (M=Mn, Ni, Zn)の熱伝導率

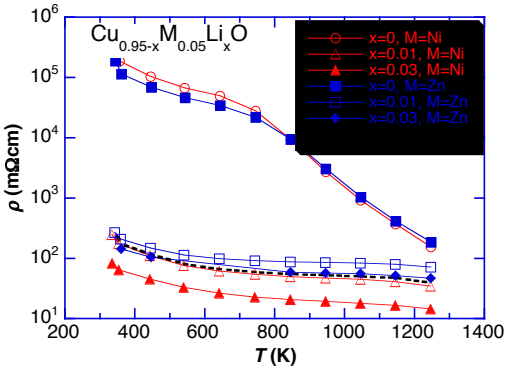


図４　Li-doped $Cu_{0.95-x}M_{0.05}Li_xO$ (M=Ni, Zn)の電気抵抗率

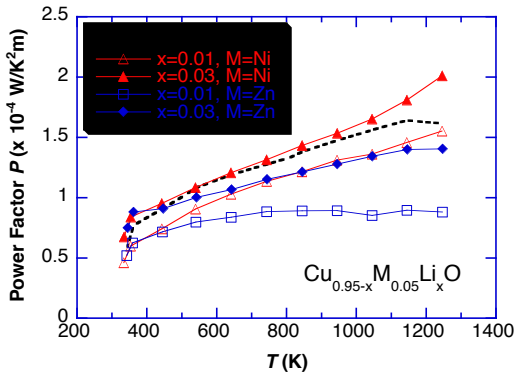


図５　Li-doped $Cu_{0.95-x}M_{0.05}Li_xO$ (M=Ni, Zn)の出力因子 *P*

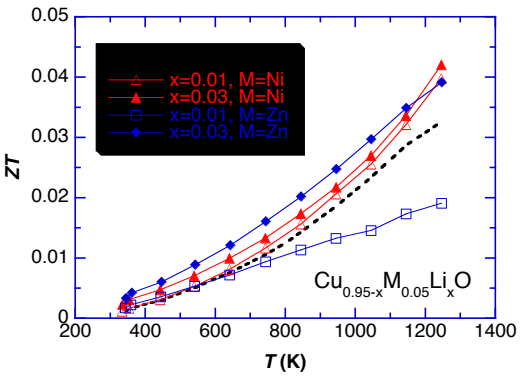


図６　Li-doped $Cu_{0.95-x}M_{0.05}Li_xO$ (M=Ni, Zn)の無次元性能指数 *ZT*

４．ま と め

本研究では、CuO 系熱電変換材料の高性能化に関して、p 型熱電性能を向上させるために有効な置換元素及び置換量の検討を行った。電気的特性を向上させるためには、Li 置換が最も効果的であり、出力因子 *P* は *x*=0.03 のとき 1246 K で最大値 1.6×10^{-4} W/K^{2}m となった。さらに $Cu_{0.95-x}M_{0.05}Li_xO$ においても、*ZT* は Li 量の増加に伴って増加した。Li-doped $Cu_{0.92}Ni_{0.05}Li_{0.03}O$ の *ZT* は 1246 K において 4.2×10^{-2} であり、$Cu_{0.97}Li_{0.03}O$ に比べて約 30%向上した。Li ドープによる電気抵抗率の制御と Ni 置換による熱伝導率の制御を同時に実現できたことから、本研究では CuO に役割の異なる２種類の元素を同時にドープすることで熱電性能が大きく向上することを明らかにした。しかし、p 型熱電材料の中で実用に近い性能を実現するにはさらに１桁以上の性能向上が必要である。

【研究部】

研　究　課　題　名
全固体リチウムポリマー電池の界面電気化学特性解明

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. 緒言

リチウムポリマー電池は、電解質に可燃性の有機溶媒ではなく、難燃性のリチウムイオン導電性ポリマーを使用しているため、従来のリチウムイオン電池に比べ安全性が大きく向上している。また、固体の電解質を用いることによって積層化が可能となるため、大型用途への応用が期待されている。

ポリマー電解質の問題点は、電解液に比べてイオン伝導度が低いことである。そのため、ポリマー電解質のイオン伝導度を向上させる研究が試みられてきた。その中で、無機フィラーを添加することで、室温で 10^{-4} Scm^{-1} 程度の伝導度を示すことが報告されている。本研究では、ポリマー電解質中に無機フィラーとしてメソポーラスシリカ(MPS)を添加したセラミックス・ハイブリッド型ポリマー電解質を作製し、その特性を評価した。また、作製した電解質を用いてリチウムポリマー電池を組み立て、電気化学特性評価を行った。さらに、電極|電解質界面のイオン交換反応に注目し、電池の劣化機構を検討した。

2. 実験方法

マトリックスポリマーに Poly(ethylene oxide)(PEO)、支持電解塩に LiTFSI を使用した。PEO と LiTFSI がモル比で Li/EO=1/20 となるように混合し、ポリマー電解質(Li-PEO)を作製した。さらに、メソポーラスシリカ(MPS)を Li-PEO 中に添加することで、セラミックス･ハイブリッド型ポリマー電解質(Li-PEO+MPS)を作製した。使用した MPS の電子顕微鏡写真を Fig.1 に示す。図から一次元状のトンネル構造が形成されていることを確認した。Li-PEO と MPS は、重量比で Li-PEO:MPS=9:1, 8:2, 6:4, 4:6 となるようにした。作製した電解質は、DSC を用いて融点・ガラス転移点を、AC インピーダンス法と PGStE-NMR 測定によりイオン伝導度、リチウムイオン輸率を測定した。

リチウムポリマー電池は、電解質に Li-PEO と Li-PEO+MPS、正極シートの活物質に $LiFePO_4$、負極に Li 金属を使用し、コインセル内に積層させて作製した。電池の作製は Ar 雰囲気のドライボックス内で行った。また、正極シートは $LiFePO_4$(活物質)、アセチレンブラック(導電助剤)、Li-PEO(バインダー)をそれぞれ重量比が 77:8:15 となるように混合し、アルミニウム集電体上に塗布して作製した。作製した電池は、電気化学測定ユニット VMP-3(Biologic)を用いて評価した。充放電試験はカットオフ電圧を 2.5~3.8V とし､充放電間に AC インピーダンス測定を行った。また、AC インピーダンス測定の温度依存性の結果からを用いて電極|電解質界面の活性化エネルギーを導出した。

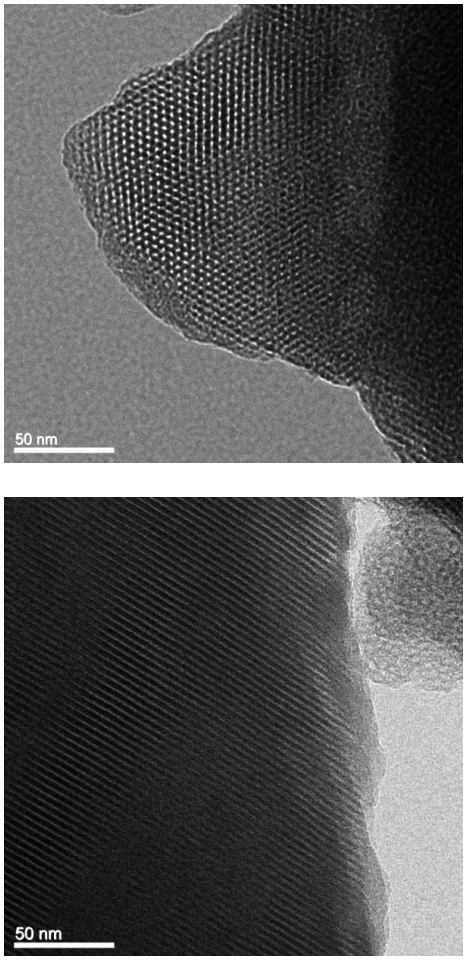


Fig. 1 作成したメソポーラスシリカの電子顕微鏡写真

3. 結果と考察

本研究で作製したセラミックス･ハイブリッド型ポリマー電解質(Li-PEO+MPS)は、MPS の添加量を、重量比で Li-PEO:MPS=9:1, 8:2, 6:4, 4:6 となるようにした。作製した電解質は、DSC や AC インピーダンス法、NMR を用いて評価した。

DSC の結果、MPS の添加量を増やしていくと、PEO の融点・ガラス転移点が減少することが明らかとなった。このことから、MPS の添加によって PEO のセグメント運動が活発になったと考えられる。また、一般的に、ガラス転移点が低いポリマーほど結晶化度も低く、イオン伝導度が高い。従って、MPS の添加量の増加に伴ってイオン伝導度が増加すると考えられる。しかしながら、イオン伝導度を測定した結果、イオン伝導度は MPS の添加量が 10wt%で最大となり、その後は、添加量の増加に伴って減少した。これは、MPS 自体にリチウムイオン伝導性がないことや電解質中のリチウムオン濃度が減少したためと考えられる。さらに、電解質中のリチウムイオン輸率も MPS を添加することで向上することが明らかとなった。

次に、作製した電解質を用いてリチウムポリマー電池を作製し、MPS 添加の有無で電気化学特性を比較した。作製したリチウムポリマー電池を定電流充放電試験や AC インピーダンス測定によって評価した。Li-PEO+MPS は、MPS を 20wt%添加したものを使用した。

Fig.2 にリチウムポリマー電池の放電容量を示した。Li-PEO を電解質に用いた電池は、数十サイクル後に急激な容量の減少が起こっている。このような急激な劣化は、充放電反応中の副反応だけでは説明できない。従って、副反応以外にリチウムポリマー電池を劣化させる原因が存在していると考えられる。一方、Li-PEO+MPS を用いた電池では、初期容量は Li-PEO に比べて低いものの、サイクル特性が向上していることがわかる。これは、MPS の添加によって急激な容量減少が抑制されたためと考えられる。

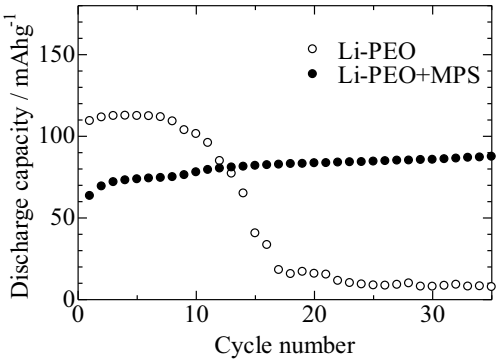


Fig. 2 Discharge capacity of lithium polymer battery using Li-PEO and Li-PEO+MPS.

リチウムポリマー電池の劣化原因を特定するため、充放電間にインピーダンス測定を行った。得られた Cole-Cole プロットに対して Fig.3 のような等価回路を作製し、フィッティングを行うことで各抵抗成分を分離した。なお、R1,R2,R3 はそれぞれバルク抵抗,負極|電解質界面抵抗,正極|電解質界面抵抗を示している。

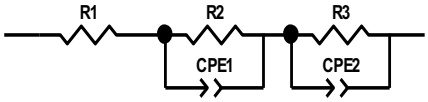


Fig. 3 Equivalent circuit.

Li-PEO を用いた電池について、抵抗成分を分離した結果を Fig.4 に示した。バルク抵抗、負極|電解質界面抵抗は、充放電を繰り返しても大きな変化は見られない。しかしながら、正極|電解質界面抵抗は、電池の急激な劣化に伴って大きく上昇している。従って、Li-PEO を用いたリチウムポリマー電池の急激な劣化は、正極|電解質界面に原因があると考えられる。Li-PEO+MPS を用いた電池では正極|電解質界面の抵抗上昇は見られなかった。そこで、両者の正極|電解質界面の活性化エネルギーを測定し、MPS 添加による界面反応の変化の有無を調査した。その結果、繰り返し充放電に対しての継続的な活性化エネルギーの変化はなかったことから、界面近傍での電荷移動種の濃度低下がサイクル劣化を招いていることを明らかにできた。

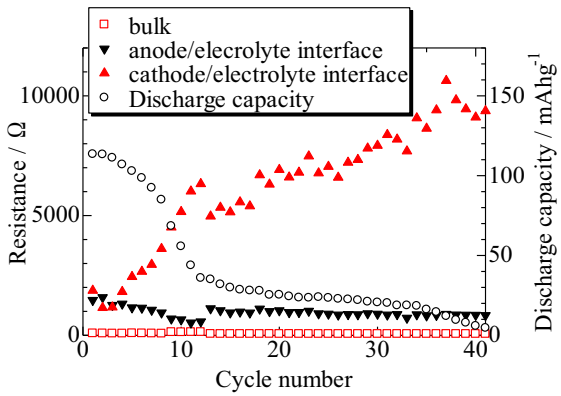


Fig. 4 Variation of resistances and discharge capacity with cycle number.

研　究　課　題　名
再使用型宇宙往還機の耐熱材料の酸化現象に関する研究

研究代表者名
宇宙航空研究開発機構　宇宙科学研究本部　八田　博志

研究分担者名
東北大学 金属材料研究所　複合機能材料学研究部門　後藤　孝
東北大学 金属材料研究所　複合機能材料学研究部門　塗　溶

東京都市大学　工学部 機械工学科　　桃沢　　愛
総合研究大学院大学　　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数値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 ZrB_2-SiC に着目し、静的な気流下で酸化試験による耐熱特性評価と数値計算による検証を試みる。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

2.1 SiC の高温酸化

SiC 表面に SiO_2 の保護膜が生成されて酸化が抑制される Passive 酸化（低温／高圧）と、SiC が SiO、CO となり損耗する Active 酸化（高温／低圧）の 2 種類がある。

Passive 酸化：$SiC+3/2O_2 \rightarrow SiO_2+CO$　　(1)
Active 酸化　：$SiC+O_2 \rightarrow SiO_2+CO$　　(2)

酸化挙動を把握するにはそれぞれ酸化での酸化速度と 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 Passive 酸化と数値計算による検証、それを踏まえた研究の展開に着目した。
SiC/SiO_2 界面での酸化に加えて下記を考慮して酸化数値計算を行った。
・酸素,Si,炭素の SiO_2 中での拡散
・Si,炭素の SiC/SiO_2 界面からの飛び出し*
*SiC が酸化して SiO_2 に変化する時にその体積は 2.25 倍に膨張する。それに伴うひずみを解消すべく Si や炭素が SiC/SiO_2 界面から SiO_2 中に放出されると報告されている[(1)]。
・飛び出した Si と炭素の SiO_2 中での酸化
研究代表者らは、本研究とは別に SiO_2 膜成長の数値計算を実施している[(2)]。例として、図 1 に SiC を 1650℃ -1 気圧の酸素下で Passive 酸化させた時の SiO_2 膜成長を示すが、数値計算と成島／後藤らの実験結果[(3)]とが良い一致を見せたことから、信頼できる計算手法を習得したと考えている。その計算手法を用いて SiC/SiO_2 界面での酸素分圧(以下 P_I)を計算したところ、図 2 に示す様に時間の経過にしたがって低下することが分かった。(1),(2)式に示す反応における自由エネルギーの変化に基づく熱平衡計算[(4)]により Active-Passive 転移を計算できる。図 3 に Active-Passive 転移を示すが、Upper Transition より高圧では SiO_2 が、Lower Transition より低圧では SiO が確実に生成される。また、図 3 に P_I が時間の経過に従って低下する様子を示すが,長時間酸化を行えば Lower Transition に到達し SiO の生成が始まる。そうなると、生成された SiO_2 膜が SiO のガス圧力によって飛散されることが考えられる。SiO の分圧、周囲圧、酸素分圧、ガラスの厚みによって決まるがその関係は不明である。申請者らの検討でそれを明らかにできる方法を明らかにできた。次年度実施予定。2.3 項に記述する。

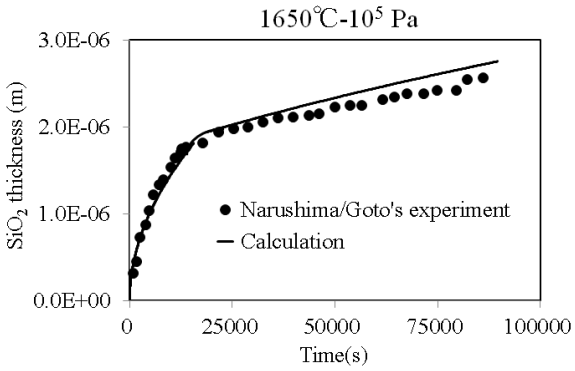


Fig.1 SiO_2 Thickness

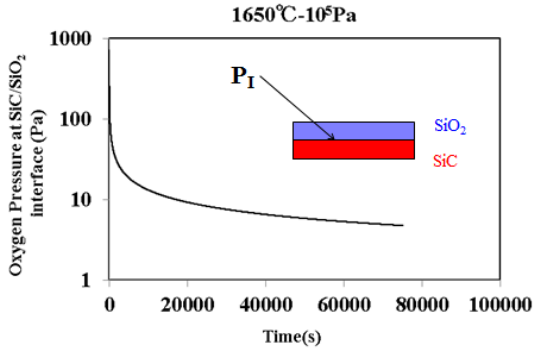


Fig. 2 Oxygen partial pressure at SiC/SiO2 interface

]

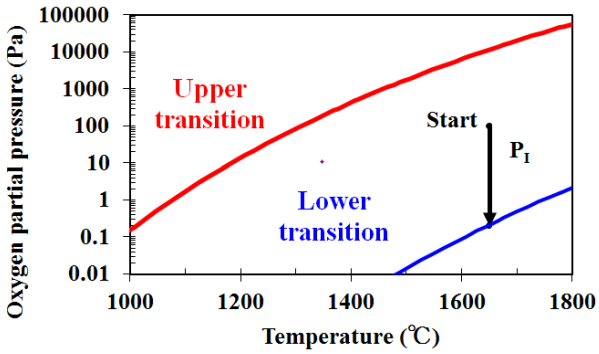


Fig. 3 Active to passive transitions

2.2 ZrB_2-SiC の高温酸化

(1)実験結果

3 種類の配合比(SiC 0%,15%, 30%)の ZrB_2-SiC サンプルを製作し、熱天秤 Cahn D-101 を用い、全圧 0.1MPa, 酸素分圧 57Pa, 1373-1923K での酸化試験を行った。図 4 に 1373K での質量変化を示すが、SiC を含んだサンプルが純粋な ZrB_2-に比べて顕著に小さかったことから SiC 追加による Passive 酸化抑制効果が見られた。また、SiC を 30%含んだ場合が最も酸化を抑制した。一方、高温(1673K. 1923K)では図 5 に示す様に SiC を 150%含んだ方が 30%に比べて酸化を抑制した。SiC を 15%含んだ場合の温度と質量変化を図 6 に示すが、1923K では質量減少、1723K では質量減少と増加、他は変化なしか質量が増加した。

(2)考察

ZrB_2 が酸化する時

$ZrB_2+5/2O_2 \rightarrow ZrO_2+B_2O_3$ (3)

図 4 に示す様に質量増加が見られたことから 1373K では(3)式で示す酸化と SiC の Passive 酸化が生じていると考えられる。また、図 6 に示す様に 1523K での質量増加が 1323K のそれよりも大きいが 1673K よりも小さかったのは SiC が消費されている、つまり Active 酸化が生じていると考えられる。1723K での質量変化からも Active 酸化がうかがえる。これらから Active-Passive 転移が 1800K 近辺で生じていると考えられる。

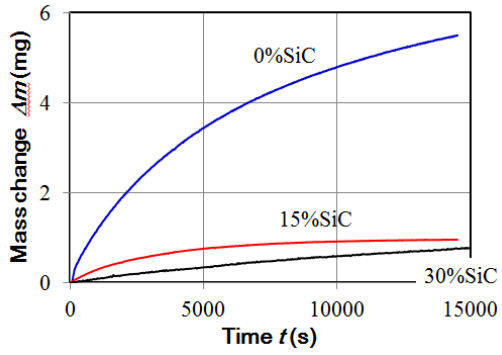


Fig.4 Mass changes Δm of ZrB_2-SiC samples with different SiC contents during oxidation at 1373 K under a 57 Pa oxygen partial pressure.

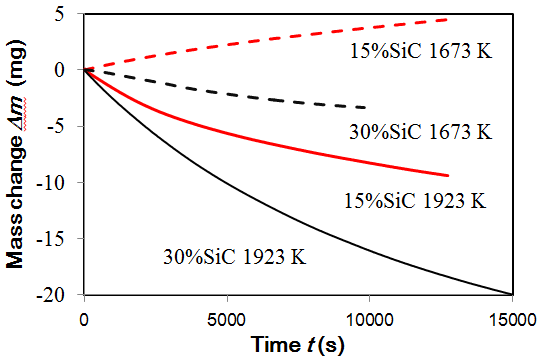


Fig.5 Mass changes Δm of ZrB_2-SiC samples with 15% SiC and 30%SiC during oxidation at 1673 and 1923 K under a 57 Pa oxygen partial pressure.

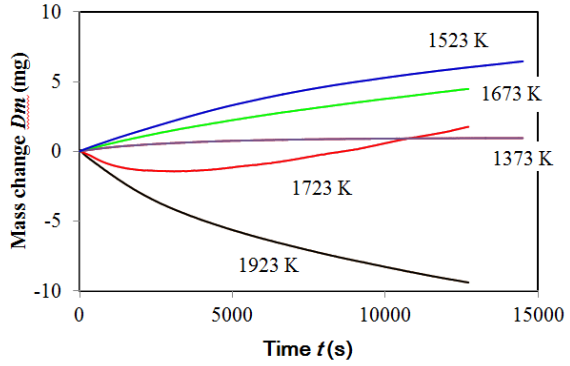


Fig.6 Mass changes Δm of the 15%SiC sample oxidized at different temperatures under a 57 Pa oxygen partial pressure.

3.研究成果

3.1 SiC の高温酸化

下記の計算と実験により、Active-Passive 転移をより明らかにできうることがわかった。

Si、SiO, 炭素の SiO_2 中での拡散と酸化、SiC/SiO_2 界面での SiO の分圧、周囲圧、酸素分圧を考慮して Passive 酸化による SiO_2 の生成と Active 酸化による SiC の損耗を種種の温度と酸素分圧について数値計算を行い、SiC の高温酸化試験で生じる現象を予測する。

後藤研究室の熱天秤 Cahn D-101 を利用して Passive 酸化と Active 酸化を繰り返して質量の変化を観察し、数値計算との比較検討で、生成された生成された SiO2 が飛散するメカニズムを明らかにできる。

3.2 ZrB_2-SiC の高温酸化

(1) SiC の酸化抑制効果が見られた

(2)高温では SiC を 15%含ませるのが耐酸化性の観点から有効なことがわかった。

(3) ZrB_2-SiC の Active-Passive 転移を評価した。

4.ま と め

4.1 SiC の高温酸化

有用な実験計画を見いだせた

4.2 ZrB_2-SiC の高温酸化

高温酸化での有効性と ctive-Passive 転移を評価した。

5.学会発表等

(1) Y. Kubota, H. Hatta, T. Yoshinaka, Y. Kogo, T. Goto, T. Rong, "Sources of wide variation in reported oxidation rates of thermal protection system materials" Journal of American Ceramic Society (Accepted)

(2) T.Yoshinaka, Y.Kubota, and H.Hatta, " Evaluation of Passive and Active Oxidation Transition of CVD-SiC by Numerical Calculation," AIAA-2012-3007

参考文献

Y.Hijikata,H.Yamaguchi, and S.Yoshida, "A kinetic Model of Silicon Carbide Oxidation Based on the Interfacial Silicon and Carbon Emission Phenomenon", Applied Physics Express Vol.2, 2009, p021203

T.Yoshinaka, Y.Kubota, and H.Hatta, " Evaluation of Passive and Active Oxidation Transition of CVD-SiC by Numerical Calculation," AIAA-2012-3007

T.Narushima,T.Goto, and T.Hirai, "High Temperature Passive Oxidation of Chemically Vapor Depositted Silicon Carbide", Journal of American Ceramic Society, 728, 1989, pp1386-1390

(4) A.H.Heuer, and V.L.K.Lou, "Volatility Diagrams for Silica, Silicon Nitride, and Silicon Carbide and Their Application to High-Temperature Decomposition and Oxidation", Journal of American Ceramic Society, Vol.73, 10, 1990, pp2789-290

Y. Kubota, H. Hatta, T. Yoshinaka, Y. Kogo, T. Goto, T. Rong, " Use of volume element methods to understand experimental differences in active/passive transition and active oxidation rates for SiC", in printing J. Am. Ceram. Soc.

Momozawa A.; Tu R.; Goto T.; Kubota Y.; Hatta H.; K. Komurasaki;"Quantitative evaluation of the oxidation behavior of ZrB2-15 vol.%SiC at a low oxygen partial pressure", Vacuum, Volume 88 (2012) 98-102

Toshinari.Yoshinaka,Yuuki.Kubota, Hiroshi.Hatta, "Evaluation of Passive and Active Oxidation

Transition of CVD-SiC by Numerical Calculation", AIAA-2012-3007

研　究　課　題　名
新規作製法によるシンチレーター単結晶の育成と結晶評価

研究代表者名
山梨大学・大学院医学工学総合研究部・綿打敏司

研究分担者名
山梨大学・大学院医学工学総合研究部・田中功
山梨大学・大学院医学工学総合研究部・長尾雅則

１．はじめに

医療現場や空港など保安検査の現場などで非接触に内部を調べる需要が高まっている。そうした撮像装置の性能及び価格は各撮像装置に用いられているシンチレーター単結晶の結晶性と製造コストに大きく依存している。一般に、シンチレーター単結晶が検出素子として機能を発現するには、異種元素を賦活剤として適量添加する必要がある。また、多くのシンチレーター単結晶は、単結晶の大口径化による低コスト化が容易な引き上げ法により育成されている。しかし、引き上げ法では、賦活剤として加える異種元素の偏析係数が１に比べて著しく大きかったり、小さかったりすると、異種元素濃度を均一に保って結晶を育成することが難しい。そのため、育成結晶の中で異種元素の添加量が供用範囲内の部分だけをシンチレーターとして用いているのが実情である。そのため、単結晶育成過程における歩留まりが悪く、これが、撮像装置の性能及び価格に大きく影響している。申請者が従事してきた浮遊帯域溶融法は均一組成の結晶を育成しやすい方法として知られていたが、これまでは、大口径単結晶の育成が難しいため、シンチレーター単結晶の製造には用いられなかった。最近、申請者は、加熱方法の工夫によって浮遊帯域溶融法でも育成結晶を大口径化できることをルチル単結晶の育成で示してきた。本研究では、この大口径化技術をシンチレーター単結晶に適用し、大口径化と長尺化の両立により、結晶中の不純物分布の均一化によって単結晶育成過程における歩留まりの向上による低コスト化を目指した。

２．研究経過

対象として偏析係数が 0.06 と著しく小さな Pr を賦活剤として添加する $Lu_3Al_5O_{12}$(Pr:LuAG)単結晶を選んだ。偏析制御が可能な赤外線集中加熱浮遊帯溶融法により、Pr:LuAG 単結晶の育成を試みた。Lu_2O_3 と α-Al_2O_3、Pr_6O_{11} を秤量後湿式混合し、1200℃で 12h、空気雰囲気で仮焼成を行った。その後、仮焼粉を乾式混合し、1450℃で 12 時間、空気雰囲気で本焼成を行った。再度乾式混合した後、ラバープレス法により丸棒状に成型した。上部原料棒の作製時は、必要に応じて終端部分に状態図に基づき共晶組成の溶媒を所定量詰めた。成型した原料棒は空気雰囲気中、1500℃で 5 時間焼結を行った。得られた原料棒を TSFZ 法によりアルゴン水素雰囲気中、育成速度 1.0mm/h で 10mm 程度結晶を育成した。育成結晶は育成開始部分を育成方向に切断し、樹脂に埋め研磨を行い、EPMA を用いて SEM 像を撮影した。SEM 像に観察された異相については、EPMA により組成分析し、相同定を行った。また、気泡やクラックのない部分を育成方向と垂直に切断後両面研磨し、シンチレーション特性等を評価した。Pr:LuAG は融点が高いため、溶融にはランプ出力を高くする必要があった。更に、単結晶育成が進行するにつれて溶融帯保持に必要なランプ出力が上限にまで高くなり、結晶育成を継続することが困難となった。

３．研究成果

上部原料棒の先端に 0.3~1.5g の溶媒を添加することで、溶融帯の融点が低下し、育成に必要なランプ出力を低減できた。その結果、ランプ出力に溶融が生まれ、図 1 に示したように約 20mm の育成長と部分的に透明な結晶が得られるまで育成結晶を長尺化することができた。

図 2 左に示したように 1.5g 溶媒を用いて育成した結晶の育成初期部の SEM 観察から、異相の析出を確認できた。EPMA を用いた組成分析の結果、異相は Al_2O_3 であることが確認された。図 2 右に示したように、添加する溶媒量を 0.5g に減少させることで育成初期部の異相の析出量を低減できることがわかった。Al_2O_3 の析出は、育成条件と Lu_2O_3-Al_2O_3 二元系状態図とも整合していることが確認された。また、いずれの結晶でも育成が進行するにつれて異相の析出が低減される帯域溶融法の特長も確認された。しかし、賦活剤として添加した Pr の結晶中の固溶量を EPMA で定量することは困難であった。

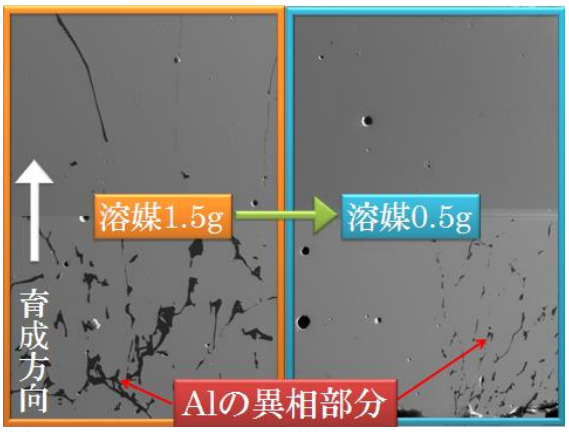
Fig.1 溶媒量 0.3 g の条件で育成した Pr:LuAG 結晶

しかし、育成結晶の気泡やクラックの無い部分を終端部分から切り出し、両面を鏡面研磨した後、吉川研究室において各種等額特性測定の結果以下のことがわかった。

1)図 3 に示したように光透過率測定の結果、0.3g から 0.7g の溶媒を用いて育成したいずれの結晶でも Pr の 3d-4f 遷移、4f-4f 遷移に伴う吸収が確認されたことで Pr が固溶していることがわかった。

2)図 4 に示したエネルギースペクトルから、いずれの試料についても BGO に比べて多くの発光量を示した。BGO の発光量を基準に比較すると 0.3g 溶媒の結晶で 1.9 倍、0.5g 結晶で 2.3 倍、0.7g 結晶で 2.9 倍であった。この発光量は、ほぼ CZ 法で育成した Pr:LuAG 結晶と同等であることが確認された。また、育成時の溶媒量の増加とともに発光量がわずかに増加する傾向が見られた点については、育成結晶中の Pr 濃度が溶媒量の増加とともに増加していることを示唆する結果とも考えられる。

また、光学特性とは別に、ロッキングカーブを測定したところ、図 5 に示したように 0.5g の溶媒を添加した条件で育成した結晶の半値幅は 51 arcsec であり、CZ 法で育成した Nd:LuAG 結晶の報告値 58 arcsec と同等であり、μ-PD 法で育成した Nd:LuAG 単結晶の報告値 194 arcsec より小さく、結晶性については、十分良好であることがわかった。



(a) 1.5g 溶媒　　(b) 0.5g 溶媒

Fig.2　溶媒量が異なる条件で育成した Pr:LuAG 結晶の育成開始部と育成開始部から約 10mm の地点の SEM 像

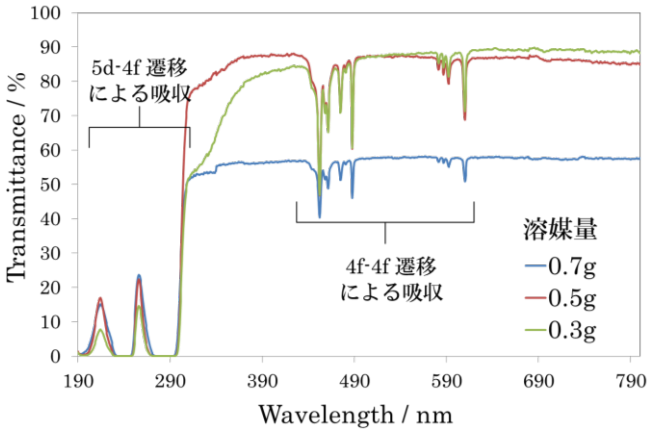


Fig.3 溶媒を添加した条件で育成した Pr:LuAG 結晶の紫外-可視吸収スペクトル

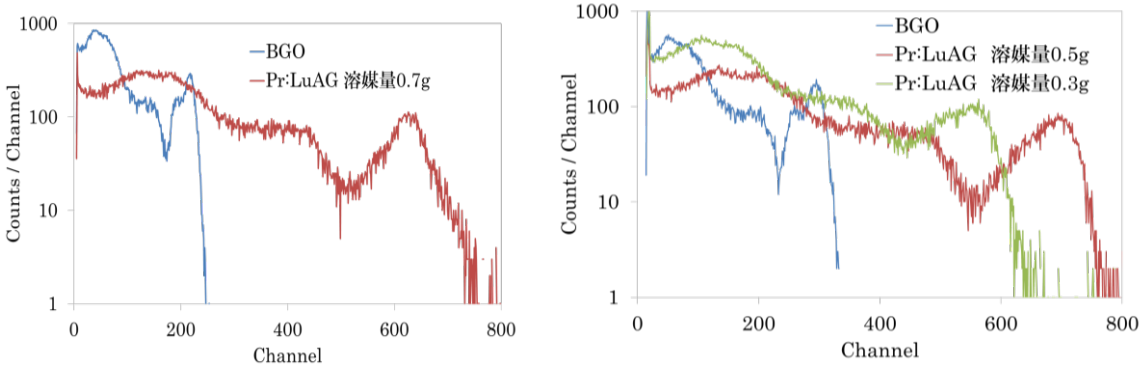


Fig. 4 溶場を添加した条件で育成した Pr:LuAG 結晶のγ線励起エネルギースペクトル

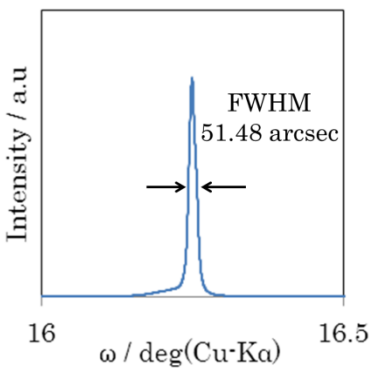


Fig. 5 5g の溶媒を用いて育成した Pr:LuAG 結晶のロッキングカーブ

4．ま と め

溶媒を添加した浮遊帯域溶融法で育成した Pr:LuAG 単結晶が CZ 法で育成した結晶と同等以上の結晶性を有し、発光特性についても同等であることがわかった。しかし、現状で育成した結晶が直径 7mm 程度で長さも 2cm 程度にすぎないことに加えて、Pr 濃度の定量できていない。そこで、Pr 濃度の定量も行う必要がある。また、原理的に均一組成の長尺結晶を育成できる本法の特長を実証する必要がある。25 年度は、こうした点に力点をおいた研究を実施したい。

研　究　課　題　名

三層構造ビスマス系高温超伝導体の大型単結晶育成法の研究

研究代表者名
弘前大学・理工学研究科・渡辺　孝夫

研究分担者名
弘前大学・理工学研究科・足立　伸太郎、臼井　友洋

１．はじめに

銅酸化物高温超伝導体は、単体金属や合金物質と比べて高い超伝導転移温度(Tc)を持つことから広範囲な実用が期待されている。その結晶構造中には、銅と酸素から成る CuO_2 面があり、単位胞内の CuO_2 面数が 1 層、2 層、3 層と増えると Tc が上昇するという興味深い経験則[1]が知られている。「電気抵抗がゼロになる」という定義での Tc 世界記録は、CuO_2 面を 3 層持つ $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ (Hg-1223)が常圧で 134K(ケルビン)、高圧下で 153K という報告[2]がある。しかしながら、高い Tc を示す物理的なメカニズムは未解明であり、Tc 記録をさらに更新するような新物質の合成は 20 年近く実現されていない。

これらのメカニズムを解明するには、大型で高品質な単結晶を作製し、様々な実験を行うことが必要だが、特に Tc の高い 3 層構造型高温超伝導体の単結晶育成は極めて難しく、種々の測定に耐え得るような単結晶は長い間得られていなかった。2001 年に代表者は、溶媒移動浮遊帯域法（TSFZ 法）に改良を加えることによって、初めて三層構造の Bi 系高温超伝導体（組成：$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ 、略称：Bi-2223、Tc~110K）の単結晶育成の可能性を示した[3]。当初は、結晶内で Bi-2223 と同じく平板状に成長する $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$（Bi-2212）相の intergrowth が大きな問題だった。その後、育成速度・雰囲気・原料棒組成等の条件最適化を進めた。その結果、現在では純度 90%以上の Bi-2223 単結晶を定常的に育成できるようになっている[4] [5] [6]。しかし、サイズ的には結晶の b 軸方向が通常 1mm 程度、c 軸方向が 10 ミクロン程度であり、中性子散乱等の実験で用いるには不十分である。

そこで本研究では、$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ (Bi-2223) の大型単結晶の育成法を開発する。

２．研究経過

Bi-2223 相の単結晶育成が困難であったのは、溶液から結晶が直接析出するための温度と組成の範囲（液相線）が非常に狭いことに起因している。液相線が狭いことは、結晶成長の駆動力である過飽和度を充分に獲得できないことを意味する。そこで、過飽和度を少しでも大きくするために、固液界面の温度勾配を大きくする事を試みた。具体的には、アルミホイルで石英管の上部と下部を遮光した。このようにすると、ミラーから溶融帯に高角度で入射してくる光がカットされるので、温度勾配が急峻になる。図１と図２に実験の概略図を示す。この方法を用いて、育成実験を行った。

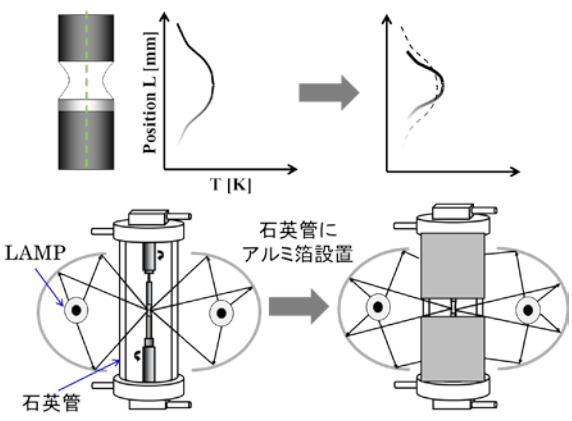


図１　温度勾配を大きくする操作

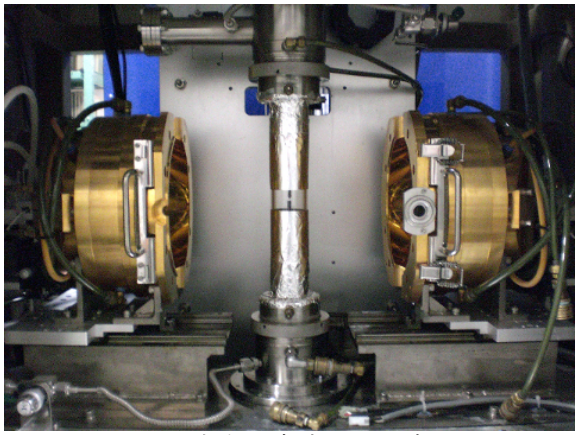


図２　実際の育成炉の写真

３．研究成果

図３は、育成された結晶棒と、その部位ごとに用いられたハロゲンランプの電圧（溶融帯温度に相当）を示したものである。これまでの育成では、状況が随時変化するため、それに応じてランプ電圧を徐々に変化させる必要があった。しかしながら今回の育成実験では、開始から２週間程で安定し、その後１ヶ月近くほとんど人為的な操作をせずに成長させることができた。

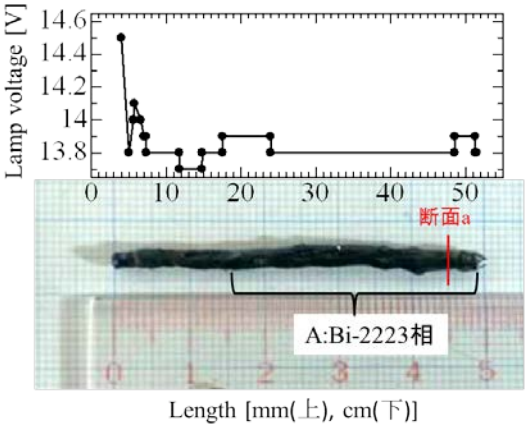


図３　結晶棒とランプ電圧の履歴

図４(i)は、図３に示された結晶棒の断面 a の偏光顕微鏡写真である。白い点線で囲まれた部分のほぼ中央にオレンジ色に見える単結晶ドメインが、断面の左下端から上端まできれいに伸びている。これは、単結晶の b 軸方向が約 3mm に渡って育っていることを示している。従来結晶の３倍程度の b 軸長さを有している。図４(ii)は、図４(i)の白い点線で囲まれた部分の拡大写真である。左上部には厚みが 100 ミクロンを超える単結晶ドメイン（青色）が観測される。これは従来得られた結晶に比べて１０倍程度厚い。このように、温度勾配を急峻にすることによって、大型の Bi-2223 単結晶の育成に成功した。

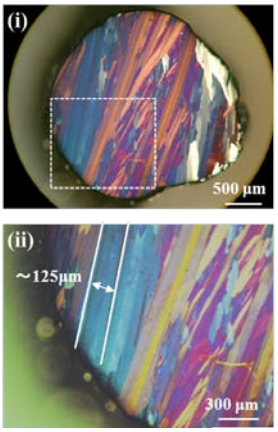


図４　偏光顕微鏡写真

しかしながら、図３の結晶棒の写真を見てもわかる通り、結晶棒の太さは完全には均一でない。同一の条件下で安定成長したものの、詳細に見ると育成の様子は周期的に変動した。これは、結晶組成と原料棒組成が微妙に異なることに起因して、溶融帯の量や組成が周期的に変動したためと考えられる。今後は、結晶の組成を精密に分析し、その結果を原料棒組成にフィードバックすることによって、更なる大型化（目標 1mm 厚以上）を目指す。

４．まとめ

TSFZ 法において固液界面の温度勾配を急峻にすることで、従来に比べて 10 倍以上大型の Bi-2223 単結晶を得ることができた。

今後は原料棒組成の最適化を行い、中性子散乱等の測定が可能な更なる大型単結晶を得る。

References

[1] M. Karppinen, H. Yamauchi, Mater. Sci. Eng. 26 (1999) 51-96
[2] N. Takeshita, A. Yamamoto, A. Iyo, and H. Eisaki, J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 023711
[3] T. Fujii, T. Watanabe, A. Matsuda, J. Cryst. Growth 223 (2001) 175-180
[4] TSFZ 法による Bi-2223 単結晶の育成と評価，足立伸太郎，臼井友洋，橋本雄三，藤原大樹，渡辺孝夫，西嵜照和，小林典男，山田和芳，藤井武則，日本物理学会 2011 年秋季大会(2011 年 9 月，富山大学)，22aPS-22.
[5] 高温超伝導体 Bi-2223 良質単結晶の育成，足立伸太郎，臼井友洋，橋本雄三，渡辺孝夫，山田和芳，藤井武則，平成 24 年電気学会 C 部門大会(2012 年 9 月 7 日，弘前大学)，MC6-1.
[6] Bi-2223 単結晶の育成条件と輸送特性，足立伸太郎，臼井友洋，橋本雄三，渡辺孝夫，山田和芳，藤田全基，野地尚，小池洋二，藤井武則，日本物理学会 2012 年秋季大会(2012 年 9 月 20 日，横浜国立大学)，20pPSB-44.

研　究　課　題　名
銅酸化物における複合励起状態の解明

研究代表者名
日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・森　道康

１．はじめに

電子の持つ電荷、スピン、軌道といった内部自由度を、新しい機能性材料へと活用するためには、これら内部自由度が絡み合った複合励起状態の理解と制御が必要になる。本課題では、金属材料研究所で精力的に推進されているスピン・格子・軌道および電荷の複合励起状態の研究と密接に関係した物性の研究を行ってきた。特に、銅酸化物を始めとする強相関電子系の内部自由度に起因する熱電材料の研究に取り組んできた。なぜなら、強い電子間相互作用により電荷・スピン・軌道といった内部自由度が凍結せずに生き残り、エントロピー輸送へ寄与出来るようになることで、高効率熱電材料となる可能性が指摘されているからである。この観点から、これまでコバルト酸化物 $NaCoO_2$ の大きな熱起電力や、バナジュウム酸化物 $La_{1-x}Sr_xVO_3$ で観測された熱起電力の非単調な温度依存性などが研究されてきた。特に、後者の非単調な温度依存性には、電子間の強い相互作用によるエントロピー変化が重要であることが考えられる[1]。

２．研究経過

昨年度は、強相関電子系の熱起電力の温度依存性を広い温度領域にわたって調べた[2]。そのために、ハバード模型に動的平均場理論（DMFT）を用いた計算を行った。DMFT は電子相関を非摂動的に取り込みながら、電子状態のコヒーレントとインコヒーレントの両部分を扱うことができる手法である。DMFT では、ハバード模型が一サイト不純物問題を解くことに帰着される。一サイト不純物問題については、様々な解析手法が提案されているが、弱結合極限からの展開である Iterative Perturbation Theory(IPT)と、強結合極限からの展開である Non-crossing approximation(NCA)を相補的に用いた。その結果、熱起電力が、温度とともに非単調に変化し、二つの高温極限の値に漸近する振舞いになることが分かった[2]。この結果には、電荷とスピンの自由度は入っているが、軌道の自由度が入っていなかったので、二軌道ハバード模型に DMFT を用いて、熱起電力の温度依存性に対する軌道自由度の効果を調べることにした。計算で必要な二軌道不純物問題には NCA を用いた。以下、同じ軌道上における電子間斥力を U、異なる軌道上における電子間斥力を V、フント結合の大きさを J、二体飛び移りの振幅を I とし、これらのパラーメタ間に、$U=V+J+I$, $J=I$ という条件を課す。そして、バンド幅の半分をエネルギーの単位とし、$U=3$ に固定する。また、軌道間のエネルギー差を Δ，サイト当たりの電子密度を n で表すものとする。

３．研究成果

一軌道の場合と同様、二軌道の系においても、熱起電力 Q が温度 T とともに非単調に変化することが分かった（図１(a)および(b)）。これらの非単調性が、高温極限における二つの場合、Q_1（$T\to\infty$, $k_BT\ll U$），Q_2（$T\to\infty$, $U\ll k_BT$）を考慮しなければならない状況も、一軌道系の場合と同じである。この二つの高温極限があることは、取りも直さず電子相関の効果である。図 1(a)では、$J=I=0$ に固定し、各 n に対して $\Delta=0$(破線)、$\Delta=0.4$(実線)の結果を示した。低温領域で、Q が下押ししていることが見て取れる。この結果は、軌道の縮重が解けることで、取り得る状態が抑制された効果として理解することができる。また、図 1(b)では、$\Delta=0$ に固定し、各 n に対して $J=0$(破線)、$J=0.5$(実線)の結果を示した。再び低温領域で、Q が下押ししていることが見て取れる。今度の場合は、フント結合により電子スピンが揃った状態のエネルギーが下がるため、それ以外の状態が抑制される効果として理解することができる。下押ししているのは、電子密度が半充填状態より多い場合を考えているからである。いずれの場合も、低温領域の電子相関が支配的な領域においては、軌道の縮重度が熱起電力に対して重要な寄与をしていることが分かった。

４．ま と め

今年度は、二軌道ハバード模型の熱起電力の温度依存性を広い温度領域にわたって調べ、軌道縮重の効果およびフント結合の効果を調べた。電子相関のために、熱起電力の温度依存性が非単調なものになることは、一軌道の場合と同じであった。そして、軌道自由度が入った場合、軌道間の縮重が解ける、あるいはフント結合が入るなどして、電子の取り得る状態が制限されることで、低温領域における熱起電力が変化することが分かった。本成果は、バナジュウム酸化物 $La_{1-x}Sr_xVO_3$ はなどの熱起電力の解析に役立つと期待される。一方、銅酸化物は電子ドープと正孔ドープを同じ物質系で実現できるため、工学的観点から熱電対を構成する上で有利である。今後、様々な銅酸化物の熱起電力およびスピン励起スペクトルの計算に研究を発展させ、実験研究との密接な比較検討を行っていきたい。

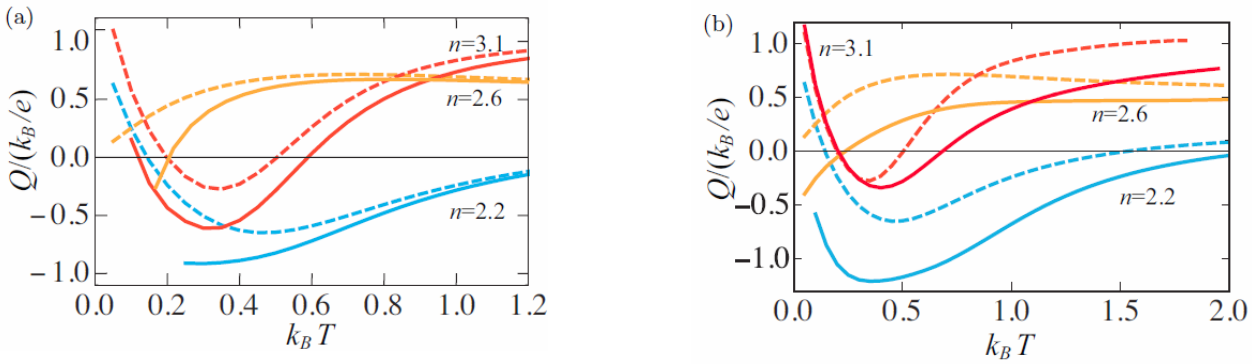


図 1 熱起電力 Q を温度 T に対して描いた図。上から下へ、電子密度を n=3.1, 2.6, 2.2 と変化させた。(a) $J=I=0$ に固定し、各 n に対して、破線は $\Delta=0$、実線は $\Delta=0.4$ の場合の結果。(b) $\Delta=0$ に固定し、各 n に対して、破線は $J=0$、実線は $J=0.5$ の場合の結果。

参考文献

[1] "Thermoelectric response in the incoherent transport region near Mott transition: the case study of $La_{1-x}Sr_xVO_3$", M. Uchida, K. Oishi, M. Matsuo, W. Koshibae, Y. Onose, M. Mori, J. Fujioka, S. Miyasaka, S. Maekawa, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **83**, 165127 (2011)

[2] "Non-monotonic temperature dependence of thermopower in strongly correlated electron systems" M. Matsuo, S. Okamoto, W. Koshibae, M. Mori, and S. Maekawa, Phys. Rev. B **84**, 153107 (2011)

[3] "Temperature dependence of thermopower in strongly correlated multiorbital systems" M. Sekino, S. Okamoto, W. Koshibae, M. Mori, and S. Maekawa, in preparation.

超伝導ナノ構造の転移温度上昇と磁束構造

研究代表者名
大阪府立大学・工学研究科・加藤　勝

研究分担者名
秋田大学・教育文化学部・林正彦、東北大学・教養教育院・海老澤 丕道、東北大学・金属材料研究所・小山富男、東北大学・金属材料研究所・西嵜照和、物質･材料研究機構・超伝導物性ユニット・平田 和人、東京大学・工学系研究科物理工学専攻・為ヶ井 強、大阪府立大学工業高等専門学校・佐藤修、大阪府立大学・地域連携部門・川又 修一、大阪府立大学・工学研究科・石田 武和、大阪府立大学・工学研究科・野口 悟, 大阪府立大学・工学研究科・宍戸寛明、大阪府立大学工学研究科・丹羽　祐平

１．はじめに

超伝導体をナノサイズにすると何がおきるのか？この問いに初めに端的に答えたのは､Anderson であった。それは、超伝導体のサイズが小さくなったとき、電子のエネルギー準位が離散的になり、その準位間隔が広がっていくが、超伝導エネルギーギャップよりもこの準位間隔が広がったときに、金属が超伝導状態になるためのエネルギー利得が得られなくなってしまうためである。しかし、超伝導体の大きさがその直前では、超伝導転移温度がわずかながら上昇することが、von Delft によって示された。また、Kresin らによって、金属クラスターにおいて、電子のエネルギー準位が、対称性によって、強く縮退するときには、超伝導転移温度が上昇することが示された。ナノサイズの超伝導体においては、形状の効果が強く電子状態に効くため、このような転移温度の上昇も形状によって変化することが予想される。また、この効果を応用するためには、ナノサイズの超伝導体を連結することが必要となる。そのため、超伝導転移温度を超伝導体の形状を取り入れる形式を決定する必要がある。この研究では、具体的な形状を考え、超伝導転移温度の形状依存性とサイズ依存性を調べた。

２．研究経過

まず始めに、直方体形状（$L_x \times L_y \times L_z$）の超伝導体の転移温度を、自己無撞着方程式を用いてしらべた。

$$1 = g\sum_{k\sigma}\left[\tanh\frac{\xi_k}{2k_BTc}\Big/2\xi_k\right]$$

ここで、電子のエネルギーξ_kは形状を反映して$\xi_k = (2\pi\hbar)^2\sum_{\alpha=x,y,z}(n_\alpha/L_\alpha)^2\Big/2m$ととった。

さらに、ナノサイズの超伝導体を結合した形状で転移温度を調べるため，有限要素法を用いてBogoliubov-de Gennes 方程式を解く数値計算方法を用いた。

$$\sum_j\left[\frac{\hbar^2}{2m}\sum_\alpha K_{ij}^{\alpha\alpha}-\mu I_{ij}\right]u_j^e+\sum_{i_1j}I_{iji_1}\Delta_{i_1}\quad v_j^e = E\sum_j I_{ij}u_j^e$$

$$\sum_j\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_\alpha K_{ij}^{\alpha\alpha}+\mu I_{ij}\right]v_j^e+\sum_{i_1j}I_{iji_1}\Delta_{i_1}^*\quad u_j^e = E\sum_j I_{ij}v_j^e$$

$$\sum_j I_{ij}\Delta_j = g\sum_n^{|E_n|<E_C}\sum_{i_1i_2}I_{ii_1i_2}u_{ni_1}^e v_{ni_2}^{e*}\left(1-2f\left(E_n\right)\right)$$

３．研究成果

まず、立方体形状（$L\times L\times L$）の超伝導体の転移温度のサイズ依存性を調べた。図１に示すように、サイズの減少とともに転移温度は振動しながら、上昇し、コヒーレンス長程度で急激に減少し、超伝導が破壊されるのがわかる。最後の超伝導破壊はAnderson が指摘した通りである。また、転移温度の振動はフ

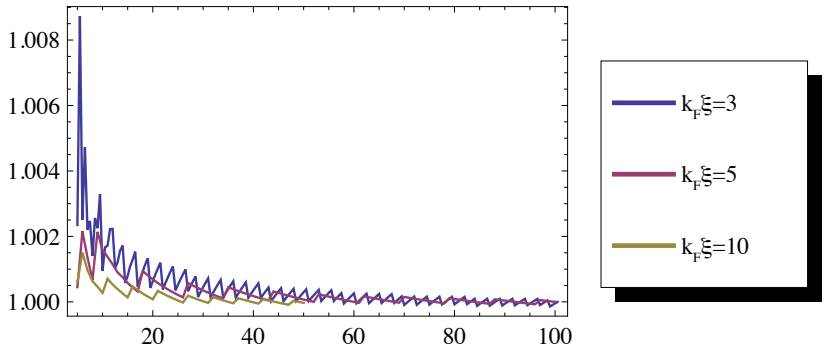


図１　立方体の転移温度

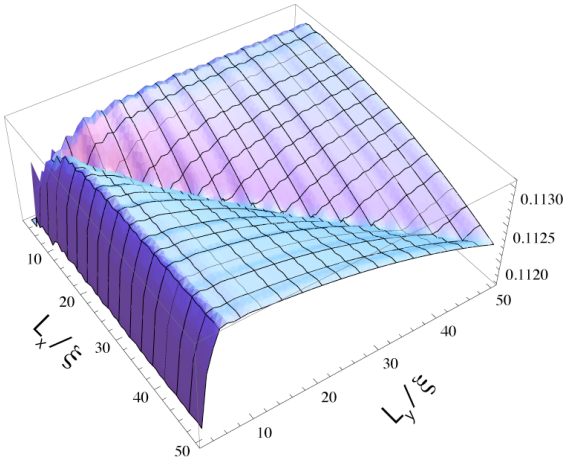


図２　長方形板の転移温度

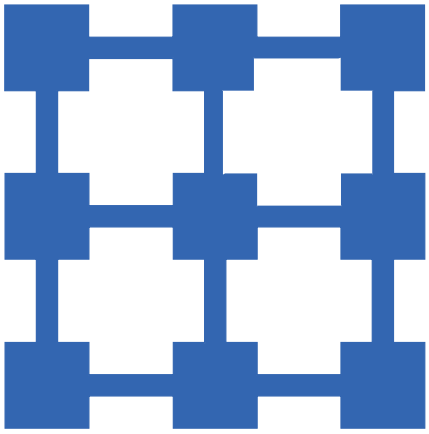


図３　ナノ構造超伝導体を結合した形状

ェルミエネルギーが電子のエネルギー準位を通過するためと考えられる。また超伝導物質のパラメータとして$k_F\xi$の値を変化させると，$k_F\xi$の値が大きいほどこの効果が小さくなることがわかる。

さらに、直方形状の超伝導板（$L_x \times L_y \times 3\xi$）の転移温度を形状とサイズを変化させながら、調べた。図２に示すように、正方形より、長方形状でよりアスペクト比が大きなものほど転移温度が高くなる。

このような超伝導体を結合して、転移温度が高い超伝導デバイスを作ることを考える。（図３参照）この一部を取り出した形状について、転移温度を求めた結果を図４に示した。

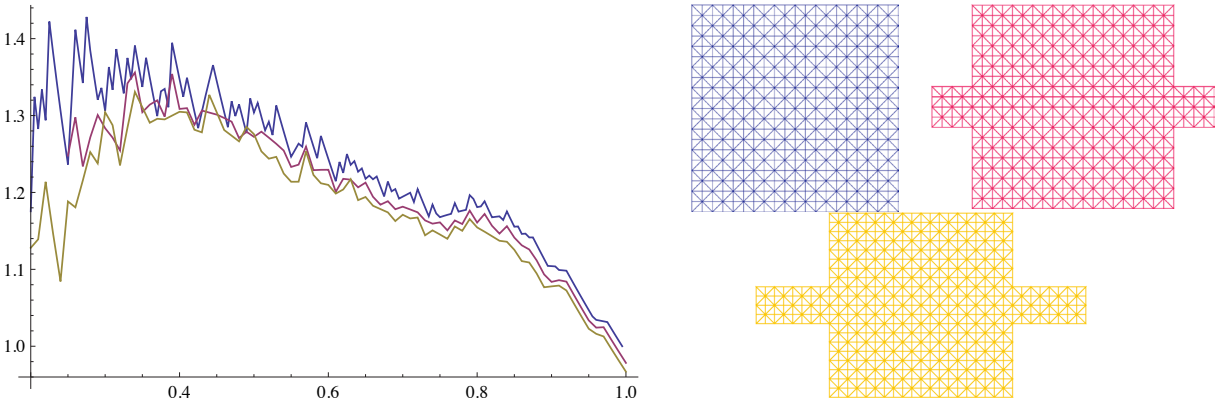


図４　連結部分をつけた超伝導体の転移温度

連結部分をつけた場合に若干転移温度が下がるが、正方形板の場合とほぼ変わらない上昇を示すことが分かる。

さらに、二つの超伝導体を連結した場合の転移温度も求めた。転移温度の上昇が見られ、このようなナノ構造超伝導体を連結することで、高い超伝導転移温度を利用できることが分かった。

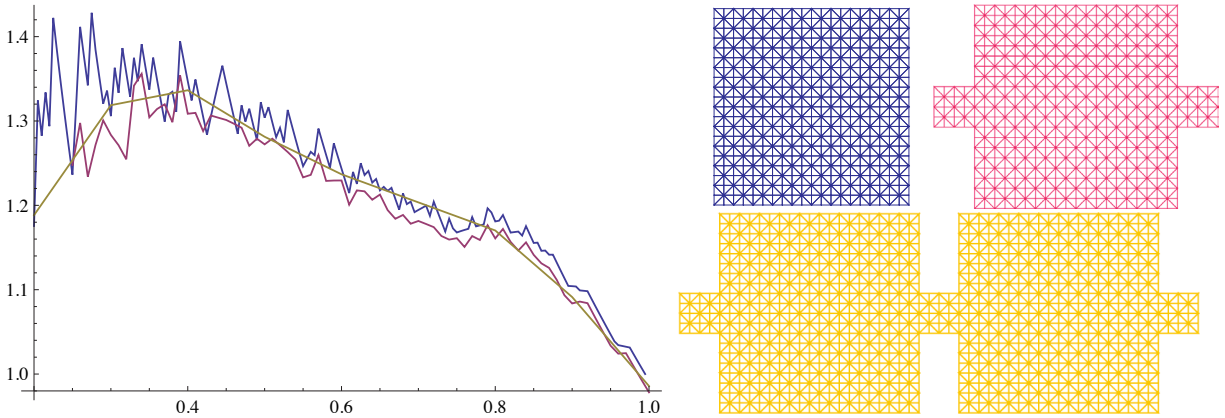


図１　連結したナノ構造超伝導体の転移温度

４．ま と め

以上のように、ナノサイズの超伝導体の転移温度上昇のサイズ依存性や形状依存性を明らかにして生きた。このような効果は、バルクナノメタル超伝導体等で確認されつつあり、さらに乱れや揺らぎの効果を取り入れ、高い精度で転移温度を予言する理論が必要となると思われる。

研　究　課　題　名
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・武田章宏、名古屋大学・理学部・國方翔太
名古屋大学・大学院理学研究科・出口和彦、東北大学・金属材料研究所・山村朝雄

１．はじめに

超伝導の Meissner 効果（外部から印加した磁束が排除される効果）を考えると、磁束を内部に引き込もうとする性質を有する磁石が超伝導を示すことは不可能であるように思える。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シングレット Cooper 対を破壊することからも理解される。しかし、このような固体電子論の“常識”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、大きな興味を集めている。ウラン系強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られ、また何故共存するのかを明らかにすることが、本研究の最終目標である。

２．研究経過

強磁性と超伝導の共存・競合を示す物質として、UGe_2、URhGe、および UCoGe の 3 種が知られている。試料の作り易さや実験の容易さ（常圧で超伝導が発現するなど）の理由から、我々は UCoGe に焦点を絞り研究を進めてきた。その結果、磁化測定からスピン揺らぎを特徴付けるパラメータを決定し[1]、京都大学の石田グループとの共同研究により、スピン揺らぎが 1 軸性の強い Ising 性を持つことを見出した[2]。さらに、磁気縦揺らぎが超伝導引力を媒介していることを強く示唆する結果を得た[3]。これは、理論的には予想されていたものの、実験的に証明された初めての結果である。これらの成果を受け、今年度は、強磁性超伝導がウラン系に特有の現象か否かを調べるため、非 f 電子系物質（Y と Co との化合物）の合成と物性計測、および Y-Co 化合物と UCoGe との比較研究を行った。

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結晶育成を行った。放電加工機を用い、適当な大きさ・形に切断した後、種々の物性計測を行った。例として、直流磁化の測定結果を図 1 に示す。ここには示していないが、交流磁化率の測定結果と併せて考えると、UCoGe（左図）では、超伝導転移温度以下でも強磁性が生き残っており、超伝導下部臨界磁場が存在しないと考えられる。これに対し、Y-Co 化合物では（右図）、第 2 種超伝導体によく見られる磁束のピン止め効果によると思われる磁化過程が観測され、下部臨界磁場が存在するように見える。この下部臨界磁場の存否は、「自己誘導ボルテックス」の存否と関わっている可能性が高い。また、強磁性と超伝導の相関も、前者では強磁性揺らぎが超伝導を誘起するのに対し[3]、後者では強磁性が超伝導を破壊している可能性が考えられる。

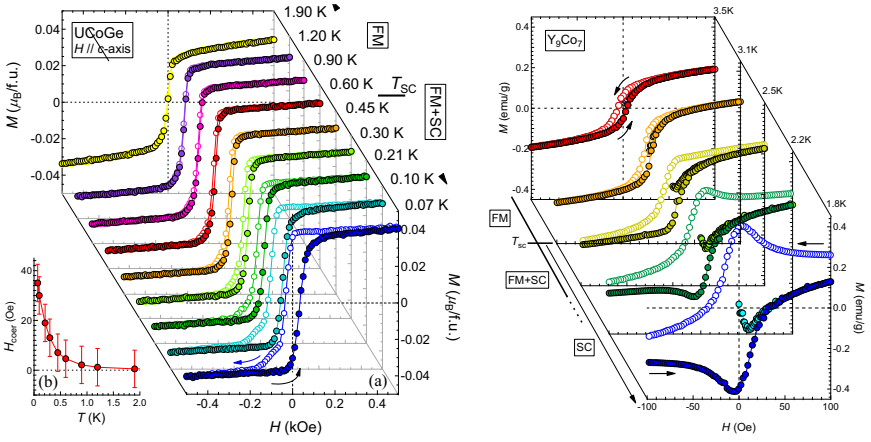


図 1：UCoGe（左）及び Y-Co 化合物（右）の磁化過程。

４．ま　と　め

UCoGe と、その参照物質である Y-Co 化合物結晶を育成し、それらの比較研究を行った。その結果、いずれも強磁性と超伝導の相転移を示すものの、それらの相関は極めて異なっている可能性が浮かびあがってきた。これをさらに詳しく調べることにより、f 電子系の特性をあぶり出すことができると期待される。

[1] N. K. Sato, K. Deguchi, K. Imura, N. Kabeya, N. Tamura, K. Yamamoto, AIP Conf. Proc. 1347 (2011) 132.
[2] K. Karube, T. Hattori, Y. Ihara, Y. Nakai, K. Ishida, N. Tamura, K. Deguchi, N.K. Sato, H. Harima, J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 064711.
[3] T. Hattori, Y. Ihara, Y. Nakai, K. Ishida, Y. Tada, S. Fujimoto, N. Kawakami, E. Osaki, K. Deguchi, N. K. Sato, and I. Satoh, Phys. Rev. Lett. **108** (2012) 066403.

研 究 課 題 名
$L1_0$FePt-FeCo および $L2_0$FeCo に着目した高エネルギー積をもつ革新的磁石に関する基礎研究

研究代表者名
秋田大学・工学資源学研究科・石尾俊二

研究分担者名
秋田大学・工学資源学研究科・長谷川崇

１．はじめに

エネルギー削減、希少元素戦略の観点から、種々のエネルギー変換素子の再開発が重要である。特に機械―電気エネルギー変換素子である永久磁石は、希土類元素 Nd や Dy の外国依存度が特に高く、希土類フリーでしかも FeNdB 磁石を超える高性能永久磁石開発が国家的急務である。代表的な高 Ku 高 Ms を有する永久磁石材料としては、$SmCo_5$、$Nd_2Fe_{14}B$、$Sm_2Fe_{17}N_3$ 等の希土類元素を含む合金が挙げられる。希土類を含まないいわゆる希土類フリー磁石材料としては、僅かに $L1_0$FePt があるのみである。大きなエネルギー積（BH）max と保磁力をもつ永久磁石材料の開発には、高い飽和磁化 Ms と大きな高結晶磁気異方性 Ku をもつ材料が不可欠である。遷移金属合金の中で最大の飽和磁化を有する合金は FeCo 合金である。また希土類金属フリーの高結晶磁気異方性材料は前述の $L1_0$FePt である。従って、高結晶磁気異方性 $L1_0$FePt と高飽和磁化 FeCo を適度にナノコンポジット化できれば新しい磁石材料となると期待される。また高飽和磁化 FeCo では、既知の磁気弾性結合を考慮すれば、10～20%の一軸歪を導入すれば、大きな結晶磁気異方性が誘導でき、究極的な永久磁石材料となる可能性がある（T. Burkert et al, Phys. Rev. Lett., 93 (2004) 02703-1)。以上の背景から、FePt-FeCo 系において希土類元素 Nd、Dy や貴金属 Pt を含まず、最大エネルギー積(BH)max が 500～1000 k J/m^3 レベルの革新的な永久磁石材料の創成が期待される。また $L1_0$FePt に Rh を添加した $L1_0Fe(Pt_{1-x}Rh_x)$ 合金は Pt と Rh の組成比を変えると強磁性－反強磁性転移を起こすため、新規な機能材料となる可能性がある興味ある材料である。

２．研究経過

(1) $L1_0$FePt と bccFeCo からなるナノコンポジット薄膜の合成と磁石特性の評価：
微細加工によって $L1_0$FePt-bccFeCo ナノコンポジット膜を作製し、永久磁石特性を評価する。

(2) $L1_0$FePtRh 薄膜の強磁性-反強磁性変化と記録材料の可能性調査：
$L1_0$FePtRh 薄膜へイオン照射または熱処理により強磁性-反強磁性変化を誘起し、その磁気的性質を調査する。

３．研究成果

(1) エピタキシャル FePt/FeCo 薄膜の作製と磁気特性

MgO 単結晶基板上に[001]配向 $L1_0$FePt 薄膜を作製し、更に FeCo 膜をスパッタした $L1_0$FePt/FeCo 薄膜の結晶磁気異方性 Ku と飽和磁化 Ms の FeCo 膜厚依存性を調べた。磁化曲線は、図 1 に示す通りであり、FeCo 膜厚が 3nm まで垂直磁気異方性を有している。また面内方向の磁化曲線の帯磁率は FeCo 膜厚が 1nm のときが最少であり、$L1_0$FePt/bccFeCo 膜の垂直磁気異方性は FeCo 膜厚が 1.0～1.5nm の領域で最大となることを示している（図 2 参照)。この結果は、$L1_0$FePt/FeCo 薄膜では FeCo 中に接合界面に起因する磁気異方性が誘起されていることを示唆するものと思われる。

(2) $L1_0$ FeMnPt 薄膜の強磁性-反強磁性相転移（参考文献[1]-[3])

図 3(a),(b)に東北大学金属材料研究所所有の SQUID 磁束計を用いた、$L1_0$ $(Fe_{1-x}Mn_x)_{50}Pt_{50}$ 薄膜の磁化の温度変化測定の結果を示す。(a) は FePt の Fe サイトを Mn で 50%置換した薄膜であり、飽和磁化が約 500emu/cm^3 の強磁性である。一方、Fe を Mn で 54%置換した(b)は、室温付近にネール温度を有する反強磁性と推察される。即ち、Mn 濃度が 52%付近で、強磁性から反強磁性に変化していることが判る。図 3(c)は、$L1_0$ $(Fe_{1-x}Mn_x)_{50}Pt_{50}$ 薄膜の室温における飽和磁化と結晶磁気異方性の Mn 濃度(x)依存性である。反強磁性に変態する直前の組成（x=0.5）の結晶磁気異方性 Ku は約 $2x10^7$erg/cm^3 であり、機能材料として非常に興味深い。今後は本材料を用いて、イオン照射型ビットパターンドメディアへの応用を検討する。

４．ま と め

$L1_0$FePt/bccFeCo エピタキシャル薄膜系で、FeCo 中に高結晶磁気異方性が誘導されることを示した。この結果は、金属組織の最適化を行えば、高エネルギー積(BH)max を有する磁石開発が可能であることを示

すものである。平成 25 年度には界面誘起磁気異方性の FeCo 膜厚依存性や FePt の規則度依存性を明らかにするとともに、誘導される磁気異方性の大きさを定量的に評価する。

$L1_0$ $(Fe_{1-x}Mn_x)_{50}Pt_{50}$ 薄膜では、X ~ 0.52 付近で強磁性→反強磁性へと変化した。しかも X ~ 0.52 付近でも Ku～$2x10^7$erg/cm^3 を有しており機能材料として興味深い。今後は本材料にイオン照射を行って次世代ビットパターンドメディアへの応用を検討する。

参考文献

1. 長谷川 崇, 石尾 俊二, フラット・パターニング法を用いて作製した $L1_0$FePtRh 強磁性 - 反強磁性パターンにおける原子拡散幅の評価, 電子情報通信学会技術研究報告；信学技報（IEICE Technical Report）, Vol. 112, No. 249, pp. 49-52 (2012)
2. T. Hasegawa and S. Ishio, Magnetic phase diagram and crystalline structure of polycrystalline FeMnPt films, FeMnPt 多結晶薄膜の結晶構造と磁気相図, Journal of the society of materials engineering for resources of Japan（素材物性学雑誌）, in press.
3. T. Hasegawa, Y. Kondo, H. Yamane, S. Nagamachi, and S. Ishio, Ferromagnetic-paramagnetic patterning of FePtRh films by Fe ion implantation, IEEE Trans Magn, in press.

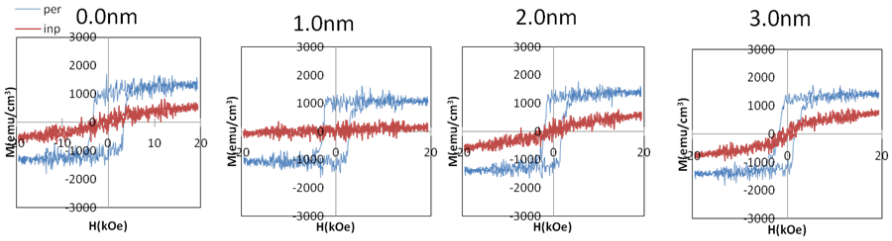


図 1　エピタキシャル FePt/FeCo 薄膜の磁化曲線。FeCo 膜厚は図の上に記載されている。

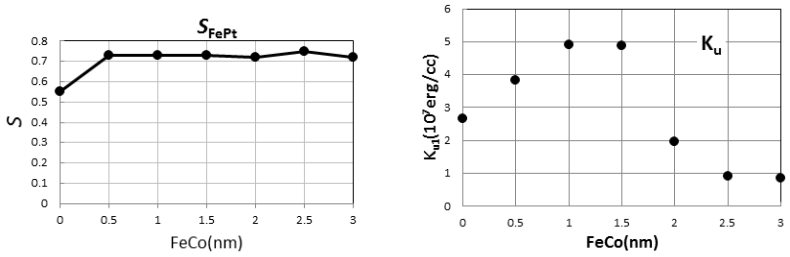


図 2　エピタキシャル FePt/FeCo 薄膜の規則度 S と垂直磁気異方性 Ku_1 の FeCo 膜厚依存性

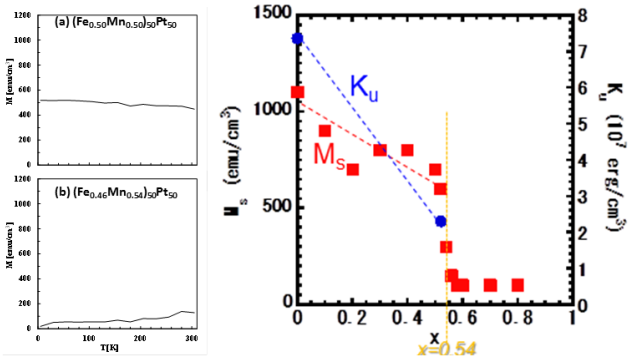


図 3　$L1_0$ $(Fe_{1-x}Mn_x)_{50}Pt_{50}$ 薄膜磁化の温度変化((a),(b)) と室温における飽和磁化 Ms、垂直磁気異方性 Ku の Mn 濃度 X 依存性(c)。

研　究　課　題　名
蛍光 X 線ホログラフィーによる強磁性半導体 ZnSnAs2 薄膜の研究

研究代表者名
長岡技術科学大学・工学部　内富直隆

研究分担者名
長岡技術科学大学・工学部　鈴木晶子

１．はじめに

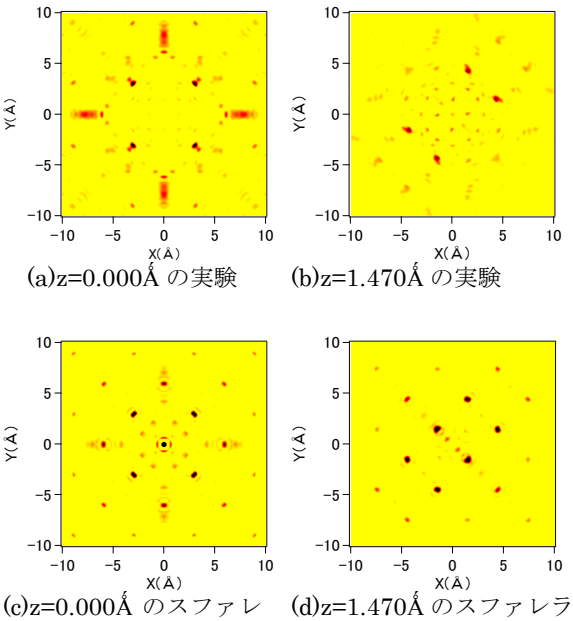
半導体スピントロニクスは、電子の電荷とスピンの両方を工学的に利用する分野として注目されている。現在、この実現に向けた室温で強磁性を示す磁性半導体の探索が進められている。本研究室では、これまで室温強磁性半導体として ZnSnAs:Mn 薄膜を報告し、キュリー温度 Tc = 334K を示すことを確認している[1]。ZnSnAs2:Mn 薄膜は、分子線エピタキシー法により格子整合する InP 基板上にエピタキシャル成長することから金属磁性第２相 MnAs の発生を抑えることができると考えられる。このように薄膜成長した ZnSnAs2:Mn 薄膜の結晶構造が強磁性発現に影響すると予想されるカルコパイライトあるいはスファレライト構造のどちらをとるのかについては明らかではなく、それを調べる有力な測定方法として蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)の測定を行ってきた。この手法では ZnSnAs2:Mn の特定元素から発生する蛍光 X 線の干渉を利用して、その元素周辺の立体原子構造を実験的に直接決定できる[2]。
本研究では、ZnSnAs2:Mn 薄膜の構造を詳細に調べるためにノンドープ ZnSnAs2 薄膜について XFH 測定を行い ZnSnAs2:Mn 薄膜の解析に役立てることを目的とした。

２．研究経過

ノンドープ $ZnSnAs_2$ は半絶縁性(SI)InP 基板上に MBE 法によって 500nm 成長させた試料を用いた。XFH 実験は、高エネルギー加速器研究機構にある放射光科学研究施設フォトンファクトリー(PF)のビームライン BL6C を用いてインバース XFH 法で行った。ホログラムは、0.25keV おきに 9.8～13.80keV の範囲で 17 の入射 X 線エネルギーで測定した。更に、c 軸配向と a 軸配向のカルコパイライト構造およびスファレライト構造のホログラムを作成するシミュレーションも行い、それぞれ半球にし、実験結果との比較を行った。その後、ホログラムを全球に拡張し実験結果とシミュレーション結果の比較を行った。

３．研究成果

Fig. (a)-(b)は、ZnSnAs2 薄膜のインバース XFH 測定から得られた原子像(z=0 Å,1.470 Å)を示す。原子像は、原子番号が大きくなるほど明確に確認できるため、カチオン面では Zn<Sn という強度の違いがみえる。しかし、これらの測定結果を半球に再生させた結果、強度が一様となりカルコパイライト構造よりもスファレライト構造の可能性が有力となった。それを更に明確にするためにホログラムを全球に拡張し、シミュレーションと比較した。Fig.(c)-(d)は、スファレライト構造のシミュレーション結果である。全球再生は、スファレライト構造について行った。このような全球再生をおこなうと、原子像が明確化しアーティファクトも減少することが分かった。カチオン面（z=0.000 Å）を比較すると、どちらも原子像が一様であることがわかる。一方、アニオン面（z=1.470 Å）を比較すると、実験データでは As 原子が揺らいでいることが確認できた。このような実験データとシミュレーション結果から、アニオン原子によるサイト揺らぎを As アニオン面が吸収している傾向が見られ、興味深い結果となっている。



(a)z=0.000Å の実験　(b)z=1.470Å の実験

(c)z=0.000Å のスファレライト構造　(d)z=1.470Å のスファレライト構造

Fig. 全球ホログラムの再生（実験結果とスファレライト構造シミュレーション結果）

４．ま と め

本研究では、室温で強磁性を示す磁性半導体 ZnSnAs2:Mn 薄膜の結晶構造と強磁性発現のメカニズムをさぐる研究として、X 線ホログラフィー法による局所構造解析の共同研究を進めている。今回、高エネルギー加速器研究機構にある放射光科学研究施設フォトンファクトリー（PF）を利用して行ったノンドープ ZnSnAs2 薄膜の実験により,磁性原子 Mn を添加した場合としない場合での XFH データを測定することができた。これらの研究の解析はさらに来年度に継続し結晶構造を明らかに、半導体スピントロニクスのデバイス応用に反映させる。さらに、このような研究から X 線ホログラフィー法が半導体薄膜の構造解析として非常に有効な解析方法であることも明らかになり、共同研究者（林准教授）の研究展開に期待している。今年度の研究については、以下の国際会議で共同発表を行った。

(1) Suzuki,K.Hayashi,N.Happo,S.Hosokawa,K.Yamagami,W.Hu,M.Suzuki,N.Uchitomi, Middle range local structure analysis of diluted magnetic semiconductor ZnSnAs2:Mn thin films by X-ray fluorescence holography, The 17 International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Nara 2012, p65

(2)H.Oomae,Y.Yamagami,A.Suzuki,H.Hayashi,N.Happo,Y.Takehara,S.Hosokawa,W.Hu,M.Suzuki ,N.Uchitomi,Analysis of local structure around Mn in ferromagnetic ZnSnAs2:Mn thin films by X-ray fluorescence holography, International workshop on 3D atomic imaging at nano-scale active sites in materials, Kashiwa 2012

参考文献

[1] J. T. Asubar *et.al.*, J. Cryst. Growth 311, 929(2009)
[2] K.Hayashi, Advances in Imaging and Electron Physics 140, 119 (2006)

研　究　課　題　名
有機単結晶へのスピン注入とスピン伝導

研究代表者名
電力中央研究所・材料科学研究所・小野新平

１．はじめに

将来の民生分野でのエレクトロニクス産業の拡大、ユビキタス社会の構築に向けて、現在低コスト、省エネ化が期待できる有機エレクトロニクスの研究が盛んに行われている。有機材料は、スピン軌道相互作用が弱い炭素や水素が主成分であるため、物質内で長いスピン拡散長や緩和時間が期待され、スピン情報を外部から制御するという観点から有効である。そこで、本研究では、良質な有機半導体単結晶とスピンポンピングの技術を用いて、１）有機半導体へスピン注入の実現、２）注入されたスピン流を Pt 細線の対向電極における逆スピンホール効果により検出することで、有機半導体におけるスピン伝導の確認、３）ゲート電界によるスピン伝導の制御を実現するための要素技術の確立を目的に研究を行う。また有機分子材料へのスピン注入の新たな方向として、磁性電極を用いた電気化学発光セル(LEC)構造によるスピン注入の実験を行う。

２．研究経過

有機半導体におけるスピン注入を行うため、微小磁性体の磁化歳差運動に起因したスピンポンピングを利用して、スピン角運動量を有機半導体中にトランスファーし、スピン注入の実現を目指した。まず有機半導体として、特に移動度が高いことが知られているルブレン単結晶の成長を行った。また微細加工により、マイクロメーターサイズのパーマロイ（Py: Fe-Ni 合金）矩形試料と、Pt 細線を微細加工により準備し、Py に高周波導波路を併設することにより、GHz での磁化歳差運動を誘起できるように設計した。この Py 矩形体と Pt 細線の間を、有機半導体単結晶を張り付けることで橋渡しを行い、デバイスの作製を行った（図１）。

また磁性電極を用いた LEC デバイスを作製するために、発光ポリマーとイオン液体の混合材料を作製し、ITO ガラスの上にスピンコートにより塗布を行い、それらの上に電極材料としてパーマロイを用いた発光デバイスの作製を行った。

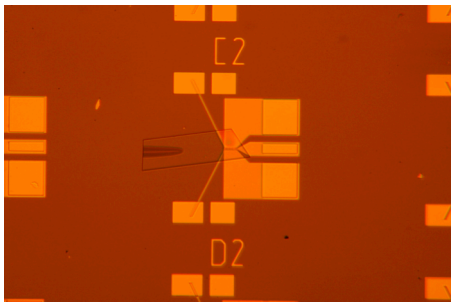


図１　微細加工した Py に Rubrene を貼付けた素子の光学顕微鏡像。

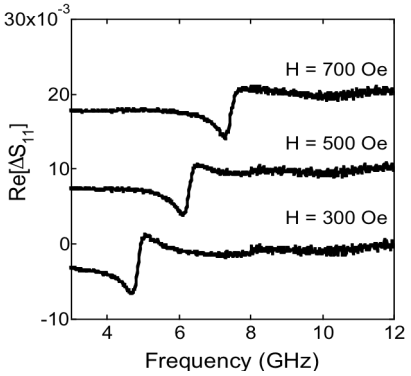


図２　Rubrene を貼付けた Py の素子における強磁性共鳴(FMR)スペクトル。明瞭な共鳴ピークが観測された。

３．研究成果

作製したルブレンのデバイスに関して、強磁性共鳴スペクトルの測定を行った。明瞭な共鳴ピークが観測されており、また外部磁場変化によるピークシフトも確認された。（図２）。

またパーマロイ電極を用いた電気化学発光セルに電圧を印加したところ、発光を観察した。このことより電極材料として磁性材料を使った場合でも自己組織 PN 接合が形成され、発光をすることが明らかにした(図３)。

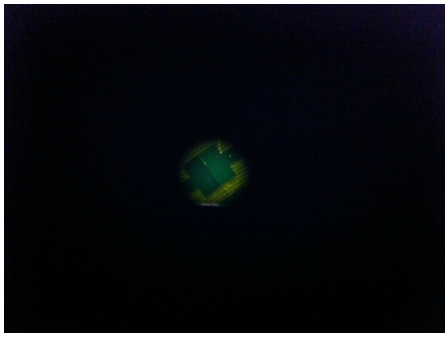


図３ 電極材料としてパーマロイを使った電気化学発光セル。電圧を印加すると発光する。

４．ま と め

スピンポンピングの実験では、デバイスの作製が行える様になり、現時点では強磁性共鳴スペクトルが得られた。今後、スピンが有機半導体へ注入されていることの確認、逆スピンホール効果による有機半導体におけるスピン伝導、ゲート電界によるスピン伝導の制御の測定を行っていく。

また電気化学発光セルの研究では、磁性電極を用いた場合でも発光することを確認でき、今後、スピンに依存した発光特性の確認などを行う予定である。

これらの研究を進める事で、最終的には、次世代スピントロニクス分野の一つである「有機スピントロニクス」の実現をめざす。

研　究　課　題　名
外場応答性金属錯体の強磁場物性

研究代表者名
九州大学･先導物質化学研究所･佐藤治

１．はじめに

我々の研究室では温度、光、電場等の外場により物性を自在に制御できる新しい分子性機能材料の開発を行っている。これまでに、光応答性磁性体、単一次元鎖磁石、原子価異性コバルト錯体等の開発に成功している。また、本年度は電荷移動相転移を示す高スピン鉄クラスター**1**（星型多面体状 Fe42 核球状錯体：図 1）の開発に成功した。本研究では、野尻教授グループとの共同で今回開発した高スピン鉄クラスターの強磁場下での磁化測定、X 線吸収分光を行いその基礎物性を明らかにすることを目指し研究を行った。

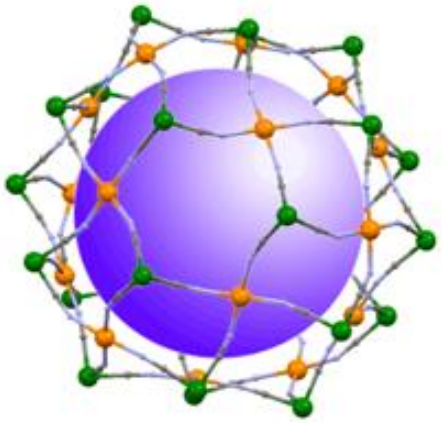


図 1. ナノ空孔を有する Fe42 核錯体 **1** の構造

２．研究経過

佐藤研究室で、鉄 42 核錯体の合成を行い単結晶構造解析、及び磁気特性、温度可変 IR、固体 UV 反射スペクトルの測定を行った。この物質を野尻研究室に送付し、強磁場物性測定、X 線吸収分光を行った。

研究内容・結果については、2012 年 6 月 4-5 日、2012 年 11 月 6-7 日、2012 年 1 月 28-29 日にそれぞれ、東京、金沢、筑波で直接会いディスカッションを行った。また、2012 年 2 月 4 日に東北大学理学部の会議室で野尻研の研究員である Baker 博士と 1 年間の研究成果についてディスカッションを行った。さらに 2012 年 2 月 19-21 日に東北大学金属材料研究所で行われた分子磁性の国際会議に参加し共同研究の内容を発表すると共に、最先端の研究について野尻教授をはじめとした学会参加者とディスカッションを行った。このほかに随時、電子メールで情報のやり取りを行った。

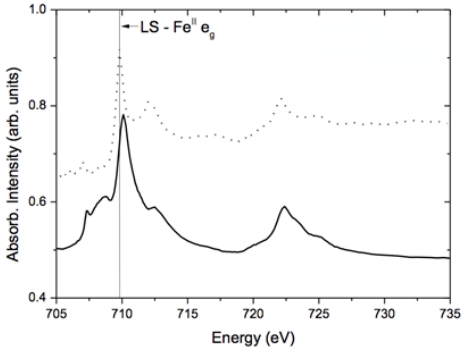


図 2. Fe42 核錯体 **1** の Fe L-edge XAS

３．研究成果

単結晶 X 線構造解析の結果から、**1** はシアノ基により 42 個の Fe イオンが架橋された中空状構造を有する多核錯体であることが明らかとなった。図 1 から分かるように Fe^{III}-HS のスピン源は星形立方八面体の頂点に位置している。この物質はこれまでに報告されたシアノ架橋錯体の中で最大の核数を有するクラスターである。

また、メスバウアー測定、磁気測定から **1** が$(Fe^{III}\text{-}HS)_{18}(Fe^{II}\text{-}LS)_{24}$の混合原子価状態をとっていることがわかった。このことは図 2 に示す X 線吸収分光 (X-ray Absorption Spectroscopy : XAS) からも確かめられた。

さらに、磁気測定により、Fe^{III}-HS のスピンはシアノ基を介して強磁性的な相互作用を示し、S=45 というこれまでに例のない高スピン状態を示すこと、及び、低温(0.5 K)で磁気ヒステリシスを示すことがわかった（図 3)。

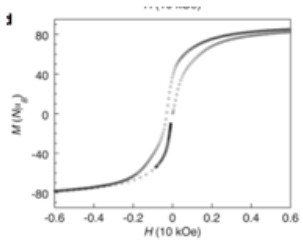


図 3. Fe42 核錯体 **1** の磁気ヒステリシス

４．ま と め

シアノ架橋の金属錯体で最大の核数を持つ鉄 42 核錯体の合成に成功した。
X 線吸収分光で鉄の電子状態を明らかにすることに成功した。
Fe42 核錯体が 0.5K で磁気ヒステリシスを示すことを明らかにした。

研　究　課　題　名

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、スピンスラストレーション系・ナノ磁性体・低次元量子スピン系・強相関電子系の強磁場下で発現する新しい量子現象として、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。これらの量子現象の本質的な発現機構を解明するためには、比熱や磁化率などの基本的な物性測定だけでは不足で、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フラストレーション系の磁気秩序の決定及びそのメカニズム解明を目指した。

２．研究経過

以前から実験が進められているパイロクロア格子反強磁性体やカゴメ格子反強磁性体などのスピンフラストレーション系について、実際に観測されている磁化プラトーのメカニズムを解明することを目的として、研究代表者・坂井が数回金研・野尻グループを訪問し、試料の詳細を聴取するとともに、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、新しい磁場誘起量子現象の理論予測とその検証実験の提案を行った。

３．研究成果

パイロクロア格子反強磁性体の理論模型に対する数値的厳密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ると、スピン模型の範囲では観測された 2 分の 1 プラトーが再現できず、他の自由度が関与していることが示唆された。これは実際の $CdCrO_2$ に対する強磁場中の中性子散乱実験で、スピンとフォノンの結合による秩序が観測されていることと呼応しており、今後はこのフォノンの自由度を取り入れた理論模型の解析が必要であることがわかった。一方、パイロクロア格子の二次元版ともいうべきカゴメ格子反強磁性体について、同様の数値的厳密対角化と有限サイズスケーリングによる理論解析を進めた結果、飽和磁化の 3 分の 1 のところに磁化プラトーとは異なる、新しい異常な振る舞い（磁化ランプ）が起きることが予測された。磁化曲線の臨界的な振る舞いから、一次元量子スピン系に現れる朝永・ラッティンジャー液体に近い性質を持つことが予想され、二次元フラストレーション系で実現する一次元スピン液体現象という興味深い新現象として、今後の検証実験に期待がかかる。

４．ま と め

本研究では、パイロクロア格子反強磁性体の中性子実験で観測された 2 分の 1 プラトーのメカニズムに、フォノンの自由度が関与していることがわかった。また、カゴメ格子反強磁性体の理論解析により、飽和磁化の 3 分の 1 のところに新しい量子異常が起きることが予測された。

強磁性体 MnBi の合成と分解過程のその場観測

鹿児島大学大学院・理工学研究科・小山佳一

鹿児島大学・理学部・宮崎泰樹
東北大学・金属材料研究所· 三井好古・前田健作・渡辺和雄・宇田聡

１．はじめに

近年、外場により平衡状態図を制御し純良結晶の育成や組織制御に関する研究が注目されている。小山らは東北大金研強磁場センターで強磁場中の示差熱分析により、室温で強い一軸異方性を示す強磁性体 MnBi に強磁場を印加するとその分解温度 T_{p1}（MnBi→$Mn_{1.08}$Bi+液相）や包晶反応温度 T_{p2}（$Mn_{1.08}$Bi→Mn+液相）が上昇することを見出した。45 T までの実験を行った結果、ゼロ磁場で 628K であった T_{p1} が 45 T の磁場により約 90K も上昇して 718K に達し、また T_{p2} も 719K（ゼロ磁場）から 726K に上昇することを見出した。この結果は強磁場中の平衡状態図がゼロ磁場中のそれと大きく異なることを示唆している。さらに計算状態図から、49 T の磁場中で T_{p2}(=T_{p1})から冷却した場合、Mn+液相 Bi→MnBi と合成と同時に一軸異方性を示す強磁性体になる可能性を示され、新たな永久磁石材料になることが期待される。そして、物質の合成や分解の磁場による影響を直接観測できれば、強磁場という外場中の物質合成観測手法として材料研究に大きく貢献できる。本研究は Mn-Bi 合金を代表物質として、外場利用材料開発で実績のある東北大金研宇田研究室と共同利用研究を進め、磁場中の分解溶融過程の直接観測を目標としている。

２．研究経過

本年度は強磁場中で示差熱分析・溶解同時観測できる装置を製作した。ϕ10 mm の石英管内にϕ6 mm の石英管を挿入し、試料を保持する。試料空間は真空排気する。試料の観察は、石英管外部に設置した CCD カメラによって行う。試料温度は Pt-PtRh 熱電対を石英管に挿入し、試料と接することで測定する。本装置は試料保持用石英管の外に、もう１対の熱電対を挿入することで試料の示差熱分析を行うことが可能である。今回は宇田研究室の望遠レンズ付き CCD カメラで動画撮影を行った。

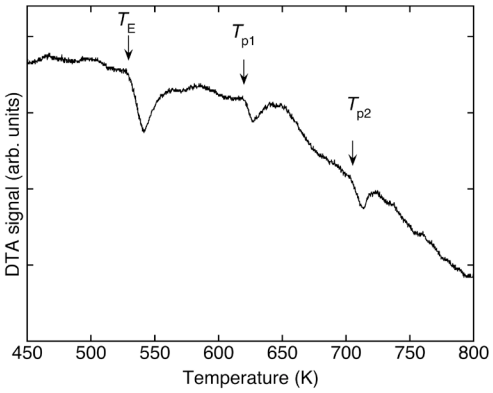


図１ MnBi の示差熱分析結果

３．研究成果

図１に MnBi の示差熱分析を図２に各温度における形態写真を示す。室温から温度を上昇させると T_E<T<T_{p1} である 573 K において、試料全体が暗色化した。これは、Bi-Mn 状態図によれば、液相が現れたことに対応する。T_{p1}<T<T_{p2} の 633 K では、試料全体の青黒へと変色が観測された。この温度では、包晶反応により MnBi→$Mn_{1.08}$Bi + 液相となり液相が出現する。673 K では再び試料全体が黒に変色した。しかし、$Mn_{1.08}$Bi→Mn+液相への包晶反応温度 T_{p2} より上の温度領域である 723 K では、試料表面の随所に金属光沢が現れた。これは液相が試料表面に染み出したことよる。以上のように、Mn-Bi 試料に対し、分解に対応した形態変化を観測することに成功した。

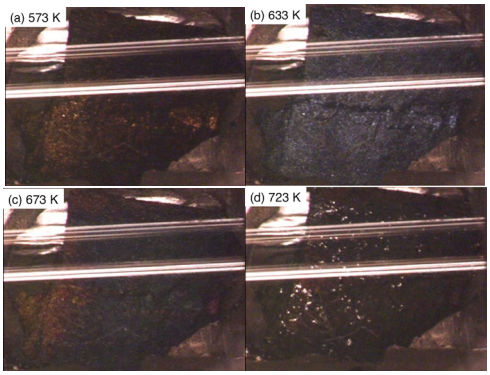


図２MnBi の昇温における形態変化。右上から (a)573K, (b)633K, (c)673K, (d)723K。（図１示差熱分析と同時測定）

４．ま と め

強磁場中実験可能な示差熱分析・溶解同時観測装置を製作し予備実験を行った。本装置を使用し、MnBi の分解過程を観測した。示差熱分析と形態変化のその場観察を同時に行うことで、Mn-Bi の分解と形態変化について、対応づけることができた。この実験成果をもとに平成 25 年度は、本装置を金研強磁場の 10 T 無冷媒超伝導磁石に組み込み強磁場中分解・反応制御のその場観察を目指す。

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

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科（現・島根大学・大学院総合理工学研究科）・本山岳

研究分担者名

京都大学・大学院理学研究科・石田憲二、金沢大学・理工学研究域・大橋政司

１．はじめに

近年、物質探索研究によって、MgB_2 や鉄系超伝導群といった新たな高温超伝導物質が発見された。また、ウラン重い電子系化合物においては、強磁性相において超伝導が実現する UGe_2 や UCoGe などが発見されている。新奇な超伝導物質の発見は超伝導の発現機構に新たな概念を持ち込み、統一的な解明へ向けたヒントになっていると期待できる。特に、5f 電子が持つ遍歴性と局在性の二面性はウラン化合物に奇抜な現象を引き起こし個々として興味深いだけでなく、局在性の強い希土類磁性元素を含む超伝導物質と遍歴性の強い遷移金属元素を含む超伝導物質を統一的に理解するためのつなぎ役としても興味深い。そのためにも、ウラン重い電子系超伝導化合物をより理解するための詳細な研究や新たなウラン超伝導物質の探索が期待されている。

UPt_3 はウラン重い電子系超伝導化合物の発見としては 2 番目だが、比熱に 2 段の異常が見られることから、内部自由度を持つ超伝導体として注目され、様々な実験から温度磁場相図が決定されている。しかしながら、超伝導内部自由度が軌道に由来するものなのかスピンに由来するものなのかについては未だに決着がついていない。UGe_2 は強磁性相において超伝導が実現する物質として初めて発見されたが、FM1・FM2 と呼ばれる 2 つの強磁性相があること、超伝導が圧力下のみで発現するなど、強磁性相・超伝導相ともに理解が進んでいない。むしろ、後から発見された UCoGe では Co 核による NMR 測定により、詳細な研究が進んでいる。$UNiSi_2$ は超伝導性を示さないものの UGe_2 や UCoGe と同様に強磁性物質であり、強磁性体ウラン化合物における量子臨界現象が期待されている。UCoAl は 1 T と小さな磁場でメタ磁性転移を示すことが特徴的で、メタ磁性転移後に現れる強磁性状態とその非常に低いエネルギー領域に現れる臨界現象が興味深い。個々の化合物における詳細な研究とそれぞれの関連性、超伝導現象や量子臨界現象の解明を目指す。

２．研究経過

UPt_3、UGe_2、UCoGe、UCoAl において、すでに良質な単結晶試料を準備できているが、数種類の単結晶を調べ特徴的な試料に対しさらに詳細に研究するため、今回さらに UGe_2 の単結晶試料を育成した。希釈冷凍機温度までの磁化測定、強磁性磁区構造に注目した μSQUID を使った微小試料の磁化測定、圧力下ジョセフソン測定、状態密度のエネルギースペクトルが得られる圧力下点接合分光測定、角度分解 NMR やゼロ磁場の NQR 測定、熱膨張測定等を行っている。

３．研究成果

良質な UPt_3 単結晶試料にジョセフソンジャンクションを作成し、ジョセフソン臨界電流の磁場依存性を測定した。UPt_3 の超伝導秩序変数の候補には E_{2u} と E_{1u} がある。このうち E_{2u} の B 相では、時間反転対称性が破れ、3 重項スピンは常に a-b 面内にあるため、すべての方向においてジョセフソン効果は禁止される。実験結果では、全ての軸方向においてゼロ磁場で最大となるきれいに対称的なフラウンフォーファー回折パターンが得られた。E_{1u} では、a、c 軸、および、b 軸方向の特殊な場合においてジョセフソン効果が許容される。b 軸方向においても、高い頻度でジョセフソン効果が観測される問題は残っているが、UPt_3 超伝導状態の秩序変数の決定につながる重要な情報を得た。

UGe_2 では良質な単結晶試料を用いて、圧力下点接合分光測定、μSQUID を使った微小試料の圧力下磁化測定を目指している。新しい実験手法の確立が進み、今後、強磁性と超伝導の相関について研究を進める。

UCoAl において、良質な単結晶試料を用いた NMR 測定を温度・磁場をパラメータに詳細に行い、ナイトシフトと核スピン格子緩和率から求めた磁化およびその揺らぎの温度磁場マッピングを完成させた。メタ磁性転移の臨界点近傍に観測される非常に強い揺らぎの増大は、3 次元イジングモデルに共通の性質であり、液相気相転移の臨界現象との共通性を示した。

４．ま と め

ウラン化合物における超伝導や臨界現象を明らかにするため、試料の純良化、新しい測定手法の開発等を行いつつ、研究を進めた。UPt_3 では独特の超伝導状態に関する新たな情報を示し、UCoAl では一次転移の臨界終点に共通に見られる臨界現象を見出した。

研　究　課　題　名
界面構造を制御したグラフェン素子のスピン伝導測定

研究代表者名
日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・境　誠司

研究分担者名
日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・圓谷 志郎

１．はじめに

近年、新たなスピントロニクス材料としてグラフェンへの関心の高まりが急である。グラフェンは、スピン-軌道相互作用が小さいことに加えて無機半導体を越える高いキャリア移動度を示すことから、長距離・高速のスピン輸送が可能なスピン輸送媒体への応用が期待されている。そのような背景から、2006 年以降、国内外の複数の研究グループにおいてグラフェンを輸送層とするスピンバルブ素子が作製され、スピン輸送特性が報告された。その結果、グラフェンをスピン輸送媒体として用いる上で解決すべき基礎的課題(1, 2)が明らかになった。1. グラフェンへのスピン注入の困難 2. 短いスピン拡散長の問題。1 について、これまでに試みられたスピン注入電極の構造は直接接合(グラフェン/磁性金属)及びトンネル接合(グラフェン/酸化物バリア/磁性金属)に大別される。前者は、接合抵抗が低く電極からのキャリア注入が容易に行える一方、低いスピン偏極率しか得られていない。後者は、スピン偏極率の向上と引き替えに高い接合抵抗によりキャリアの注入が困難になる問題がある。2.について、これまでの研究では機械的剥離法で作製したグラフェンが輸送層として用いられてきた。剥離法グラフェンは、数μm 程度の小片であることに加えて原子層数が異なる微小領域(数 100nm)の集合体であるため、電極の配置が制限されることや微小領域の境界でキャリアやスピンの散乱が助長されること等により固有な特性の把握が難しかった。

２．研究経過

上記のようなグラフェンのスピントロニクス応用に向けた基礎的課題を解決するための新たな試みとして、界面構造を制御したグラフェンスピンバルブ素子の作製手法の開発(テーマ 1)およびグラフェン/磁性金属の直接接合を有する素子の輸送特性の評価(テーマ 2)に取り組んだ。

テーマ 1. 大面積グラフェンを用いたスピンバルブ素子の微細加工プロセスの開発
テーマ 2. グラフェン/磁性金属直接接合を有するスピンバルブ素子の輸送特性評価

３．研究成果

テーマ 1. について、始めに、化学気相成長法により銅薄膜表面に成長した単層グラフェンを基板上に転写するプロセスを検討した。銅基板上のグラフェンを水素バブルにより基板から乖離し、均質且つ大面積なシートとしてシリコン基板上に転写する手法を確立した。同手法を用いて、シリコン基板上に電子ビームリソグラフィにより作製した磁性電極上に単層グラフェンの輸送層を貼り付けることで、ボトムコンタクト型の非局所スピンバルブ素子を作製することができた。ボトムコンタクト型の素子構造の採用により、磁性電極の結晶/積層構造やグラフェンとの界面を人為的に制御した素子を設計できるようになった。

テーマ 2.では、グラフェン/磁性金属直接接合を有する単層グラフェンスピンバルブ素子について輸送特性の評価を行った。磁性電極に用いた強磁性金属の材質(パーマロイ、コバルト等)や測定条件(局所・非局所配置)によらず、単層グラフェンへのスピン注入を示す磁気抵抗効果は検出されなかった。最近、研究代表者らは単層グラフェン/ニッケル界面の近傍において伝導電子のスピンの向きが再配列(面内から面直方向に回転)する現象が生じることを分光的に明らかにした(J. Mater. Chem. C に投稿中)。本研究においても、界面に特有な磁気構造の存在がスピン注入や磁気抵抗効果の観測を困難にして可能性が考えられる。本年度の結果を踏まえて、現在、多層グラフェンやトンネル接合を用いたスピンバルブ素子の作製と輸送特性の評価を進めている。

４．ま と め

本年度には、大面積のグラフェンを輸送層に用いたボトムコンタクト型のグラフェンスピンバブル素子の微細加工プロセスを確立することができた。本プロセスの最初の適用例として単層グラフェン/磁性金属接合を有するスピンバルブ素子を作製し特性評価を行ったが磁気抵抗効果は観測できなかった。引き続き、本プロセスの利点である電極や界面の構造の制御性を活かしてグラフェンの原子層数や接合構造を制御した素子の作製と特性評価に取り組む。それにより、効率的スピン注入の実現やさらにはスピン拡散長の増長などグラフェンのスピントロニクス応用に向けた基礎的課題の解決を図る。

研　究　課　題　名
半導体及び非磁性体へのスピン注入及びスピン輸送特性の温度依存性評価

研究代表者名
秋田県産業技術センター機能素子開発部　神田哲典

研究分担者名
秋田県産業技術センター機能素子開発部　鈴木淑男

１．はじめに

電子の電荷とスピンを積極的に利用して新規機能性を発現させるスピントロニクス分野の研究・開発が現在盛んに行われている。強磁性体を用いることで得られる不揮発性は、Si に代表される半導体素子や非磁性金属と組み合わせることで、強磁性体をソース及びドレインに用いることで付加させることができ、書き換え可換性を有する不揮発性ロジック素子等の新たな機能性デバイスの創製が可能となる。このような新規素子への応用に対して重要な事項が、半導体や非磁性金属への強磁性体電極からのスピン注入及びスピン輸送特性の評価である。本研究の目的は、将来の不揮発性機能性デバイスへの応用を念頭に、強磁性体から半導体を中心とした非磁性体へのスピン注入効率及びスピン輸送特性を評価することである。

２．研究経過

本年度はスピン輸送特性を評価する為の素子作製プロセスの構築を行った。特に、素子評価上問題となる Ar ミリング時に形成される素子への付着物に起因するリーク電流の抑制方法確立に注力した。水素終端化処理が施された cz 法による n-Si 基板上にスパッタ法により成膜された Al/Ta の金属多層膜を用いて、電子線リソグラフィ、フォトリソグラフィ及び Ar ミリング法を組み合わせた微細加工法により幅 20μm、長さ 200μm の測定素子を作製した。素子の電気抵抗測定の温度依存性を高梨研究室所有の低温プローバー装置を用いて 2 端子法により評価した。

３．研究成果

レジストをマスクとして素子形状を作り出す Ar ミリング時に、除去された多層膜及び Si 基板の再付着に起因する付着物が素子上に形成される。図 1 には付着物が存在する場合の、電流-電圧特性の温度依存性を示す。抵抗は数 k Ω と高いものの、オーミックな挙動を示し、温度の低下と共に抵抗が下がることから金属的な挙動を示すことが分かる。高抵抗 Si では、電流は Si 内部では無く、相対的に電気抵抗の低い上記混合物を流れる。即ち、リーク電流が発生することになり、正確な伝導特性評価ができない。この問題に対処する為、付着物の高抵抗化処理を行った。図 2 には付着物の高抵抗化処理を施した試料の電気伝導特性の温度依存性を示す。全ての測定温度領域において、半導体/酸化物界面に起因する非線形な電気伝導特性を示し、且つ、電気抵抗が 3 桁ほど高いことがわかる。室温に於いて、低電圧領域で若干オーミックな伝導が確認されるが、温度の低下と共により抵抗が高くなることから、低電圧領域での挙動は Si 基板中で温度励起に起因するキャリア濃度の変化を反映していると考えられ、電流は付着物では無く、Si 中を伝導していると理解できる。すなわち、付着物の高抵抗化処理により、電流-電圧特性の温度依存性評価を通じてリーク電流の抑制を確認できた。

４．ま　と　め

強磁性体から半導体を中心とした非磁性体へのスピン注入効率及びスピン輸送特性に向けて、評価用素子作製プロセスの構築を行った。Ar ミリングプロセスによって形成されリーク電流の要因となる素子への付着物の高抵抗化を試みた。共同利用で使用した電気伝導測定装置を用いることによって、その効果を確認できた。今後、実際の評価素子を作製してスピン輸送特性評価を試みる予定である。

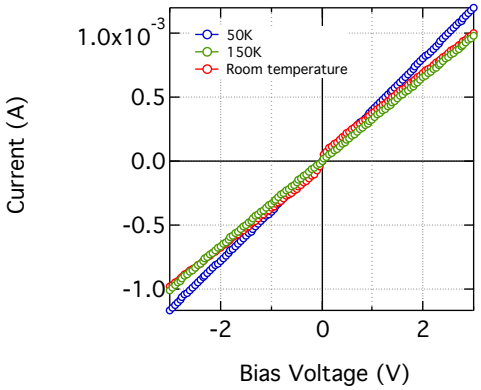


図 1.高抵抗化処理を付着物に施していない付着物が付いている試料の電流-電圧特性

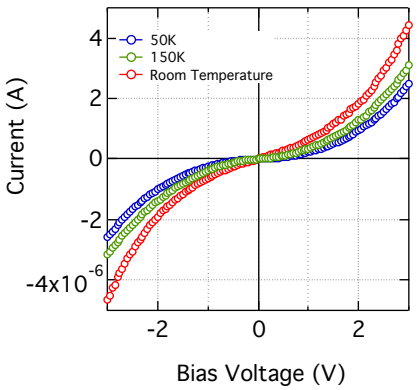


図 2.高抵抗化処理を付着物に施した試料の電流-電圧特性の温度依存性

【研究部】

研　究　課　題　名
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、スピン系励起源として高エネルギー超短パルス光を照射した後の、強く結合した伝導・局在電子磁性に基礎を置く磁性体内での超短時間スピン反転制御に重点を置き検討を行った。

２．研究経過

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、電子・格子・磁気系間でのエネルギーおよび角運動量高速伝達プロセス・特性時間に関する知見を得るため、非断熱・非平衡過程が顕在化するサブ ps 時間領域を中心に超短パルス・レーザー照射に対する光学・磁気的応答からの検討を中心課題とした。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、光・磁気ダイナミクスを、半値全幅 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光・磁化応答測定を行った。また、形成磁区の観察には、偏光顕微望遠鏡を用いた。

３．研究成果

本年度の主な成果は以下の通りである。

前年度報告した超短パルス光誘起歳差スイッチ過程における、遷移金属、希土類元素それぞれの放射光を用いた元素選択超高速分光計測により、励起後 1ps 程度に極めて非平衡な過程を経て特異なスピン状態（基底状態で Fe と Gd 磁気モーメントは反強磁性結合するにも関わらず、一時的に平行配置となる過渡的強磁性状態が出現する）が出現し得る事が明らかとなった。強い非平衡下での新奇なスピンダイナミクスの発見により、新奇な磁化反転機構をもたらす可能性が期待される。

検討を進めた結果として、磁化反転に磁場は必要なく熱エネルギーの供給のみで達成できる過程が存在する事が明らかとなった。今日まで、加熱は（ベクトルで表現されない）磁化反転を補助する事はあっても、それ自体で決定論的な磁化反転を引き起こすことは無いものと一般には考えられてきたが、超高速加熱のみにより、決定論的な磁化反転を引き起こす新奇な磁化反転現象である。これまで同様 GdFeCo 磁性薄膜をフェリ磁性体試料として用いた。パルス長 90 fs の単一パルス光を照射する毎に磁化状態は反転する。複雑な構造の初期磁区状態においてもパルス光照射により円形領域内の磁化方向が逆転した磁区構造が形成されるのを確認した。また、（円偏光）偏光によらず本現象を引き起こせる事を確認した。技術的応用上重要な点として、このような反転現象が室温環境下で生じ得ることを実証した事である。

参考文献「Ultrafast heating as a sufficient stimulus for magnetization reversal in a ferrimagnet」
T.A. Ostler, et. Al., Nature Communications 3 (2012) 666.

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短パルス光照射後の磁化応答計測により、外部印可磁場を必要としない、全光型磁化反転現象が存在する事を明らかにし、光によるスピン流の超高速励起、制御へ利用可能な新規スピンダイナミクスに関する知見を得た。

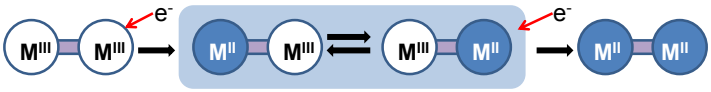
研　究　課　題　名
価数揺動自由度を有する Ru スピンダイマー系のＮＭＲ

研究代表者名
上智大学・理工学部・後藤貴行

研究分担者名
上智大学・理工学部・星野侑宏，松井一樹，橋本剛，遠藤明，早下隆士，
東北大学・金属材料研究所・井口敏，佐々木孝彦

1. はじめに

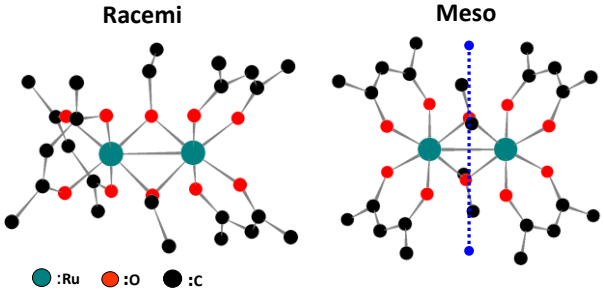
これまで、量子スピン磁性体の研究は、低温で一重項を形成した反強磁性ダイマーに強磁場などの外場を印加し、いわゆる「三重項粒子」を誘起し、それらが引き起こす、BEC やウィグナー結晶化等の新奇相の探索が主眼であった。本研究では、この一重項／三重項という従来の自由度に加え、ダイマーを化学的に電子還元する事で、価数揺動と言う新しい自由度を導入する。幅広い価数に対して堅牢な構造を保つ対称 Ru 二核金属錯体の架橋部分に分子認識サイトを配置し、これをカウンターアニオンと組み合わせて結晶化することで価数揺動ダイマー系が実現する。



価数揺動ダイマー系では、スピンが二原子間を行き来することで、旧来のダイマー系では見られなかった基底状態や量子相転移が期待される。さらに、ダイマーの中心に分子認識架橋サイトを付加し、ストッパー分子を認識（＝結合）させることで、価数揺動を外場制御することが可能になる。これによって、ダイマーを量子ビットとして利用できる可能性という大きな発展も期待出来る。

2. 研究経過

分子認識部位が導入可能な(β-ジケトナト)ルテニウム錯体を合成し、電気陰性度の異なる置換基を入れ替えることで、Ru 価数を自由に、かつ乱れの影響なしに可変できることを申請者の所属グループで確認してある。既に、CF_3 置換無しの[Ru^{III}(acac)3]，一部(2/3)置換した mer-[Ru^{III}(ehfa)3]，全置換した[Ru^{III}(fhfa)3]，カウンターアニオンと結合させた K^+[Ru^{II}(fhfa)3]の、Ru モノマーの系において、^{19}F-NMR([Ru^{III}(acac)$_3$]については ^{13}C-NMR)シフト、線幅、縦緩和率の温度依存性の比較測定を行い、CF3 置換量に伴って、シフト、線幅の減少、緩和時間の伸長など、Ru の価数が+3($4d^5$, S=1/2)から、+2(4d6, S=0)へ近づいて行く様子を観察している[1]。

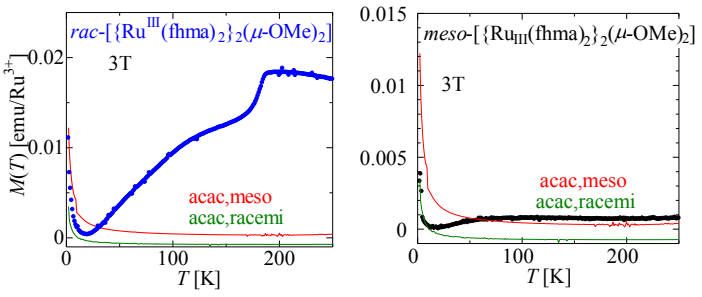


本年度は、Ru ダイマー系における置換基効果を NMR とマクロ帯磁率によって調べた。試料は、無置換の[{Ru^{III}(acac)$_2$}$_2$(μ-OEt) 2]及び、2/3 置換した[{Ru^{III}(fhma)$_2$}$_2$(μ-OMe)2]であり、それぞれ二種の光学異性体、すなわち二核間に共鳴対称性を持つ meso と持たない racemi が存在する。両者の分離抽出は、カラムクロマトグラフィを利用して行った。

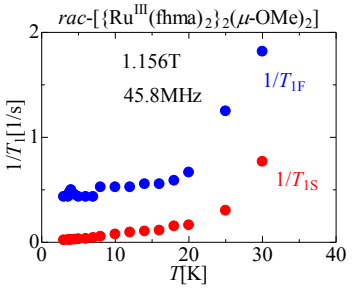
物性測定は、東北大金研低温電子物性研究室に設置されている SQUID 磁束計による磁化率測定、及び ^{19}F-NMR 緩和率及びスペクトルの測定を行った。

3. 研究成果

無置換の[{Ru^{III}(acac)$_2$}$_2$(μ-OEt) 2]では racemi，meso のいずれの光学異性体においても、磁化率は、不純物由来と思われる、5K 以下での僅かなキュリー項を除いて、室温付近までほぼフラットで、300K で僅かに上昇する温度依存性を呈した（右図の赤及び緑の細線）。絶対値は racemi が反磁性、meso が常磁性と、測定精度内で、明らかな違いがあった。CF3 置換した系では



meso では無置換系とキュリー項の大きさを除いては大差ないのに対し、racemi では大きく異なり、200K 付近に大きなピーク構造を持つ温度依存性となった。低温では磁化率は急激に減少し非置換系と同様にゼロ付近に収束するが、200K 付近の大きな山は、価数チューニングによって生じたものであることは疑いがない。



NMR の測定は、CF3 置換系(racemi)でのみ行った。二つの山を持つスペクトルが観察され、低温までシフトの温度依存性は実験精度内(±0.01%)で全く見られなかった。線幅はキュリー的な温度依存性を示したが、不純物由来ではない。これは基底状態が単純な singlet 状態ではないことを示しており、置換基効果によるものと考えられる。縦緩和率の温度依存性も、低温で T-linear となることから、スピン励起が gapless であることを示しており、基底状態に対する我々の解釈を支持している。

4. まとめ

Ru ダイマー系の CF3 置換基効果を、磁化率・NMR 測定によって調べた。両者とも、置換によって大きな差異が見られ、置換基の電気陰性度の違いによって Ru 価数揺動が引き起こされていることを示唆する結果となった。

参考文献

[1] T. Goto et al. J. Phys.: Conf. Ser. 302 (2011) 012008

研　究　課　題　名
ホイスラー合金におけるハーフメタル物質の探索

研究代表者名
鹿児島大学・大学院理工学研究科・重田 出

研究分担者名
鹿児島大学・大学院理工学研究科・廣井政彦
東北大学・金属材料研究所・桜庭裕弥，高梨弘毅

１．はじめに

本研究では，高スピン分極率のホイスラー合金を創製し，そのホイスラー合金と超伝導体の接合界面で生じるアンドレーエフ反射とスピン三重項超伝導体による近接効果の役割について統一的な結論を導出することを目標とする。従来の研究は Co など単体金属の多結晶強磁性体を用いたジョセフソン効果やスピン三重項超伝導状態の研究が主流であった。本研究では，ハーフメタル強磁性体として期待されるホイスラー合金を用いた強磁性体／超伝導体構造のフルエピタキシャル多層膜を用いて，スピン分極率やスピン三重項超伝導状態を検証するという点に特徴があり，スピントロニクス分野への超伝導体の素子応用を見据えた研究に取り組もうとするものである。

２．研究経過

昨年度の研究で，金属系超伝導体の中で高い超伝導転移温度と大きい超伝導上部臨界磁場を有する NbN 薄膜の成膜条件の最適化に成功した。その際，NbN 薄膜は基板過熱を行わずに，N_2 と Ar の混合ガス中における反応性スパッタリングにより成膜し，超伝導転移温度 T_c = 16.0 K のエピタキシャル薄膜を成膜することができた。次いで，超伝導体 NbN とハーフメタル型ホイスラー合金 Co_2MnSi (CMS)のフルエピタキシャル二層膜化と素子化にも取り組み，電子ビームリソグラフィ技術を利用してナノ接合も作製した。以上の昨年度の成果を踏まえて，本年度は超伝導体 NbN とハーフメタル型ホイスラー合金 CMS のナノ接合に加えて，超伝導体 NbN とハーフメタル型ホイスラー合金 Co_2FeSi (CFS)のナノ接合の作製にも新たに取り組んだ。NbN 薄膜に関しては，成膜時に N_2 ガスと Ar ガスの流量は超伝導転移温度 T_c が最大になる成膜条件にして成膜した。成膜した NbN/CMS と NbN/CFS フルエピタキシャル二層膜は，X 線回折(XRD)や反射高速電子回折(RHEED)を用いて結晶構造の解析を行った。次いで，NbN/CMS と NbN/CFS フルエピタキシャル二層膜の電気抵抗や磁化の測定に加えて，これらの二層膜を用いて作製したナノ接合の微分コンダクタンス特性の測定を行った。

３．研究成果

XRD や RHEED の測定から，MgO 基板上に NbN や CMS，CFS がエピタキシャルに成長していることが確認できた。CMS はトンネル磁気抵抗素子の報告から少なくとも極低温においてはハーフメタル特性が確認されている材料である。この NbN/CMS ナノ接合の特性を図 1 と図 2 に示す。図 1 は NbN/CMS ナノ接合の接合抵抗 R の温度依存性である。図 1 からわかるように，NbN 薄膜の超伝導転移温度である T_c = 16.0 K でナノ接合の接合抵抗も急激に減少していることから，微細加工後も NbN の超伝導特性は劣化していないことが確認できた。次いで，NbN/CMS ナノ接合の微分コンダクタンス $\sigma(V)$特性を図 2 に示す。図 2 からわかるように，微分コンダクタンスがゼロバイアスに大きなピーク構造をもつことが明らかになった。こ

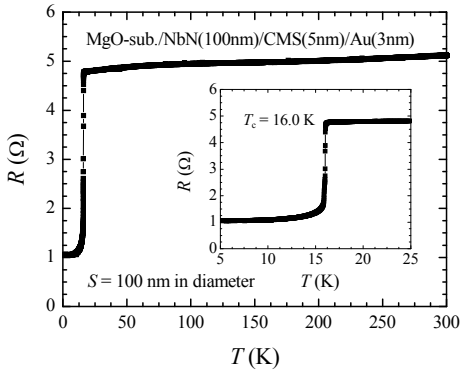


図 1　NbN/CMS 接合の接合抵抗の温度依存性

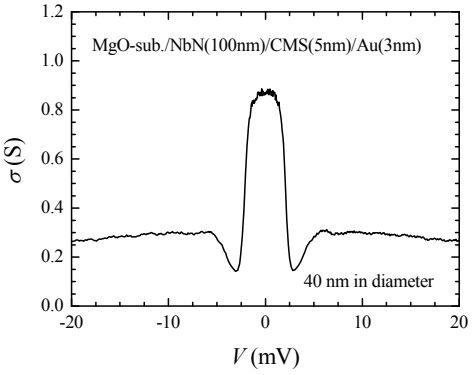


図 2　NbN/CMS 接合の微分コンダクタンス

のゼロバイアスコンダクタンスピーク(ZBCP)は，ナノ接合のピラーの面積に依存せず観測された。

CFS も CMS 同様に第一原理バンド計算からハーフメタルであると予想されているホイスラー合金である。NbN/CFS ナノ接合の接合抵抗 R の温度依存性を図 3 に示す。NbN/CFS ナノ接合の接合抵抗も NbN/CMS ナノ接合と類似の振る舞いを示したが，NbN 薄膜の超伝導転移温度 T_c である 16.0 K 以下で，温度の減少と共に接合抵抗が上昇した。図 4 から図 6 にピラーの面積が異なる NbN/CFS ナノ接合の微分コンダクタンス $\sigma(V)$を示す。図 4 から図 6 へピラーの面積が増加しており，ピラーの面積に依存して微分コンダクタンスの形状に違いが見られた。ピラーの直径が 60 nm の接合では，NbN の超伝導エネルギーギャップ Δ の位置にピークをもつ構造が得られた。さらに，約 2Δ の位置にディップ構造が現れた。ピラーの直径を 80 nm と 100 nm へ大きくしていくと，Δ の位置のピークが徐々に弱くなり，ZBCP が成長することが明らかになった。ピラー直径 100 nm のナノ接合においては，CMS の場合と同様に CFS でも ZBCP が観測された。CMS と CFS のナノ接合で微分コンダクタンスの形状に違いが現れた原因は，CMS と CFS のスピン分極率の違いに起因しているのではないかと考えられるため，今後の研究により検証する必要がある。さらに，強磁性体と超伝導体の接合界面における近接効果を考えた場合，スピン一重項のクーパー対は強磁性体中では存在しにくい。一方で，クーパー対がスピン三重項の場合にはスピン一重項の場合と比較して長い距離侵入できることが理論でも指摘されている。これまでの理論的研究によって，常伝導状態のコンダクタンス G_n の 2 倍を超える ZBCP は接合界面におけるアンドレーエフ共鳴状態の形成に起因することが明らかになっている。しかしながら，既存の理論的な知見では強磁性体と超伝導体の接合界面ではアンドレーエフ共鳴状態が形成されにくいことも指摘されている。そこで，今後は ZBCP の温度依存性や磁場依存性の測定を行い，ZBCP の起源を明らかにしていく予定である。

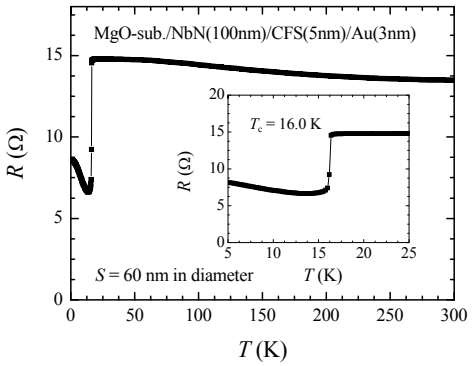


図 3　NbN/CFS 接合の接合抵抗の温度依存性

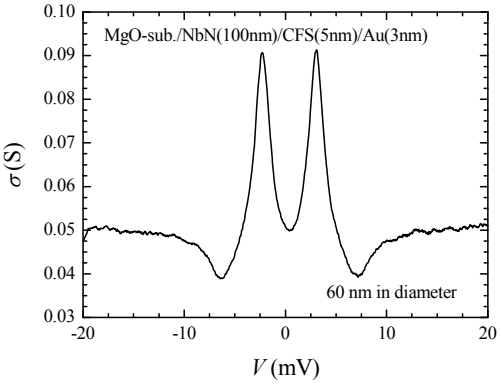


図 4　NbN/CFS 接合の微分コンダクタンス Ⅰ

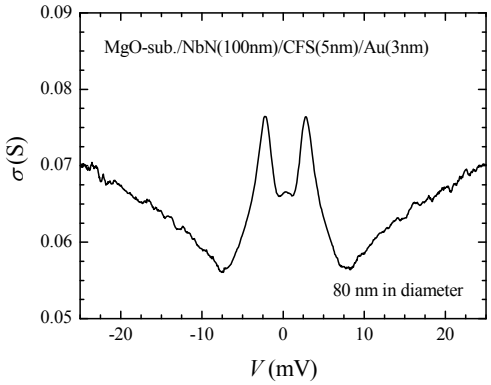


図 5　NbN/CFS 接合の微分コンダクタンス Ⅱ

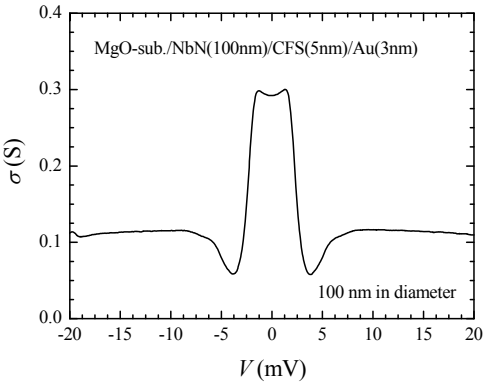


図 6　NbN/CFS 接合の微分コンダクタンス Ⅲ

4．ま と め

金属系超伝導体 NbN とハーフメタル型ホイスラー合金 CMS または CFS のフルエピタキシャル二層膜を成膜し，これらの二層膜を用いたナノ接合を作製した。次いで，これらのナノ接合の電気抵抗や微分コンダクタンスの特性を調べた。NbN/CMS ナノ接合ではピラーの面積に依存せず，G_n の 2 倍を大きく超える ZBCP が観測された。一方で，NbN/CFS ナノ接合に関しては，ピラーの直径が 60 nm のものでは超伝導エネルギーギャップ Δ の位置にピークをもつ構造が観測された。ピラーの直径を増加させると 100 nm 以上のものでは NbN/CMS 接合と同じように ZBCP が現れた。これらの違いは CMS と CFS のスピン分極率の違いに起因しているのではないかと予想しているが，今後は温度依存性や磁場依存性の測定も行いながら，これらの原因を明らかにしていく予定である。

研　究　課　題　名
スピンギャップ有機磁性体の磁気励起に関する研究

研究代表者名
大阪府立大学大学院・理学系研究科・細越裕子

研究分担者名
大阪府立大学大学院・理学系研究科・岩瀬賢治、
大阪府立大学大学院・理学系研究科・岩下健、
東北大学・金属材料研究所・野尻浩之

１．はじめに

有機ラジカル p 電子磁性体が理想的なハイゼンベルグスピン系を形成することに着目し、量子スピン系の構築とその磁気状態の解明にむけた研究を行っている。今年度は、2 つの $S = 1/2$ を強磁性的に強く結合させた $S = 1$ ビラジカルユニットを用いた、一次元および二次元格子磁性体の構築とその磁気状態の研究を行った。中でも *m*-NO_2PhBNO は結晶構造と磁化率挙動から新しい $S = 1$ 一次元鎖磁性体と考えられ、そのハルデンギャップの検証を行った。また、π 共役系を拡張したラジカルの開発により二次元的な結晶構造を実現し、その磁気構造を低温強磁場磁化測定から考察した。

２．研究経過

安定ラジカル種として知られる *t*-ブチルニトロキシドラジカルを *m*-フェニレン基を介して結合させた BNO ユニットは、2 つの $S = 1/2$ 間に室温以上の強い強磁性相互作用が働き、良い $S = 1$ 種とみなすことができる。これに極性置換基であるニトロ基を導入した *m*-NO_2PhBNO を合成し、ニトロキシドとの静電引力を利用した均一な一次元鎖構造を実現した。磁化率の温度依存性はブロードピークを示し、10.6 K の反強磁性相互作用で結ばれた $S = 1$ の均一鎖形成を示唆するものの、その基底状態の検証には、磁化曲線の測定が必要である。また、2 つの BNO ユニットを含むニトロキシドテトララジカルおよびフェルダジルモノラジカルを用いて二次元的な結晶構造を実現したが、磁化率挙動のみからでは次元性の評価が困難であった。そこで、低温強磁場磁化測定を行い、磁性モデルと磁気状態を考察した。

３．研究成果

^{3}He 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 30 T まで、有機ラジカル結晶数種の磁化測定を行った。*m*-NO_2PhBNO について予想されるハルデンギャップの大きさは 3.3 T であるが、0.5 K における磁化曲線は、零磁場近傍でも有限の磁化を示した。ギャップレスな振る舞いにも見えるが、磁化曲線はわずかに下に凸であり、熱励起が影響している可能性もある。

$S = 1$ の二量体構造を持つテトララジカル磁性体の磁化は、0.5 K において磁場に対して線形に増加し、10 T で飽和した。二種類の分子間接近の一方のみを考慮した二重鎖モデルではこのような磁化挙動は説明できず、二次元磁性体であると結論した。一方、フェルダジルモノラジカル磁性体 BAV は、磁化測定の結果、8 T のスピンギャップが観測され、磁気二量体が弱く連結した磁気構造が示唆された。

４．ま と め

新しい $S = 1$ 一次元鎖磁性体 *m*-NO_2PhBNO について、0.5 K の磁化曲線からは明確なハルデンギャップを観測できなかった。今後より良質な単結晶を育成し、極低温における比熱測定や電子スピン共鳴実験を計画している。また、ニトロキシド系テトララジカルがギャップレスな基底状態と線形な磁化曲線を示し、新しい $S = 1$ 二次元磁性体であることが明らかとなった。分子内および２種類の分子間磁気相互作用の同定を、理論計算を行いながら今後検討してゆく。一方、フェルダジルモノラジカル BAV は、室温結晶構造に基づく分子軌道計算からほぼ均一な二次元スピン格子を予想していたが、磁化測定の結果は二量体形成を示唆するものであった。今後、低温結晶構造解析や、単結晶を用いた電子スピン共鳴などから詳細を検討してゆきたい。

マルチフェロイック物質の電場誘起磁気秩序と強誘電性の中性子散乱研究

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

１．はじめに

マンガン酸化物 $R\mathrm{Mn_2O_5}$（R は Bi,Y,希土類）は巨大な電気磁気効果を示す物質として知られ，盛んに研究されている．この物質の特徴は，強誘電性と反強磁性が共存し，その秩序変数が互いに強く結合しており，R サイトを様々な希土類元素に置き換える事で多彩な磁気誘起誘電性（磁場印加による電気分極の増大，減少，向きの 90 度回転等）を示す事である．この系では長周期磁気秩序が起こり，その磁気伝播ベクトルの温度変化と強誘電電気分極の変化と密接に関係している．しかし，強誘電性と反強磁性が微視的にどのように結びついているのか, 即ちスピンと電気分極 (原子変位) の相互作用の起源はまだ明らかにされていない.

２．研究経過

我々は最近，$\mathrm{TmMn_2O_5}$ と $\mathrm{YbMn_2O_5}$ の混晶系 $\mathrm{Tm_{1-x}Yb_xMn_2O_5}$ 単結晶の磁性と誘電性の研究を行っている．前者は中間温度に大きな電気分極を持つ格子整合磁気秩序相 (CM-FE1 相) が現れるが，後者にはこの相が存在しない．CM-FE1 相の起源を，微視的磁性と結晶構造の観点から明らかにするのがこの研究の目的である．2011 年度の研究により，$x = 0, 0.38, 0.51, 0.68, 1$ について誘電性と結晶構造を明らかにする事ができたが，$x = 0.68$ においても CM-FE1 相の存在が示唆されていた．そこで 2012 年度は新たに $x = 0.88$ の単結晶を作成し，中性子回折実験による結晶構造解析及び磁気伝播ベクトルの測定と，巨視的誘電分極測定を行った.

３．研究成果とまとめ

$\mathrm{Tm_{1-x}Yb_xMn_2O_5}$ の $x = 0.88$ について，フラックス法により単結晶を育成した．誘電率測定および電気分極測定を行った．JRR-3M 原子炉の停止により AKANE 分光器での中性子実験ができなかった為，韓国原子炉研究所の中性子回折装置 FCD を用いて結晶構造解析および磁気伝播ベクトルの測定を行った．$x = 0.88$ という組成値は，構造解析の結果から決定された値である．実験の結果，$x = 0.88$ では，低温格子不整合磁気秩序相 (LT-2DICM-FE2 相) と共存する形で CM-FE1 相が存在している事が分かった．その体積分率は 10%以下と，非常に小さいが，その小さい領域からも電気分極が現れている事が分かった．この結果から，$\mathrm{Tm_{1-x}Yb_xMn_2O_5}$ の強誘電相では，異なる起源からなる 2 種の電気分極の共存状態になっている事が示唆される．これまでの研究から決定された磁気・誘電相図を図 1 に示す．$x = 0.38, 0.51, 0.68$ の磁気相図については，誘電測定の結果から推定した相であり，まだ実験的に決定されていない．今後はこの 3 つの組成の磁気相を実験的に明らかにする．更に，CM-FE1 相と LT-2DICM-FE2 相が微視的にどのように共存しているかを明らかにするため，全組成の磁気構造解析をおこなって行く予定である.

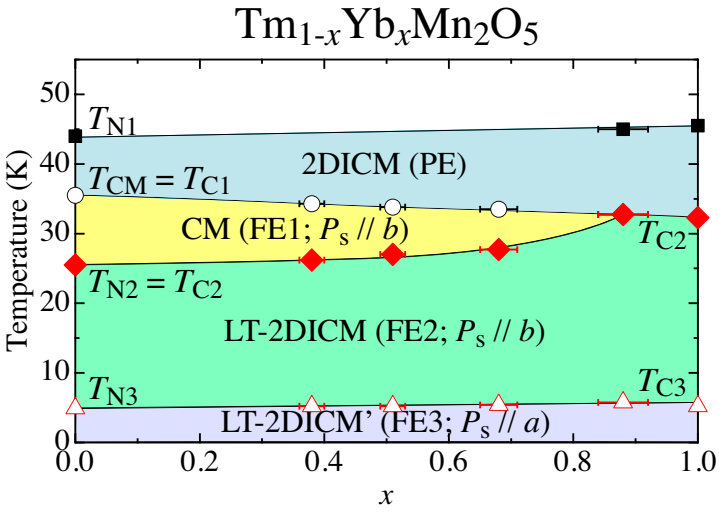


図 1：$\mathrm{Tm_{1-x}Yb_xMn_2O_5}$ の磁気・誘電相図の温度―組成依存性．図中の略称は 2DICM: 二次元変調格子不整合磁気相，CM: 格子整合磁気相，LT-2DICM: 低温二次元変調格子不整合磁気相，LT-2DICM': 低温二次元変調格子不整合磁気第 2 相，FE1: 強誘電第 1 相，FE2: 強誘電第 2 相，FE3: 強誘電第 3 相.

異種の微量元素を介在したBelite(β-C_2S)結晶の安定性とフォノン特性

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・水関博志
東北大学・未来科学技術共同研究センター・川添良幸

1. はじめに

セメントの主要なクリンカー化合物であるBelite(C_2S)は，水和反応熱が少ないため硬化後の乾燥収縮が小さく，長期にわたる強度発現による耐久性の向上に重要な役目を果たす．このうちβ相のBelite(β-C_2S)は，結晶配列が非対称で格子ひずみが大きいため，水和反応性を有していてセメントの製造には必要不可欠なクリンカー化合物である．

このβ-C_2Sは焼成時に，クリンカー化合物中の主要な原子であるCaやS_i原子の一部が，微量原子と置換固溶し，これが結晶構造の変化やBeliteの安定性に影響することが実験的に確かめられている．しかし，置換の形態や置換量が，β-C_2Sの結晶構造の変化と水和反応性に及ぼす影響については，理論的に解明されていない．また，実際のBeliteには，これら微量原子が混在していて，この場合の結晶構造の相違に加えて格子振動特性にも違いがあることが考えられる．本研究では，異種の微量原子としてSr原子を取り上げ，2個のSr原子をCaO_x(x=7,8)多面体中のCa原子と置換した場合の置換位置とSrO_x(x=7,8)多面体の結合形態が，β-C_2Sの結晶構造の変化と安定性に及ぼす影響を詳細に解析した．さらに，CaO_x(x=7,8)多面体でのCa-O結合におけるCaイオンの原子価を算出し，SrO_x(x=7,8)多面体からの距離によるCaイオンの原子価の変化について解析した．

2. 研究経過と解析方法

2.1 研究経過

β-C_2S を構成する CaO_x(x=7,8)多面体中の Ca 原子を，第 1 価の原子（L_i, N_a, K）1 個と置換した場合，および第 2 価の原子（B_a，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．2 個の CaO_x(x=7,8)多面体中の Ca 原子を 2 個の Sr 原子と置換した 28 全てのケースについて，Sr 原子の置換位置が結晶構造の安定性に及ぼす影響を解析した．これら微量元素で置換した Belite の Ca-Ca，Ca-O の原子間距離を指標として，Belite (β-C_2S)の水和反応性を解析した．

2.2 解析方法

β-C_2S (a=5.502Å, b=6.745Å, c=9.297Å, β=94.59° [1], 単斜晶系)のスーパーセル (504atoms，a×3, b×3, c×2,) について密度汎関数法に基づく第一原理計算を行い，結晶構造の安定性を解析した．この中で，CaO_x(x=7,8)多面体中のCa原子をSr原子と置換したことによる，元のCa-O原子間距離(≤3Å)の変化をCaO_x(x=7,8)多面体を構成する全てのO原子(x=7,8)毎に算出した．計算モデルとして，CaO_x(x=7,8)多面体中のCa原子2個をSr原子と置換した次の4モデル(1)-(4)のスーパーセルについて計算を行った．

(1)77iso：スーパーセルの中央に位置する，Ca(1)O_7多面体中の7配位のCa(1)原子2個をSr(1)原子と置換した．置換した2個のSr(1)O_7多面体は，4.661Å離れている(iso)．(2)77edge：スーパーセルの中央部に位置する，Ca(1)O_7多面体中の7配位のCa(1)原子2個をSr原子と置換した．Sr(1)O_7多面体は，端部(edge)で接する．(3)78edge : スーパーセルの中央に位置する，Ca(1)O_7多面体中の7配位のCa(1)原子1個とCa(2)O_8多面体中の8配位のCa(2)原子1個をSr原子と置換した．2個のSrO_x多面体は，端部(edge)で接する．(4)78face : スーパーセルの中央に位置する，Ca(1)O_7多面体の7配位のCa(1)原子1個とCa(2)O_8多面体中の8配位のCa(2)原子1個をSr原子と置換した．SrO_x多面体は，互いに面(face)で接する．Sr原子で置換したSrO_x多面体に直接結合しているCaO_x多面体のCa-O結合におけるCaイオンの原子価を，Brown-Altermatt式[2]より算出した．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PAW擬ポテンシャルと平面波展開による密度汎関数法を用い，交換相関エネルギーの算定には，一般化密度勾配近似法GGAを採用した．

3. 研究成果

β相のBeliteは，7配位のCa(1)原子とO原子よりなる$Ca(1)O_7$多面体と8配位のCa(2)原子とO原子よりなる$Ca(2)O_8$多面体，及びSi原子とO原子のSiO_4四面体より構成されている．$Ca(1)O_7$多面体は，Ca(1)-O原子間距離(≤3Å)の平均値が2.54Åで，歪んだ五角形を底面とする2つのピラミッドが結合した構造である．また，$Ca(2)O_8$多面体でのCa(2)-O原子間距離の平均値は2.58ÅでCa(1)-O原子間距離より長く，その構造は歪んだ直方体をなす．SiO_4四面体でのSi-O原子間距離の平均値は1.62Åである．

7配位のCaO_x多面体中のCa原子をSr原子で置換したBelite(77iso，77edge)のSr-O平均原子間距離(≤3Å)は，置換前のCa-O平均原子間距離(≤3Å)より3.53-3.93%長くなる．また，7配位と8配位のCaO_x多面体中のCa原子をSr原子で置換したBelite(78edge，78face)のSr-O平均原子間距離は，置換前のCa-O平均原子間距離より2.25～2.94%長くなる．7配位のCa(1)を置換後のSr(1)-Oの原子間距離は，全モデルでピラミッド頂点でのSr(1)-O(3)の伸びが最も大きく，歪んだ五角形底辺でのSr(1)-O(5)の伸びが最も小さい(図-1)．また，置換前に一番長いCa-O原子間距離は，置換後の伸びが最も小さくなる．SrO_x多面体に直接結合しているCaO_x多面体でのCa-O結合距離の変化率は，-0.94%(伸長)から+0.06%(収縮)で，その変化率は最大でSr原子置換後のSrO_x多面体の1/4程度に減少する．さらに，SrO_x多面体より8Å以上離れた位置では，Ca-O原子間距離の変化率は0.07%以下で顕著な変化は認められない．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，0.06-0.12%短くなる傾向にある．

計算モデル78edgeにおいて，$Sr(1)O_7$多面体に接しているCaO_x多面体中のCa-O結合におけるCaイオンの原子価は，7配位のCa(1)イオンの原子価で1.88+，8配位のCa(2)イオンで2.07+となる．SrO_x多面体から10Å以上離れたCa-O結合でのCaイオンの原子価は，7配位で1.91+，8配位で2.07+となる．Sr原子の置換によって，Ca(1)イオンの原子価は，2.00+より小さくなる．

Ca(1)イオンの原子価が2+より小さいことは，電荷の不均衡を補償するかたちで，水和の初期には中間生成体としての$[Ca(1)SiO_4]^{2-}$の共有結合を形成することが第一原理計算においても裏付けられ，K. Moriら[3]の実験結果と一致した．

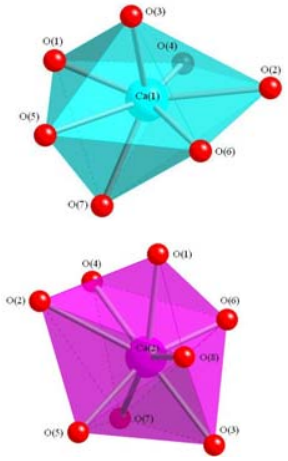


図-1 CaO_x(x=7,8)多面体

4. まとめ

本研究での基本特性を参考にして，Beliteの化学的安定性について追求していく．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．

著書・論文

[1] Ryoji Sakurada, Abhishek Kumar Singh and Yoshiyuki Kawazoe, “Molecular Modeling for the Design of Novel Performance Chemicals and Materials”, CRC Press Taylor & Francis Group, U.S.A., 398 pages, 2012

[2] Ryoji Sakurada, Hiroshi Mizuseki, Yoshiyuki Kawazoe, and Abhishek Kumar Singh, “First-Principles Study on Structural Stability of Ba-Doped Belite”, 37th Conference on Our World in Concrete and Structures, Vol.31, pp.373-382, 2012, Singapore

[3] Ryoji Sakurada, Hiroshi Mizuseki, Yoshiyuki Kawazoe, and Abhishek Kumar Singh, “Structural Stability of Sr-Doped Belite”, The Seventh General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science-Virtual Organization, Oral-17, 2012.

[4]桜田良治，水関博志，川添良幸，Abhishek Kumar Singh, “第一原理計算による微量元素で置換したビーライトの結晶構造特性の評価，平成 24 年度土木学会東北支部技術研究発表会講演概要集，V-29, 2013.

参考文献

1) K. H. Jost et al., Acta. Cryst., B33, pp.1696-1700, 1977. 2) I. D. Brown and D. Altermatt, Acta Cryst., B41, pp.244-247, 1985. 3) K. Mori et al., J. of Solid State Chem., 179, pp.3286-3294, 2006.

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・大学院理工学研究科・古屋泰文

研究分担者名
弘前大学・大学院理工学研究科・三上晃右、弘前大学・大学院理工学研究科・舘岡賢司、
弘前大学・大学院理工学研究科・遠藤直人、弘前大学・大学院理工学研究科・菅原健人、
弘前大学・大学院理工学研究科・牧野真也、東北大学・金属材料研究所・後藤孝

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 $Fe_{80}Ga_{20}$・$Fe_{50}Co_{50}$ 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、単ロール液体急冷凝固法を用いて作製した $Fe_{70.4}Pd_{29.6}$ 磁歪薄帯と特性の異なる 2 種類の圧電材料(PZT)を複合化したマルチフェロイクス磁気センサの特性を比較評価した。また、新たに結晶磁気異方性をもたなく優れた軟磁気特性をしめすアモルファス合金を磁歪材料とした磁気センサを作製し、従来の $Fe_{70.4}Pd_{29.6}$ 磁歪薄帯を用いた磁気センサと特性を比較し、磁気センサとしての最適な材料を考察した。

２．研究経過

$Fe_{70.4}Pd_{29.6}$ 磁歪薄帯試料と $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 薄帯試料は、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、単ロール急冷凝固法により磁歪薄帯を作製した。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]はソフト材 C-62(Ag 電極)、長さ 10mm×幅 20mm×厚さ 0.26mm とハード材 C-3(Ag 電極)、長さ 20mm×幅 8mm×0.26mm の 2 種類を選択した。複合化については磁歪材料と圧電材料をエポキシ樹脂系接着剤により接合した。

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、低磁場での出力電圧を評価した。駆動交流磁場;0.1Oe、発振周波数;1~80kHz、直流バイアス磁場;-200~＋200Oe、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、駆動交流磁場と直流バイアス磁場を同時に印加し出力電圧を測定した。

３．研究成果

Fig.1 は PZT 材の C-3 と C-62 を従来まで研究してきた $Fe_{70.4}Pd_{29.6}$ 磁歪薄帯を用いたセンサの ME 出力特性の比較のグラフである。実験は PZT 両面に、$Fe_{70.4}Pd_{29.6}$ 磁歪薄帯(90μm)を接合し試作したセンサに、それぞれの最適バイアス磁場 H_{bias} 下、駆動 AC 磁場±0.1Oe を印加して行った。このグラフから共振周波数における最大 ME 出力電圧は C-62 が 147mV/Oe、C-3 が 680mV/Oe となり、C-3 を使用したセンサの方が優れた出力特性が得られた。

Fig.2 にアーク溶解法と単ロール急冷凝固法によって作製した $Fe_{78}Si_9B_{13}$ (51μm)の磁歪の測定結果を示す。単ロールとの接触(contact)面と非接触(free)面の平均を算出して平均の磁歪量をグラフとした。飽和磁歪量は約 40ppm と $Fe_{70.4}Pd_{29.6}$ の飽和磁歪量 100ppm と比較すると小さいが、0～50Oe の低磁場の範囲で高い磁歪感受率を示し、これからセンサの高感度化が目指せることが予想される。

次に、圧電材として C-3 を選択したときの $Fe_{70.4}Pd_{29.6}$ 磁歪薄帯とアモルファス $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 磁歪薄帯の比較の結果を Fig.3 に示す。Fig.1 と同様にそれぞれの最適バイアス磁場 H_{bias} 下、駆動 AC 磁場±0.1Oe を印加して行なった。$Fe_{70.4}Pd_{29.6}$ (90μm)磁歪薄帯とアモルファス $Fe_{78}Si_9B_{13}$ (50 μm)磁歪薄帯を比較すると、$Fe_{78}Si_9B_{13}$ 磁歪薄帯を用いた ME 磁気センサは共振周波数 74kHz における最大 ME 出力電圧は約 1.8V/Oe を示し、従来までの $Fe_{70.4}Pd_{29.6}$ と比較すると 2 倍以上もの最大 ME 出力電圧を示した。この結果から $Fe_{70.4}Pd_{29.6}$ 磁歪薄帯よりアモルファス $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 磁歪薄帯の方が優れた出力特性を示していることが確認できる。

４．ま と め

本研究において以下の知見を得た。

１）磁歪・圧電複合型マルチフェロイクス磁気センサにおいて C-3 と C-62 比較するとハード材である C-3 の方がより優れた出力特性を得られた。

２）アモルファス $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 磁歪薄帯を用いたセンサは、従来までの $Fe_{70.4}Pd_{29.6}$ 磁歪薄膜を用いたセンサと比較してより優れた ME 出力特性を示し、最大 ME 出力電圧においては約 2 倍以上の最大出力電圧を示した。

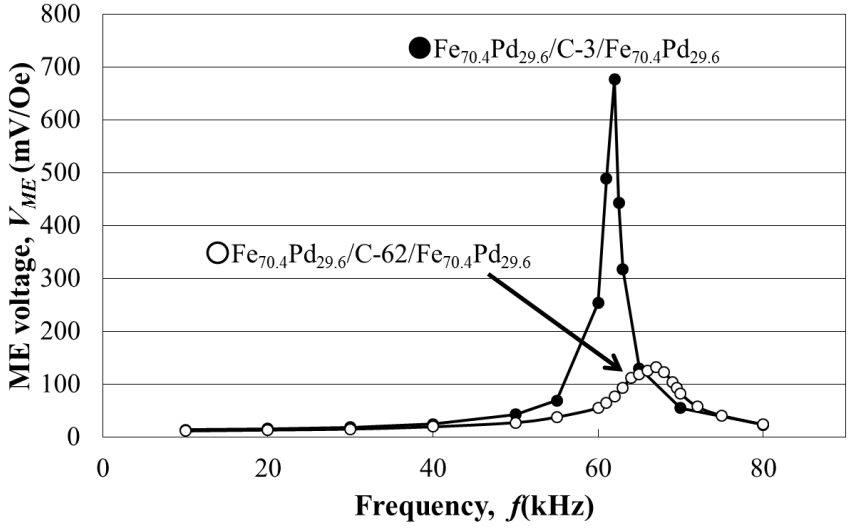


Fig.1 ME output voltage as a function of frequency for $Fe_{70.4}Pd_{29.6}$/C-62/ $Fe_{70.4}Pd_{29.6}$ and $Fe_{70.4}Pd_{29.6}$/C-3/ $Fe_{70.4}Pd_{29.6}$.

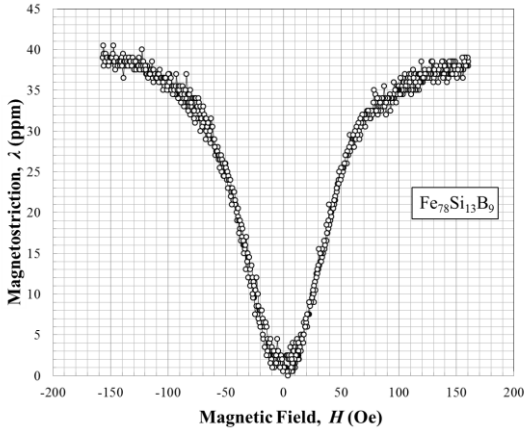


Fig.2 Magnetostriction, λ, as a function of applied magnetic field, H for rapidly solidified $Fe_{78}Si_{13}B_9$ alloy ribbon.

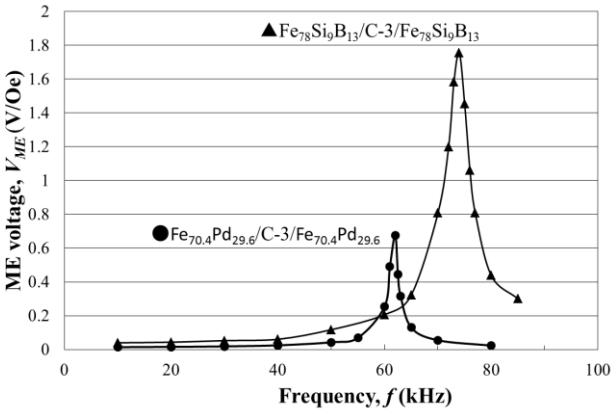


Fig.3 ME output voltage as a function of frequency for $Fe_{70.4}Pd_{29.6}$/C-3/ $Fe_{70.4}Pd_{29.6}$ and $Fe_{78}Si_9B_{13}$/C-3/ $Fe_{78}Si_9B_{13}$.

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

【研究部】

研　究　課　題　名

歯科用金銀パラジウム合金の硬さに及ぼす凝固組織と熱処理の影響

研究代表者名

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、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・稗田　純子

１．はじめに

市販歯科鋳造用金銀パラジウム合金を 1123K で 3.6ks の溶体化処理を施した場合，機械的強度は向上する.その強化メカニズムはβ相(Pd-Cu 系)の母相への固溶による固溶硬化あるいはβ相の準安定 fct 相($L1_0$型規則相)β’相の析出による析出硬化機構が大きく関与していることが報告してきた.

本合金を 1123 K で高温溶体化処理を施すと硬さが著しく向上する原因は，凝固組織に存在するβ相が高温溶体化処理時の硬さに影響を与えていると考え，鋳造方法を遠心鋳造法および液体急冷凝固法（LRS 材）の二種類とし，各凝固組織におけるβ相の析出を制御することで，硬さに及ぼす凝固組織と熱処理の影響について検討した．その結果，遠心鋳造機で作製した本合金の鋳造体には凝固組織に粗大なβ相が存在し，このβ相の存在により母相の組成は不均一化するため，高温溶体化処理過程でこの母相から長軸数 10nm 程度のβ’相を析出し，硬さが向上した．一方，液体急冷凝固法にて作製した鋳造体(LRS 材)にはβ相が析出しないため硬さは若干低下した．β相の存在しない LRS 材を再溶解した場合における，凝固過程におけるβ相の再析出挙動を解明することは,同相の力学的特性に与える影響を考察するうえで重要であると考える．また，LRS 材を再溶解してβ相析出と凝固条件との関係を検討することは，本合金の溶製および鋳造条件に示唆を与える．

本研究では，液体急冷凝固法で作製した本合金の LRS 材を再溶解し，その後の凝固条件すなわち水冷および空冷凝固させた場合の凝固組織観察，および高温溶体化熱処理を施した場合におけるβ相の析出挙動から，ミクロ組織と硬さとの関係を検討することである．

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。as-received 材を 1323K で融解水冷凝固させたものを 1323WQ，LRS 材を 1323K で再融解後水冷凝固させたものを 1323WQ-LRS，さらに，LRS 材を大気中で石英管とともに自然凝固させたものを 1323ACS-LRS としてこの 3 条件について検討した．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（WDX）装置を用いて詳細に評価した．

３．研究成果

1323WQ の凝固組織にはデンドライト組織が観察された．XRD 結果から同ミクロ組織中にβ相が析出していた．すなわち，1323　の溶解温度では as-received 試料に存在する粗大なβ相は溶解できず,母相に固溶しない．さらに，高温溶体化処理でもβ相は固溶せず,硬さは向上した．1323WQ-LRS 試料のミクロ組織はα単相の均一な組織を呈していたが，XRD 結果からはα，α_1相およびα_2相が同定されたがβ相は同定されない．高温溶体化処理でもβ相は同定されず，硬さは低下した．空冷凝固の 1323ACS-LRS は 1323WQ と同様，XRD 結果および SEM 観察からβ相の析出を認した．空冷凝固の 1323ACS-LRS は 1323WQ と同様，XRD 結果および SEM 観察からβ相の析出を認めた．この結果，　出発材料にβ相が存在しない場合でも,凝固速度が遅いとβ相が冷却過程で析出することが判明した．この条件で析出したβ相は，高温溶体化処理でも消失せず硬さを向上させる．凝固組織に粗大なβ相が存在する場合は,高温溶体化処理では均一化にならず,その後の高温溶体化処理によって硬化する．

４．ま と め

高温溶体化処理でも析出したβ相は固溶せず，α_1相，α相およびβ相の 3 相から構成され，硬さは 1123WQ 程ではないが若干上昇する．これは，冷却過程中に母相に析出した微細なβ相が影響していると考えられる．このように，凝固速度の違いが高温溶体化処理後のミクロ組織に影響し，特にβ相の生成に大きく係わり，高温溶体化処理による硬さの挙動に大きく影響することが判明した．

論文：椙村豊彦，福井壽男，甲斐川健太郎，新家光雄，赤堀俊和，仲井正昭．市販歯科用金銀パラジウム合金のβ相析出に及ぼす凝固および高温溶体化処理の影響．日歯理工誌 2012；31：531-537.

Ti 合金の液中でのフレッティング摩耗挙動

兵庫県立大学・工学研究科・三浦永理

兵庫県立大学・工学研究科・横川貴啓,
兵庫県立大学･工学部・水嶋恵介，鬼原昇平

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，加えて生体の活動による繰返し荷重がかかる．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

試料は，生体用材料として使用されている CP Ti および Ti-15Mo-5Zr-3Al (TMZA)とした．フレッティング摩耗試験は，Fig. 1 に示す往復摺動型の試験機を用いて行った. 試験は約 37 °C に保持した純水あるいは Hanks 液中にて行い，摩耗試験条件を負荷荷重 P = 100 gf，振動数 f = 20 Hz，摺動回数 10^5 とした．また，相手材には ZrO_2 ボールを使用し，摩擦力測定は試験機に備え付けられたロードセルにて測定した．試験後，レーザー顕微鏡による摩耗量測定，走査電子顕微鏡(SEM)による摩耗痕表面観察, 電子線マイクロアナライザ(EPMA)による元素分析，光電子分光法(XPS)による深さ方向の元素分析，マイクロビーム表面 X 線粉末回折法による摩耗表面の相同定を行った．

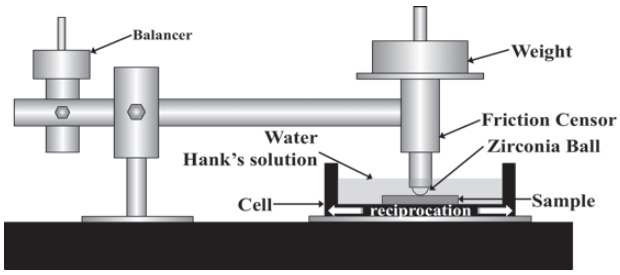


Fig. 1　Schematic of the wear tester

Fig. 1 の装置を用いたフレッティング摩耗の評価を行った結果, 摩擦係数 μ_s 並びに摩耗量 w は TMZA の方が CP Ti より高かった．TMZA では CP Ti に比べ，表面粗さが大きく摩耗粉の発生が顕著なことから，摩耗進行に伴う表面脆化層の離脱と摩耗粉の発生による表面粗さの増加の度合いが大きいと考えられ，それによりフレッティング摩耗性能に違いが起こったと考えられた．すなわち，この違いは材料の塑性変形能並びに表面酸化が関与していると考えられる．そこで，摩耗表面観察の結果から，表面粗さの違いに着目して組成分析を行ったところ，摩耗表面からは TiO_2 濃度に近い O 濃度が検出された．AES 分析並びにスペクトル形状による状態分析では，O や TiO_2 のプラトー領域が見られ，表面から一定の厚さで剥離する表面疲れはこのような領域で発生する事が示唆された．

３．研究成果

これまでの研究結果から，本研究で行っている Ti 合金のフレッティング摩耗の場合，同じ材料のスライディング摩耗に比べて，摩耗表面では酸化膜形成が優勢であり，塑性変形による摩耗変質層の形成は顕著ではないことが示唆されている．また，フレッティングの摩耗損傷領域は直径 100 ~ 500 μm 程度であり，摩耗変質層の形成は数〜十数 μm 程度と想定された．

そこで，マイクロビーム表面 X 線回折実験を行い，摩耗表面付近の相同定を行った．尚，本実験は Advanced Photon Source のビームライン 33BM-C において行った．ビーム幅は 500 μm，算出 X 線侵入深さは約 10 μm であった．Hanks 液中で摩耗試験を行った CP Ti と TMZA の結果を，それぞれ Fig. 1 と Fig. 2 に示す．両試料共に，明白な Ti 酸化物や相変態を示すピークは検出されなかった．また，微細化や塑性変形によるピーク幅の拡張が小さい．これらの結果から，表面酸化膜は結晶性が低く薄い状態で存在し，摩耗変質層は存在しないか非常に薄いと考えられた．

そこで，XPS により深さ方向分析を行った．各合金並びに浸漬液中の各成分元素について，各 XPS スペクトルの元素状態分析を行い，それぞれのピークの深さ方向への分布を調査した．TMZA 試料の鏡面領域と摩耗損傷領域における深さプロファイルの結果を Fig. 4 と Fig. 5 にそれぞれ示す．摩耗試験は Hanks 液中で行った．Fig. 4 の鏡面試料では，Hanks 液中の成分である Ca や P,また合金の成分元素の化学状態から，不動態領域から金属部への境界が明瞭に見られた．一方 Fig. 5 の摩耗損傷領域においては明瞭で無く，Ti 2p と O 1s からそれぞれ求めた金属 Ti 濃度と O 濃度は，エッチング時間の上昇に伴いそれぞれ緩やかに上昇，あるいは低下した．

Fig. 4 と比較すると，例えば O 濃度は鏡面部は t = 1000 s までに急激に低下するのに対し，摩耗面では t = 5000 s でも高い値を維持した．また，鏡面試料では見られなかった Ti^{3+}と Ti^{4+}も, Fig. 4 では t = 2000 ~ 2500 s 付近までの存在が示されている．これらは，摩耗による試料表面への O の固溶や, 種々の価数の Ti 酸化物の存在を示している．

TMZA の摩耗表面下部の TEM 写真を，Fig. 6 に示す．サイクル試験の転位組織で観察される応力振幅方向に転位が配列した様な組織や転位網は観察されず，らせん転位を主成分とする均一な転位組織が観察され，加工硬化による表面硬化の程度はさほど大きくないと考えられた．

以上の結果と総合すると，フレッティング摩耗によって，摩耗表面では内部へ O が強制的に固溶することで(Ti-O)過飽和固溶体を形成し，また，最表面では低結晶性の複相酸化物の形成が起こると推測される．

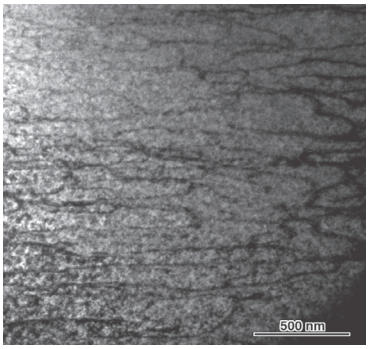


Fig. 6　Bright field image of plastic deformation zone beneath fretting worn surface in TMZA.

4．ま と め

Ti 合金のフレッティング摩耗により形成される摩耗表面及び内部組織は，スライディング摩耗で形成されるそれと比べ，微細化や塑性変形よりも酸化膜形成が優勢であると考えられた．そこで，表面粉末 X 線回折や XPS による各成分元素の結合状態の深さ方向への変化を調べた結果，摩耗表面の脆化及び硬化は，主として過飽和固溶体や表面酸化物形成による事が示唆された．

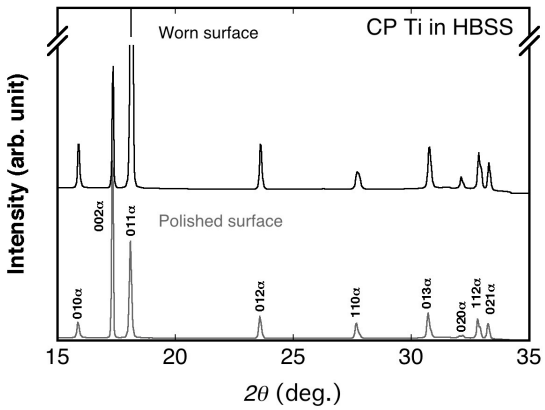


Fig. 2　XRD profiles of CP Ti polished and worn surface immersed in HBSS.

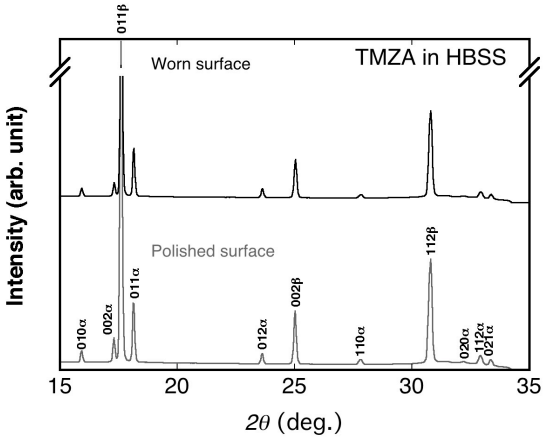


Fig. 3　XRD profiles of TMZA polished and worn surface immersed in HBSS.

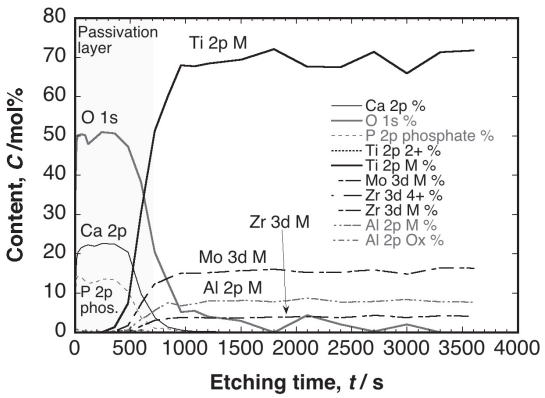


Fig. 4　XPS depth profiles of TMZA polished surface immersed in HBSS.

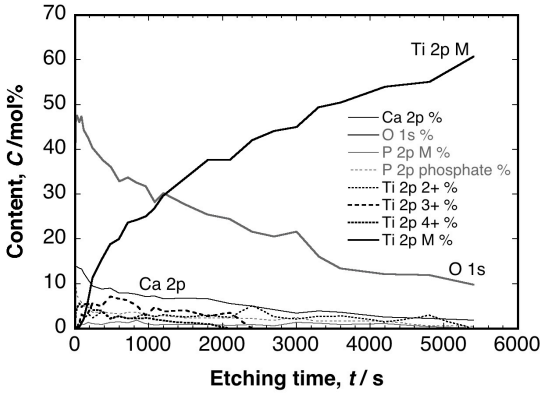


Fig. 5　XPS depth profiles of TMZA worn surface in immersed in HBSS.

チタンの骨適合化を目的とした
元素添加生体吸収性リン酸カルシウムコーティング膜からのイオン徐放

東北大学・工学研究科・成島 尚之
東北大学・工学研究科・上田 恭介、名古屋工業大学・工学研究科・春日敏宏
東北大学・金属材料研究所・後藤孝

１．はじめに

リン酸カルシウムコーティングはチタンの骨適合性向上に有効な手段の一つとして挙げられる。当グループではこれまで、RF マグネトロンスパッタリング法に着目し、チタン基板上へのリン酸カルシウム薄膜の作製および評価を行ってきた。その中で、本法により作製した非晶質リン酸カルシウムが高い生体吸収性を有すること、熱処理によりその吸収性を制御できること、を見出してきた。しかしながら、熱処理後においては基板との密着力が低下してしまうという問題があった。

リン酸カルシウムの生体吸収性制御には元素添加が有効であることが知られている。特にリン酸カルシウム系ガラスへの Nb 添加は溶解性を抑制することが報告されている。また、Nb や Mg イオンの生体内への徐放は、骨系細胞を活性化させるという報告もあり、Ca、リン酸と併せてこれらのイオンの徐放による骨形成能向上が期待できる。一方、スパッタリング法はターゲット組成を制御することでコーティング膜組成を変化させることが可能であり、元素添加も容易である。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る Nb および Mg 添加リン酸カルシウムコーティングに着目し、元素添加によるコーティング膜の溶解性制御を試みた。

２．実験方法

基板には鏡面研磨を施した工業用純チタン(JIS 第 2 種)および歯科用インプラントに臨床応用されているブラスト処理 Ti-6Al-4V 合金板(10×10×1 mm)を用いた。スパッタリング時のターゲットには、$60CaO\text{-}30P_2O_5\text{-}10Nb_2O_5$ (Nb 添加材, mol%)および $50CaO\text{-}30P_2O_5\text{-}10Nb_2O_5\text{-}10MgO$ (Nb-Mg 添加材, mol%)組成を有するキャスト材を用いた。基板の加熱は行っていない。一部のコーティング膜は 473～973 K、7.2 ks、大気中の熱処理に供した。成膜ままおよび熱処理コーティング膜の組成および相は EDX およびα-2θ XRD を用いて分析した。コーティング膜と基板との密着力は、ピン引き抜き法により評価した。

生体吸収性は、コーティング膜の擬似体液中への溶解量を測定することで評価した。擬似体液として pH 7.4 の Tris 緩衝溶液(15 mL)を用い、310 K にてコーティング膜を 259.2 ks 浸漬した。浸漬後の溶液を ICP-MS により分析し、溶出イオン量を定量した。

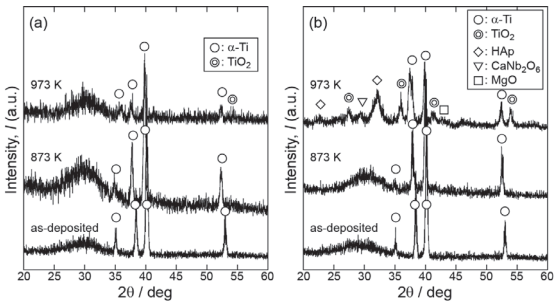


Fig. 1 XRD patterns of the (a) Nb-containing and (b) Nb-Mg-containing coating films before and after heat treatment.

３．研究成果

Fig. 1 に成膜ままおよび各温度にて熱処理後のコーティング膜の XRD パターンを示す。成膜ままではいずれも非晶質であり、Nb 添加材においては 973 K 熱処理後においても非晶質相であった。一方、Nb-Mg 添加材においては 973 K 熱処理後に結晶化していた。組成分析の結果、非晶質リン酸カルシウムコーティング膜は Nb および Mg を含有していることが確認できた。成膜ままにおけるコーティング膜の密着強度は 60 MPa 以上であった。

Nb-Mg 添加材から Tris 緩衝溶液へのイオン溶出量を Fig. 2 に示す。熱処理温度によらず、溶出量はほぼ一定であり、Nb, Mg の溶出も確認された。ただし、成膜まま材からのイオン溶出量は、これまでの研究で得られた無添加材からのイオン溶出量の 1/10 程度であり、元素添加による非晶質リン酸カルシウムの溶解性制御が可能であることが分かった。

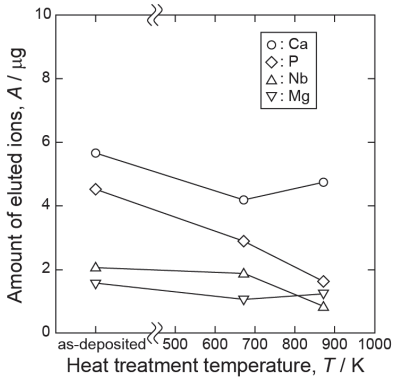


Fig. 2 Amount of eluted ions from Nb-Mg-containing coating films before and after heat treatment into Tris buffered solution.

研　究　課　題　名
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
京都大学大学院工学研究科・小林大志・松浦由佳
東北大学金属材料研究所　山村 朝雄

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安全基盤として、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は欠かすことができない。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予測が重要である。この溶解度評価には、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とともにモデル化する必要がある。

２．研究経過

これまで処分場地下環境での存在が想定される構造の異なる有機酸や微生物共存下で生成するアクチノイド固相について、熱重量-示差熱分析（TG-DTA）、X 線分析（XRD, XAFS）、元素分析および ICP 発光分析元素分析など、様々な分析的検討を進めてきた。本年度は、４価アクチノイド元素の代表としてのトリウム、および３価アクチノイド元素の代替としてのランタノイド元素に着目し、錯生成反応が同元素の溶解度におよぼす影響について検討した。

３．研究成果

4 価アクチニドであるトリウム（Th）の溶解度に及ぼす天然腐植生成物（フミン酸）の影響を明らかにするため、フミン酸存在下での Th 溶解度測定および異なる孔径のフィルターを用いたろ過によるコロイド種の粒径分布測定とともに、生成した Th 固相の組成を分析し、フミン酸存在下における錯体、コロイド種、固相形成の一連の反応の系統的解釈を試みた。特に、フミン酸存在下で生成する固相の組成に着目し、固相に含まれる C, H, N, Th, Na および Cl の元素分析を行った。実験では、フミン酸濃度 5.3×10^{-3} (eq/l)，Th 初期濃度 1.0×10^{-6}~5.3×10^{-3} (mol/l)およびに pH4~12 調整した試料溶液を Ar 雰囲気下で 2 カ月間静置した後、生成した沈殿を分離・乾燥させた。固相に含まれる CHN は元素分析装置により、Th および Na は沈殿を酸溶解した後、ICP-MS，ICP-AES で濃度を測定することにより、Cl は放射化分析によりそれぞれ定量した。フミン酸濃度が高い場合、固相には多くの C が含まれており、Th はフミン酸と沈殿を形成することが分かった。一方、Th 初期濃度に対するフミン酸の相対濃度が低い場合は、固相中に含まれる C は少なく、固相組成は Th 水酸化物（$Th(OH)_4(s)$）に近いと考えられ、Th 固相の組成は Th とフミン酸の濃度比によって変化することを見出した。液相の分析では、フミン酸濃度が高い場合、目の粗い 0.45μm ろ過後の Th 溶解度は、3kDa 限外フィルター（孔径 2nm）ろ過後の溶解度と比較して、高い値となり、nm サイズの Th-フミン酸錯体のコロイドが存在していることが示された。これに対して、フミン酸濃度が低い場合は、Th 水酸化物の溶解度と近い値となった。生成した固相を純水により洗浄した場合は、固相に含まれる Na，Cl の含有量は大きく低下し、固相に含まれる Na および Cl の大部分は、電解質溶液（Na^+や ClO_4^-）由来であり、Th やフミン酸とあまり強く結合していないことが示唆された。

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、0.01mM の全希土類元素を含む溶液にモデル微生物として酵母を添加し、溶液中の希土類元素濃

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、溶液中の希土類元素濃度は接触時間の増加とともに減少した。一方、酵母細胞の電子顕微鏡による解析から細胞表面には溶液にリンを添加しないにも係わらず、希土類元素を含む希土類リン酸塩鉱物が形成した。溶液中の希土類元素の濃度の原子番号に対するプロットから、軽希土類元素濃度の減少が重希土類元素の減少に比べて大きく、この結果は、希土類元素リン酸塩鉱物の溶解度の関係と調和的であった。

４．ま と め

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。今年度の成果は以下のように要約される。トリウム（Th）の溶解度に及ぼす天然腐植生成物の影響検討においては、フミン酸存在下での固相組成は、溶存種やコロイド種の状態と密接に関係しており、今後の課題である見かけの溶解度の熱力学モデル構築に向けた知見を得ることができた。また、微生物影響の検討においては、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となった。特に III 価アクチノイドと III 価希土類が混合する溶液のリン酸塩としての沈殿では、それぞれが独立して振る舞う可能性があることが分かった。

研　究　課　題　名
紫外・真空紫外透明ガラス材料の開発

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・清水俊彦

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・猿倉信彦
大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・中里智治

１．はじめに

現在、実用化されている VUV 領域の透明光学素子材料は結晶のみで、結晶に比べ大型化・成形の容易な VUV 領域で透明なガラスの実現は、VUV 光応用を飛躍的に進展させる鍵となりうる。ガラス物性研究手法には、ラマン分光法や EXAFS やクラスター近似による量子化学計算があり、短距離・中距離構造およびそれに由来する物性を解明してきた。しかし、長距離構造については例えば Salmon et al.による報告例があるものの、詳細については不明なことも多い。近年、計算機科学の進歩により複雑な組成のガラスでも再現できるほど多数の原子をユニットセルに組み込むことも可能となり、結晶のような理論計算に基づく物質設計による材料開発を行う環境がガラスでも整いつつある。

そこで、本申請者は真空紫外発光ペロブスカイト型フッ化物開発で用いたバンド計算に基づく物質設計および分光学的手法による特性評価という手法をガラス開発に応用し、従来からあるラマン分光や広域エックス線吸収微細構造(EXAFS)解析による物性評価手法と組み合わせた、ガラス物性制御・開発手法の確立を目指す。

２．研究経過

物質設計に関しては、ペロブスカイト型フッ化物のバンド計算を行い、多くの直接遷移型フッ化物の存在を明らかにした[1]。そして、SPring-8 にある EUV-FEL(SCSS 試験加速器)を励起源に、KMgF3 の時間分解発光スペクトル測定に成功した。その他にも、紫外・真空紫外発光する様々な希土類添加フッ化物結晶を開発し、その光学特性を明らかにしてきた。また、これらのフッ化物結晶を利用した紫外レーザーの増幅にも成功している。

一方、ガラス開発においても、吸収端が波長 160 nm と既存のガラスとそん色のないほど短い 20Al PO -80LiF(APLF)を開発、希土類イオンを添加し中性子シンチレーター応用に成功した[2]。研究の最終目標はガラス材料のバンド計算とその妥当性の検証である。現在は計算に必要なユニットセルの決定のための APLF ガラスの構成を同定している段階である。

[1] T. Nishimatsu, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 41 (2002) L365.
[2] T. Murata, et al., IEEE Trans. Nucl. Sci., 57 (2010) 1426.

３．研究成果

本年度は APLF ガラスの構成を同定するため、放射光施設 UVSOR での Pr:APLF ガラスの分光測定を行った。光励起での発光スペクトルと励起スペクトルを計測し、結晶と比較することでその発光の由来の同定を試みた。また申請者らが所有している F2 レーザーや Ti:sapphire レーザーの高調波を励起源に用いて時間分解スペクトル計測を行い、UVSOR での結果と理論の結果を併せて比較した。ガラスと結晶では、ドープしているイオンの状態が大きく異なることがわかり、ここでの結果を用いて水関准教授と議論を行い、現在、論文投稿段階に入っている。

さらに、すでに開発済みである Nd3+:APLF ガラスを試料として用いて、時間分解発光スペクトルの測定を行った。

４．ま と め

上記のように、現在はバンド計算に必要な最小限の実験データの取得段階にある。その過程で理論的内容を含めて議論を行い、取得したデータを元に随時、論文発表も進めている。バンド計算に必要な他の情報の計測手法に関しても議論しており、KEK での時間分解 XRD 計測も検討段階に入った。さらにガラスの製作者と相談し、EXAFS 解析の準備にも取り掛かっている。ガラスのバンド計算はこれまでに例がなく、実際に行うには今しばらく時間がかかると思われるが、実現すれば材料設計分野の重要な指針の一つとなるため、慎重にすすめていくべきであると考える。

金属ガラスのガラス遷移温度以下域でのクリープ挙動とその機構の解明

研究代表者
宇部高専・機械工学科・藤田和孝

研究分担者
宇部高専・専攻科学生・木原 好昭

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

$Zr_{50}Cu_{30}Al_{10}Ni_{10}$ 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．この温度の場合も，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生じると予想された．これらのことより，Zr50 は T_g の少なくとも 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分かった．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って緩和が追いつかず複数のせん断帯がほぼ同時に発生・進展し，その中の主となるせん断帯の方向に少しすべった後，引張破壊したとみられた．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．これらのことは，最も良く用いられている共晶組成の $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ at.%BMG（Zr55）においても確認された．Ni の割合が多く耐熱性に優れると考えられる Zr50 と共晶組成の Zr55 を用い，T_g に対する試験温度 T の比と，引張強さ σ_B に対する試験応力 σ の比を同じにした条件下で一定荷重試験を実施したところ，クリープ曲線は概略一致し，破断ひずみは Zr50 の方が大きい傾向を示した．Zr55 において T =473K と T_g より 200K 以上低い温度下（T/T_g=0.69）において，σ/σ_B =0.65 と 0.52 の応力を負荷したところ,約 200 日から 300 日で定常クリープ域に達したとみられた．これらのクリープ変形は，試験片平行部で一様に生じ，粘性流動による均一変形により生じたものと考えられた．ひずみ速度に比例する応力指数は，比較的高い温度の T/T_g=0.84，0.81 では約 6（σ/σ_B =0.20～0.63）であり，低い温度の T/T_g=0.69 では約 1（σ/σ_B =0.52～0.65）を示した．

３．研究成果

微小部 X 線回折装置を用いてより正確な XRD 測定を行った結果，クリープ変形量が多い場合は処女材と比較して格子間距離が狭くなり，試験日数が長く変形量が少ない場合は逆に広くなる傾向が見られた．常温における繰返し一定荷重振幅下の変位振幅は繰返しとともに若干減少した．これらの原因は明かではないが，T_g 以下における β 緩和機構が温度・応力により異なることが考えられる．なお，常温における繰返し一定荷重振幅試験においては，陽電子寿命測定の結果，フリーボリュームが減少する傾向が見られた．

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，T と σ をそれぞれ T_g と σ_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した．しかし，破断ひずみは組成により異なった．ひずみ速度に比例する応力指数は，温度が高いに場合には約 6，低い場合には約 1 を示し，また常温における繰返し一定荷重振幅下の変位振幅は繰返しとともに若干減少した．これらの結果は，β 緩和機構が温度・応力により異なることを示唆した．

研　究　課　題　名
ZnO 結晶化ガラスの発光特性と欠陥評価

研究代表者名
東北大学・大学院工学研究科・高橋儀宏

１．はじめに

ワイドバンドギャップ酸化物半導体である酸化亜鉛（ZnO）は，紫外発光素子として注目されている GaN の代替材料や薄膜トランジスタとして注目を集めている．ZnO は低エネルギーの電子線に対して欠陥に由来する明瞭な緑色発光を示すことから発光材料や表示板として利用されている．一方で，薄膜や単結晶材料合成には大規模な設備が必要であり，より簡便かつ安価なプロセスが要求されている．ガラス材料は組成および物性の自由度が極めて高く，熱処理することで所望の結晶を析出することが可能である．このことから，ガラスの結晶化を利用した材料創製「結晶化ガラス法」により，ガラスの利点と ZnO の特徴を併せ持つ新規機能性材料の創出および光学材料への応用展開が期待できる．

２．研究経過

本研究において ZnO 結晶化ガラスの創製を目指し，広域的な組成設計と結晶化挙動の調査により，ZnO が単相析出するガラス組成の探索を行った．また走査型電子顕微鏡（SEM）により，析出結晶相の組織観察を行い，ZnO 結晶化の熱処理条件最適化や析出 ZnO 結晶の光物性評価なども実施した．現在，レーザー励起による ZnO 結晶化ガラスの発光スペクトル観察による発光メカニズムの理解や，結晶化試料に発生する欠陥種の特定を行っている．特に欠陥種の位置依存性を調査するため，顕微ラマン散乱測定と電子スピン共鳴（ESR）分析も併せて検討している．

３．研究成果

アルミノボロシリケート系をベースとする ZnO 含有ガラス（$10K_2O$–$5CaO$–$45ZnO$–$25B_2O_3$–$15SiO_2$–$9Al_2O_3$ 組成）を溶融急冷法（溶融条件 1400°C, 30 min）により合成し，等温熱処理（630°C, 30 min）を施したところ，ガラス表面に花状 ZnO ナノロッド集合体の形成を確認した（Fig. 1）．また結晶集合体のラマンスペクトルを測定した結果，酸素欠陥の存在で顕著となる A_1(LO)モードの出現を確認し，さらにこの欠陥は ESR により電子を 1 つトラップした酸素空孔 V_o^+であることが判明した．これらは前駆体ガラスの原料である ZnO 試薬からは観察されなかった．

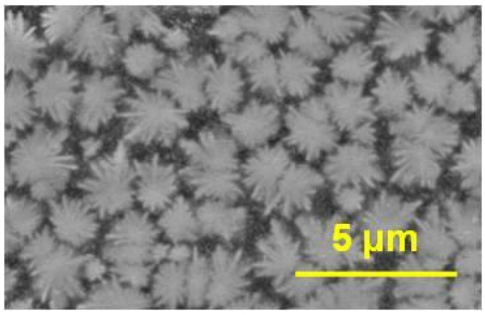


Fig. 1.　ZnO 結晶化ガラス表面の SEM 像.

ZnO 結晶化ガラスの表面領域および数 μm 程度表面を研磨した試料内部の領域において発光スペクトルを測定した結果，試料表面においてはバンド端発光に由来する鋭い発光ピーク（~3.3 eV）が観察され，さらに試料表面と内部では欠陥由来のスペクトル形状（1.5–3.0 eV）に差異が見られた（Fig. 2）．このエネルギー領域には過剰酸素（~1.9 eV）と酸素空孔（~2.4 eV）に由来する発光バンドが存在することが報告されており，スペクトルのデコンボリューションの結果，試料表面の ZnO 相は内部と比較し過剰酸素の寄与が支配的であることを突き止めた．これら研究成果は“2013 年（平成 25 年）第 60 回応用物理学会春季学術講演会”にて発表を行った（木下ら，講演番号 28p-A3-13）．

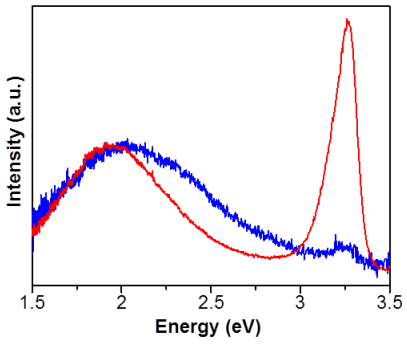


Fig. 2.　ZnO 結晶化ガラスの表面領域（赤）および内部領域（青）の発光スペクトル（励起光源には He-Cd レーザー325 nm；3.81 eV を使用）.

４．ま　と　め

本研究課題をさらに発展させることで，単結晶基板の代替材料として，作製コストの低減や大量生産の可能性が期待できる。特に ZnO を薄膜材料として利用するエピタキシャル成長用の半導体用基板や ZnO 結晶の欠陥発光とガラスの発光を利用した新規蛍光体等への応用も考えられる．

研　究　課　題　名
小角 X 線散乱法による非晶質アルミニウムケイ酸塩ナノ物質の解析

研究代表者名
産業技術総合研究所・地圏資源環境研究部門・月村勝宏

研究分担者名
産業技術総合研究所・地圏資源環境研究部門・鈴木正哉、東京大学・大学院理学研究科・村上隆

1．はじめに

非晶質アルミニウムケイ酸塩ナノ物質は、水蒸気や二酸化炭素を多量に吸着するので、デシカント空調や二酸化炭素の分離・貯蔵へ応用が進められている。この物質のナノ粒子の大きさや集合状態は吸着性能に影響していることが予測される。一方、現在東日本大震災の原子力施設での事故によって放出された Cs も非晶質アルミニウムケイ酸塩ナノ粒子に吸着されている可能性が高い。

このナノ粒子の大きさや集合状態を解明するために、X 線小角散乱を用いるのが最も有効であると考えた。高分子の形体(Matusoka,1999)や合金の相分離（Okuda,1999）の解析などに汎用されている。高分子などのナノ粒子の形体は、単分散した溶液中で測定しており、その解析手法も確立していると言える。しかし、ナノ粒子の集合体の解析法は確立されているとは言えない。ナノ粒子の集合体の解析手法については、デバイの剛体球モデルがあるが、空間占有率が 1/8 を越えると散乱強度が負になるとの矛盾が生じる。

そこで、本研究では、デバイの剛体球モデルの問題点がどこにあるかを明らかにするとともに、その問題点を解決する方法を検討した。

2．研究経過

球の集合体を、球の中心点の集合と球とのコンボリューションとして表した。その場合、球の集合体のフーリエ変換は、球の中心点の集合のフーリエ変換と球のフーリエ変換の積となる。散乱強度はフーリエ変換の絶対値の 2 乗であるから、球の集合体の散乱強度は、球の中心点の集合の散乱強度と球の散乱強度の積となる。球のフーリエ変換と散乱強度は簡単に計算できるので、中心点の集合の散乱強度を求めることである。一方、散乱強度は、動径分布関数のフーリエ変換として計算できるので、中心点の動径分布関数をどのように設定するかが問題である。まったくランダムに点が分布している場合は、動径分布関数を距離の 2 乗に比例する。半径 r の球が分布している場合は、中心点間の距離は、2r よりも大きくなる。そこで、距離が 2r よりも小さいときは動径分布関数がゼロであり、距離が 2r よりも大きいときは動径分布関数が距離の 2 乗に比例するとして、散乱強度を計算した。この結果、球の空間占有率が 1/8 を越えると、k=0 の近傍で散乱強度は負になる。これは、占有率が 1/8 を越えた場合にこのような点の分布が存在しないことを示している。このモデルは一見よさそうに見えるが問題があることは明らかである。この問題を解決しない限り、集合体の小角散乱の解析はできないと考えた。

点がランダムに分布している場合は、動径分布は距離の 2 乗に比例するとの簡単な関係にある。そこで、われわれは、これを出発として、球が重なり合わないように点を動かして動径分布がどのように変化するかを考えた。今、球 A と球 B とが中心点間の距離が D_1（<2r）で重なりあっているとする。球 A を球 B と重なり合わないように動かし、中心点間の距離が 2r となるようにすると、距離 D1 では動径分布関数が減少するが、距離 2r で動径分布関数が同じだけ増加する。この操作をすべての重なっている球について行うと、2r よりも小さい距離で動径分布は 0 となるが、その分距離 2r の値が高くなっている。球 A を動かすと球 AB 以外の球の距離も変化するが、ある距離で減った分その近くで増えているはずである。また、距離が大きくなるほど、減ったり増えたりする効果は打ち消し合って見えなくなる。以上のようなモデルで散乱強度を計算すると、k=0 の近傍で散乱強度は点の密度に比例するだけで、決して負にはならないことが判明した。以上のような拘束条件の基にモデルを作成し散乱強度が空間占有率の関数としてどのように変化するかを計算した。

3．研究成果

球の集合体のモデルを作成し、その散乱強度を計算した結果、単分散した球と集合体の球とでは、散乱強度の k 依存性が異なることが判明した。単分散した球では、散乱強度が k の増加とともに単調に減少するが、集合体では k の増加とともに一端減衰した後少し増加して減衰することが判明した。

4．ま と め

デバイの剛体球モデルの問題点を解明し正しいモデルを作成するための拘束条件を明らかにした。この結果、小角散乱による集合体の解析に新たな道を切り開いた。

研　究　課　題　名
サブナノクラスターを基盤とした新物質創製を目指す実験と大規模計算の協同

研究代表者名
豊田工業大学・クラスター研究室・市橋正彦

研究分担者名
未来科学技術共同研究センター・川添良幸、東北大学・金属材料研究所・水関博志、
東北大学・金属材料研究所・佐原亮二、九州大学・大学院理学研究科・寺嵜　亨、
豊田工業大学・クラスター研究室・安松久登

１．はじめに

数個から数十個程度の原子集合体であるクラスターでは、凝縮相では見られない特異な物性および反応性が観測されている。こうした現象の解明はサブナノ領域での機能性物質生成の指針として必要不可欠であることにとどまらず、物性・反応性の発現機構解明という非常に基本的な問題をも含んでいる。我々はサイズ選別したクラスターの物性・反応性を実験的に研究するとともに、理論グループとの緊密な連携のもとで実験結果の解析を進めている。ここではチタンクラスターの反応性および反応機構を明らかにするべく研究を行った。チタン表面は比較的活性が高いことが知られているが、この反応性を担っているナノ構造体の反応性に関しては原子レベルではまだ十分に理解されていない。我々は、n = 4–16 のサイズ範囲で Ti_n^+と N_2 との反応断面積を測定するとともに、この反応機構を解明する端緒としてクラスターの安定構造を求め、エネルギーに関する考察を行った。

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、レーザー蒸発法を用いて高真空下で生成した Ti_n^+を質量選別した後、1 回衝突条件のもとで N_2 と反応させ、生成物を質量分析法により同定し、反応断面積を求めた。この反応過程を考察するために、密度汎関数法(Gaussian09)を用いて、Ti_n^+, $Ti_nN_2^+$などの安定構造を求めた。

３．研究成果

衝突エネルギー0.4 eV で Ti_n^+と N_2 とを反応させた実験では $Ti_{n-1}N_2^+$の生成が観測された。また、この反応断面積はサイズとともに増加する傾向を示す。この反応は以下のような中間体 $Ti_n^+(N_2)$, $Ti_nN_2^+$を経由して進行すると考えられる。

$$Ti_n^+ + N_2 \rightarrow Ti_n^+(N_2) \rightarrow Ti_nN_2^+ \rightarrow Ti_{n-1}N_2^+ \qquad (1)$$

一方、いったん生成した $Ti_n^+(N_2)$あるいは $Ti_nN_2^+$から再び N_2 が脱離する逆反応も進行する。サイズによる正反応および逆反応の起こりやすさの違いから、反応断面積のサイズ依存性が生じていると考えられる。この解明の端緒として、まず密度汎関数法を用いて Ti_4^+, $Ti_4N_2^+$, および $Ti_3N_2^+$の安定構造を求め、エネルギーの比較を行なった。図 1 に示すように、N_2 の分子状吸着の吸着エネルギーは 2.67 eV、解離吸着の吸着エネルギーは 6.38 eV である。Ti–N の結合エネルギーが非常に大きいため、N_2 の解離吸着では大きなエネルギーが発生することがわかる。このため $Ti_4N_2^+$の Ti–Ti 結合が開裂し、Ti 原子が脱離する。

４．ま　と　め

この量子力学計算は(1)の反応が Ti_4^+の場合には発熱的に進行することを示している。実験で得られたこの反応断面積は 0.3 Å^2 程度であり、理論的な衝突断面積に比べるとその 10%程度にすぎない。そのため Ti_4^+と N_2 との反応には 0.4 eV より大きな活性化エネルギー障壁が存在することが示唆される。今後は時間依存-密度汎関数法をベースとした分子動力学計算を用いて、活性化エネルギー障壁を含めた反応ダイナミクスを解明していく。また、サイズによる反応ダイナミクスの違いに関しても考察を行なっていくことを計画している。このような実験と計算との協同によって、反応機構に関する根源的な理解を進めるとともに、これを生かして将来的な新物質創製へとつなげていく。

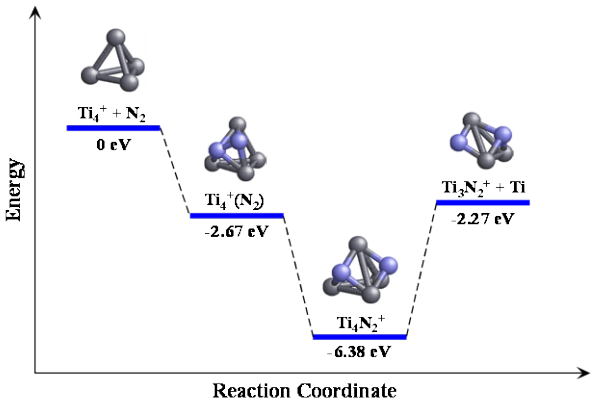


図 1. $Ti_4^+ + N_2 \rightarrow Ti_3N_2^+ + Ti$ の反応におけるエネルギー変化。クラスターの構造の灰色の丸はチタン原子を、青い丸は窒素原子を表す。

研 究 課 題 名　単結晶強誘電体ナノロッドアレイの圧電特性とドメイン構造の観察

研究代表者名
名古屋大学・大学院工学研究科・山田智明

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・木口賢紀
名古屋大学・大学院工学研究科・安本洵

１．はじめに

強誘電体は優れた圧電性を示すことから、薄膜化する事で“究極の小型圧電材料”としての応用が期待されている。しかし、薄膜は基板に拘束されているため、その圧電特性はバルクの単結晶やセラミックスよりも大幅に低いことが知られている。一方で、ナノロッドのような基板上に成長した１次元構造では、基板の拘束を受けずに格子の変形やドメイン分域の移動が可能であるため、薄膜よりも大きな圧電特性が期待されるほか、１次元構造に特異な境界条件によって、バルクや薄膜にはない巨大な圧電特性を示す可能性も理論的に示されている。

我々は、高い圧力領域（数 Torr）でのレーザー堆積法により、強誘電体 $Pb(Zr,Ti)O_3$ の単結晶ナノロッドアレイの成長に成功している。これまでの共同研究で、$Pb(Zr_{0.35}Ti_{0.65})O_3$ ナノロッドの微構造・化学組成分布・ドメイン構造に関する知見を得たほか、(001)配向したナノロッドは薄膜よりも高い圧電性を示す事を見出した。本年度は、昨年度の継続研究に加え、ナノロッドと薄膜における結晶方位依存性を明らかにする事を目的とした。

２．研究経過

本研究では、上記の手法で $(100)SrRuO_3//SrTiO_3$ 及び $(111)SrRuO_3//SrTiO_3$ 上にそれぞれ(001)、(111)配向成長させた $Pb(Zr_{0.35}Ti_{0.65})O_3$ ナノロッドと薄膜を用いた。XRD によりドメイン構造を、TEM により微構造とドメイン構造を調べた。また、ピエゾ応答顕微鏡と電界下放射光 XRD を用いて圧電特性を調べた。

３．研究成果

ナノロッドや薄膜の結晶方位の違いが圧電特性に及ぼす影響を明らかにするために、(001)配向に加え、(111)配向した試料のドメイン構造と圧電特性を調べた。図 1 に(111)薄膜の断面 TEM 像と回折像を示す。薄膜は基板と同じ結晶方位でエピタキシャル成長しており、強誘電性ドメインに由来する傾斜したコントラストが観察された。

(111)薄膜の圧電特性を明らかにする目的で、薄膜に電界を印加した時の結晶格子面間隔の変化を放射光 XRD で測定した。その結果、(111)薄膜の圧電定数 $d_{33,f}^*$ は約 56 pm/V であり、これは(111)単結晶の圧電定数 d_{33}^* の理論値 56 pm/V と同じであった。このことから、(111)配向試料では、基板による拘束が圧電特性に与える影響はきわめて小さいことが示唆された。これは、ナノロッドと薄膜で大きな圧電定数の違いが観測された(001)配向とは大きく異なる。本研究により、基板拘束が圧電特性に及ぼす影響の低減には、ナノロッドのようなナノ構造化に加え、結晶方位制御でも可能であることが示された。

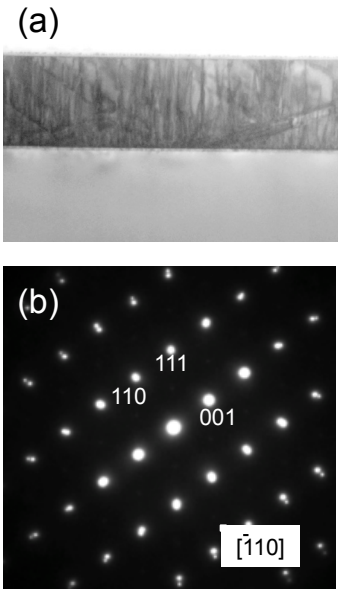


Fig.1 Cross sectional TEM image (a) and diffraction pattern (b) of (111)-epitaxial $Pb(Zr_{0.35}Ti_{0.65})O_3$ film on $(111)SrRuO_3//SrTiO_3$.

４．ま と め

昨年度実施した(001)配向ナノロッドと薄膜の比較実験では、基板に拘束された薄膜の圧電特性はバルクよりも低く、基板に拘束されないナノロッドの圧電定数はバルクと同様であることが明らかにされた。しかし本年度の研究でナノロッドと薄膜の結晶方位依存性を調べた結果、(111)配向では基板に拘束された薄膜でもバルクと同様の圧電定数を示す事が明らかとなった。従って、基板拘束が圧電特性に及ぼす影響の低減には、ナノロッドのようなナノ構造化に加え、結晶方位制御でも有効であることが示された。

【研究部】

研　究　課　題　名
高エネルギー反応場による強誘電体キャパシタ用新規材料の開発

研究代表者名
大阪府立大学・工学研究科・齊藤丈靖

研究分担者名
大阪府立大学・工学研究科・政岡弘侑、髙田瑶子、中田洸樹

１．はじめに

半導体の高集積化・微細化は絶え間なく進んでいるが、磁性体、相変化材料、強誘電体などの新材料を用いた不揮発素子の開発も盛んである。用いられる材料は単酸化物から複合酸化物へ、また、構造が２次元から３次元へと複雑化している。超臨界二酸化炭素を用いた薄膜作成法は三次元形状に対して組成・形状が均一な多元系絶縁膜を析出させる有望な方法の１つである。本研究では、高エネルギーな反応場である超臨界二酸化炭素を用いて、強誘電体に代表される複合酸化物薄膜の成長機構の解明と薄膜の電気特性の評価を行う。また、レーザーアブレーション(PLD)を用いた非貴金属導電性材料のエピタキシャル成長を利用した強誘電体キャパシタの作成と評価を行い、将来の微細化に対応可能なプロセス技術を確立する。

２．研究経過

超臨界二酸化炭素を用いた薄膜作成法は、高速成長、良好な段差被覆性、安価な製造プロセス、原料の有効利用という利点があり、原料供給やコストに難点がある化学気相成長法や原子層成長法に置き換わる手法として期待されている。現在研究している超臨界二酸化炭素を用いた BiOx 薄膜、BiTiOx 薄膜形成プロセスでは、100nm 程度の膜厚評価、および、Bi/Ti 比の定量が難しい。そこで、RBS による膜厚、組成分析を行う。さらに、PLD で作成した強誘電体(PbLaZrTiOx)薄膜の組成分析を行う。

３．研究成果

図１に構造を示すマクロキャビティへの製膜では基板中央部に平坦部分が観察されたため、基板間での原料濃度は一定と近似する。原料由来の製膜速度($G.R._{原料}$)は原料の表面反応速度定数(k_s)と原料濃度($C_{原料}$)を用いて、

$$G.R._{原料} = k_s C_{原料} \qquad (1)$$

で表される。また、超臨界相で生成した中間体に対する物質収支式から(2)式が得られる。

$$D_i \frac{d^2 C_i}{dx^2} + k_g C_{原料} - \left(\frac{2}{W}\right) k_{s_i} C_i = 0 \qquad (2)$$

ここで、中間体の拡散係数(D_i)、中間体濃度(C_i)、中間体の生成速度定数(k_g)、基板間隔(W)、中間体の表面反応速度定数(k_{s_i})である。基板中央での製膜速度は原料と中間体の製膜速度の合計であるから、(1)、(2)式を用いて(3)式が得られる。

$$製膜速度(G.R.) = k_{s原料} C_{原料} + \frac{W}{2} k_g C_{原料} \qquad (3)$$

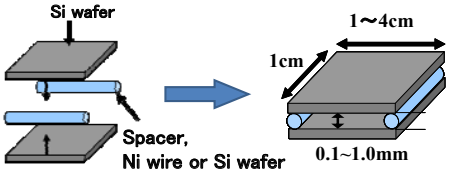


Fig. 1　Schematic image of macrocavity.

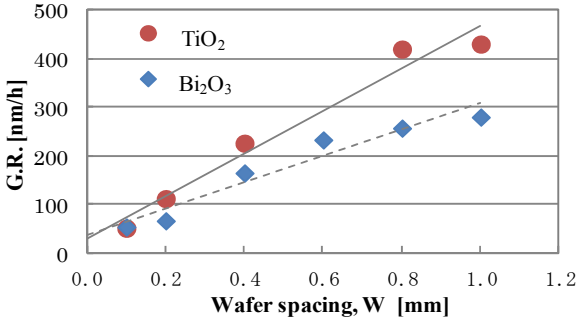


Fig. 2　Relationship between wafer spacing and growth rate.

図 2 に断面観察から得た、基板間隔(W)と MC 中央部での製膜速度の関係を示す。(3)式中の原料濃度($C_{原料}$)が仕込原料濃度と等しいと仮定すれば、切片から表面反応速度定数(k_s)、傾きから中間体の生成速度定数(k_g)が得られる。図 2 から、Bi_2O_3 薄膜形成において、$k_s = 1.7\times10^{-8}$ m/s, $k_g = 4.8\times10^{-5}$ 1/s 、TiO_2 薄膜形成において、$k_s = 5.8\times10^{-10}$ m/s, $k_g = 3.8\times10^{-4}$ 1/s となった。現在、より膜厚の測定精度を改善する取り組み、反応モデルの構築を進めている。

一方、強誘電体である PbLaZrTiOx 薄膜の Pb 組成は、電気特性に影響を与える。また、Pb は比較的蒸気圧が高いため、製膜条件や熱処理条件によって Pb 組成が変化するため、Pb 組成を正確に把握することが極めて重要である。RBS による組成分析の結果、ゾルゲル法と PLD 法を用いて製膜した PLZT 薄膜は、原料の仕込み Pb 濃度が同じであっても、異なる鉛組成を示すことが分かった。PLD 用ターゲットは高 Pb 濃度であることが要求されるため、さらなる最適化が必要である。

研　究　課　題　名
粒界修飾によるペロブスカイト型誘電体薄膜の絶縁性改善

研究代表者名
上智大学・理工学部物質生命理工学科・内田　寛

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・木口賢紀

１．はじめに

誘電体層と金属電極層の積層構造で作製された誘電体キャパシタ素子は誘電分極によりその内部に電荷を蓄積することが可能であり、電子回路での整流素子や電気エネルギーの蓄積デバイスなどとして近代産業で幅広く利用されている。現在、誘電体キャパシタ素子の性能向上を目指す材料開発指針の一つとして「キャパシタ誘電体層の絶縁性改善」が挙げられており、電気エネルギーの長期かつ大量保存、高温環境下でのデバイスの安定駆動、などといった利点を享受する上で重要な役目を果たす。

本研究では誘電体層として多結晶質セラミックス薄膜を使用した所謂「セラミックス薄膜キャパシタ」に注目し、それらにおける絶縁性改善の指針を提供することを目指す。セラミックス薄膜キャパシタにおける主要な蓄電損失要因である“粒界電気伝導”を抑制するため、粒界構造の修飾により電気伝導パスの除去あるいは不活性化を狙うことにより、それらキャパシタでの大幅な絶縁性改善が実現できると期待する。

２．研究経過

粒界修飾されたペロブスカイト型誘電体薄膜の作製は化学溶液法に基づいた材料合成手法により作製した。すなわち、金属アルコキシド、酢酸塩および硝酸塩より調製したアルコール溶液を前駆体として、数十～数百ナノメートル程度の積層サイズを有した誘電体酸化物の薄膜材料を合成した。その際、基板種として金属酸化物ナノシート $Ca_2Nb_3O_{10}$ を単相被覆した Pt 電極付 Si ウェハ[(001)*ns*-CN/(111)Pt/TiO_2/SiO_2/(100)Si]を使用することで結晶配向性の整列された薄膜材料を合成し、その直上に Au 上部電極を真空蒸着することで MIMS キャパシタ素子を製造した。

３．研究成果

まず層状構造酸化物誘電体 $CaBi_4Ti_4O_{15}$ (CBTi)薄膜を用いたキャパシタ素子に着目し、粒界相 $Bi_{12}SiO_{20}$(BSO)による粒界構造修飾を検討した。上述の化学溶液法による材料合成では約 2 mol%の BSO が CBTi の結晶相ならびに結晶配向性を阻害することなく薄膜内に導入することができた。キャパシタ特性の温度依存性に関する評価結果より、粒界修飾を実施したキャパシタでは 200°C 以上の高温領域での誘電損失が低減され、温度依存性の少ない安定したキャパシタ特性を維持することができた (Fig. 1)。あわせて室温におけるキャパシタの絶縁破壊電場は粒界修飾の実施により約 100 kV/cm から 300 kV/cm 以上まで改善された。これらの結果は、作製されたキャパシタ素子の CBTi 誘電体層が明瞭な結晶粒界を有する多結晶体構造から構成されるために粒界伝導による絶縁性低下が発生すること、ならびに粒界修飾が実施されたキャパシタ素子では粒界相に比較的絶縁性の高い BSO 相が析出することで絶縁性の低下が抑制されたことを示唆する(Fig. 2)。

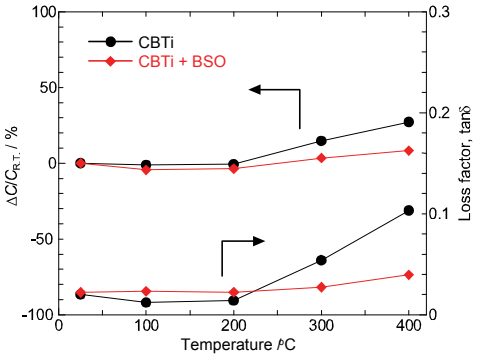


Fig. 1: Temperature change of capacitance and dielectric loss of CBTi-based capacitors.

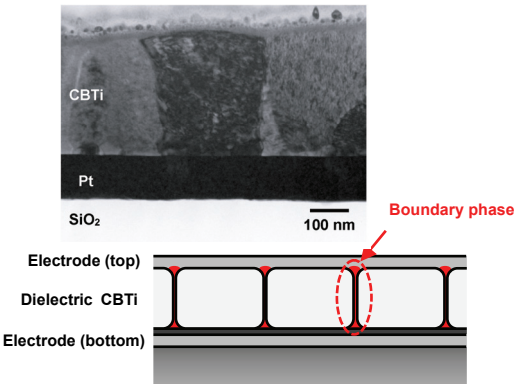


Fig. 2: Typical cross-sectional image of non-doped $CaBi_4Ti_4O_{15}$ film (above) and schematic image of grain-boundary modification by $Bi_{12}SiO_{20}$ phase (bottom).

４．ま と め

セラミックス薄膜キャパシタにおいて、その多結晶体構造を粒界相により修飾することにより絶縁特性の改善が期待できると判明した。しかしながら修飾に係る粒界相析出の最適条件（化合物種、分布状態等）は未だ確立されておらず、現時点では十分な絶縁性改善は達成されていない。高耐圧ならびに高温対応可能なセラミックス薄膜キャパシタを実現するために最適な粒界修飾条件に基づく更なる絶縁特性の改善が強く期待される。

研 究 課 題 名
低温で融解する錯体水素化物混合物の水素吸蔵・放出特性に関する研究

研究代表者名
関西大学・化学生命工学部・竹下博之

研究分担者名
関西大学大学院・理工学研究科・山本亮子
関西大学大学院・理工学研究科・畑本大貴
関西大学・化学生命工学部・宮崎友司郎
東北大学・金属材料研究所・高木 成幸
東北大学・金属材料研究所・松尾 元彰
東北大学・金属材料研究所・折茂 慎一

１．はじめに

錯体系水素貯蔵材料の水素貯蔵・放出反応速度の改善のための一つの方策として、流体化（融解）により構成イオンの移動を容易にすることが挙げられ、アミド系などで顕著な効果が現れることが分かっている。しかしながら、（平衡温度にもよるが）どの程度低温まで反応速度の改善が可能であるか、あるいは適用可能な系に制約があるか否か、という点については不明な点が多い。特に前者については、より低融点であると考えられる擬二元系等の錯体水素化物の混合物により評価を行う必要があると考えられるが、その基礎となる擬二元系状態図の整備すら不十分な状況にある。以上のことから、本課題では、(1)擬二元系状態図の作成、(2)状態図の作成を通して見出した低融点の混合物による水素吸蔵・放出特性の評価、という２段階の検討により、上記の点についての知見を得ることを目標とする。対象とする系については、$LiBH_4$-$NaBH_4$ 擬二元系などのボロハイドライド系と、これまでの検討により概要は明らかではあるが、状態図の細部に不明な点が残る $LiNH_2$-$NaNH_2$ 擬二元系などのアミド系とした。

２．研究経過

$LiBH_4$-$NaBH_4$ 擬二元系および $LiNH_2$-$NaNH_2$ 擬二元系ともに、原料の $LiBH_4$ と $NaBH_4$、および $LiNH_2$ と $NaNH_2$ を種々のモル比となるよう秤量し、乳鉢・乳棒で混合した。混合物の熱的挙動に関しては示差走査熱量分析を、構成相については X 線回折装置、フーリエ変換赤外分光法および顕微ラマン分光法を、また混合物の融解・凝固の挙動についてはレーザー顕微鏡によるその場観察を、それぞれ実施した。水素化特性については、今回はジーベルツ型装置、残留ガス分析装置（四重極型質量分析計）および高圧型示差走査熱量分析を用いて評価した。いずれの実験においても、水蒸気や酸素を極力除去した雰囲気下での試料の取り扱いを行った。

なお、$LiBH_4$-$NaBH_4$ 擬二元系については、状態図の概形を得ることはでき、後述するように共晶系と考えられたが、共晶組成については十分には明らかにできなかったため、水素化特性については評価していない。一方、$LiNH_2$-$NaNH_2$ 擬二元系については、これまで検討が不十分であった 70～100mol%$NaNH_2$ の組成について検討したところ、混合物が非常に分解しやすく再現性のよいデータを得ることが困難であったため、逆に混合物の分解特性をおもに検討することとした。

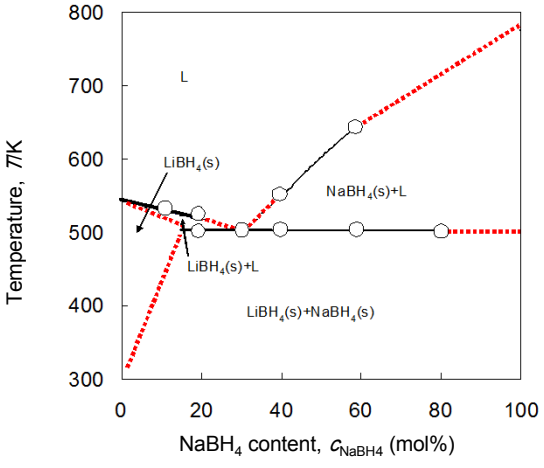


図 1 $LiBH_4$-$NaBH_4$ 擬二元系の相図（概略図）

３．研究成果

$LiBH_4$-$NaBH_4$ 擬二元系の示差走査熱量分析では、1)広い混合物組成範囲にて、約 500K での可逆的な反応または相転移を示すピークが出現、2)$LiBH_4$ の低温相と高温相の相転移温度が約 10K 低下、という２点の特徴が表れた。上記 2)

の特徴は、1)で指摘した可逆的な変化を検出する前には認められず、後でのみ認められることから、この 500K 付近での変化は混合物の融解であり、2)の現象は $LiBH_4$ 結晶中の Li^+ イオンの一部を Na^+ イオンが置換した為に起こったのではないかと推定した。また、X 線回折およびフーリエ変換赤外分光からは、少なくとも加熱・冷却後の混合物には、$LiBH_4$ および $NaBH_4$ 以外の相は認められなかった。以上の結果および考察から、$LiBH_4$-$NaBH_4$ 擬二元系の相図の概形は図 1 のような共晶系であると考えた。共晶組成は不明であるが、示差走査熱量分析の結果から、30mol%$NaBH_4$ 付近と推定された。そこで、この混合物の融解・凝固の挙動を確認するため、レーザー顕微鏡によるその場観察を試みた。図 2 に、プログラム温度 498.8K および 511.2K で得られた $LiBH_4$-60mol%$NaBH_4$ 混合物顕微鏡画像を示す。なお、本画像では固体が灰色がかった色で、液体が無色透明に見える。一部が液体化した 511.2K の方が光の透過性が良く、明るくなっている。498.8K の画像中の右上に認められる白っぽい筋状の模様が 511.2K では認められないが、これは液状化した（固体を含む）混合物が試料容器の底を広がっていく過程で生じたものである。これらのことから、500K 付近の相転移が融解・凝固を伴うものであることを確認することができた。

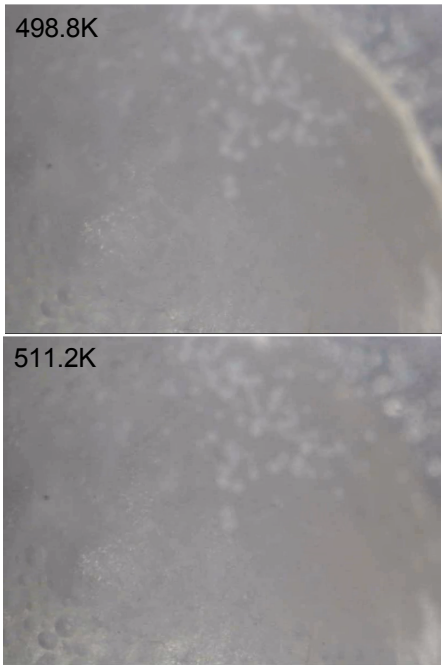


図 2 $LiBH_4$-60mol%$NaNH_4$ 混合物のプログラム温度 498.8K および 511.2K におけるレーザー顕微鏡画像

$LiNH_2$-$NaNH_2$ 擬二元系については、従来 773~873K の温度範囲で起こると報告されていた $NaNH_2$ の分解が、$LiNH_2$ の混合により $LiNa_2(MH_2)_3$-$NaNH_2$ 系の共晶温度付近の 450K 付近でも起こることが分かった。ただし、$NaNH_2$ の分解は、その融点が 480K 付近と非常に低いにもかかわらず、その融解温度以上に加熱しても非常に長い潜伏期を示すことも分かった。構成原子・イオンの流動性が確保できる液体状態の水素化物の分解が明確な潜伏期を示す理由については、今後の検討課題である。

４．ま と め

今年度の本課題の成果と今後の課題は以下のようにまとめられる。

１．$LiBH_4$-$NaBH_4$ 擬二元系に関しては、500K 付近に共晶温度を持つ共晶系であり、その共晶組成は 30mol%$NaBH_4$ 付近にあると推定される。今後、精密にその組成を求め、融解温度の低下による水素化特性の改善の程度について明らかにしていきたい。なお、状態図については、概形は得られたものの、中間温度での中間相の出現の可能性は現時点では完全には否定できず、また、$NaBH_4$ の混合による $LiBH_4$ の相転移温度の低下が Li^+ イオンの Na^+ イオンの部分置換によるものであるかどうかについても確認の必要がある。

２．$LiNH_2$-$NaNH_2$ 擬二元系に関しては、高 $NaNH_2$ 濃度側と $Li_3Na(NH_2)_4$、つまり 25mol%$NaNH_2$ 濃付近の相転移に関する確認が不十分であるため検討を進めたが、高 $NaNH_2$ 濃度側では $NaNH_2$ の分解が起こりやすくなるため再現性に問題が残る結果となった。一方、融解温度が 480K 付近である $NaNH_2$ の単体は 773~873K で分解するとされているが、$LiNH_2$ の混合により $LiNa_2(MH_2)_3$-$NaNH_2$ 系の共晶温度付近の 450K 付近でも起こることが分かった。ただし、明瞭かつ長い潜伏期があり、その理由については今後検討が必要である。

昇華法における結晶成長の熱力学解析

九州大学・応用力学研究所・柿本浩一

東北大学・金属材料研究所・宇田　聡

はじめに：エネルギーと環境問題の喫緊の課題の一つである省エネルギーに対応した解決策として、電力変換装置や電気自動車用等に用いられる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結晶多形の制御が重要である。本提案は、過去 40 年にわたって解決できなかった結晶多形制御を、結晶成長パラメータの精密制御により実現することである。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、従来ほとんど定量的に議論されていなかった不純物ドーピングによる表面エネルギーを制御することにより、これを可能にすることが目的である。これにより、SiC の結晶多形の精密制御と結晶中の不純物ドーピング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：越境汚染が極めて深刻となってきている昨今、電気自動車のさらなる普及に関して高効率・省エネ化に向けた電子デバイスの実現が急務である。このような社会的要求から、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形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は本研究で使用している昇華炉の概念図である。本育成炉では、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。さらには、結晶の電気伝導度を制御するためにドープした不純物が、結晶多形の安定性にいかなる影響を与えるかについて検討を行った。図２は、6H SiC 種結晶の C 面上に、各種結晶多形をもった 2 次元核の発生確率を決定する核形成自由エネルギーを炉内温度と圧力の関数として計算結果を示した。ここで、窒素を添加した場合と無添加の場合について計算結果を示した。これより、高温でしかも低圧力になると各結晶多形のエネルギー差が小さくなり、結果として結晶多形の混合が生じやすい状況となる。また、この中で窒素添加したほうが無添加よりも 4H SiC 結晶が育成しやすいとの結果が得られており、実験により得られた傾向と一致していることがわかる。すなわち、結晶育成中に窒素を添加すると、C 面における 4H SiC 結晶が安定して育成することが可能であることが明らかとなった。また、この傾向は、図３，４に示すように Si 面においても確認され、窒素添加は 4H SiC を安定の育成することが可能な手法の一つであることがわかった。

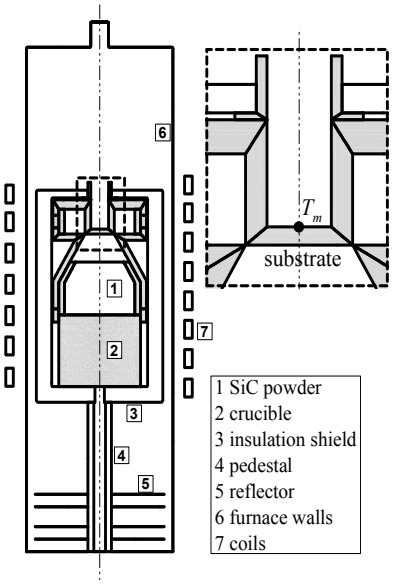


図１　昇華法炉の構成図

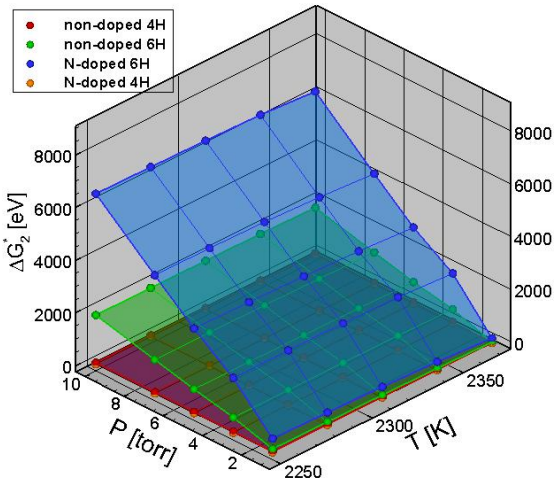
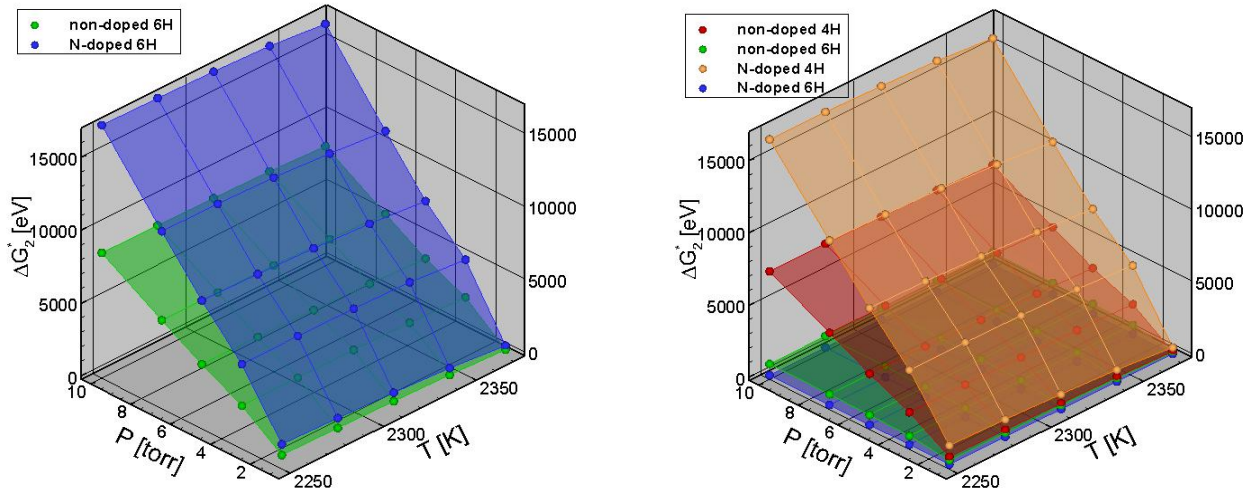


図２各結晶多形の核生成エネルギーの成長条件依存性

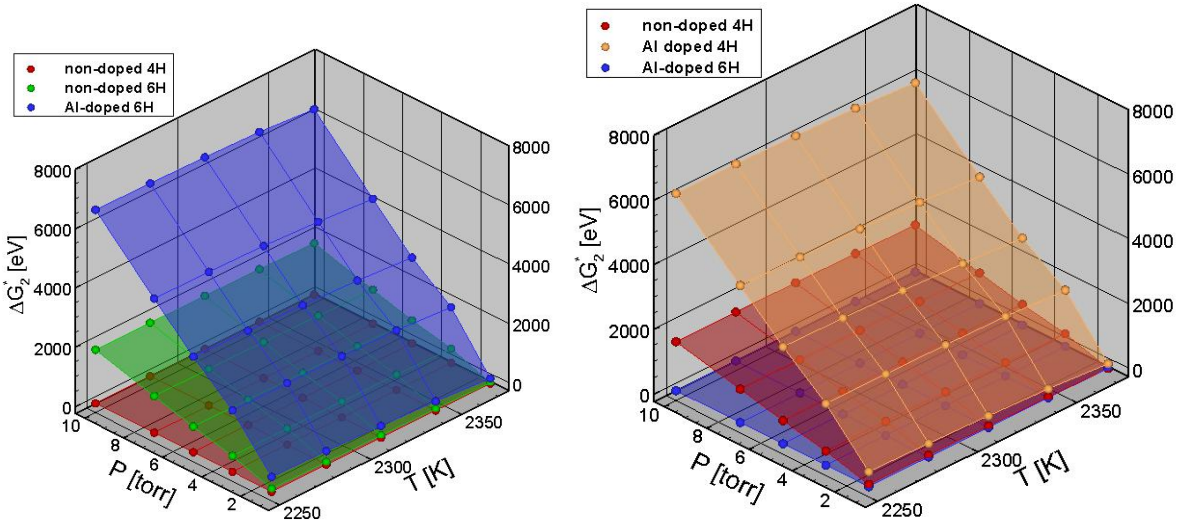
図 3 (a), (b) は、それぞれ 6H SiC と 4H SiC 種結晶の Si 面上に、各種結晶多形をもった 2 次元核の発生確率を決定する核形成自由エネルギーを炉内温度と圧力の関数として計算した結果を示した。この結果から、Si 面上では 6H SiC の成長が安定に起きることが明らかになった。

図 4 (a), (b) は、アルミニウム添加下における 6H SiC と 4H SiC 種結晶の Si 面上に、各種結晶多形をもった 2 次元核の発生確率を決定する核形成自由エネルギーを炉内温度と圧力の関数として計算した結果を示した。この結果から、Si 面上では 6H SiC の成長が安定に起きることが明らかになった。



(a) 6H seed　　(b) 4H seed

図 3　窒素添加下における Si 面上の各結晶多形の核生成エネルギーの成長条件依存性



(a) 6H seed　　(b) 4H seed

図 4　Al 添加下における Si 面上の各結晶多形の核生成エネルギーの成長条件依存性

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、不純物添加時における結晶多形の理論的考察を行った。今後、さらに結晶成長に関する諸パラメータ、特に結晶系が大きくなった場合の結晶多形に与える影響を明らかにしていく。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。

【研究部】

研　究　課　題　名
荷電コロイド粒子の電気泳動を用いた溶液成長結晶化モデル系の構築

研究代表者名
名古屋市立大学・大学院薬学研究科・山中 淳平

研究分担者名
名古屋市立大学・大学院薬学研究科・奥薗　透、豊玉彰子

１．はじめに

荷電コロイド粒子は水分散系中で静電反発により規則的に配列し、「コロイド結晶」構造を形成する。静電反発力の大きさは、主として粒子濃度φ、粒子電荷数Z、イオン強度 Iの3パラメーターで決まる。コロイド系には、（1）一粒子が光学顕微鏡で観察可能、（2）運動が遅く実時間観察が容易、（3）静電反発力の大きさが広範囲に可変、という利点があり、モデル系として研究されてきた。しかし従来の研究は平衡論が主体であり、結晶成長過程に注目した例は少ない。本課題では、荷電コロイド粒子を直流電場により泳動させて部分的に濃縮し、φ値を増加させて結晶化する新規な手法を検討する。光学顕微鏡法によりコロイド粒子の運動と秩序化過程をその場・実時間観察する。

本申請の共同研究先である宇田聡教授の研究室では、これまでに電場下における溶液からのタンパク質の結晶化を詳細に検討されており、大型単結晶試料の作成に成功されている。また、当該検討のために、直流電場印加装置を備えた光学顕微鏡を構築されている。本研究は本装置を使用させて戴き検討する。

溶液からの結晶成長機構については、これまでに膨大で詳細な知見が集積されているが、個々の原子・分子のその場・実時間観察は容易ではない。本課題はこのような結晶成長の素過程を構成単位レベルで可視化できるモデルを作成するものであり、結晶成長機構の解明に役立つものと期待する。

２．研究経過

本年度は次のように共同研究を実施した。

（1）平成24年5月16日：宇田教授の研究室を訪問し、宇田教授、野澤助教と共同研究に関する討議を行ったほか、宇田教授グループのコロイド結晶における不純物排除に関する研究に関してディスカションを行った。当該研究は、コロイド粒子に、不純物としてさまざまなサイズの粒子を少量混合し、結晶成長過程で結晶/非結晶への不純物の分配を検討されたもので、結晶成長の理論的体系をコロイド系に適用された画期的なものである。不純物粒子の電荷数測定が重要であることから、これについて名古屋市立大で電場印加による測定を実施することとなった。この後、サンプルを送付戴き測定した他、宇田研の大学院学生も名古屋市立大に来られ、測定を行った。

（2）7月25日～28日：仙台で開催された、結晶成長国際スクールに参加したおり、粒子の電位測定値から表面電荷数を計算する手法などについて、宇田教授、野澤助教とディスカッションを行った。

（3）2月21日～2月22日　宇田教授研究室を訪問し、セミナーに参加し、最近の研究成果を発表するとともに、共同研究に関する討議を行った。

（4）共同研究に関わる粒子合成等の実験を、名古屋市立大学で行った。

３．研究成果

（1）宇田研究室にて研究された、コロイド結晶/非結晶相への不純物粒子の分配の研究について、表面電荷数の測定を一部担当し、またデータ解析のお手伝いをした。本研究はアメリカ化学会のThe Journal of Physical Chemistry誌に、"Impurity Partitioning During Colloidal Crystallization"（著者 Nozawa, Jun; Uda, Satoshi; Naradate, Yuhei; Koizumi, Haruhiko; Fujiwara, Kozo; Toyotama, Akiko; Yamanaka, Junpei）として掲載予定（平成25年4月1日現在）である。

（2）実験試料として、直径500nm程度で粒径分布の揃った荷電（直径10%以下）ポリスチレン（PS）粒子を合成・精製した（陰イオン性モノマーを共重合して、マイナス電荷を付与）。電場下での泳動を顕微鏡観察可能な、ゼータ電位測定装置（マイクロテック社、ZEECOM型）により、当該粒子の電位測定を行った。泳動速度の印加電位依存性などは実施していない。また、電場印加なしでのコロイド結晶成長の一粒子観察を行った。明瞭な成長面は見られず、表面は粥状であった。なお、本研究は継続課題として25年度の共同研究に採択いただいた。引き続き、検討を行いたい。

４．ま と め

本年度は、宇田教授・野澤助教らのコロイド系の不純物排除の実験に協力したほか、多数のディスカッションを行った。また、粒子合成や電場印可の予備検討を実施した。次年度も引き続き検討を重ねたい。

【研究部】

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・原田剛，今井済
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，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決定することが，本共同研究の目的である．これまでの共同研究から，この手法で界面エネルギーを決定できることを確認してきた．今回，不純物を添加して界面エネルギーを変化させた場合の析出する結晶相の違いに付いて，Zr 系合金に酸素を添加して結晶化過程を温度測定と高エネルギーX 線回折を用いてその場観察した．Zr 系合金に酸素を添加した場合，アモルファス化する場合と準結晶相が現れる場合があることが報告されており，界面エネルギーの変化により析出する相の関係を調べるのに適している．また，本研究の成果により，アモルファス合金の製造技術の革新が期待される．

２．研究経過

ZrPt,ZrCu,ZrNi 等組成比を変えた Zr 系合金と一緒に ZrO_2 粉末をアーク溶解し，Zr 系合金に酸素を添加した．この試料を融解し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 Ar ガス(0.5l/min)を噴出させて浮遊させ，CO_2 レーザーで融解し，レーザー出力を下げて冷却・凝固させた．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．また同時に 61keV の高エネルギー単色 X 線を試料に入射し，回折 X 線を２次元検出器を用いて 110msec の時間間隔で取得した．

３．研究成果

$Zr_{80}Pt_{20}$ に酸素を 25,1100,1700,5300PMO(ppm mass oxygen)添加した場合の，高温融体から冷却し凝固させた際の温度プロファイルを図１に示す。過冷却状態から凝固する際、潜熱を放出するため温度が上昇する．上昇し始める温度を核形成温度とし，融点との差を過冷却度とすると 1000PMO(ppm mass oxygen) の場合が最も大きく、5300PMO の場合では、過冷却していないことが分かる．それぞれの試料の冷却時の相変化は，X 線回折実験のから 1100PMO の場合で準結晶の析出比率が大きくなることがわかった．冷却曲線について，潜熱の放出を含めたエネルギー収支を熱バランス式を用いて界面エネルギー値を以下のように仮定して，核形成エネルギーを求めた．界面エネルギー値は，融体の短距離配位の構造を X 線回折実験より求め，固体側を結晶構造とアモルファス構造を仮定した算出した．この結果，1100PMO の場合にはアモルファス構造を仮定した場合の方が計算値と測定結果が良く一致することがわかった．この短距離配位の違いによる界面エネルギーの差ついて，添加した酸素との関係から議論を進めている．

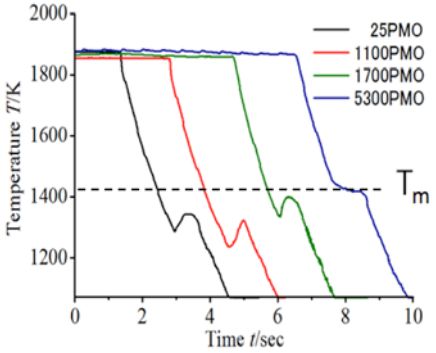


図 1. $Zr_{80}Pt_{20}$ 融体に酸素添加した場合の冷却曲線.

４．ま と め

Zr 系合金融液からの析出相について，酸素を添加した場合の界面エネルギーの変化と析出相の関係を，ガス浮遊法を用いて過冷融液からの凝固実験より調べた．この結果，$Zr_{80}Pt_{20}$ では 1100PMO の酸素を添加した場合に準結晶相の析出割合が多くなることがわかった．この結果について，固体側の短距離構造の違いによる界面エネルギーの差から検討した．添加酸素による界面エネルギーの変化については，今後の共同研究の検討課題である．

別　紙

【研究部】

研　究　課　題　名

半導体中転位を利用した磁性金属ナノワイヤの作製

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、西本一恵

東京理科大学・基礎工学部・大西孝夫、田村隆治

１．はじめに

理想的な結晶では原子が三次元的に規則正しく並んだ構造をとっているのに対して、実在する結晶では必ず格子欠陥を含んでいる。結晶のバルク領域を特性の起源として利用する場合、格子欠陥は特性に悪影響を及ぼすことになる。特に、半導体デバイス材料においては、線欠陥である転位の導入がしばしばデバイス性能の劣化を引き起こすことが知られている。そこで、半導体デバイスでは長年、転位の導入を極力抑える努力がなされてきた。しかしながら近年、著しい半導体デバイスの微細化に伴い、たった一本の転位の導入が、無視できない性能劣化をもたらす可能性があり、転位の導入による物性への影響とその機構を解明することは重要な課題となっている。一方、そのような転位自身、あるいは転位を積極的に導入した構造は、既存の材料にない新たな性質を発現する可能性を秘めており、転位を利用した新しい機能性材料の開発につながるものと期待される。

本研究では 2011 年度までに、狭ギャップ近藤半導体として知られている B20 型構造 FeSi 単結晶に塑性変形により意図的に転位を導入し、転位に沿った磁性金属ナノワイヤを作製する研究を行った。2012 年度は主に GaN 中の転位の伝導特性を走査型拡がり抵抗顕微鏡法(SSRM)で調べた。本稿ではこの研究について報告する。

２．研究経過

HVPE 法により作製したｎ型 GaN (キャリア濃度 $5\times10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$)単結晶を、$1.0\times1.0\times3.6\,\mathrm{mm}^3$ に切り出し、950℃で圧縮変形した。導入したせん断歪は約 5%である。TEM 観察により、主に転位線方向[0001]、バーガースベクトル $\mathbf{b}=(a/3)[1\bar{2}10]$ の刃状転位が導入されていることがわかった。転位密度は 10^9 - $10^{10}\,\mathrm{cm}^{-2}$ と見積もられた。変形前と変形後の試料の(0001)表面を機械研磨、光誘起電解研磨し、SSRM 観察を行った。(0001)面は変形後の試料に観察された刃状転位が終端する面である。このとき B ドープのダイヤモンドをコートした Si カンチレバー、または Ti-Pt 合金をコートした Si カンチレバーを用い、バイアス電圧 5～10V、室温で観察を行った。I-V 特性の測定も同時に行った。

３．研究成果

図１(a)は未変形試料、(b-d)は変形試料の SSRM 像である。バイアス電圧はすべて+9V である。(b)と(c)は同じ試料の異なる領域の像で、(d)は(c)の像中の四角で囲った領域の拡大像である。明るい領域が高伝導領域に対応する。すべての像で明るいスポット「導電性スポット」が観察されているが、変形試料の方がその密度がずっと高いことがわかる。(b)中の矢印はすべり方向を示す。変形試料のスポットはこのすべり方向に並んでいる。変形試料のスポット密度は 10^9 - $10^{10}\,\mathrm{cm}^{-2}$ 程度であり、TEM 観察で見積もられた転位密度とよく一致している。これらの事実から SSRM 像にみられる導電性スポットは変形で導入された転位に由来するものと結論できる。(d)の像に見られるスポットの半径は 20-30nm である。これはフレッシュなチップで観察した際の典型的なサイズであることがわかった。本実験では、チップと試料の接触部の半径は 20nm 程度であり、これが SSRM 像の分解能に相当する。観察されたスポットサイズは大体この分解能程度であることから、実際の伝導領域はせいぜい数 nm 程度であると結論できる。

図２(a)に Ti-Pt コート、ダイヤモンドコートのチップを用いて導電性スポット上で測定した I-V 特性を示す。す

べて異なるスポットで測定されたものである。測定データを種々の伝導モデルに基づいて解析した結果、Frenkel-Poole 伝導モデルが最もよく合うことがわかった。Frenkel-Poole モデルはキャリア・トラップサイトを介した伝導モデルであり、その I-V 関係は、

$$I = AV\exp\left[-\frac{q\left(\phi_t - B\sqrt{qV/\pi\varepsilon_0\varepsilon_s}\right)}{kT}\right] \qquad (1)$$

で与えられる。ここで q は電子の電荷、ϕ_t はトラップサイトからの離脱のためのバリア高さ、ε_0 は真空の誘電率、ε_s は比誘電率 A、B は定数である。式(1)は $\ln(I/V)=\alpha+\beta\sqrt{V}$ の形に変形できる。図２(b)は(a)の＋バイアスのデータの $\ln(I/V)-\sqrt{V}$ プロットである。すべてのデータに線形関係が見られ、Frenkel-Poole モデルが妥当であることがわかる。

４．ま と め

塑性変形によって n-GaN 単結晶中に導入した転位の電気的性質を SSRM 法および I-V 測定により調べた。導入された転位は転位線方向[0001]、バーガースベクトル $\mathbf{b}=(a/3)[1\bar{2}10]$ の刃状転位であり、これが電気伝導を示すことが明らかになった。伝導機構は Frenkel-Poole モデルでよく合うことがわかった。本成果は次の文献に発表された。

T. Yokoyama, Y. Kamimura, K. Edagawa and I. Yonenaga, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 61 (2013) 10102.

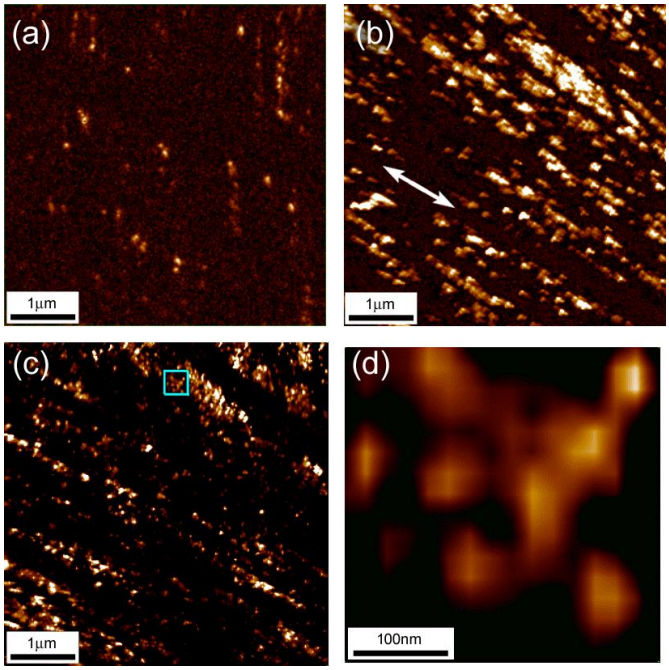


Fig.1: Typical SSRM images of the (0001) surface of undeformed (a) and deformed (b-d) samples.

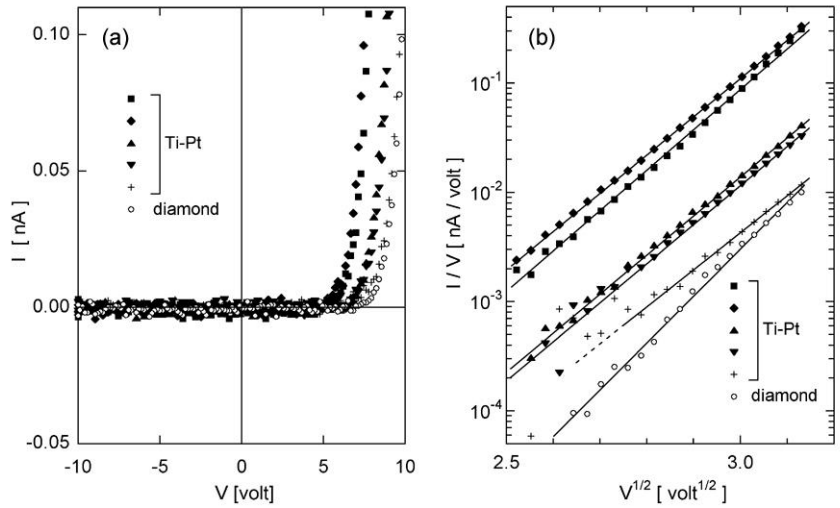


Fig.2 (a): Local I-V spectra measured at the positions of conductive spots in SSRM images using a conductive diamond coated tip and a Ti-Pt coated tip; (b): The data in (a) are replotted as $\log(I/V)$ - $\sqrt{V}$.

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
村尾優 井上海平 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として、また高効率 III-V 族太陽電池の下地基板もしくはボトムセルとしてゲルマニウム（Ge）が注目されている。我々は、石英るつぼ内の酸化ホウ素（B_2O_3）に覆われた Ge 融液から、無転位[1]もしくは高酸素濃度[2]の Ge 単結晶育成に成功している。また、Ge 結晶中の酸素が Si 結晶中の酸素と同様に転位の固着に寄与する[3]ことを明らかにした。本研究では、高酸素濃度 Ge 結晶中に形成される酸素ドナーの挙動について評価、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 結晶を育成した。石英るつぼに 150g の Ge 原料（>4N）と 20g の B_2O_3 塊を充填し、さらに高純度 GeO_2 粉末を 0.42at%添加して、as-grown における格子間酸素濃度([Oi])が $5.5\times10^{17}cm^{-3}$ の結晶を得た。得られた結晶を 5×5×3mm に切断後、550℃、1 時間の熱処理を行って結晶育成時に形成された酸素ドナーを消去した。その後、350℃で 1～360 時間石英封管内で熱処理を行った。結晶のキャリア濃度はホール効果測定により、結晶中の格子間酸素濃度[Oi]は FT-IR を用いて $855cm^{-1}$ の赤外吸収ピークから評価した。

３．研究成果

図 1 は、350℃の熱処理時間に対する[Oi]の変化である。熱処理時間が長くなるにつれて[Oi]は 6×10^{17} から $1\times10^{17}cm^{-3}$ に指数関数的に減少している。それに対応して、酸素ドナーに関わる $780cm^{-1}$ の赤外吸収ピークが増加した。図 2 は、熱処理時間に対するキャリア濃度 N_{TD} の変化を示す。キャリア濃度は熱処理時間に対して図 1 とは真逆の増加傾向にあり、$6\times10^{16}cm^{-3}$ 程度で一定となった。Si や Ge 結晶中の酸素ドナーはダブルドナーであることを考慮すると、酸素ドナー1 個あたりに関わる酸素原子個数（Δ[Oi]/(N_{TD}/2)）は熱処理時間に対して図 3 のように変化する。酸素ドナーに関与する酸素原子は、熱処理時間によって増加し、最終的に 17～18 個で一定となった。この結果は、Ge 結晶中の酸素ドナーが 350℃の熱処理開始直後は数個で形成されているものの、やがて酸素原子を多く取り込んで 18 個程度で安定化していることを示している。この結果は、他の方法で作製された酸素添加 Ge 結晶中の酸素ドナーの挙動[4]と類似であった。

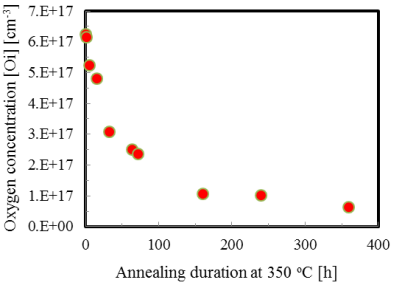


図 1　350℃の熱処理時間による格子間酸素濃度[Oi]の変化

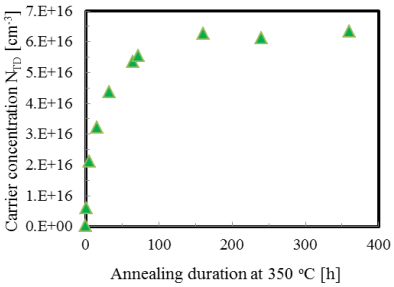


図 2　350℃の熱処理時間によるキャリア濃度の変化

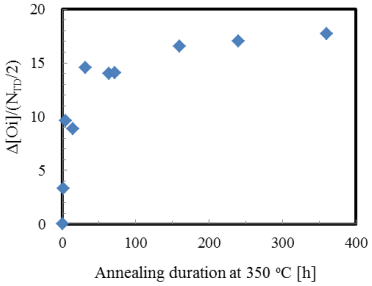


図 3　350℃の熱処理時間による酸素ドナー1 個に関わる酸素原子数の変化

４．ま と め

3 年間の共同研究を通じて、Ge 結晶に高濃度で酸素を添加することに成功し、その混入機構について明らかにした。また、結晶中の格子間酸素に起因する酸素ドナーに関する評価を行い、その振る舞いは Si 結晶中の酸素に類似であることを明確にした。これらのことを踏まえて、我々の方法で育成できる酸素添加による高強度 Ge 単結晶や B_2O_3 使用による低転位密度 Ge 単結晶が、将来太陽電池用途および電子デバイス用途で応用されることを期待している。

[1] T. Taishi et al., J. Cryst. Growth **311** (2009) 4615.
[2] T. Taishi et al., J. Cryst. Growth **312** (2010) 2783.
[3] Y. Murao et al., J. Appl. Phys. **109** (2011) 113502.
[4] P. Clauws, P. Vanmeerbeek, Physica B **273-274** (1999) 557.

研　究　課　題　名
格子欠陥の原子レベル実験と計算のつきあわせ

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・山本洋佑

１．はじめに

半導体や金属結晶中に存在する析出物や転位，界面等の格子欠陥の原子レベルの実験結果と計算結果とをつきあわせて，現象の理解を促進する手法の開発を目指す．固体材料で理論的，実験的に得られた知見を，実験研究者と理論研究者が相互に理解するのに有効な知識，手順をリストアップする．具体的には

・Si 中の P あるいは B のドープ量による転位の拡張幅の変動

を対象として検討を行った．

２．研究経過

西谷は，1 月 20 日-21 日東北大学材料研究所米永研究室に訪問し，米永教授を初め，大野准教授と議論を行った．この打ち合わせには，共同研究者の山本洋佑も同行した．共同研究者が行った「Si 中の P あるいは B のドープ量による転位の拡張幅の変動」の計算結果について報告した．また，いくつかの国内・国際会議での発表内容，専門誌への投稿について検討を行った．

３．研究成果

大野らは，Si 中転位芯の拡張幅のドーパント依存性について電子顕微鏡により詳しく観察した．それによる n 型ドーパントの P,As ドープ時には，アニーリング温度に応じて積層欠陥エネルギーが低くなり，ドーパントは積層欠陥部に濃化する．一方，p 型ドーパントの B をドープした時には，そのような現象が見られない．単純なバンド構造モデルによって，ドーパントが n 型か p 型かによる依存性と推測していた．

我々は，第一原理計算によって Si 結晶中の積層欠陥エネルギーのドーパントによる変化を調べた．第一原理計算には VASP を用いて，PAW 法による擬ポテンシャル，カットオフエネルギー350eV で計算を行った．計算セルは，積層欠陥を含んだ１６層(128 原子)で構成する Si の結晶モデルを作り，ドーパントを各層に配置してエネルギー変化を調べた．

その結果，n 型ドーパントの P,As の場合は，積層欠陥部に配置した時にエネルギーが低下し，一方，p 型ドーパントの B を配置した時はエネルギーが上昇するという結果が得られた．しかし，おなじ p 型の Ga を配置した時には，積層欠陥部でエネルギーが低下し，予測と矛盾する結果となった．
この結果を受けて実験を継続したところ，Ga では積層欠陥エネルギーが低下している事が判明した．計算の予測によって実験結果が修正される珍しい結果となった．

４．まとめ

実験研究者が持っている経験則や単純なモデルは研究を進めていく上での指針として重要である．計算は大概の場合そのモデルに根拠を与える程度の貢献しかできない．しかし，今回の研究においては，計算が重要な指針を与え得ることが示された．そのためには，実験研究者と計算屋が十分な議論を重ねて適切なモデルで研究を進めていくことが重要である事を示唆している．実験研究者と計算屋がペアを組む研究手法をより一般化するシステム構築を今後模索していく．

研　究　課　題　名
TransXend 検出器用シンチレータの開発

研究代表者名
京都大学大学院工学研究科　神野郁夫

１．はじめに

複数の要素検出器を X 線の入射方向に並べ，それぞれの要素検出器から電流出力を測定する TransXend 検出器は、予め，各要素検出器が様々なエネルギーの X 線に対してどのような応答をするかという応答関数を求めておくことで，測定結果の解析により入射 X 線のエネルギー分布を求めることができる。X 線の透過撮影において，個々の X 線のエネルギー測定を行うと，ヨウ素造影剤に敏感でビームハードニング効果が効かず非常に大きな体格の人の中にある小さな癌も観測できる等の利点がある。しかし、各 X 線のエネルギーをそれぞれ測定するには，かなりの長時間が必要となり、人間の X 線 CT にはエネルギー測定法は利用できないのが現状である。そこで、本共同研究では、吉川研究室吉川彰教授と TransXend 検出器用シンチレータを開発し、そのシンチレータを用いた TransXend 検出器の開発を目標とする。

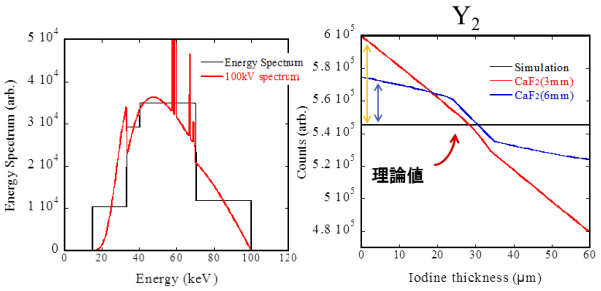
２．研究経過

これまで、TransXend 検出器を構成する母材検出器として、種類の異なる 4 種類のフッ化物シンチレータを用意した。その組成と物性については右表で示した通りであり、A～D のシンチの X 線応答の違いを利用して、応答関数、エネルギー分布の計算の高精度化を図った。

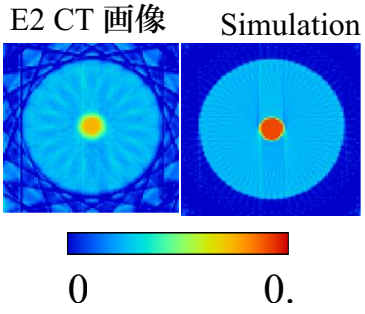
	シンチレータ組成	密度(g/cm^3)	実効原子番号
A	CaF_2 : Tb	3.2	30
B	$(Sr_{0.6}Ba_{0.4})F_2$: Tb	4.5	47
C	$(Sr_{0.1}Ba_{0.9})F_2$: Tb	4.8	52
D	BaF_2 : Tb	4.9	54

３．研究成果

各ヨウ素厚さを透過した X 線の電流測定値と前のスライドの表で設定した各エネルギー範囲の推定エネルギー分布数 Y1~Y4 により、シンチレータ A~D の応答関数 R をアクリル厚さ 1mm 毎に計算コードを用いて計算した。同一母材シンチ A を並列配置した検出器で得られた応答関数を同じ条件で比較した一例を右図に示す。今回使用した(b)の結果は A のシンチの厚さは 6mm、B~D の厚さは 3mm の検出器で測定した。従来の並列配置では低エネルギー(E1,E2)部分の応答関数には明確な差異が発生しているが、高エネルギー範囲では各 ch での応答に大きな違いは見られず、収束している様子が分かる。一方、同一平面 TransXend 検出器の場合、高エネルギーX 線に対する応答もシンチ毎に異なるため、応答関数の変化も独立している。



中心にヨウ素を含むファントムについて 3 つの管電圧で測定を行い、4 つのエネルギー範囲についてそれぞれエネルギー分布イベント数を取得した。E2 と E4 のイベント数 Y2,Y4 の結果と理論値との比較をまとめて示したものが右図になる。本来、中央のヨウ素領域で値が下がるはずだが、高エネルギー範囲における計算では、全く一致していないことが分かる。そのため、ヨウ素濃度に厳密に対応しているとはいえない。一方、重い結晶である LYSO・BGO の併用を行うことで、これまでの同一平面検出器と比べて正確なエネルギー解析が可能であることが分かった。さらに、軽いフッ化物結晶の厚さを十分厚くすることで透過 X 線を効率よく吸収し、画像ノイズの低減につながると考えられる。



４．ま　と　め

本共同研究では、シンチレータを用いた TransXend 検出器の開発を目標とし、TransXend 検出器を構成する母材検出器として、様々なフッ化物、酸化物シンチレータ結晶を用いて応答関数、エネルギー分布の計算の高精度化を図った。その結果、フッ化物シンチレータでは軽いため厚みを十分な値にすることが必要であることが明らかとなった。一方、重い結晶である LYSO・BGO の併用を行うことで、これまでの同一平面検出器と比べて正確なエネルギー解析が可能であることが分かった。今後は、小型化素子(5×5 → 3×3mm2)の 2 次元配列と APD 導入の導入により、低被曝化につながる測定時間の短縮を試みる。

次世代太陽電池に向けた高品質窒化物半導体薄膜の選択成長

研究代表者
三重大学大学院・工学研究科・三宅 秀人

研究分担者
東北大学・金属材料研究所・松岡 隆志，片山 竜二，谷川 智之
東北大学・多元物質科学研究所・福山 博之
三重大学大学院・工学研究科・神野 大樹，西尾 剛，岡田 俊祐

１．はじめに

ウルツ鉱型結晶である窒化物半導体は、c 軸方向に極性を有し、極性によって結晶の安定性が異なり、例えば GaN・AlN を成長させる場合には+c 極性が適し、一方で InN の場合は-c 極性が適しているといわれている。InGaN 系窒化物半導体発光デバイスにおいて，In 組成の増大に伴い発光効率が低下するグリーンギャップの問題を回避するために，非極性面を用いた結晶成長や高品質 GaN 自立基板の利用は有効である。実際，近年の GaN 単結晶の作製技術の確立に伴い，非極性 GaN 自立基板上に高品質な発光デバイスが作製されるようになった。しかしながら，非極性面 GaN の結晶成長に関する情報は少ないのが現状である。本研究では，非極性面 GaN の結晶成長の理解を目指して，非極性 GaN 基板を用いた選択成長と InGaN/GaN 多重量子井戸構造の作製を行い，得られるファセット構造の成長パラメータ依存性や In 取り込み量の面方位依存性について明らかにした。

２．研究経過

HVPE 法を用いて作製を行った非極性 GaN バルク基板及び、サファイア上に MOVPE 法を用いて作製した Ga 極性 GaN、サファイア窒化法によって作製した-c 極性を有する GaN 薄膜を基板に用いて、MOVPE 法により、GaN 及び高 In 組成 InGaN 薄膜をエピタキシャル成長させ、作製した結晶の評価と界面の成長機構・極性の構造、最適成長条件を調べた。

３．研究成果

選択成長において，SiO_2 マスクのストライプ方向を a 軸と平行にした場合の結果を図 1 に示す。基板の面方位に依存せず N 極性の(000-1)，(10-11)で構成されるファセット構造が得られた。ダングリングボンド密度が比較的大きい(10-11)の成長速度は大きいと予想されるが，実際には高 V/III 比で N 過剰である成長条件に起因して(10-11)が安定面として出現したと考えられる。一方，ストライプ方向を a 軸と垂直にした場合には，基板によって得られるファセット構造は大きく異なる結果となった。例えば，(20-21)GaN 基板では，図 2 に示すような(20-21)と{11-20}，さらにストライプ方向に周期的に繰り返される{1-101}，{1-10-1}で構成される特徴的なファセット構造が得られた。

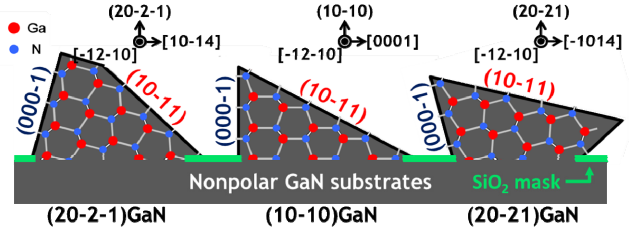


図 1 選択成長で得られるファセット構造の断面模式図（ストライプと ***a*** 軸が平行の場合）

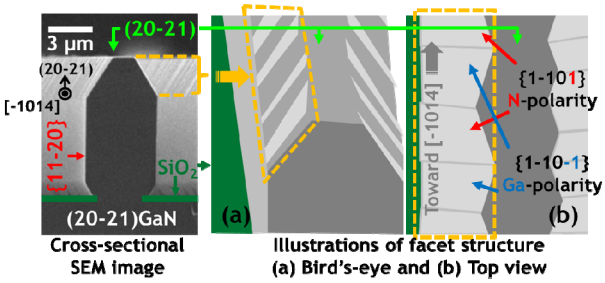


図 2 (20-21)GaN 基板上の選択成長で得られたファセット構造の断面 SEM 像と(a)鳥瞰，(b)表面模式図

m 面からのオフ角が異なる非極性 GaN 基板上に InGaN/GaN 多重量子井戸構造を作製し，PL 測定を実施したところ，発光波長はオフ角に依存して顕著に変化した。また，(20-21)GaN 基板上の選択成長で得られた非極性面ファセット構造に同様の多重量子井戸構造を作製し，CL 測定を行ったところ，(20-21)，N 極性の{1-101}，Ga 極性の{1-10-1}で発光波長は大きく異なることが判明した。

４．ま と め

GaN の選択成長で形成されるファセット構造は基板の面方位に依存するのでは無く、結晶面の安定性に強く依存し、成長温度等の条件で異なることが明らかとなった。-C 面 GaN 上の成長では横方向成長速度が非常に大きく、この特性を利用したデバイス形成が期待できる。また、In の取り込み量が面方位やステップ，表面原子の種類に依存することを示唆している。

研　究　課　題　名
1ミクロン帯発光量子ドットの作製と構造評価

研究代表者名
和歌山大学・システム工学部・尾崎　信彦

研究分担者名
和歌山大学大学院・システム工学研究科・日野雄司

1．はじめに

非侵襲かつ軽量小型の医療・生体イメージ装置として、光コヒーレンストモグラフィー(OCT)が近年注目されている。OCT は光の干渉現象を利用して生体組織の任意の断面を非破壊に観察できる技術であるが、断面観察領域拡大のために生体部位に対して長い浸透長が得られる近赤外波長の光を用いることが重要である。また、分解能向上のためにできるだけ広帯域な光源が必要とされている。この要件を満たす光源を開発するために、我々は量子ドット(QD)のサイズ制御技術によって OCT に適した波長 1 ミクロン帯での広帯域光源の開発を目指している。QD は自己組織化によって GaAs 基板上に成長する InAs-QD をベースとしているが、この系では発光波長が 1.2～1.3 ミクロン帯にあり、1 ミクロン帯まで短波長化するために、量子ドットのサイズ制御を行って短波長化を目指している。サイズ制御がどの程度効果的に行われているかを詳細に観察するため、本研究において透過型電子顕微鏡法(TEM)による QD の観察を行った。

2．研究経過

QD は和歌山大学に現有の MBE を用いて成長を行った。GaAs 基板上に歪誘起によって InAs-QD を成長後、In フラッシュ法と呼ばれるサイズ制御法により、QD の高さを低減させ、約 1.2μm であった発光波長を、1 ミクロン帯へと短波長シフトさせた。In フラッシュ法とは、InAs-QD 成長後に GaAs-cap 層を QD 高さ以下（1 ~ 5nm 程度）の様々な厚み（d_{cap}）で堆積させ，基板温度を短時間で上昇および下降させる（In-flush）ことで QD 高さを d_{cap} で制御する手法である。発光が短波長化された In-flushed-QDs を含む GaAs 基板サンプルを東北大金研にて薄膜化し、断面 TEM 観察を行って QD のサイズ制御を確認した。

3．研究成果

GaAs キャップ層を d_{cap}=1.2nm で積層して In-flush を行った QD から、中心波長約 1.05μm の発光を得た。このサンプルの断面を TEM で観察し、InAs-QD の高さがおよそ d_{cap} と同じであることが確認された（図 1）。以上から、最適な d_{cap} 値が決定され、その値を基準として以後の MBE 成長を行い、d_{cap} 値によって発光中心波長を 0.9～1.2μm の範囲で精度よく制御することに成功した（図 2）。

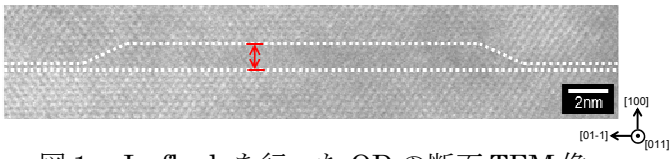
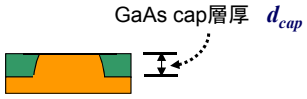


図 1　In-flush を行った QD の断面 TEM 像



	GaAs-cap層厚 d_{cap}	発光中心波長 λ_c
A	1.0nm	945nm
B	1.2nm	990nm
C	1.4nm	1015nm
D	1.7nm	1041nm
E	2.0nm	1062nm
F	2.4nm	1100nm
G	3.1nm	1138nm
H	3.7nm	1164nm
I	5.1nm	1193nm
J	In-flushなし	1215nm

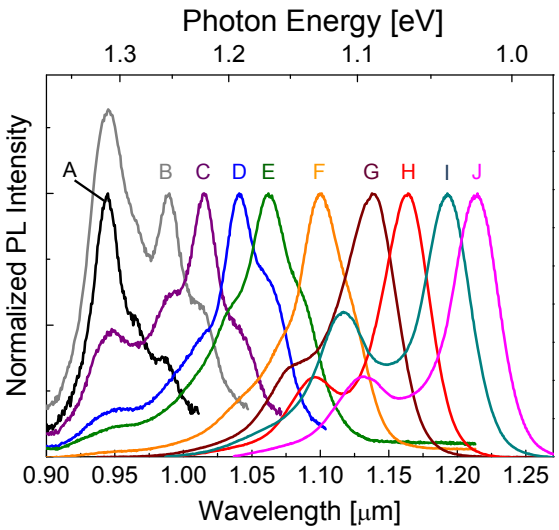


図 2　GaAs-cap 層厚（d_{cap}）による InAs-QD 発光中心波長の短波長化制御

４．ま と め

生体・医療 OCT の高性能化に寄与する光源を目指し、MBE 法による InAs-QD 成長時に、QD 高さ制御法である In-flush 法を用いることで 1μm 帯への発光波長制御を行った。In-flush によって QD が高さ制御されたことを TEM 観察によって明らかにし、さらに、GaAs キャップ層厚によって、発光波長を 0.9～1.2μm の範囲で自在に制御することにも成功した。

レーザー照射を利用した鉄鋼材料表面窒化技術の開発

大津直史
（北見工業大学・機器分析センター）

山根美佐雄
（北見工業大学・技術部）

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[1)]。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せることを目指す。

２．研究経過

本研究課題の最終的目標は、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。平成 22 年度および平成 23 年度の共同研究において、レーザー窒化装置を新規に組み立て、チタン基材の表面処理を試みることで、レーザー窒化に技術に関する基礎データの収集をおこなってきた。窒素雰囲気下において適切な波長および出力でレーザー照射することで、その表面に窒化物層を形成することに成功したが、その膜厚は数十ナノメートル程度の薄いものであり[2)]、実用レベルの窒化物皮膜膜厚である２マイクロメートルには、遠く及ばなかった。そこで本年度（平成 24 年度）は、窒素ガスのガス圧、レーザー出力を変化させることで、膜厚が大きい窒化物皮膜を形成することを試みた。

具体的に実施した実験は以下の通りである。

① レーザー窒化装置（図１）に、鏡面研磨した純チタン(10 mm×10 mm× t 1 mm)を封入し、6.0×10^{-1} Pa まで減圧した後、鏡面研磨した JIS 一種チタンをこの装置に封入し、高純度窒素ガスを純窒素ガス（99.99%）を 25 kPa～100 kPa まで導入した。レーザー照射は、米国 Continuum 社製の Pulsed Nd:YAG レーザー Minilite2 を用いて行い、第二高周波（532 nm）のレーザー光を、レーザーエネルギー 5–25 mJ/pulse、レーザー周波数 10 Hz、レーザーショット数 50 回の条件で、凸レンズで集光した後、ガラス製ビューポートを通じてチャンバー中のチタン基材表面に照射した。

② 作製した試料表面の化学状態および深さ方向プロファイルは、X 線光電子分光法（XPS; Phi-5000 Versa-probe, Ulvac-Phi）を用いて解析した。

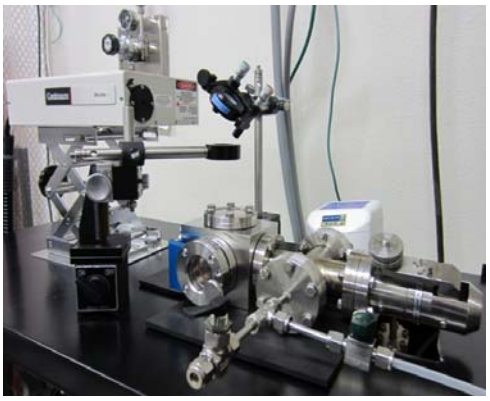


図１．自作したレーザー窒化装置

３．研究成果

レーザー窒化処理における窒素ガス圧およびレーザー出力が、表面窒化物層の膜厚に与える影響について詳細に調査した。窒化物層の膜厚は、XPS デプスプロファイル（図 2）から評価し、本研究では、皮膜中における N/Ti 比が 0.5 以下となる深さを、表面窒素化物層の膜厚と定義した。

図 3 は、チャンバー中の窒素ガス圧と形成する窒化物層の膜厚の相関である。窒素ガス圧 50 kPa 以下では、窒化物層の膜厚は 10 nm 程度であるが、ガス圧が 100 kPa すなわち大気圧に近づくに従い、膜厚が急激に増大することがわかる。150 kPa の場合、膜厚は最大となり、その後、ガス圧の上昇に伴い僅かに減

少する。工業的に用いられる窒化物皮膜は 1 μm 程度以上である。故に、この結果は、レーザー窒化処理は、窒素ガス圧 100 kPa、すなわち大気圧以上の雰囲気下でおこなうことが必須であり、さらに、ガス圧が 150 kPa 程度のときが、その膜厚が最大となることを示唆する。さらに、実験中、ブレイクダウンの際に生成したレーザー誘起プラズマのプルームは、窒素ガス圧を大気圧付近まで上昇させると、急激に小さくなることが観察された。すなわち、窒素ガス圧を上昇させることで、プラズマが基材表面に閉じ込められ、そのことにより、チタン表面を効果的に窒化できたと推察される。

次に、レーザー出力と形成する窒化物層の膜厚の相関を示す（図 4)。窒素ガス圧は 150 kPa である。レーザー出力の上昇に伴い、窒化物層の膜厚が増加していくことがわかる。レーザー出力 5 mJ/pulse のときに、窒化物層はほとんど形成されないが、出力が 15 mJ/pulse を超過すると、膜厚は急激に上昇を始める。すなわち、レーザー照射に伴う窒化物形成には、ある閾値が存在し、このエネルギーを超過することが重要であることが示唆される。ところで、レーザー照射に伴う基材への熱エネルギー付与は、レーザー出力にほぼ比例すると考えられる。故に、このような閾値の存在は、窒化物層形成に、ブレイクダウンの際に発生するレーザー誘起プラズマが関与していることを示唆する

4. まとめ

本研究では、汎用的な小型パルス Nd:YAG レーザーを用いて、窒素雰囲気下でチタン基材表面にレーザー照射をおこなうことで、その表面に形成した窒化物層の膜厚をそれぞれ評価した。窒化物層の膜厚は、チャンバー中の窒素ガス圧およびレーザー出力に依存し、第二高調波（532 nm）を適用した場合は、窒素ガス圧 100 kPa 以上、レーザー出力 15 mJ/pulse 以上の領域に閾値があり、これらの値を超過する条件で処理をおこなうことで、基材表面へのエネルギー付与が効率的におこなわれ、窒化物層の形成が促進されることがわかった。また、このエネルギー付与には、ブレークダウンに伴い生成するレーザー誘起プラズマが深く関与していることが示唆された。

引用文献

1) N. Ohtsu, K. Kodama, K. Kitagawa, K. Wagatsuma; ***Applied Surface Science*** *256(2010) 4522-4526*
2) N. Ohtsu, M. Yamane, K. Kodama, K. Wagatsuma; ***Applied Surface Science*** *257 (2010) 691-695*

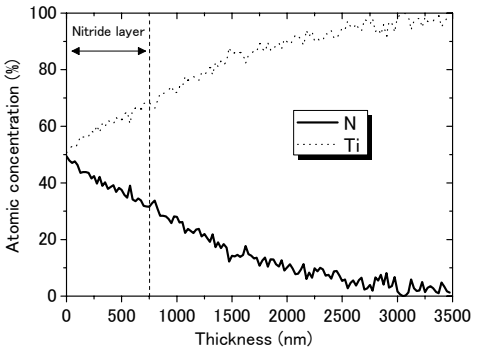


図 2.　レーザー照射部位における XPS デプスプロファイル : 窒素ガス圧 150 kPa、レーザー出力 25 mJ/pulse、レーザー照射 50shots/1 Hz

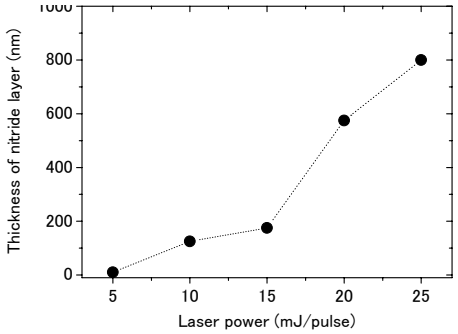


図 3. レーザー出力と窒化物皮膜膜厚の相関 : 窒素ガス圧 150 kPa、レーザー照射 50shots/1 Hz

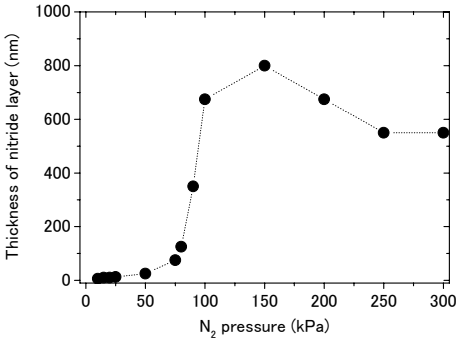


図 4. チャンバー中の窒素ガス圧と窒化物皮膜膜厚の相関 : レーザー出力 25 mJ/pulse、レーザー照射 50shots/1 Hz

研　究　課　題　名
単結晶表面におけるステップ自由エネルギーと線張力

研究代表者名
信州大学・工学部・鈴　木　孝　臣

研究分担者名
信州大学大学院・理工学系研究科・高　橋　慶　維　子
信州大学大学院・理工学系研究科・吉　田　美　佳

１．はじめに

平衡状態である結晶は、その表面自由エネルギー密度が結晶面の成長した長さに比例することがよく知られている。これはウルフの関係式として 100 年以上前に理論的に導出された関係である。しかし、結晶成長分野において実験的にこの表面自由エネルギー密度を求めることは困難であると考えられ、その試みはほとんど行われてこなかった。一方、コロイド界面化学分野において固体の表面自由エネルギー密度を液体接触角から求めることは広く行われている。特に、有機物ポリマーの表面自由エネルギー密度に関しては古くから研究が行われ、接着、表面濡れ性の議論がされている。そこで当研究者はこれまでにコロイド界面化学分野での表面自由エネルギー密度測定の手法を初めて結晶表面に応用し、結晶モルフォロジーとの関係について議論してきた。

２．研究経過

これまでに研究の対象としてきた無機酸化物単結晶はアパタイト、ルビー、水晶等である。いずれについても、水、フォルムアミド等の液滴を結晶面上に滴下し、デジタルカメラで撮影することで液滴と結晶面との接触角を測定した。液滴の接触角から、Fowkes 近似および Wu の調和平均式より、表面自由エネルギー密度を算出した。また結晶中心から結晶面までの距離を測定し結晶面の成長距離とした。算出した表面自由エネルギー密度と結晶面の成長距離を比較した結果、ルビー単結晶では比例関係が見られた。これは一見、結晶成長分野の理論でよく知られた Wulff の関係を満たしているかのように見える。しかし、Wulff の関係は理想的な平衡形の結晶においてのみ有効な関係であり、実験で得られるような非平衡な成長形の結晶では本来成立しない関係である。ここで当研究者が求めた表面自由エネルギー密度が理想的な平面の表面自由エネルギー密度ではなく、ステップ自由エネルギーをも含むものと仮定することで実験結果を評価することが可能であると結論付けられた。

３．研究成果

実測の表面自由エネルギー密度に含まれるステップ自由エネルギーを評価する目的で、ルビー単結晶表面の光学顕微鏡観察を行った。光学顕微鏡で目視できる表面の段差の長さを測定し、マクロスコピックなステップ長とした。このマクロスコピックなステップ長と表面自由エネルギー密度と比較し、ほぼ一次の関係であることを確認した。光学顕微鏡で識別できる表面の凹凸はμｍレベルであり、原子・分子サイズのミクロスコピックなステップと比べると数千倍のサイズであるが、マクロスなステップ長がミクロなステップ長を反映するものと見なし、微分干渉顕微鏡でのステップ測定が有意義なものであると考えた。ルビーの他にアパタイト、方解石表面を微分干渉顕微鏡で観察し、凹凸の多い表面ほど表面自由エネルギーの値が大きいことが確認された。これまでに光学顕微鏡でマクロなステップ長の見積もりをした場合と同様にミクロなステップ長の見積もりを行った。定性的にはステップ長の大小関係と表面自由エネルギーとの対応が見られた。

４．ま　と　め

表面自由エネルギー密度と結晶表面でのステップ長との関係より、観測される表面自由エネルギー密度は理想的な平面、すなわちテラス面の表面自由エネルギー密度にステップ自由エネルギーを加えたものであるとの仮定は、ほぼ間違いないものであると結論付けられる。しかしより定量的な議論をするために、ミクロなステップ長を正確に見積もる必要がある。さらにステップ自由エネルギーと線張力との関係を考察していくために、アルミニウムなどの金属片の引張り試験を行い、塑性変形に伴う表面自由エネルギー密度の変化を見積もる必要がある。今後、引張り試験を行ったアルミニウム片の表面を微分干渉顕微鏡で観察する予定である。

超重力を経験したマグネタイト単結晶の結晶構造

研究代表者名
熊本大学　・自然科学研究科・吉朝 朗　・真下　茂
山口大学　・大学院工学研究科・中塚晃彦
東北大学　・金属材料研究所　・有馬　寛・杉山和正

１．はじめに

本研究グループは、百万 G の超重力下においてアニールした各種化合物に興味深い構造や物性が多く現れることを発見し、物性と構造の関係を研究している。結晶は異方性を持ち、重力を印可する単結晶の方向により物性が変わり、原子レベル構造を操作することができ、重力印可方向と結晶方位を変えることによる材料の対称性や電子構造の操作の可能性を探っている。優れた電気的・磁気的性質等を有する物質は各種のデバイス等に応用されているが、新規物質には各種物理的・化学的情報と併せて詳細な結晶学的データの獲得が必要になり、ランダム構造の決定には高度な結晶学的知識と経験を有する[1-4]。ここでは、超重力下においてアニールした各種化合物の詳細構造決定や局所構造変化、ランダム構造決定について、本年度の成果について報告する。

２．研究経過

各種酸化物単結晶に 100 万 G という超重力を比較的低温で加えることで、新しい性質をもつ結晶の作製に成功した。重力印可により対称性が落ち、異なった対称性（空間群）をもつ新物質の創世に成功している。特異な格子定数や軸比 c/a、格子体積等は、2000℃を超える超高温や 50GPa を超える条件下の試料より大きな変化をもたらす物が多く、電気的・磁気的性質の興味深い変化が観測されている。これら新たな物性の発現機構を知るために、精密な結晶学的データを獲得し、結晶構造解析や局所構造解析を東北大学金研のイメージングプレートを搭載した各種 X 線回折装置により測定した。ランダム構造の詳細データ収集もおこなった。単結晶回折実験やランダム構造解析には最新の解析ソフトを用いた。良好な単結晶選別により高精度の解析成果が得られた。

３．研究成果

Fe3O4マグネタイト単結晶に100万Gという超重力を比較的低温で加えることで、新しい性質をもつFe3O4作製に成功した。1軸方向への重力印可により対称性が落ち、特異な格子定数や軸比c/aをもつ。マグネタイトは常温では立方晶であるが、正方晶や菱面体晶相など低対象のマグネタイトを作製できた。マグネタイトはよく知られたフェリ磁性材料である。重力の印加方向と温度条件により構造を操作できることが明らかになった。構造変化は大変大きく、まったく新しい構造が常温常圧に凍結することができ、磁気構造やバンド構造大きな変化が起こり、様々な条件操作を行うことで新規物質が創成できる。

４．ま と め

超重力は、静水圧による加圧と異なった物理的作用を固体に及ぼす。１次元方向に超重力を加えると、イオンのサイズ・密度・硬さ等により、浮力と沈降の作用が強く働く。そのことで、まったく異なった結晶構造を化合物は取ることになる。単結晶に超重力を加えることで、単結晶の上・中・下部で構造が大きく異なっていることが特徴で、そして、材料科学や物性学に、各種イオンの分配・分布の議論において大変重要な意義を含んでいる。結晶のランダム性・不均一性、ダイナミクスの理解に大きく貢献できる側面を持つと考えられ、さらなる研究を進めて行く。さらなる研究を展開しており、国際誌に数篇を投稿中である。

[1] Precise structure analyses of advanced materials under high-pressure and high-temperature.
Akira Yoshiasa, Kei-ichiro Murai, Hiroshi Arima and Yoshinori Katayama, International Journal of Modern Physics B, **25** (2011) 4159–4162
[2] $MgAl_2O_4$ スピネル固溶体の結晶化学 : 高温高圧下や元素置換において観測される特異な陽イオン席選択性. 吉朝　朗、前川英己、杉山和正 (2011) 日本結晶学会誌 53, 13-18
[3] Effect of strong gravity on YBa2Cu3O7-x superconductor
Rabaya Bagum, Akira Yoshiasa, Satoru Okayasu, Yusuke Iguchi, Masao Ono, Maki Okube ,Tsutomu Mashimo, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS (2010) 108 053517 7pp
[4] Effective pair potential for Ca-O bonds in CaGeO3 polymorphs.
Ai Koganemaru, Akira Yoshiasa, Ling Wang, Tomotaka Nakatani, Akihiko Nakatsuka, Maki Okube, Hiroshi Arima and Kazumasa Sugiyama. Journal of Physics: Conference Series, accepted

照射励起場により誘起された低次元ナノ構造体の極微構造解析

大阪大学・産業科学研究所・石丸　学

東北大学・金属材料研究所・佐藤和久、今野豊彦

１．はじめに

材料に高エネルギーイオン照射を施すとイオントラックが導入され、一種の量子細線と見なすことが出来る。粒界拡散に見られるように、ダメージ領域では原子拡散がダメージを受けていない領域に較べて大きくなるため、この現象を利用することにより機能元素を選択的に材料中に導入することが可能となる。機能化の際、イオントラックの構造、空間分布などのナノスケールでの構造情報が必要不可欠である。本研究では、高エネルギーイオン照射を施したチタン酸バリウム($BaTiO_3$)の構造を、透過電子顕微鏡法(TEM)により調べた。

２．研究経過

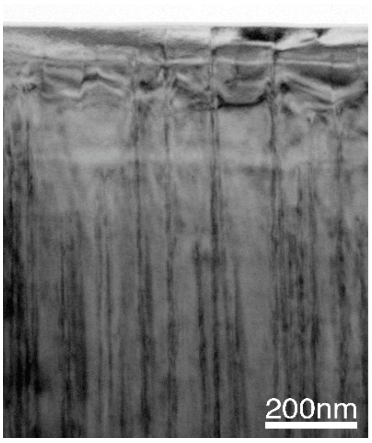
正方晶を有する $BaTiO_3$ 単結晶基板に、エネルギー635MeV のウランイオンを室温にて照射した。照射量は、$5x10^{10}$ および $1.4x10^{12}$ cm^{-2} である。今回は比較的脆い試料のため、機械研磨やイオンミリングを用いた通常の方法では TEM 試料の作製が困難であった。そこで、東北大学金属材料研究所に設置してある集束イオンビーム装置を用いて、断面および平面 TEM 試料を作製した。電子顕微鏡観察には、東北大学百万ボルト電子顕微鏡室に設置してある FEI Titan80-300 および大阪大学産業科学研究所の JEOL JEM-3000F を用いた。

３．研究成果

断面 TEM 観察の結果、基板表面から深さ 14μm に渡ってイオントラックが形成されていることが確認された。図１は、照射量 $5x10^{10}cm^{-2}$ で得られた試料の断面明視野像である。(a)は基板表面付近、(b)はイオントラックの終端から得られたものである。基板に侵入直後あるいは基板内部から連続的なイオントラックが形成されていることが分かる。一方、図１(b)では不連続なイオントラックが形成されている。同様な形状や分布を示すイオントラックは、他の研究者により例えば InP でも確認されている。図２は、照射量 $5x10^{10}cm^{-2}$ で得られた試料の平面 TEM 試料の高分解能像である。直径約 10nm の白い領域がイオントラックに相当するが、その領域の高分解能像はソルトアンドペッパーコントラストを呈しており、アモルファス化していることが明らかとなった。結晶とアモルファスの界面は急峻で、立方晶や斜方晶などの他の結晶系を有する BaTiO3 は存在しない。FIB により、基板表面から 1μm、5μm、10μm の領域から平面 TEM 試料を切り出したところ、アモルファスイオントラックの平均直径は、深くなるほど電子阻止能の平方根に従って小さくなることが確認された。

４．ま と め

FIB 加工を利用することにより、高エネルギーイオン照射 BaTiO3 の構造情報を極めて広い領域から得ることが出来た。今後はナノビーム電子回折を駆使して、イオントラックのアモルファス構造解析を行う予定である。



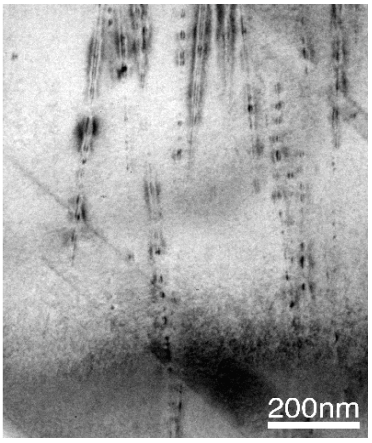


図１.(a)基板表面およびイオントラック終端の断面明視野像。

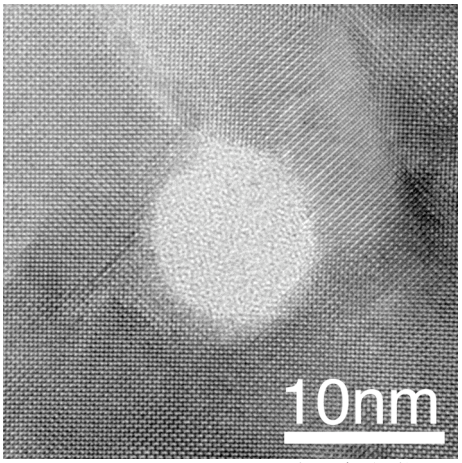


図２.イオントラックの高分解能像。

研　究　課　題　名
隕石中に見られる金属鉄・鉄化合物の構造と形成過程

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
東北大学・金属材料研究所・湯蓋　邦夫
東京大学・大学院理学系研究科・青柳　雄也

１．はじめに

金属鉄は隕石の主要構成物質の一つであるが、しばしば鉄硫化物、鉄リン化物、鉄ケイ化物、鉄炭化物などと共存している。しかし、鉄と軽元素の化合物は隕石の通常の化学分析では見過ごされることが多く、あまりその存在に注意が払われていない。同様に、ケイ酸塩鉱物が金属鉄と接している場合には鉄ケイ化物の存在も見過ごされていることが多い。2008 年にスーダンに落下した隕石に金属鉄、鉄炭化物の複雑な共存組織を持ち、鉄ケイ化物も存在するものが見つかった。Almahata Sitta 隕石と名づけられたこの隕石は地球落下直前に宇宙空間で小惑星として観測され、それが落下後に隕石として回収された初めての例であり、小惑星と隕石の関係を研究することのできる貴重で新鮮な試料である。ユレイライトに分類されるこの隕石は、ケイ酸塩が炭素による強い還元作用を受けており、金属鉄、鉄炭化物、鉄ケイ化物などが存在する組織は、さながら「宇宙の製鉄現場」を見ているようである。本研究では、Almahata Sitta 隕石中の金属鉄とその他の鉄化合物の形成過程を鉱物結晶学的に詳細に観察・分析し、ユレイライトの熱史についてさらなる知見を得ることを目的として、2011 年度から引き続いて実施したものである。

２．研究経過

2011 年度より、東京大学・大学院理学系研究科・地球惑星科学専攻に設置した電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) により、複数の Almahata Sitta 隕石試料の元素マッピングを行い、試料中に存在する鉱物相についての同定を行ってきた。また、これらの鉱物相の中で、特に興味ある相の定量分析を行った。さらに、金属鉄に異なった組織を示す２相が存在することが明らかになったため、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) と電子線後方散乱回折装置 (EBSD) を用いて、これらの相および共存する鉄化合物の菊池線の解析を行った。また、より詳細な分析を行うために、収束イオンビーム (FIB) 法を用いて、超薄片試料を作成し、透過型電子顕微鏡 (TEM) による詳細な微細組織の観察や電子線回折による正確な相の同定を行い、これらの結果を用いて Almahata Sitta 隕石の熱史の推定を行った。

３．研究成果

Almahata Sitta 隕石中の金属鉄を走査型透過電子顕微鏡によって観察した結果、金属鉄、硫化鉄、鉄炭化物、鉄リン化物が 100~200 nm スケールで複雑に共存している部分が見つかった。これは、もともと存在した金属鉄に加えて、異なった量の炭素、硫化物、リン酸塩などが溶けて、それらが冷却する過程で様々な鉄鉱物として結晶化したためと考えられる。また、SEM-EBSD の分析により示唆されていた鉄のα相とγ相の２種類が共存する場所も同様に観察したが、電子線回折によって両相の存在があらためて確認できた。α 相は自形をした約１μｍの柱状の結晶形を示し、その間の石基の部分を埋めているのが γ 相であった。この組織から考えられる形成過程は、元々高温（1200~1300 度）でγ相であった金属鉄から、冷却の過程でα層が析出し自形に成長し、急冷のために粒間にγ層が残ったことを示していると考えられる。ユレイライトは、ケイ酸塩鉱物の化学組成と微細組織から、母天体が約 1200 度もの高温の状態から急冷された特徴を示しており、爆発的な天体の破壊が起こったことが指摘されている。今回明らかになった電子顕微鏡による分析結果は、このような熱史と調和的であった。

４．ま と め

ユレイライト隕石中の共存する金属鉄および各種の鉄化合物を透過型電子顕微鏡で詳細に解析を行うことで、ユレイライト隕石が 1200~1300 度の高温から急冷して形成された証拠を発見することができた。このような過程で、各種の鉄化合物も形成されており、地球の製鉄プロセスと類似した特徴も存在することが明らかになった。

光学メディア物質 GeSbTe 結晶の 3 次元原子イメージ

研究代表者名
熊本大学・大学院自然科学研究科・細川伸也

研究分担者名
広島市立大学・大学院情報科学研究科・八方直久
東北大学・金属材料研究所・林好一

1．はじめに

書き換えが可能な光ディスク DVD あるいは blu-ray などの代表的な記録材料として Ge-Sb-Te 薄膜が広く使われている。この物質はレーザー照射により、高速で結晶−アモルファス相変化を起こし、その光学的性質を大きく変化させて、ミクロなサイズの記録、消去が行われる。DVD などの実用化が広く進んでいるにもかかわらず、なぜこの物質で高速の相変化が起こるのか、またなぜ一度相変化を起こすと室温では 10 年以上にわたって安定であるのか、これまで 20 年以上にわたって議論されてきたが、そのメカニズムは必ずしも明らかになっていない。

本研究は、異なる組成比を持つ Ge-Sb-Te 単結晶薄膜（$Ge_2Sb_2Te_5$、$Ge_8Sb_2Te_{11}$、GeTe）を MBE 法で作成し、蛍光 X 線ホログラフィー（XFH）によって、その 3 次元原子配列イメージを描き出すとともに、X 線非弾性散乱（IXS）測定によりフォノンのダイナミクスを観測して、高速相転移のメカニズムを探ることを目的とする。

本年度は、昨年度から行ってきた、最も基礎的な GeTe 薄膜結晶の Ge のまわりの 3 次元原子配列イメージの研究のための Ge $K\alpha$ XFH 実験を充実させ、データ解析を詳細に行った結果を報告する。その結果は、現在論文[1]としてまとめ、投稿を行おうとしている。

2．研究経過

GeTe 単結晶薄膜試料は、MBE 装置により作製した。格子定数が試料のものと非常に近い、BaF_2(111)基板上に、厚さ約 1000 nm、平面の大きさ 10×10 mm^2 程度の薄膜単結晶を積層成長させた。

XFH 測定は PF-KEK/BL6C において、インバースモードによって行った。試料をゴニオメータ上におき Ge K 吸収端を超えるエネルギーの入射 X 線に対して、$0° < \theta < 74°$、$0° < \varphi < 360°$の角度範囲で試料を回転させ、そのときの Ge $K\alpha$ 蛍光 X 線強度が 0.1%程度変化する様子(ホログラム)を観測した。蛍光 X 線は円筒型グラファイト結晶アナライザーによってエネルギー分解した後、APD 検出器を用いて高速検出した。測定は、室温で行った。実験手法については論文[2,3]に詳しい。

ホログラフィー測定に特徴的な双イメージ(実際の原子位置の点対称な位置に現れる偽のイメージ) を抑圧するために、入射 X 線エネルギーを 7 つ変化させてホログラムを測定し、Barton のアルゴリズム[4]を用いて原子像の重ね合わせを行った。

3．研究成果

Fig. 1 に、X 線回折によって得られている GeTe 結晶の結晶格子を示す。GeTe は、岩塩構造からわずかに歪んだ菱面体構造をとる。図のように 1) [111]方向にわずかに伸び、2) Ge 原子がわずかに[111]方向に原子位置がずれている。その結果、Ge-Te 結合には短い(0.285 nm)3 本および長い(0.315 nm) 3 本の 2 種類の結合があることが特徴的である。

Fig. 2 に、Te 層である(111)面について、(a) Fig. 1 の結晶構造をもとに計算で求めた原子イメージと、(b) XFH 実験の結果から構築した原子イメージを示す。破線の交点は、X 線回折実験より求めた、理想的な Te 原子の位置を示す。理論計算では、その交点に原子像がはっきりと見える。それに対して、実験結果では、理論との相違が 2 箇所に見られる。第 1 に、最近接 Te 原子のイメージが明瞭に見られるのとは対照的に、第 3 近接以遠の Te のイメージが見えない。第 2 に、実験で見いだされた最近接 Te 原子のイメージは、理論的な原子位置と比べてやや内側に観測されている。詳しい解析を行うと、Ge-Te 結合の距離がやや短く、Te-Ge-Te 結合角がやや小さい。結合距離について、Fons らは XAFS 実験の結果は X 線解説の結果と比較してやや短いことを指摘しており[5]、今回の XFH 実験の結果と一致している。

以上の結果より、適切な構造モデルを考案した。それは、結晶中には、Ge-Te 結合の距離がやや短く、Te-Ge-Te 結合角がやや小さい強固な $GeTe_3$ クラスターが存在して、XFH や XAFS のような局所的な構造を反映する実験結果に対応するが、そのクラスターは X 線回折で求められるような平均的な格子点のまわりで位置的にゆらぐため、XFH では第 3 近接以遠の Te のイメージが見えない。

今後、理論計算を行うことにより、位置ゆらぎの大きさを定量的に見積もる必要がある。

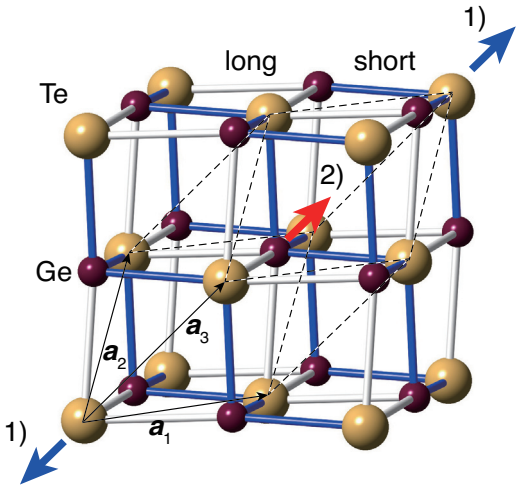


Fig. 1 GeTe の結晶構造

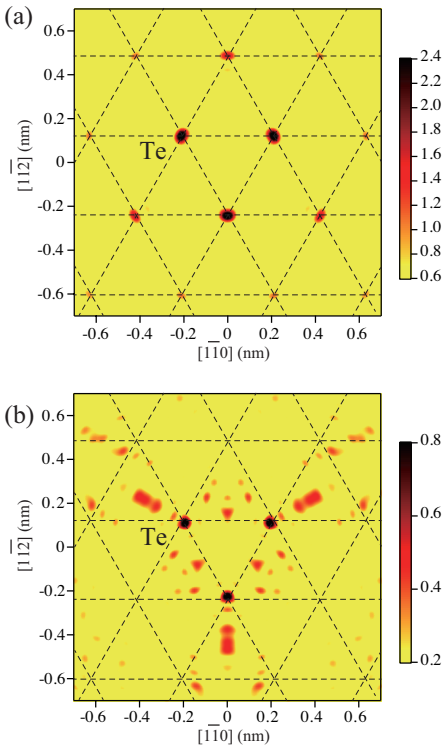


Fig. 2 (111)面（Te 層）の原子イメージ
(a) 理論、(b) 実験結果

4．ま と め

本年度は、最も基本的な DVD 材料である GeTe 薄膜単結晶について、Ge *Kα* XFH 実験を行い、Ge 原子のまわりの 3 次元原子配列イメージを得た。得られた実験結果より、最近接 Te 原子の結合距離と Te-Ge-Te 結合角が X 線回折の結果とは少し異なっていることを見いだした。それらの結果より、考えうるモデルを提唱した。

来年度は、当初の目標である $Ge_2Sb_2Te_5$ や $Ge_8Sb_2Te_{11}$ などのより実用的な DVD 材料の薄膜結晶を作成し、XFH 実験を行って、基本物質 GeTe との比較から、レーザー誘起結晶—非結晶転移のメカニズムの解明を行いたい。また、X 線非弾性散乱実験を行うことにより、原子の運動のダイナミクスを調べ、転移に伴う原子の運動のようすについて、知見を得たい。また最近、$Ge_1Cu_2Te_3$ が新たな相変化材料として見いだされたので、同様な実験を行いたいと考えている。

$Ge_2Sb_2Te_5$ の非結晶状態の原子配列について、X 線異常散乱実験および逆モンテカルロ計算より求めた論文[6]を公表した。また、XFH 実験の結果およびそのレビューについては、本年度に 2 つの論文[7,8]にまとめた。

5．謝辞

試料作成については、宇部工業高等専門学校の仙波伸也准教授にお世話になった。PF-KEK/BL6C での XFH 実験では、東京工業大学の佐々木聡教授にサポートをしていただいた。本研究は広島市立大学特定研究費(一般)の助成を受けた。XFH 実験は PF-KEK/BL6C（課題番号 2009G584）で行った。

6．引用文献

1) S. Hosokawa et al.: J. Phys.: Condens. Matter, 投稿準備中.
2) K. Hayashi: Adv. Imaging Electron Phys. **140**, 120 (2006).
3) K. Hayashi et al.: J. Phys.: Condens. Matter **24**, 093201 (2012).
4) J. J. Barton, Phys. Rev. Lett: **67**, 3106 (1991).
5) P. Fons et al.: Phys. Rev. B 82, 155209 (2010).
6) S. Hosokawa et al.: J. Appl. Phys. **111**, 083517 (2012).
7) K. Hayashi et al.: J. Phys.: Condens. Matter, (Topical Review) **24**, 093201 (2012).
8) S. Hosokawa et al.: Phys. Rev. B **87**, 094104 (2013)

イットリウム-マンガン系水素化物の高強度中性子全散乱測定による構造解析

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・池田一貴

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・大下英敏
総合研究大学院大学・高エネルギー加速器科学研究科・藤崎布美佳
東北大学・金属材料研究所・高木成幸
東北大学・金属材料研究所・松尾元彰
東北大学・金属材料研究所・折茂慎一

１．はじめに

大強度陽子加速器施設（J-PARC）に建設された高強度全散乱装置（NOVA）は高い中性子フラックスを利用した実験が可能である。これまで、AlH_3（AlD_3）粒子表面に存在するわずか数%の Al_2O_3 [1]や、秒単位で進行する Pd の水素化過程（Pd（金属） → α-$PdD_{0.3}$（水素固溶相） → β-$PdD_{0.7}$（水素化物相））の検出に成功してきた。すなわち、NOVA では中性子散乱測定による水素位置に関する構造情報の取得と、放射光 X 線回折測定と同等の検出限界を実現してきた。これは J-PARC における世界最高レベルのパルス中性子源と NOVA の様々なバックグラウンド低減技術を組み合わせることにより可能となっている。

C15 型 Laves 相合金 YMn_2 は、その水素化過程において原子の再配列が生じ、金属水素化物 $YMn_2H_{4.5}$ から錯体水素化物 YMn_2H_6（$Y^{3+}Mn^{2+}[MnH_6]^{5-}$）への遷移を示す[2]。$YFe_2$ も同様な C15 型 Laves 相合金であるものの錯体水素化物は生成しないことが報告されてきたが[3]、Fe を Li または Na で置換して陽イオンの価数を制御することで $YLiFeH_6$ 錯体水素化物が生成することが最近明らかにされた[4]。しかし、6GPa/800℃という超高圧/高温の合成条件であるため、一般的に g 単位の試料量を必要とする中性子散乱測定は実施されていなかった。本研究では、超高圧/高温下で合成された mg 単位の $YLiFeH_6$ について NOVA で高強度中性子散乱測定を実施して、水素の位置を含めて構造解析することを目的とした。

２．研究経過

アーク溶解法により作製した YFe_2 と LiH をミリング混合（0.1MPaAr/2h）した後、6GPa/600-800℃/2-12h で高圧水素化処理した試料を X 線回折およびラマン分光測定を行ったところ $YLiFeH_6$ の生成が示唆された。中性子散乱測定において可能な限りバックグラウンドを低減するため、通常の 6mmφではなく 3mmφの V 製セルに試料(1.4mg)を封入して NOVA に設置し、J-PARC の 300kW 陽子ビームを利用して中性子全散乱測定（6h）を実施した。

３．研究成果

図 1 に NOVA で測定した試料の中性子散乱およびシミュレーションのプロファイルを示す。NOVA における 4 つの検出器バンクにおいてよく一致したブラッグピークを確認できた。X 線回折およびラマン分光測定から推測される空間群 $F\bar{4}3m$ の低温相 $YLiFeH_6$ が生成していることを水素の構造情報を含めて確認できた。試料の重水素化などによってさらにバックグラウンドを低減することにより Rietveld 解析が可能になると期待される。

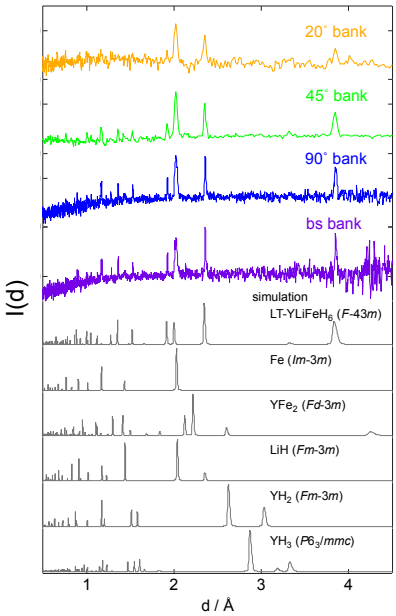


図 1 NOVA の 20°/45°/90°/背面バンクで測定した $YLiFeH_6$ の中性子散乱およびシミュレーションのプロファイル。

４．ま と め

高強度全散乱装置（NOVA）により $YLiFeH_6$ の中性子散乱測定を行った。mg 単位という少量かつ水素化物という中性子散乱には困難な条件であったが、バックグラウンド低減などにより生成相の同定を実施できた。試料の重水素化などにより詳細な構造解析を引き続き行う。

[1] K. Ikeda, H. Ohshita, N. Kaneko, J. Zhang, M. Yonemura, T. Otomo, K. Suzuya, H. Yukawa, M. Morinaga, H.-W. Li, S. Semboshi, S. Orimo: *Mater. Trans.*, 52 (2011) 598.
[2] M. Matsuo, K. Miwa, S. Semboshi, H.-W. Li, M. Kano, S. Orimo: *Appl. Phys. Lett.*, 98 (2011) 221908.
[3] V. Paul-Boncour, S.M. Filipek, A. Percheron-Guegan, I. Marchuk, J. Pielaszek: *J. Alloys Compd.*, 317-318 (2001) 83.
[4] M. Matsuo, H. Saitoh, A. Machida, R. Sato, S. Takagi, K. Miwa, T. Watanuki, Y. Katayama, K. Aoki, S. Orimo: *RSC Adv.*, 3 (2013) 1013.

【研究部】

研　究　課　題　名
Na-Al-Li 系ガーネット型フッ化物の構造不規則性と陽イオン間相互作用

研究代表者名
山口大学・大学院理工学研究科・中塚晃彦

研究分担者名
熊本大学・大学院自然科学研究科・吉朝朗、東北大学・金属材料研究所・杉山和正、
東北大学・金属材料研究所・有馬寛

１．はじめに

ガーネット化合物は、8 配位十二面体・6 配位八面体・4 配位四面体が稜や頂点を互いに複雑に共有した構造をとる。Pauling の第 3 原理に謳われているように、稜共有構造の安定性を考える上で重要となるのが、共有稜を挟む陽イオン間の斥力である。陽イオン電荷の分布と陽イオン間距離の関係から、知る限りすべてのガーネット型酸化物において、8 配位-4 配位イオン間で斥力が最大となる。この斥力効果は、原子の動的・静的変位や陽イオンの不規則分布など、構造に内在している不規則性（三次元的周期性からの乱れ）に大きな影響を与える。ところが、本研究で取り上げた Na-Al-Li 系ガーネット型フッ化物（$Na_3Al_2Li_3F_{12}$）は、低電荷でイオン半径の大きな 1 価の Na と Li がそれぞれ 8 配位席と 4 配位席を、イオン半径の小さな 3 価の Al が 6 配位席を占め、ガーネット型酸化物とは対照的に 8 配位-4 配位陽イオン間で斥力が最小となる。このため、構造の不規則性を含め、ガーネット型酸化物とは異なった構造変化・特性をもつと期待できる。また、Al と Li の陽イオン分布の関係は、半径比則（Pauling の第 1 原理）に反しており、陽イオン間斥力との関連において非常に興味深い。一方で、6 配位-4 配位席間での Al と Li の席分配において、ある程度の不規則性の存在も否定できない。本研究は、単結晶 X 線精密構造解析から、$Na_3Al_2Li_3F_{12}$ ガーネットにおける原子の動的・静的変位や陽イオン分布などの構造不規則性を明らかにし、陽イオン間斥力との関係を検討することを目的とする。

２．研究経過

共同研究者である吉朝朗教授（熊本大学）の協力を得て、熊本大学に設置されている水熱合成装置を用いて、$Na_3Al_2Li_3F_{12}$ ガーネット単結晶を合成した。出発物質として NaF，AlF_3，LiF を用い、500 °C・500 kb の水熱条件下で 5 日間保持し単結晶試料を育成した。合成した 50 μm 程度の単結晶試料を用い、貴研究所の 4 軸型 X 線回折装置により、X 線回折強度測定を行った。測定には、MoKα線（$\lambda = 0.71069$ Å）を用い、$2° \le 2\theta \le 100°$ の範囲内で、2330 個の反射の回折強度を測定した。構造精密化には、149 個の独立反射［$F_o > 3\sigma(F_o)$］を用いた。最終信頼度因子は、$R = 0.0274$ および $wR = 0.0263$ に達した。X 線回折実験および構造解析には、貴研究所の杉山和正教授と有馬寛助教の協力のもと行った。

３．研究成果

構造精密化の結果、各原子の等価温度因子は U_{eq}(Na) = 0.0274(2) Å^2，U_{eq}(Al) = 0.00759(1) Å^2，U_{eq}(Li) = 0.0201(5) Å^2，U_{eq}(F) = 0.0164(2) Å^2 であり、特に Na^+，Li^+，F^-イオンについては酸化物で見られるものよりもかなり大きな値をもつことがわかった。特に、4 配位イオンである Li^+に着目すると、その変位楕円体の主軸は[100]方向とそれに垂直な方向（$[100]_\perp$方向）にある。この両者の平均二乗変位 MSD の比（$MSD_{[100]}/MSD_{[100]\perp}$比）と 8 配位-4 配位陽イオン間斥力（$Q_{X-Z}$）の関係を Fig. 1 に示す。一般に、隣接する 8 配位イオンとの斥力の減少に伴い、4 配位イオンの $MSD_{[100]}/MSD_{[100]\perp}$比は 1 に近づいていき、Fig. 1 の点線で示したような変化をたどるはずである。多くのガーネット化合物はこの傾向に従っている。ところが、$Na_3Al_2Li_3F_{12}$ ガーネットの $MSD_{[100]}/MSD_{[100]\perp}$比は、この傾向から大きくずれ、かなり小さいことがわかった。これは、Li^+イオンが$[100]_\perp$方向に大きな静的変位成分をもつことを示唆している。この Li^+イオンの静的変位と協同し、隣接する Na^+と F^-も静的変位が生じ、このことがこれらイオンの大きな温度因子の原因となっていると考えられる。

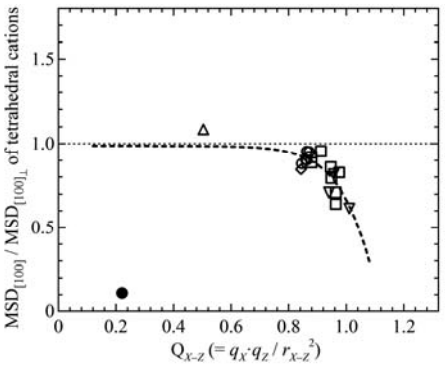


Fig. 1. $MSD_{[100]}/MSD_{[100]\perp}$比と 8 配位-4 配位陽イオン間斥力（$Q_{X-Z}$）の関係.
□ Silicate garnets；▽ Rare earth garnets；
◇ Germanate garnets；△ $Na_3Sc_2V_3O_{12}$；
○ $(NaCa_2)M_2V_3O_{12}$ (M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn)
● $Na_3Al_2Li_3F_{12}$

４．ま と め

$Na_3Al_2Li_3F_{12}$ ガーネットの単結晶 X 線構造解析を行った。Na^+，Li^+，F^-イオンは大きな温度因子をもつことがわかった。この結果は、これらイオンにおいて静的変位が存在し、構造不規則性の存在を示唆している。

ダイマー系有機導体のモット絶縁体相と電荷秩序相の競合

研究代表者名
名古屋大学・理学研究科・寺崎一郎

研究分担者名
名古屋大学・理学研究科・岡崎竜二
名古屋大学・理学研究科・岡村卓真
名古屋大学・理学部・郡　俊輔
明治大学・理工学部・安井幸夫

１．はじめに

BEDT-TTF に代表される有機分子は、適当な陰イオンと 2:1 で塩を作り、電気伝導性を示す分子性固体(有機導体)を形成する。特に、擬 2 次元的に分子が配列する BEDT-TTF 塩は、モット絶縁体と超伝導が競合する系として永く研究されてきた。その実空間での競合は赤外イメージングで観測されている(Sasaki et al., J. Phys. Soc. Jpn. 74 (2005) 2351)。

本研究で取り上げる物質はBEDT-TTF分子の端をジメチルに置き換えた分子DMBEDT-TTFを要素とする有機導体 β-(meso-DMBEDT-TTF)$_2$PF$_6$である。この系は、常圧下 70 Kで電荷秩序を生じる。

昨年度は、この物質の予備的な光学反射スペクトルを測定し、この物質の中でダイマーモット絶縁体状態と電荷秩序絶縁体状態が競合していることを提案した。今年度はその競合をより定量的に明らかにすることを目指した。さらに今年度は対象を広げ、同様の相競合状態にあると考えられる量子スピン系$Rb_2Cu_2Mo_4O_{12}$の磁場中誘電率の計測を行った。

２．研究経過

β-(meso-DMBEDT-TTF)$_2$PF$_6$については、Spring-8 のBL43 を併用しつつ、光学伝導度の定量的な解析を行った。同時に、関連物質である β-(BEDT-TTF)$_2$ICl$_2$の誘電応答の議論を行いながら、ダイマーモット系の電子状態を包括的に論じた。$Rb_2Cu_2Mo_4O_{12}$については 20 K以下の様々な磁場下で焦電電流と誘電率の計測を行った。

３．研究成果

図１に 10 μm ステップで計測した赤外顕微マッピングの例を示す。電荷秩序に特徴的な光学フォノンスペクトルが、赤と青で示されるように、同一試料内ではっきりと二相に分離していることを示している。この結果は、ダイマーあたり 1 個存在する電荷の自由度から生じる２つの電子相が競合していることを意味している。これはダイマーの内部自由度によって駆動された、我々が認識していなかった競合現象である。さらに我々は、赤外顕微マッピングを電場下で試みた。残念ながら実験上の制約と自己発熱の効果のために、現時点では本質的な電場効果を捉えたとはいえない。今後の課題である。

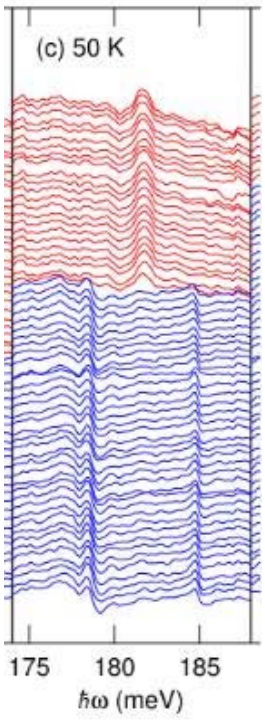


図 1

量子スピン系$Rb_2Cu_2Mo_4O_{12}$では、スピンの量子ゆらぎと競合する交換相互作用のために非磁性基底状態(ハルデンダイマーなどと呼ばれる)と螺旋磁気秩序が競合している。この競合は系の誘電性を通じて直接調べることができ、12 Tまでの磁場下で誘電率と分極を計測した。実験結果は磁場に対して系統的に変化しているがその物理的意味はまだ検討が必要である。

４．ま と め

分子性導体を舞台とする強相関電子系では、分子内自由度あるいは 2 量体のような「超分子」内自由度とクーロン斥力が結合できる。そのため無機化合物では見られない新規な電子相や、その競合・共存現象を観測できる。β-(mesoDMBEDT-TTF)$_2$PF$_6$の電荷秩序相転移に対する新しい視点は、そうした可能性のひとつを示しており、底流をなす物理学としては$Rb_2Cu_2Mo_4O_{12}$の磁場誘起強誘電性とも深いところでつながっているかも知れない。

【研究部】

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
大阪大学・理学部・長谷川駿行

1. はじめに

様々な個々のナノ物質の構造と性質を一対一に対応させながら解明していくことは、近年益々重要視されているさらにこれらナノ物質に電流、光、熱、化学吸着、力学的変形などの作用が加わった際に生じる構造変化と、それに伴う性質の変調をその場で観察・測定することが、強く求められている。しかし、対象が極微であるために従来のバルクを対象とした装置では、こうした課題に取り組むことは困難を極める。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り、こうした要請に答えることができる。また我々は、様々なナノ構造を作製する技術と経験を有している。これら両者の共同研究により、我々の作製する各種ナノ物質の構造と性質の関係をその個々において明かにし、また様々な条件下での構造変化及びそれに伴う物性変調を解明することを目指している。特に、カーボンナノチューブの自発的潰れによるカーボンナノリボン及びナノテトラヘドロンの形成に注目し、その潰れの機構を明かにすること、さらに潰れに伴う電気伝導特性の変化を明かにすることを研究の目標としている。

2. 研究経過

鉄ナノ粒子を触媒とした多層カーボンナノチューブの CVD 成長において、ナノチューブが自発的に潰れ、ナノリボン及びナノテトラヘドロンが形成することを見出し、その潰れの機構を調べてきた。当初は、基板上に作製したこれらナノ物質を透過型電子顕微鏡用のマイクログリッド上に擦り取っていたため、折れた状態での観察となり、特に基板と接合している根本の構造が不明であった。平成 24 年度は、まずこの問題を解決することを目指し、観察に適した試料の作製を行った。東北大学金属材料研究所の基板加工装置を用い、直接電子顕微鏡観察が可能な生成基板を準備し、大阪大学にてその上にナノチューブ、ナノリボン、ナノテトラヘドロンを生成した。

3. 研究成果

基板上に成長したナノチューブ、ナノリボン、ナノテトラヘドロンを壊すことなく直接透過型電子顕微鏡で観察することが可能となり、鉄触媒ナノ粒子からの先端成長、根本成長の両方の成長モードがあることが明かとなった。また、壊れていないこれらナノ構造の全体像を把握することができた。

4. まとめ

平成 24 年度の研究成果を踏まえ、今後は生成したナノリボン及びナノテトラヘドロンをその途中に挟むナノリボンの電気伝導特性を東北大学金属材料研究所の透過型電子顕微鏡を用いて測定する予定である。また、ジュール加熱による構造変化と電気伝導特性の変化のその場観察・測定も実施していきたい。

研　究　課　題　名
マイクロＰＤフッ化物の研究

研究代表者名
大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・猿倉信彦

研究分担者名
大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・清水俊彦
大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・山ノ井航平
大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・有田廉
大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・堀達弘
大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・長友英夫
大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・瀬戸慧大

１．はじめに

微細構造加工など、真空紫外領域におけるレーザーやアプリケーションに対する需要が高まっている。一方、真空紫外領域の材料には現在、確立した物がない。フッ化物結晶は真空中や大気中で安定であり、取り扱いが容易な上に、真空紫外領域の光を発する物が多い。マイクロＰＤ法によりこれらのフッ化物結晶を製作し、その光学特性調査を行い、真空紫外デバイスへの応用を目指す。希土類イオンをドープしたフッ化物結晶はすでに数多く報告されており、放射線計測のためのシンチレータなどに応用されている。また、Nd をドープした物では真空紫外域でのレーザー発振の報告もあり、新たな光源として期待されている。さらに近年ではバンドギャップ計算により、直接遷移発光を持つフッ化物結晶の可能性が示唆されている。真空紫外域で直接遷移発光が観測されれば、これまでの GaN 系発光ダイオードよりも短波長域での発光ダイオード開発の可能性が拓ける。

２．研究経過

マイクロ PD 法によって作成された Nd : LuLiF 結晶、Nd : LaF 結晶を TiS レーザーの３次高調波、フッ素レーザーを用いて励起し、２光子吸収による発光の時間と波長に分解して計測することに成功した。また同じ結晶の EUV 自由電子レーザー励起による発光も観測することに成功した。EUV 自由電子レーザーを用いた真空紫外発光の計測は世界で初めてのことである。

３．研究成果

本年度は引き続き、EUV 自由電子レーザー励起による Nd : LuLiF 結晶、Nd : LaF 結晶等の希土類ドープフッ化物結晶からの発光の観測を行った。他の励起光源との比較から繰り返し議論を行い、結果を精査した。そこでの結果は論文及び国際学会にて研究報告を行った。

また、真空紫外域での直接遷移発光の可能性を視野に入れ、バンドギャップ計算によってそれぞれ直接遷移型､間接遷移型であることが示唆されている BaLiF3 結晶と KMgF3 結晶の発光分光を行い、それぞれ、真空紫外域での発光の観測に成功した。KMgF3 結晶では従来より X 線励起でも報告されている core-valence 間の発光を観測した。これは間接遷移型であると考えられているため、妥当な結果であると言える。一方で、BaLiF3 結晶からはこれまでに報告がない波長での発光の計測に成功した。現時点では、この発光を直接遷移によるものと結論付けることは時期尚早であるが、その可能性は十分にある。

４．ま と め

本年度は、レーザー発振材料の候補である、種々の希土類ドープ結晶の発光計測の結果をまとめ上げ、論文発表を行った。

さらに直接遷移発光の観測を目指した実験を行った。観測された発光の起源を特定するため、低温での同様の実験及び、透過スペクトルの計測を行う予定である。今後の追実験次第では、真空紫外デバイス開発、フッ化物結晶育成の分野における大きなインパクトを与える結果となる。

【研究部】

研　究　課　題　名
シリコン結晶中結晶粒界におけるキャリア物性の総合的理解

研究代表者名
宮崎大学・工学教育研究部・福山敦彦

研究分担者名
宮崎大学・工学教育研究部・碇哲雄、東北大学・金属材料研究所・沓掛健太朗

１．はじめに

シリコン結晶の長い研究の歴史の中でも、結晶粒界のキャリア物性は、いまだに未解明のまま残されているテーマの一つである。その理由は、結晶粒界という面状の欠陥を、構造を制御しつつ高密度で含む結晶が得られなかったためであり、さらには欠陥が形成する電子状態を介した電子遷移過程を高感度で検出する方法がなかったためである。さらにシリコン結晶中の結晶粒界は、巨視デバイスでは、多結晶 Si 太陽電池におけるキャリア再結合サイトとして、微視デバイスでは、ポリシリコン薄膜トランジスタ（TFT）の動作不良サイトとして、いずれも問題視されている。本共同研究によって結晶粒界におけるキャリア物性が明らかとなれば、これらの問題解決に向けての道が示され、産業界へ大きなインパクトを与える。

本研究では、東北大学金属材料研究所が所有する粒界制御成長法による任意の構造をもつ結晶粒界の作製技術と、宮崎大学が所有する圧電素子光熱変換分光（PPT）法によるキャリア非発光再結合過程の高検出感度評価技術をはじめとしたさまざまなキャリア物性評価手法とを融合することで、シリコン結晶中の結晶粒界のキャリア物性を総合的に明らかにすることを目的として共同研究を実施した。

２．研究経過

シリコン結晶の成長は東北大学金属材料研究所にて行った。粒界制御成長法は任意の結晶粒界を形成可能な方法であり、これまでに同方法を用いて様々な方位の結晶粒界を作製することで、結晶成長過程における結晶粒界からの転位発生メカニズムを報告している[1]。今回作製した結晶粒界は、シリコン結晶で最安定の{111}Σ3 および{100}配向の{310}Σ5 粒界を優先した。ここで、本粒界制御成長法の特徴を生かし、PPT 法にて効率的に評価するため、粒界面は平坦かつ切り出しやすい配置とした。

結晶粒界を介したキャリア物性評価は宮崎大学にて行った。多結晶 Si 太陽電池に含まれる結晶粒界は形成された光励起キャリアのトラップ中心として働き、太陽電池特性を劣化させることが知られているが、その粒界起因の欠陥準位については十分な知見がえられていない。本研究では、キャリアの発光再結合過程をフォトルミネッセンス（PL）法で、非発光再結合過程を PPT 法で検出し、それぞれのスペクトル測定から粒界起因の欠陥準位検出を試みた。また、再結合しなかった光励起キャリアの表面蓄積によるポテンシャル変化を表面光起電力（SPV）法[2]も適用した。これらの測定は全て非破壊的手法であるため、同一サンプルに対して３つの評価測定を実施した。

３．研究成果

サンプル内の一定位置のみにΣ3 あるいはΣ5 粒界を形成させたサンプルの PPT スペクトルを測定したところ、信号がほとんど得られなかった。これは発生した光励起キャリアの非発光再結合による熱伝搬をこれら結晶粒界が大きく遮蔽するため、サンプル裏面に PZT を配置した測定では信号強度が急激に低下してしまうことが原因であることが分かった。PPT 法では光励起キャリアがサンプル内を拡散することにより熱伝搬距離が短い場合でも十分に信号検出が可能である。このことから、今回の結果は結晶粒界がキャリア拡散過程にも大きく影響を及ぼしていることが示唆される。

本共同研究では透明 PZT をサンプル表面に配置することにより熱源により近い検出器配置での PPT 信号測定も実施した。その結果、Σ5 粒界の有無によって室温測定の PPT スペクトルの形状に優位な差が見られた。温度によって該当欠陥準位の電子占有率を変化させることができるため、同サンプルの低温 PPT スペクトル測定も実施したが、得られる信号強度が弱く、現段階ではΣ5 粒界起因の欠陥準位等の同定には至っていない。

低温 4K における PL 測定からは母体結晶であるシリコンのものとほぼ一致する発光スペクトルに加えて、シリコンのバンドギャップ以下に新しい発光ピークが観測された。Σ5 粒界はバンドギャップ内に欠陥準位を形成することが理論計算結果によって示唆されているが、いまだこの準位を検出した報告はない。

本研究で得られた発光ピークがΣ5 粒界起因の欠陥準位に対応する可能性があるが、信号強度が小さく高温では検出されないことから、現段階では詳しい解析が行えていない。

４．ま と め

今年度の共同研究の結果から、粒界制御成長法によって特定の結晶粒界をサンプル内の特定の位置に形成することができること、キャリア再結合過程を測定する PPT 法と PL 法が、結晶粒界起因の欠陥準位検出に有効であること、を示すことができた。今年度の問題点の一つは、Σ3 あるいはΣ5 粒界での再結合信号検出には用意したサンプル厚が厚すぎたことである。そのため、より薄いサンプルあるいや高い粒界密度のサンプルを切り出して PPT/PL/SPV 法を適用することで、結晶粒界におけるキャリア物性を高感度に評価できる可能性が高い。今後は上記の新しいサンプル準備と並行して、過渡容量（DLTS）法などの破壊的手法による欠陥準位検出や理論計算による検証も組み合わせることで、粒界性格（Σ値）および粒界転位密度と、バンドギャップ中に形成される欠陥準位のエネルギーと状態密度の関係性を統計的に明らかにする予定である。

参考文献

[1] I. Takahashi, N. Usami, K. Kutsukake, *et al*., J. Cryst. Growth 312 (2010) 897-901.
[2] A. Fukuyama, T. Ikari *et al*., J. Non-Cryst. Solids 358 (2012) 2206-2208.

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

１．はじめに

アルミニウム電解コンデンサは，陽極酸化皮膜を誘電体皮膜として用いるるため，耐電圧が高く，周波数特性に優れている。そのため，自動車や電車等の輸送機器から電子機器に欠かせない蓄電素子であり，日本が高いシェアを有する電子部品である。特に，輸送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の重要性は増している。しかし，近年の機器の小型化と軽量化に伴い，更なる電気容量（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切望されている。

コンデンサ（キャパシタ）の電気容量は，誘電体の厚さ（耐電圧）が同じであれば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大きくする研究がある。従来から行われている方法としては，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ことが挙げられる。しかし，これらの方法による電気容量増加は，ほぼ限界に到達している。そのため，電気容量を増加するための新規技術の開発が求められている。その方法の１つとして，アルミニウム酸化物と高い誘電率の酸化物との複合化を用いる，高誘電率酸化物被膜の形成法がある。

金属上にこのような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。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（LPD)法に着目し，研究を進めている。

昨年度までの共同研究により，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でき，その被膜は電解研磨試料に比較して 2 倍を超える電気容量を有していた。しかし，位相が 90 度に到達せず，表面に NaF が析出していたため，位相の改善と NaF の析出を抑えることがコンデンサ用被膜として思量するには必要である。

そこで，本研究の目的は，pH 調整に KOH を用いる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際に使用するスクロース濃度の影響を調査すること，形成した皮膜の微細構造と化学組成及び誘電的性質を調査することである。

２．研究経過

試料と前処理: 電解コンデンサ用高純度 Al 箔(99.99 mass %, 15×15 mm，厚さ 100 μm)を超音波洗浄，電解研磨を行った。その後，LPD 中の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った後，353 K の 0.5 kmol m^{-3} H_3BO_3 / 0.05 kmol m^{-3} $Na_2B_4O_7$ 溶液中で 50 A m^{-2} の定電流を印加し，電圧が 100 V になるまで陽極酸化を行い，結晶性の陽極酸化皮膜（保護皮膜）を形成した。

液相析出(LPD)法による被膜の形成 : 353 K の 0.02 kmol m^{-3} $(NH_4)_2TiF_6$ / 0.2 kmol m^{-3} H_3BO_3 + 0.074 kmol m^{-3} KOH 混合溶液にスクロースを 0 - 0.4 kmol m^{-3} 添加して用いた。溶液量は 25 mL とした。溶液に保護皮膜を形成した試料を 3.6 ks 浸漬することで，チタニア被膜を形成した。

再陽極酸化 : LPD により被膜を形成した試料を 293 K の 0.5 kmol m^{-3} H_3BO_3 / 0.05 kmol m^{-3} $Na_2B_4O_7$ 溶液中で 10 A m^{-2} の定電流を印加し，電圧が 100 V になるまで陽極酸化を行った。

インピーダンス測定 : 293 K の 0.5 kmol m^{-3} H_3BO_3 / 0.05 kmol m^{-3} $Na_2B_4O_7$ 溶液中，振幅 100 mV，周波数範囲 10^{-1} – 10^5 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，等価回路を用いて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 により観察と組成分析行い，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。更に，XPS により表面組成の分析を行った。

３．研究成果

再陽極酸化挙動

スクロース濃度と時間を変えて LPD 処理を行った後の陽極酸化挙動を調査した。スクロース濃度，LPD 時間に殆ど関係なく，NaOH により pH を調整した昨年度の結果と異なり，初期から電解研磨試料とほぼ同様の傾きで電圧が増加していた。このことは，LPD 前に形成した保護皮膜が殆ど存在せず，析出しているチタニアの量も少ないこと推察できる。Na イオンの存在がチタニア析出反応に関与していることを意味している。

表面観察と分析

Fig. 1 にスクロースを 0.2 及び 0.4 kmol m^{-3} 含む溶液中で液相析出を 18 ks 行った試料とスクロースを含まない溶液の RBS スペクトルを示す。全ての溶液において，アルミニウム（240 チャンネル付近）と酸素（150

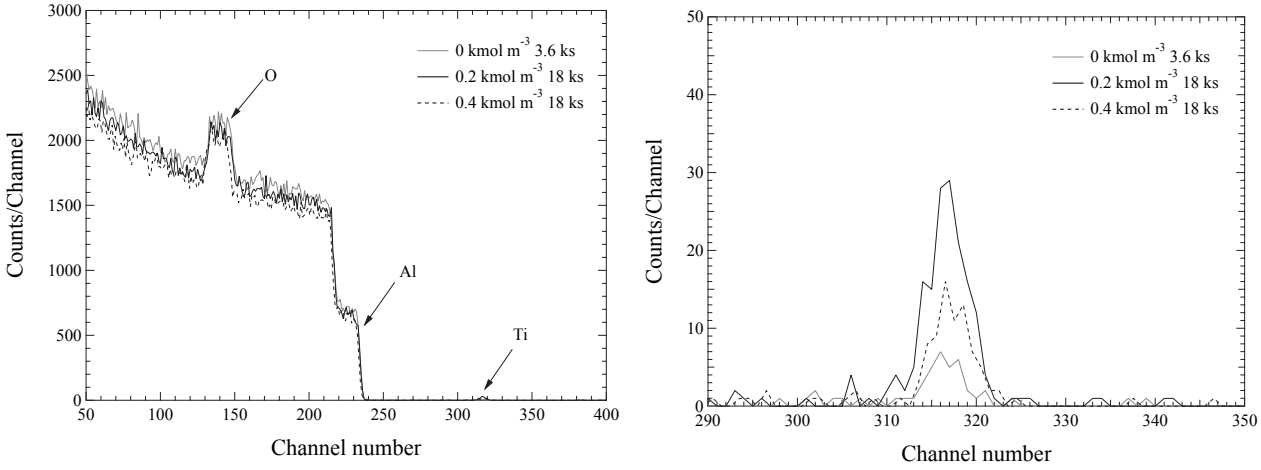


Fig. 1 RBS spectra of LPD specimen in 0 to 0.4 kmol m^{-3} sucrose solution. The wide channel spectrum (left) and narrow channel spectrum around Ti area(right).

チャンネル付近）に対応する位置でピークが，チタ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，0.2 k mol m^{-3} 最大値を示し，さらのスクロース濃度が増加すると低下した。この結果から，KOH を用いても NaOH と同様に，試料表面の内層に Al_2O_3 層が，試料表面に微量ながら TiO_2 が存在していることが明らかになった。

Fig. 2 にスクロース濃度の異なる溶液中で 3.6 ks LPD を行い，再陽極酸化した試料の SEM 写真を示す。全ての溶液において表面に多数の凹凸は観察されるが，NaOH と異なり白色析出は観察できない。EDS 分析の結果から 0.4kmol m^{-3} スクロースを含む溶液で 86.4 ks LPD を行った試料からのみ F のピークが観察された。

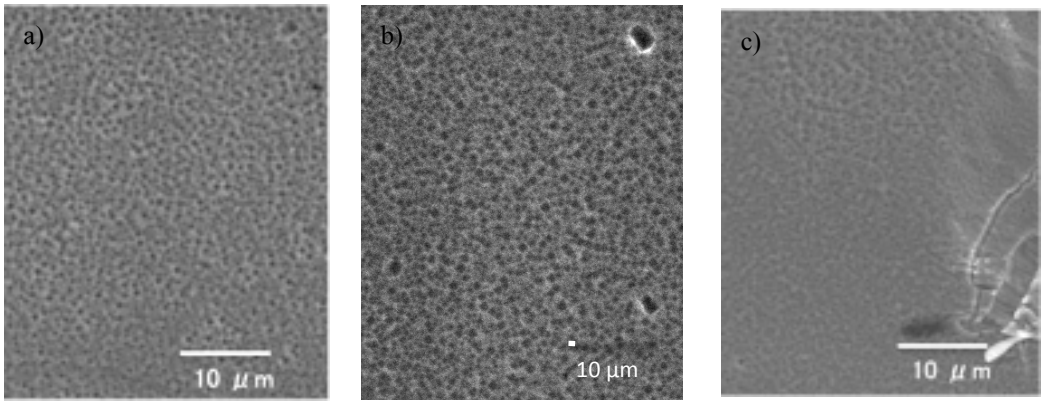


Fig. 2 SEM image of LPD (3.6 ks) +re-anodized specimens surface. Sucrose concentration: a) 0, b) 0.2 and c)0.4 kmol m^{-3}.

XPS を用いて LPD を行い再陽極酸化した試料表面の分析を行ったところ，スクロースを添加することでフッ化物の存在を確認できなかった。LPD 時間が長くなるとアルミニウムの酸化物以外に水酸化物に対応するピークが観察された。Fig. 3 に Ti 2p のナロースペクトルを示す。スクロース無添加の溶液以外では酸化物に対応するチタンのピークが確認できる。

クロース濃度の異なる溶液中で LPD を行い再陽極酸化した試料の電気化学インピーダンス測定から電気容量を求めた結果，KOH を用いて形成した皮膜の電気容量は電解研磨試料のそれと比較すると若干増加に止まったが，位相差はほぼ 90 度となった。

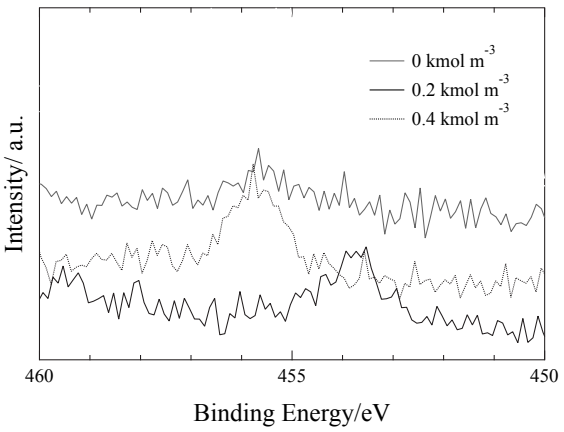


Fig. 3 XPS narrow spectra of Ti.

４．ま と め

NaOH の代わりに KOH で pH 調整を行った溶液を用いる LPD と再陽極酸化により，フッ化物の析出を阻害し，位相差がほぼ 90 度を示す酸化物皮膜をアルミニウム上に形成できた。しかし，極端な容量変化は得られなかった。

歯科用 Co-33Cr-Mo-N 合金の組織と機械的特性におよぼす N 濃度の影響

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・蘇亜拉図、土居　壽、堤　祐介、塙　隆夫
芝浦工業大学・理工学研究科・糸井祐貴
東北大学・金属材料研究所・黒須信吾、千葉晶彦

１．はじめに

歯科用 Co-Cr-Mo 合金は延性に乏しく、わずかな塑性変形によって破壊する場合があるため義歯床におけるクラスプ等の再調整が困難である．これまでに Co-Cr-Mo 合金に窒素を添加した Co-33Cr-5Mo-0.3N 合金を開発し、この合金の強度と延性は窒素無添加 Co-Cr-Mo 合金と比較して大きく向上することを見出した。窒素を含有合金において、歯科鋳造による義歯床の試作を行ったところ、クラスプまで湯が流れ込み、一塊鋳造が可能であることも判明し、義歯床への応用が期待されている。この合金は室温でγ相から構成され、ε相が存在せず、塑性変形後にもε相が殆ど出現しない．このように、本合金内における窒素の固溶は、本合金の組織と機械的性質を制御する上で重要な役割を果たしている。加えて、Mo は本合金の耐食性を向上させる元素として知られているが、機械的性質への影響は不明である。本研究では、種々の窒素および Mo 含有量を有する Co-33Cr-Mo 合金を作製し、その組織と機械的特性を評価し、本合金の変形に及ぼす窒素濃度の影響を検討した．

２．研究経過

高周波誘導溶解炉を用いて作製した Co-33Cr-5Mo-(0～0.42)N と Co-33Cr-(3～6.6)Mo-0.3N 合金を出発材とし、アーク溶解炉にて、N 量と Mo 量を制御し合金作製を行った。これらの合金を高周波真空加圧鋳造機にて鋳造を行い、引張試験片を作製した。これらの試料に対し、光学顕微鏡(OM)、X 線回折装置(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて組織解析を行った。機械的特性は引張試験により評価した。

３．研究成果

引張試験の結果、N 濃度が増加するに従って 0.2%耐力、引張強さがともに上昇し、伸びは 0. 4%周辺まで上昇を示したことから、これらの機械的性質は N 濃度と正の相関があることが確認された(Fig 1). 一方、Mo 濃度が 3 mass% から 4 mass%に増加すると強度と延性が上昇したが、その後 6 mass% Mo までに大きな機械的特性の変動が見られなかった(Fig.2)。Mo 濃度が更に上昇すると延性が大きく減少した。

４．ま と め

組織観察の結果から、N 濃度が増加するにつれてσ相の析出が減少していた。N 濃度の増加はσ相の析出の抑制やγ相の安定化させることで強度と延性を向上させたと考えられる。一方、Mo 濃度が 6mass%以上では高窒素含有においても多量の析出物が観察された。そのため強度は上昇するが、延性は低下したものと考えられる。

以上より、本合金は N 量が 0.3 mass%以上、Mo 量が 4～6 mass% で 0.2%耐力、引張強さ、伸びが歯科用コバルトクロム合金に関する規格(JIST6115 および ISO22674)を満たすことが明らかとなった。

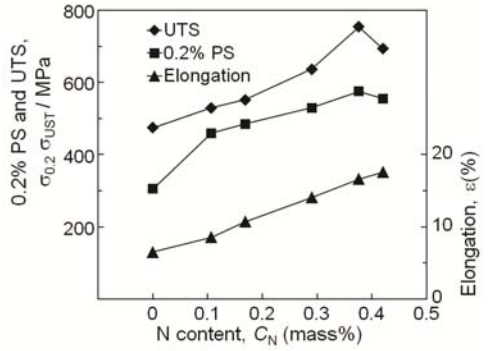


Fig.1 Mechanical properties of Co-33Cr-5Mo-(0-0.4)N alloys.

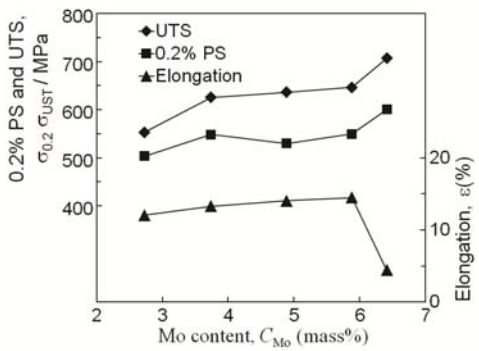


Fig.2 Mechanical properties of Co-33Cr-(3-6.6)Mo-0.3N alloys.

研　究　課　題　名
有機伝導体κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Cl の部分分子置換よる化学圧力効果

研究代表者名
山梨大学・工学部応用化学科・米山直樹

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・佐々木孝彦

１．はじめに

κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Cl(κ-Cl)は，ドナー分子 BEDT-TTF (ET, 図 1(a)上)が強く二量体化して実効的 1/2 フィリングとなった，いわゆるダイマーモット絶縁体である．ダイマー当たり 1 個の S = 1/2 スピンが局在しており，常圧下では 28 K 以下で反強磁性長距離秩序の基底状態を有するが，20 MPa 程度の弱い圧力印加で金属化し，12 K で超伝導を示す．このモット境界近傍は超伝導をはじめとした強相関電子系に特徴的な異常物性を発現することから興味が持たれている．本研究ではκ-Cl の ET 分子を類似分子 BPDT-TTF(PT, 図 1(a)下)で部分置換し，モット境界近傍での実効的な化学圧力を制御することを目的とする．

２．研究経過

5%PT 添加条件下で電気化学的酸化還元法による単結晶育成を行った所，未置換のκ-Cl と晶系の異なる単結晶κ*-[(ET)$_{1-x}$(PT)$_x$]$_2$Cu[N(CN)$_2$](κ*-Cl)が得られた．格子定数は a = 8.465(1) , b = 12.836(2), c = 30.406(4) Å, α = 97.579(7) °の単斜晶系であり，図 1(b)に示すように c 軸方向の積層パターンがκ-Cl と異なっている．図 1(c)に電気抵抗の温度依存性を示す．未置換κ-Cl の場合は室温以下で温度の低下に伴い単調増加するのに対し，κ*-Cl では約 100 K までの高温度域で金属的な挙動を示した．この詳細を調べる目的で，本共同利用による磁化測定を行った．

３．研究成果

図 1(d)にκ*-Cl における静磁化率の測定結果を示す．実験には低温電子物性学研究部門所有の SQUID 磁束計を用いた．磁化率は室温から 5 K まで，温度の低下に伴う単調減少を示しており，κ-Cl に見られるような 28 K での反強磁性相転移は見られなかった．100 K 以上の高温側で磁化率の温度依存性が小さく，金属的な Pauli 常磁性であることと矛盾しない．

４．ま と め

PT 部分置換により未置換κ-Cl と異なる構造を有する結晶が得られ，100 K 以上の高温側では金属的な挙動が見出された．100 K 以下では乱れの効果でキャリアが局在化して低温で絶縁体となったが，反強磁性的な長距離秩序は強く抑制されており，未置換κ-Cl の基底状態とは異なった電子状態にあることが示唆される．

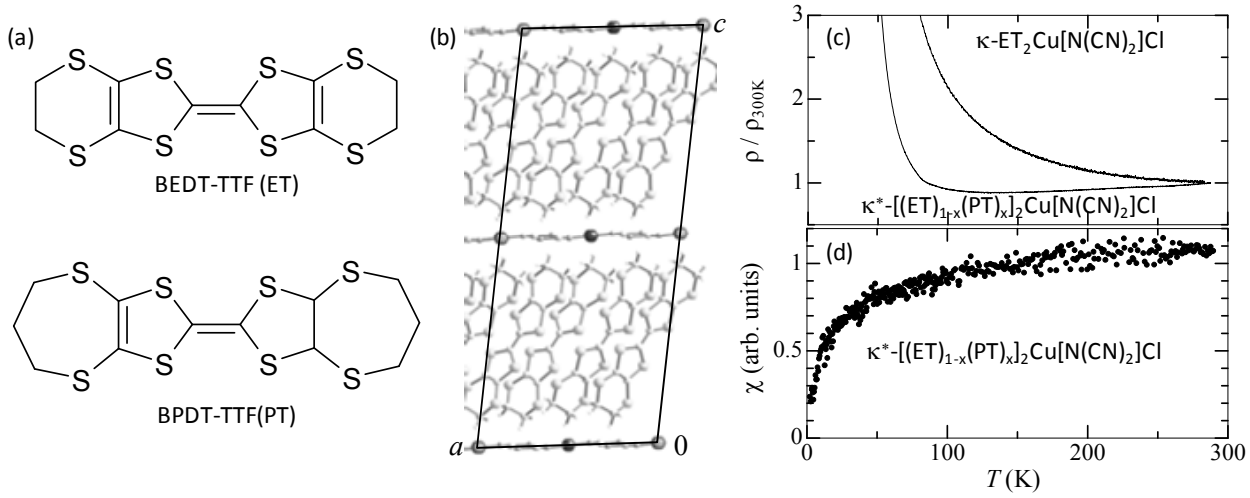


図 1 (a) ドナー分子　(b) κ*-[(ET)$_{1-x}$(PT)$_x$]$_2$Cu[N(CN)$_2$]Cl の結晶構造　(c)電気抵抗率の温度依存性　(d) 静磁化率の温度依存性

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・荒 木 邦 明、藤 原　正、宮 本 好 雄
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
核融合科学研究所　時 谷 政 行
富山大学・水素同位体科学研究センター　松 山 政 夫、阿 部 信 介

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。これまで、既に、核融合反応が発生することが実証され、今後、プラズマ放電の定常化及び炉工学的な課題に関して研究が進められる予定である。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

九州大学応用力研究所の球状トカマク QUEST 装置の真空容器壁表面に試料(長期設置試料)を固定し、一連のプラズマ放電実験後の大気開放時に試料を取り出し、X 線光電子分光分析器(XPS)及び加速器(RBS、ERD)等を用いて、分析・観察を行った。さらに、T 曝露装置を用いて T を含む水素同位体に曝露し、イメージングプレート(IP)法及び Ar 中でのβ線誘起 X 線計測(BIXS)法により T の吸収・保持特性を調べた。試料は、設置時期の異なる２種類の SUS316L である。T の曝露時間は 4 時間、曝露圧力は 1.3 kPa、トリチウム濃度は 5%である。

３．研究成果

第 3 サイクル時に設置した試料（2009 年 11 月に取り付け、2010 年 4 月に取り出し）表面には、XPS の結果から炭素を主成分とする再堆積層が形成されていることがわかった。また、この再堆積層の厚みは数 10 nm 程度であると考えられ、また、ERD 分析の結果、放電ガスである軽水素(H)が共堆積していることがわかった。図 1 には 400℃で予備排気後、350℃で曝露した場合の BIXS 測定結果を示した。表面近傍の T から放出されるβ線による Ar(Kα)線と共に SUS316L の成分元素に由来する Fe(Kα)線等や制動 X 線が検出された。また、IP 法により、T 量を長期設置試料と未使用の試料と比較すると、長期設置試料の方が室温曝露で 4.6 倍、350℃曝露で 2.5 倍と大きい。一方、第 7 サイクル時に設置した試料（2011 年 10 月に取り付け、2012 年 2 月に取り出し）では、Fe, Cr, W 及び O を主成分とする再堆積層が形成されており、厚みは第 3 サイクル時に比べ 1/10 程度であると考えられれ、また、ERD 分析の結果、表面近傍の H はほぼ未照射試料と同等であることがわかった。この試料においても、プラズマ実験時の壁温度である 100℃で予備排気後、100℃で T 曝露した場合、IP 測定による T の保持量は、未使用の試料と比較し 8.6 倍大きく、再堆積層が存在すると T の保持量が増大することがわかった。

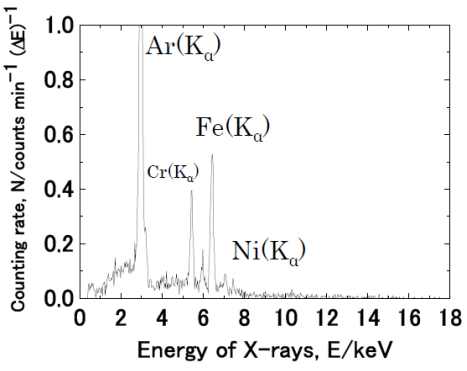


図１　BIXS測定結果

４．ま と め

本研究の結果は、再堆積層は T の保持量に影響を及ぼしており、再堆積層の影響を考慮した T 量の評価が必要なことを示している。今後、さらに、再堆積層の組織、構造と T の保持・放出挙動の詳細に関して温度依存性を含めて研究を発展させる必要がある。

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

１．はじめに

V-4Cr-4Ti 合金は核融合炉材料として有望視されている。しかし低温中性子照射脆化の問題により、合金の高純度化が材料開発の主眼となっている。しかしながら長時間熱時効による Ti(OCN)析出形成過程やその成分比による硬化寄与変化など不明点が多い。Ti（OCN）析出物形成・成長を促す内部不純物の状態の変化について情報を得ることにより、析出過程を明らかにすることができると考えられる。本研究では V-4Cr-xTi 合金の引張試験と内部組織観察を通して、高温強度を保ちかつ照射欠陥との相互作用を抑制できる不純物量を見出すための基礎研究を行う。

２．研究経過

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℃×2 時間の熱処理を施した。その後、1000℃×1 時間+800℃×20 時間の条件で熱時効処理を行なった。バナジウム合金に対して透過型電子顕微鏡（TEM）による析出物観察を行うため抽出レプリカ法を新たに開発した。フッ酸溶液（フッ酸 15ml+硝酸 35ml+水 75ml）により V 合金を 3～5 分程度エッチングする。目視でも試料表面状態の変化が確認できる。エッチング後、試料表面に炭素を 15nm 程度蒸着させ、蒸着面に格子状のキズを付ける。その後、研磨液（メタノール 80%+2-ブトキシエタノール 10%+過塩素酸 10%）を用いて電界研磨を行うことで、蒸着させた炭素と一緒に付着した析出物が試料から剥離する。母材から剥離したカーボン膜は溶液内に浮遊しており、シングルの銅メッシュによってすくい上げる。すくい上げたカーボン膜はメタノール 100%、アセトン 100%、アセトン 50%+水 50%の順に洗浄を行う。最後に、洗浄したカーボン膜をダブルの銅メッシュで挟み込み、1 日乾燥させる。これにより TEM 観察可能なレプリカ試料となる。

３．研究成果

抽出レプリカ法の確立に伴い、600℃で 20hr の熱処理を行った V-4Cr-4Ti 合金の析出物の観察を行った。図 1 に熱時効材の通常 TEM 観察明視野像、抽出レプリカ像ならびに電子回折分析を行い、析出物形成元素と特定を行った. 図 1 に示した電子回折分析結果から，熱時効によりで形成された析出物は NaCl 型結晶構造を持つ TiC タイプの析出物であることが判明した。この組成分析を EDS を用いて行い、視野中のすべての析出物に対して金属元素の化学組成分析を行った結果を図 2 に示す。この結果から金属原子サイトにはほとんど Ti 原子のみによって構成されていることが確認できた。この結果を基に熱時効による析出物は Ti(CON)で有ることを明らかにした。

抽出レプリカ法を用いることによりバナジウム合金に形成される析出物の結晶構造や化学組成の情報を得ることが出来る。さらに熱時効材や照射材にも応用することができ、高温や照射下の健全性に影響する照射誘起析出物形成過程を明らかにできる。

４．ま と め

抽出レプリカ法の確立によりバナジウム合金に形成される析出物の結晶構造や化学組成の情報を得ることが出来た。さらに熱時効材や照射材にも応用することができ、高温や照射下の健全性に影響する照射誘起析出物形成過程を明らかにすることが期待される。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。

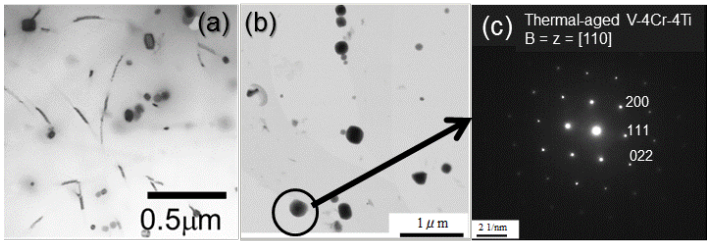


図 1：600℃-20 時間熱時効処理を行った V-4Cr-4Ti 合金の TEM 観察結果。(a)通常試料による明視野像、(b)抽出レプリカによる STEM 像、(c)析出物からの電子回折像

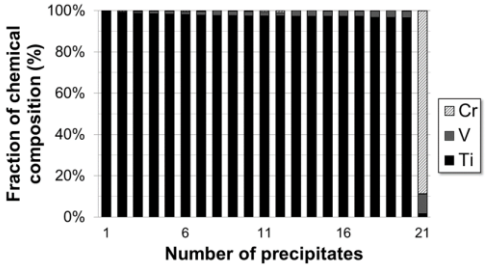


図 2：EDS 分析による STEM 観察視野中の析出物中の金属原子組成分布。

LHD で使用された各種ダイバータタイル表面の構造解析と水素同位体捕捉量の定量評価

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

核融合科学研究所の大型ヘリカル装置(LHD)では，最高性能化を目指した閉構造ヘリカルダイバータへの改造が段階的に進められている．耐熱特性の観点から，ダイバータアーマー材料には炭素材料が使用されているが，平成 23 年度の実験で使用された黒鉛製ダイバータタイルに，~8.0×10^{21}H/m^2 に達する多量の水素が捕捉されていることが，本共同研究において明らかになった．また，黒鉛(炭素)表面のスパッタリング損耗と再堆積により，ダイバータタイル直下の壁表面に炭素を多量に含むフレーク状の堆積物が確認された．多量の水素捕捉は燃料粒子バランスへの影響，フレーク状堆積物はプラズマへの望まれない不純物混入源となる可能性がある．この結果を踏まえ，平成 24 年度の LHD 実験では，低い水素捕捉特性，低いスパッタリング率特性を有するタングステン被覆黒鉛ダイバータタイルを閉構造ダイバータタイルの一部に導入した．実験終了後，東北大学金属材料研究所におけるラザフォード後方散乱分析法(RBS)，弾性反跳粒子検出法(ERD)を併用したイオンビーム分析により，表面堆積物の組成分析と捕捉水素量の定量評価を行い，黒鉛製ダイバータタイルと比較して水素捕捉量がどの程度低いレベルとなっているかの検証実験を実施した．

２．研究経過

図 1 に, 平成 24 年度の LHD 実験で使用した後のタングステン被覆黒鉛ダイバータタイルの写真を示す．使用前のタイル表面は，全面タングステンの金属色であったが，使用後は炭素不純物の堆積によって大部分が黒く変色していることがわかる．枠で囲んだ領域においてイオンビーム分析を実施した．

３．研究成果

図 2 に，ERD で評価した捕捉水素量の面密度分布を示す．160-235mm の領域は，RBS スペクトルから判断して，タイル表面に堆積物が形成されておらず，タングステン表面と考えてよい．この領域の水素捕捉量は~2.5×10^{20}H/m^2 であり，黒鉛製ダイバータタイルと比較すると一桁以上低い捕捉量であった．LHD の燃料粒子バランスを円滑に制御するにおいて，このような低い水素捕捉量は有利であり，タングステン被覆黒鉛ダイバータタイルの利点である．しかしながら，160-235mm 以外の領域では，RBS スペクトルから判断して炭素堆積層が形成されている領域であり，ここでは高い水素捕捉量が確認された．特に，0mm 近傍の捕捉量は~3.5×10^{21}H/m^2 にも達しており，黒鉛製ダイバータタイルと変わらないことがわかる．表面に堆積した炭素は，他の黒鉛製ダイバータタイルのスパッタリングによって飛来してくるものである．

４．ま と め

タングステン被覆黒鉛ダイバータタイルを LHD の閉ダイバータタイルとして使用することで，黒鉛タイルと比較してタイル表面での水素捕捉量を抑制できることが確認された．しかしながら，他の場所から飛来する炭素によって炭素堆積層が形成され，そこに捕捉された水素量は黒鉛製タイルに近いことが確認された．真空容器内での炭素材料の使用を制限しない限り，低い水素捕捉特性を得ることが困難であることが明らかとなった．

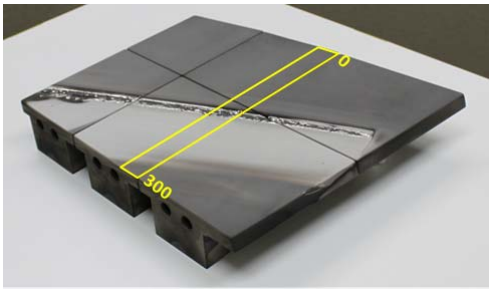


図 1 平成 24 年度の LHD 実験で使用したタングステン被覆黒鉛ダイバータタイルの写真．枠で囲んだ部分をイオンビーム分析(RBS&ERD)した．(図 2 参照)

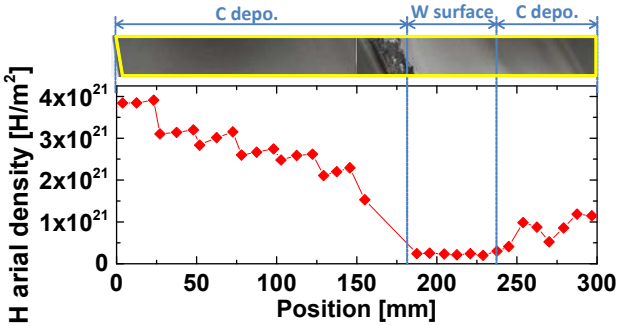


図 2 ERD で定量評価したタングステン被覆黒鉛ダイバータタイル表面の捕捉水素量の分布．

Zr-Nb 合金の水素吸収と水素脆化

研究代表者　近畿大学・理工学部・渥美寿雄
研究分担者　近畿大学・理工学部・武村祐一朗
近畿大学大学院・総合理工学研究科・中山佳祐
東北大学・金属材料研究所・阿部弘亨、佐藤祐樹、松永哲也

１．はじめに

原子力発電の燃料被覆管である Zr 合金は、冷却水との反応で発生した水素を吸収することで水素脆化を引き起こす可能性がある。一方、原子力発電を行う主要国では、経済性向上のため、炉内での使用期間を延長する燃料の高燃焼度化が進められており、安全性確保の観点から、この水素吸収および水素脆化を詳しく検討しておく必要がある。

本研究は、高燃焼度用被覆管として期待されている Zr-Nb 合金について、水素化の機構、表面層での水素透過、材料中での水素拡散に対する Nb の添加効果を明らかにすることを目的とした。今後の使用が検討されている Zr-Nb 合金は通常、Nb 含有量が 2.5%程度と低く、耐水素特性は実用の Zircaloy 合金より優れているとされるものの、実際に Nb がどのように働いているか等、基本的な機構が十分に解明されているとは言えない。本研究では、Nb の効果をより顕在化させるため、高 Nb 含有 Zr 合金を作製し、水素吸収特性を評価した。この Zr-Nb 合金は実験前に真空中での熱処理を行うと、表面が活性化され、水素を吸収しやすくなることが知られている。本年度は、水素化実験直前の真空熱処理による水素吸収挙動の変化について試験を行った。

２．研究経過

Nb 含有量を 0~30 wt%の範囲となるよう秤量し、Ar プラズマアーク溶解炉を用いて Zr-Nb 合金を作製した。試料の表面状態を等しくするため、実験前に真空中で 773 K での熱処理を行い、大気中へ取り出した後、室温で一週間保持した。水素化実験では実験開始直前に、同じく 773 K で真空中に 0～10 時間保持し、その後、水素ガスに曝露した。水素吸収による圧力変化は、静電容量圧力トランスデューサ（Baratron 722A）により測定した。また、表面酸化膜の効果を調べるため、電子ビーム励起プラズマ装置により表面窒化処理を行った試料でも同様の実験を行った。これらの結果から、拡散障壁効果及び合金中の水素の拡散係数を求めた。

３．研究成果

水素吸収前の真空熱処理を 773 K、10 時間とした場合の水素吸収特性を Fig. 1 に示す。Fig. 1 より Nb 含有量の増加に伴い、水素吸収の速度が速くなっていることが分かる。このことは、Nb 添加により試料の構造が変化し、水素の拡散係数が増加したことを示している。これらの水素吸収曲線における水素量増加の傾きから見かけの水素拡散係数を計算した。みかけの水素拡散係数は、Zr-100%の試料で 1.0×10^{-11} m²/s、その後 Nb 含有量が 4 wt%までは、2×10^{-11} m²/s まで徐々に増加し、20 および 30 wt%では、純 Nb 中の水素の拡散係数に近い 1×10^{-8} m²/s となるまで大きく増加することが分かった。窒化膜は、酸化膜に比べて水素透過障壁効果としては低いことが明らかとなったが、これらの結果から、Zr-Nb 合金の高い耐水素特性は、内部構造にあるのではなく、表面酸化膜の水素透過障壁効果によるものであり、表面酸化膜が失われると、純 Zr、ならびに Zircaloy 合金よりもむしろ水素化が著しいことが分かった。

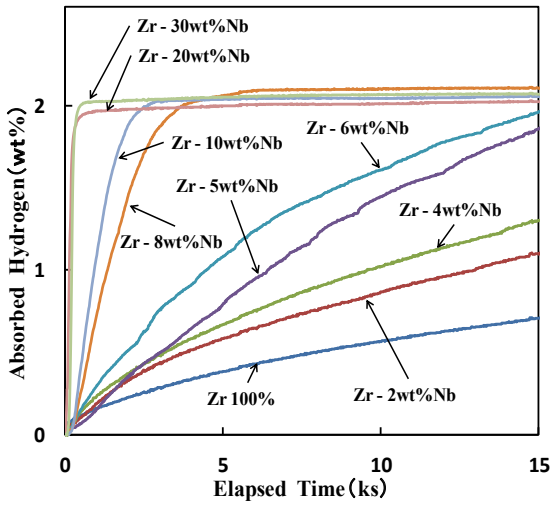


Fig. 1　Zr - Nb 合金試料の水素吸収特性（真空熱処理温度：773 K、真空保持時間：10 時間、水素化温度：573 K、初期水素圧：0.2 MPa）

４．まとめ

実用化が計画されているよりも高い Nb 含有量を持つ Zr-Nb 合金を作製し、水素吸収および水素化挙動について調べた。Zr-Nb 合金の耐水素特性は、表面の酸化膜によってもたらされることが分かった。今後、表面酸化膜および水素化物について、その構造評価と水素透過・水素拡散について検討を行う予定である。

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、阿部弘亨、金　思雄、李　艶芬

1. はじめに

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の移行が起こると合金中の不純物固溶量が減少し、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靭性を改善するために微量添加されるYによっても、CNOとの析出物が生成して不純物固溶量が低下するため、クリープ強度が低下する可能性がある。これらのメカニズムを明らかにして、不純物量や、その析出状態を最適化するためには、不純物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. 実験方法

表 1 にこれまでに試作したバナジウム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-HEAT-2 (NH2)である。これらの試料を厚さ 0.25 mm まで冷間圧延し、950℃または 1000℃で 1-2 hr の熱処理を施した後、高温引張試験、クリープ試験を実施した。引張試験片、クリープ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 $6.67\text{x}10^{-4}$ 1/s である。クリープ試験は 800℃で行った。

表 1　試作合金の化学組成（wt%）

Code	Cr	Ti	Y	C	N	O
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-0.0090O	4.23	4.17	0.11	0.011	0.009	0.0090
V-4Cr-4Ti-0.15Y-0.27O	3.87	3.99	0.06	0.010	0.018	0.27
V-6Cr-4Ti-0.15Y-0.0095O	6.21	4.16	0.08	0.013	0.011	0.0095
V-6Cr-4Ti-0.15Y-0.089O	6.81	4.10	0.08	0.0080	0.016	0.089
V-10Cr-4Ti-0.15Y-0.0098O	9.87	3.72	0.18	0.011	0.0050	0.0098

3. 研究成果

図 1 に引張試験における降伏応力と引張強さの温度依存性を示す。図に示すように、不純物 O が低濃度（0.011, 0.019 wt%）、高濃度（0.051, 0.27 wt%）のいずれにおいても、Y 添加によって 700℃以上での引張強さが 30 MPa 程度減少した。図 2 に伸びの試験温度依存性を示す。いずれの合金も一様伸びは 10 %以上、全伸びは 15%以上あり、構造材料として十分な値を示した。

前年度までの研究により、700℃以上の強度の低下は Y 添加によるセレーションの消失と相関があることが分かっている。すなわち、Y 添加していない合金では O 等の固溶不純物が転位に集積する動的歪時効によって強度が上昇しているが、Y 添加合金では固溶不純物が少ないためにこれが消失したために高温強度が低下していると考えられる。電子顕微鏡観察によると、Y 添加合金では、無添加合金で観察される Ti-O 析出物に加えて Y_2O_3 と考えられる析出物が存在しており、これがスカベンジング

効果により固溶 O を低下させている可能性が考えられる。

この強度低下がクリープ特性に及ぼす影響を明らかにするため、800℃でクリープ試験を行った。図 2 は V-4Cr-4Ti-0.15Y-0.011O 合金のクリープ曲線である。明確な定常クリープは現れなかったため、最少クリープ速度を評価した。図 3 は V-4Cr-4Ti-0.019O 合金、V-4Cr-4Ti-0.15Y-0.011O 合金の最少クリープ速度の荷重依存性を示している。ここでは過去の研究も示してある。過去の研究では、本研究と同様の一軸引張（Uniaxial）の他、クリープチューブ（Biaxial）でクリープ試験を行っている場合もある。いずれも Y 無添加の V-4Cr-4Ti 合金であり、NH1、US832664 の O 濃度はそれぞれ 0.018 wt%、0.033 wt%である。過去の研究によると、荷重の方向と O 濃度により最少クリープ速度には 1 桁程度のバラつきがある。O 濃度の高い US 材のクリープ速度が小さいような傾向もあるが、NH 材も高荷重では同様となっており、明確な不純物依存性は認められないといえる。本研究のデータは、Y 添加の有無にかかわらず過去のデータの範囲におおむね収まっており、Y 添加による明確なクリープ速度上昇は認められなかった。ただし、より系統的な比較のためには表 1 で示した他の合金についてもクリープデータを積み上げていく必要がある。

4. まとめ

O 不純物濃度を変化、あるいは Y を微量添加したバナジウム合金を試作し、高温引張試験、クリープ試験を行った。Y 添加をすると O 不純物濃度に関わらず 700℃以上での引張強さが低下した。最少クリープ速度には明確な影響は観測されなかったが、さらに多くのデータで検証する必要がある。

5. 発表（投稿）論文

[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 of Vanadium Alloys,” Journal of Nuclear Materials に受理

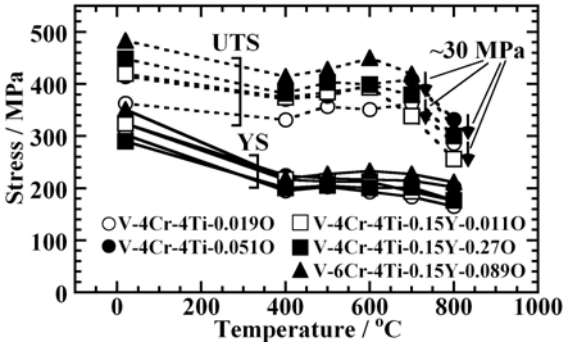


図 1　降伏強度（YS）、引張強さ（UTS）の試験温度依存性

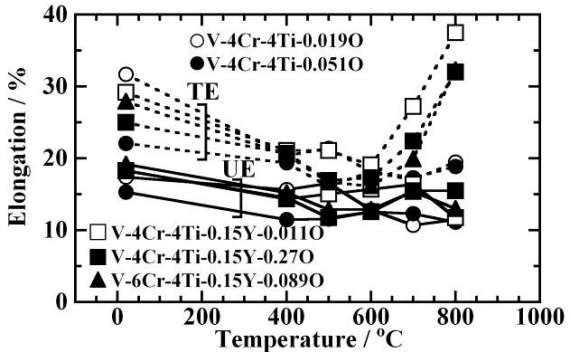


図 2　一様伸び（UE）、全伸び（TE）の試験温度依存性

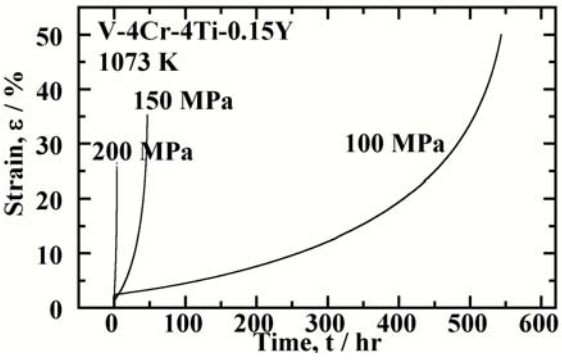


図 3　Y 添加合金のクリープ曲線

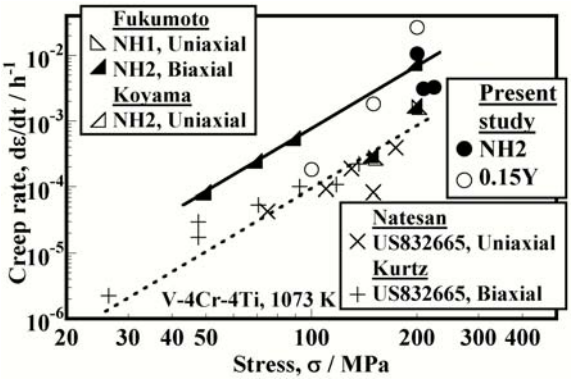


図 4　最少クリープ速度の荷重依存性

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

１．はじめに

これまで二年間の研究に引き続き，個々の分子が磁石として振舞う単分子磁石 (Single Molecule Magnet, SMM) を研究対象とし，その設計指針の探索と磁気異方性の評価法開拓を目指した研究を展開した．20 年ほど前に Mn12 核クラスター錯体を対象として開始された SMM の研究ではあるが，希土類金属イオンを含む f 金属錯体へと研究の対象がシフトしてまもなく 10 年が経とうとしている．分子設計に基づく磁気異方性の制御・強化により SMM を構築する手法がある程度定着してきているが，結晶場の構造と磁気異方性の相関が必ずしも認知されているとはいえず，合目的的な分子設計の指針を確立するためには合成研究と理論研究のさらなる進展が望まれているところである．

2012 年度以降も希土類イオンを含む SMM 研究は世界的に加速されており，アメリカ化学会誌 *J. Am. Chem. Soc.*やドイツ化学会誌 *Angew. Chem. Int. Ed.*あるいは王立化学会誌 *Dalton Trans.*など重要性の高い論文誌に掲載される新規希土類 SMM の件数は年間数十件に達している．研究の方向性として，① 磁気特性の向上，② 磁気構造の解明，③ これまでとは異なる金属を用いた新規 SMM の開発 が模索されており，筆者らもこれらの方向性を踏まえながら研究を遂行した．筆者らはこれまで 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研究を遂行して来たが，2012 年度は対象金属イオンを希土類イオン全体に拡大し，磁気異方性発現のメカニズム解明と合目的的な分子設計の指針確立を目指し研究を展開した．

２．研究経過

本年度は軽希土類イオンである Ce(III)と重希土類イオンである Tb(III)の電子構造の類似性に着目し，これらを含む同型の直線状 Zn(II)-Ln(III)-Zn(II)三核錯体を 2 シリーズ合成し，それぞれについて結晶構造の比較と磁気特性の解明を行った．酢酸架橋を含むシリーズについては重希土類金属イオン Tb，Dy，Ho，Er，Tm，Yb を含むすべての錯体を合成し，SMM 挙動の発現と結晶構造との相関を系統的に検討した (原著論文 1)．一方，Zn(II)上の末端配位子として臭化物イオンを含む直線状 Zn(II)-Tb(III)-Zn(II)，Zn(II)-Ce(III)-Zn(II)三核錯体については，Tb(III)に特有な発光特性を用いた電子構造の詳細解明（原著論文 2）と，軽希土類 Ce によるはじめての SMM 合成（原著論文 3）の実現に成功した．

３．研究成果

2012 年度の研究成果に基づく原著論文が 3 報掲載された．

1) M. Maeda, S. Hino, K. Yamashita, Y. Kataoka, M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiwara*, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13640-13648.　DOI: 10.1039/C2DT31399E
2) K. Yamashita, R. Miyazaki, Y. Kataoka, T. Nakanishi, Y. Hasegawa,* M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiwara*, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 1987-1990.　DOI: 10.1039/c2dt32785f.
3) S. Hino, M. Maeda, K. Yamashita, Y. Kataoka, M. Nakano, T. Yamamura, H. Nojiri, M. Kofu, O. Yamamuro, T. Kajiwara*, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 2683-2686.　DOI: 10.1039/c2dt32812g.

Dalton Trans. はイギリス王立化学会が発行している論文誌であり，無機化学系では重要性の高い学術雑誌である．この中でも三番目の論文は軽希土類を用いたはじめての SMM の報告であり，掲載当初から広く注目を集め，2013 年 1 月の月間アクセストップ 10 にもランキングされた．また，2011 年度の研究成果ではあるが，既報の二報

A. Watanabe, A. Yamashita, M. Nakano,* T. Yamamura, T. Kajiwara,* *Chem. Eur. J.,* **2011**, *17*, 7428-7432
A. Yamashita, A. Watanabe, S. Akine, T. Nabeshima,* M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiwara,* *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 4016-4019

については 2012 年の一年間の被引用数がそれぞれ 15 回，23 回に達しており，本研究課題で得られた研究成果は広く注目を集めているといえる．

４．まとめ

これまでの研究により，希土類系 SMM の設計指針はほぼ確立できたといえる．SMM 特性の向上のためには磁気異方性の強化とともに，より遅いトンネル緩和の実現が重要である．バイアス磁場中で数十分の緩和時間を示す Dy(III) SMM の合成にも成功しており，今後は磁化緩和の速度論的な側面にも注目しながら，より優れた磁石特性を有する SMM の創成に向け研究を展開していく予定である．

研 究 課 題 名

^{225}Ac や ^{213}Bi の α 線を利用した悪性黒色腫治療の検討

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･医薬保健学域保健学類･篠原絵里香、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

１．はじめに

悪性黒色腫は皮膚癌の一種で、進行度が早く全身に転移する癌である。また、低 LET 放射線に対して高い放射線抵抗性を持っている。近年この病気に対して、β 線，α 線を放出する RI を利用した内用療法が注目されている。悪性黒色腫の腫瘍細胞は、細胞膜表面にメラノコルチン-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。α-MSH にペプチドを結合させた類似体 DOTA-Re(Arg^{11})CCMSH に放射性同位体をキレート結合させ標識することにより、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できる放射性薬剤を創ることができる。

^{225}Ac はネプツニウム系列の核種の 1 つであり、壊変過程で 4 つの α 線を放出する。α 線は高 LET 放射線であり飛程が短く、正常細胞の被曝を抑制しながら腫瘍細胞に対して効果的な線量を照射することができる。さらに ^{225}Ac は極めて短時間で安定同位体 ^{209}Bi まで壊変することから、娘核種が腫瘍細胞外に移動することも少なく短時間で複数本の α 線を照射することが可能と考えられる。本研究では､放射性同位体 ^{225}Ac およびその娘核種 ^{213}Bi の DOTA-Re(Arg^{11})CCMSH への標識について検討した。

２．研究経過

^{225}Ac 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。目的標識化合物は、DOTA-Re(Arg^{11})CCMSH 溶液にアスコルビン酸、^{225}Ra-^{225}Ac 溶液、0.5M NH_4OAc の順で加え、加熱下で合成した(pH 測定)。反応後、化合物を HPLC で分析し、フリーフラクション(ペプチドに標識していないフラクション：2-5 分)およびペプチドフラクション(ペプチドに標識されているフラクション：13-18 分)の溶離液を 1mL ずつ分取し ^{221}Fr および ^{213}Bi の γ 線ピークにおける γ カウントを計測した。標識核種の確認は、溶離したフラクションの γ カウントの経時的計測により行った。

３．研究成果

HPLC での分析結果からペプチドフラクションとフリーフラクションの放射能測定を行い、ペプチドフラクションに確かに放射性核種が存在し、DOTA-Re(Arg^{11})CCMSH が放射性核種で標識されていることが分かった。さらにフラクション内の放射能の減衰を 30 日後まで追跡した結果、フリーフラクションには ^{225}Ra が存在すること、ペプチドフラクションは ^{225}Ac および ^{213}Bi 両方により標識されていることが確認された。表 1 は、溶液の pH、反応温度、反応時間をそれぞれ変化させ、^{225}Ac 標識させた実験の結果を示した。pH はバッファーの量を調節して変化させた。表より最適な標識条件は pH5、湯浴温度 95℃、湯浴時間 15 分であることが分かった。また、これまで懸念されてきた ^{225}Ac 標識ペプチドの放射線分解に関しては、標識後 1 日程度では Ac がペプチドから解離することもなく、また、ペプチド自身が放射線によって分解することもないことが判明した。

pH	標識率 (%)	温度 (℃)	標識率 (%)	時間 (分)	標識率 (%)
4	29.3	40	16.7	15	41.2
5	37.7	75	46.5	40	33.0
5.5	33.7	95	50.9	120	27.3

表 1　^{225}Ac-DOTA-Re(Arg^{11})CCMSH の合成条件と標識率

４．ま と め

^{225}Ac の最適標識条件は、pH5、反応温度 95℃、反応時間 15 分であることが分かった。今後は ^{25}Ac 標識ペプチドを担がん動物に投与して治療効果を検証する臨床前試験を展開していく予定である。

高性能 Ge モノクロメーター結晶の開発

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
日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・山内宏樹、長壁豊隆、脇本秀一
東北大学・多元物質科学研究所・木村宏之、東北大学・金属材料研究所・平賀晴弘

１．はじめに

中性子は、物質中の静的・動的構造の研究に有効なプローブである。放射光等と比べ、その線源強度の弱さが一つの難点であるが、この弱点を補うことを目的として、強度の鍵を握るモノクロメーターの開発を進めている。線源としては、輝度だけでなく、高調波混入の有無等、質も重要な因子となる。大強度目的の装置では、pyrolitic graphite(PG) が優れている反面、分散が大きいこと、高調波フィルターが必要でそれにより強度をロスする上、使用波長に制約がある点など、質の面で困難がある。一方 Ge は、PG と比べて反射能は劣るものの、高調波の問題がなく、自由に入射波長を選択出来る。そのため、線源の特性に合わせた波長を使用することで、反射率の低さを補うことが可能である。Ge 結晶そのものは結晶性が良すぎるため、使用にはモザイクを悪くするホットプレス処理が必要で、これが高い質を実現する上で鍵を握っている。処理方法により、発散の小さい高分解能型や、高強度型など、同じ Ge でも目的に応じたモノクロメーターを作成することが出来る。金研では、これまでに Ge ホットプレスの多くの経験を有していることから、本共同研究を通じて Ge ホットプレスの最適処理条件を探索している。今年度は Ge 高分解能型モノクロメーターの開発を行った。

２．研究経過

昨年度の実施及びその評価結果を踏まえ、共同研究者間で議論を行い、ホットプレスの条件である (1)サイズ, (2)温度, (3) 圧力(4)プレス方法を定めた。決定した条件のものとで、12 月~2 月にかけて計 5 枚の Ge 結晶のホットプレスを金研にて行った。また次年度以降に進める高強度型モノクロメーターの開発に向けて、その条件についての議論を進めた。

３．研究成果

前年度のホットプレス及び中性子を用いたモザイクの評価結果から、高分解能用であるモザイク~0.15° を目標としたホットプレスにおける上記 4 つのパラメーターとして、(1)既にモノクロメーターサイズに加工済みの小型結晶を使用 (2) 750℃ (3) 36 MPa (4) 30 秒間のプレス後すぐに圧を開放、との条件を定めた。今回のモノクロメーターは、研究炉 JRR-3 に設置された 3 軸分光器 TAS-2 での使用を想定し、TAS-2 のサイズである幅 100 mm, 高さ 200 mm に合わせて、幅 100 mm、高さ 20mm の短冊結晶 9 枚により構成することとした。今年度は上記条件に基づき、計 5 枚のホットプレスを実施した。この 5 枚に加え、昨年度の実施分と合わせることで、高分解能用モノクロに必要な 9 枚のホットプレスを終了した。今後、ホットプレスを行った結晶について評価を行った後、集光機構への組み込みを行い、高分解能モノクロメーターとして完成させる予定である。また、線源の特性評価を進めた結果、より大きなモザイクを入れた結晶を作成することで、より大強度化を測れることが明らかとなったため、次年度以降は、モザイク幅を倍の 0.4° とした大強度モノクロメーターの開発を進める他、アナライザーについても検討を進めていくことを予定している。

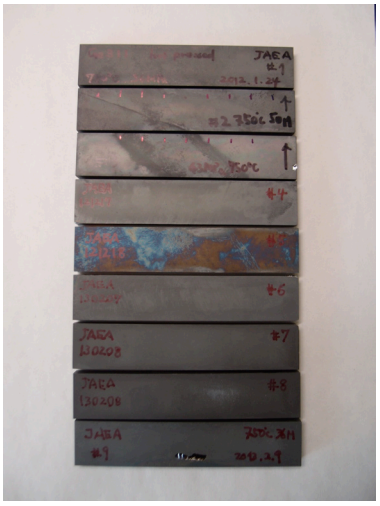


図 1　モノクロメーターとして使用する、ホットプレス後の 9 枚の Ge(311)結晶。

４．ま と め

昨年度までに見出したホットプレス条件に基づき、高分解能 Ge モノクロメーターに必要な枚数分の Ge 結晶のホットプレスを終えた。今後は、中性子の利用が再開した際に、実際にモノクロメーターとしての特性を明らかにするとともに、異なる特性を持つホットプレス条件を調べていく。

放射光核共鳴散乱ホログラフィーの研究

研究代表者
SPring-8/JASRI (高輝度光科学研究センター)・岡田京子

研究分担者
大阪大学　寺井 智之、東北大学金属材料研究所　湯蓋 邦夫

１．はじめに

新たな原子配列測定法「放射光核共鳴散乱ホログラフィー」の為の(1)標準試料結晶作成と(2)解析法の確立を主目的とする。この手法は、今迄の測定法とは異なり、原子の化学状態や周りの異種原子の状況も明らかにするという特徴を持つが、物理的に未知な部分がまだ多数ある。

この手法の世界初の実験は放射性同位元素線源を用いて行われたが、放射性同位元素の核種が限られる為に分析できる対象が限られるという問題、線源の強度が低い為に実験に数ヶ月を要するという問題があった。そこで、申請者は SPring-8 を用いて、放射光Ｘ線のエネルギー可変性を利用して分析できる対象の選択幅を広げ、線源よりも桁違いに高輝度の放射光Ｘ線を利用して現実的な時間で実験を行う事を目指している。

２．研究経過

本研究は次の 5 パートに分けて研究を進めている。金属材料研究所との共同研究では主に(1)を行う予定である。また同時に (3)も行う予定である。

(1) ^{57}Fe を含む標準試料の作成
放射光核共鳴散乱ホログラムへの、放射光の偏光、試料の磁化軸・結晶系などの影響を実験的に検証するための単結晶が必要である。そこで、典型的な核共鳴同位体である ^{57}Fe を含む標準試料結晶の作成を目指す。

(2)結晶評価
(1)の結晶の評価を行い、これを(1)にフィードバックすることでより良い結晶作成を目指す。

(3) 放射光核共鳴散乱ホログラムのデータ取得と新規解析手法の構築
放射光核共鳴散乱ホログラムは、従来のホログラフィーの解析ソフトだけでは解析できない。このため、金属材料研究所の林好一准教授と共に新たな解析環境の構築を行うことを目指す。

(4)測定システムの高度化・高度化
本測定法の検出効率の向上を目指し、広立体角・高検出効率・高 S/N の高速 APD 検出器およびそのシステムの開発と、アナログ・デジタル機器類の開発を行なう。

(5) 放射光核共鳴散乱ホログラムの物理の研究
測定データも元に、放射光核共鳴散乱ホログラムの素過程の物理の解明と研究を行う。

３．研究成果

現有の装置類と道具立てを使用して、放射光・核共鳴吸収を利用した元素選択的３Ｄ原子配列測定法の基礎実験として、SPring-8 の BL09XU での測定を事前に行っていた。そこで、このプレ実験で取得していた放射光核共鳴散乱ホログラムのプレデータに関して、検討を行った。現有のプレデータは S/N が低いために、解析に困難を伴う。そこで、林好一准教授と一緒にデータ解析を行い、放射光核共鳴散乱ホログラムでは、蛍光Ｘ線ホログラムとは全く異なるバターンが見えていることを確認した。また、蛍光Ｘ線ホログラムの像再合成ロジックをそのまま放射光核共鳴散乱ホログラムに適応しても、原子配列には全く戻らないことも確認した。共鳴吸収では、Ｘ線散乱過程でＸ線散乱位相がπ/2 ずれることが期待されるが、これらを考慮しても、現有のプレデータから導出された核共鳴散乱ホログラムパターンは説明できないことがわかった。そこでさらに、解析の際の問題点や解決すべき点を検討した。またさらに、物理素過程の検討を行った。

結晶作成に関して、キックオフミーティングを行った。作成などの具体的なことは 2013 年度から始めることとした。

４．まとめ

^{57}Fe(核共鳴散乱に典型的な核共鳴同位体元素)の標準試料を用いて放射光核共鳴散乱ホログラムの研究を遂行すれば、今は未知の部分が多い物理的描像を明らかにできると考える。そして測定法と解析法を確立できると考える。

共鳴非弾性X線散乱による電子ドープ型銅酸化物超伝導体の磁気励起の研究

日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・石井賢司

１．はじめに

銅酸化物超伝導の発現においては、スピン揺らぎが重要な役割を果たしていると考えられており、その研究が続けられている。これまでは中性子非弾性散乱が運動量分解したスピン励起を観測する唯一の実験手法であったが、最近になって銅の L 吸収端を利用した共鳴非弾性X線散乱（RIXS）によってもそれが可能となってきた。RIXS では 100 meV を越えるような高エネルギー磁気励起を幅広い運動量空間で観測できることから、中性子非弾性散乱と相補的な側面を持っている。実際、ホールドープ型銅酸化物超伝導については、RIXS による（パラ）マグノンの報告[1]が既になされているのに対し、電子ドープ型に関する RIXS の研究は現時点では行われていない。銅酸化物超伝導における電子・ホールドープに関する対称・非対称性を調べることは、その超伝導起源を明らかにする上で不可欠であることから、本研究では電子ドープ型銅酸化物超伝導体 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ (NCCO)について、RIXS を用いた磁気励起の系統的なドーピングを観測し、エネルギー・運動量空間におけるスピンダイナミクスの全体像を明らかにすることを目的とした。

２．研究経過

測定対象は x=0（母物質の反強磁性体）、x=0.075（不足ドープ反強磁性体）、x=0.15（最適ドープ超伝導体）、x=0.18（過剰ドープ超伝導体）の４組成とし、金研で作成された単結晶試料を用いた。銅の L_3 吸収端（約 933 eV）を用いた RIXS 実験は、ESRF の ID08 に設置された軟X線非弾性散乱用の分光器を用いて行った。測定時の温度は 20K で、いずれの試料も反強磁性相または超伝導相内にある。

３．研究成果

図 1(a)-(d)に４つの試料の運動量[pi,0]方向の RIXS 強度マップを示す。1 eV 以上の強い励起は銅の d 軌道間の励起（dd 励起）であり、それより低エネルギー側にある分散を持った励起が本研究で着目する磁気励起である。母物質 Nd_2CuO_4 (x=0)ではシャープな磁気励起が観測され、その分散関係は sin 関数［図 1(a)の実線］でほぼ説明できる。電子のドーピングが進むにつれて磁気励起は幅が広がってくるが、過剰ドープ (x=0.18)においても励起が明瞭に残っていることがわかる。幅広いドーピング領域に渡って磁気励起が残存する点は、ホールドープと共通の特徴である。図 1(a)の分散と同じ実線とを図 1(b)-(d)上に示すと、ドーピングによる励起幅の広がりは高エネルギー側で顕著であるのに対し、低エネルギー側のエッジはあまり変わらないことがわかる。即ち、磁気励起の重心は電子ドープにより高エネルギー側にシフトしていることになり、ホールドープ[1]で見られた若干の低エネルギーシフトとは対照的である。

図 1(c)と(d)の破線で示すように、x=0.15 と 0.18 の試料においては磁気励起の高エネルギー側にもう一つの分散を持った励起がある。この励起の分散は銅の K 吸収端で観測された励起[2]に滑らかにつながっていることから、同一の起源として、上部ハバードバンド内での電荷励起によるものと考えるのが妥当と言える。

４．まとめ

銅 L_3 吸収端の RIXS により、電子ドープ型銅酸化物超伝導体 NCCO の磁気励起を観測することに成功した。図 1 に示す強度マップから、過剰ドープ域においても分散を持った磁気励起は幅の広がった形で残存していることが明らかとなった。現在、より定量的な解析を進めているところである。

参考文献
[1] Le Tacon et al., Nat. Phys. **7**, 725 (2011).
[2] K. Ishii et al. Phys. Rev. Lett. 77, 207003 (2005).

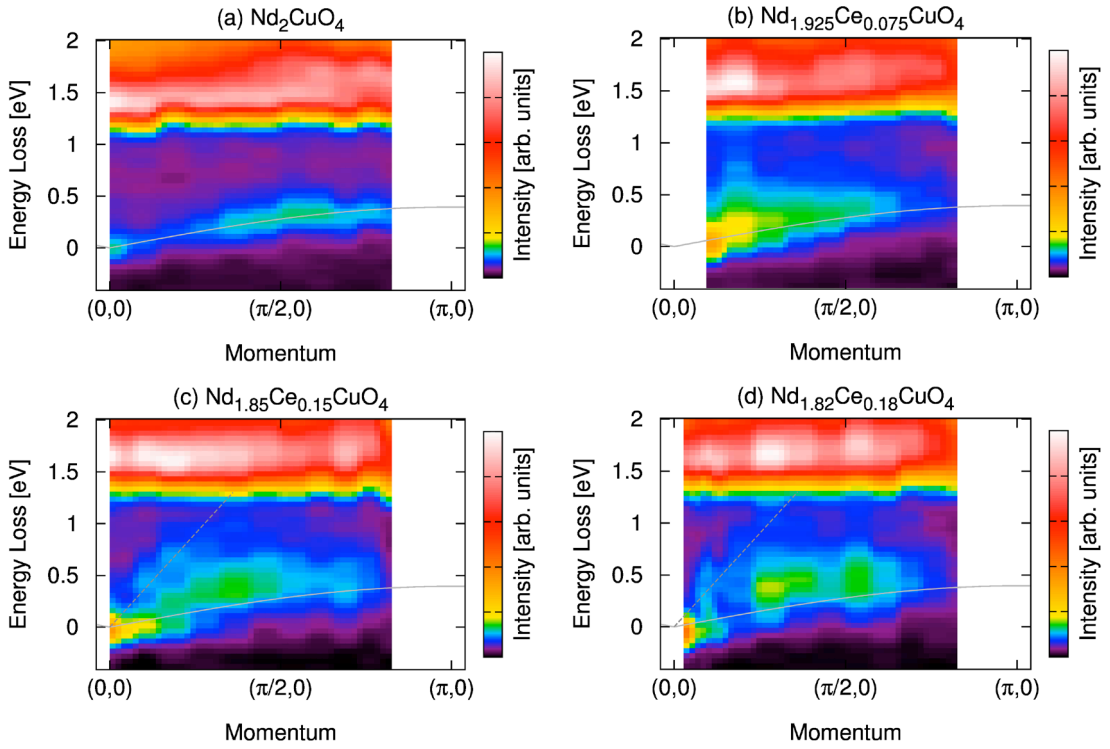


図１：電子ドープ型銅酸化物超伝導体 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ の RIXS 強度マップ。それぞれの図において、dd 励起の最大値で強度の規格化を行っている。実線と破線は磁気励起と電荷励起の分散関係を示す（本文参照）。

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
山口大学・大学院理工学研究科・今橋 信行

１．はじめに

我々は，熱電材料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・解明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，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．また，マルチスケール・シミュレーションによって，ミクロスケールとマクロスケールが密接に絡む現象を解明することをめざしている．更に，粉粒体やナノ多孔材料の性質の研究も行っている．

２．研究経過

タイプ 8 クラスレート構造をもつ $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ は低い熱伝導度と高いキャリア移動度をもつため，*n* 型試料では熱電性能を特徴づける無次元性能指数が実用材料と同程度の性能が得られている．しかし，高温でのタイプ I 型への相変化に起因する熱安定性の問題および *p* 型性能の向上が課題となっている．これに対し，最近 Ge を置換した 4 元系の可能性が実験的に調べられている．我々はこの系の熱電物性について理論的に検討を行った．

粒子モデルと連続体を接続したマルチスケールモデルを高分子液体と原子間力顕微鏡（AFM）に適用した．長い鎖構造を持つ高分子の内部構造の緩和の様子を調べた．AFM のマルチスケールモデルを作成して，AFM カンチレバーの振動減衰のしくみを調べた．

粉粒体の偏析現象の計算機シミュレーションを行い，サイズと密度の異なる 2 種類の粒子の混合物における振動と回転による偏析の様相を調べた．また，ナノメートル程度の細孔をもつナノ多孔材料の体積弾性率の理論的研究を行った．

３．研究成果

Ge を置換した $Ba_8Ga_{16}Ge_xSn_{30-x}$ では Ga と Ge の原子番号はほぼ同じであるため，X 線構造解析では Ge がどのようなサイトにあるのかが不明である．まず，この情報を得るため，全エネルギー計算により Ge 位置の決定を行った．その結果，タイプ 8 構造の 2a サイトおよび 8c サイトに Ge が占有されやすいことが分かった．これに基づく構造モデルを用い，Ge 置換が電子構造におよぼす効果を計算した．その結果，バンド構造に対しては Ga/Sn 混晶化による影響が大きく，Ge 置換による影響が小さい結果となった．しかし，この結果は Ge 置換がキャリア濃度をほとんど変化させずに熱電能を大きく変化させることと合わない．この点を調べるため，計算されたバンド構造を用い，実験による熱電特性の解析を行い，実験による熱電能は不純物準位が関係していることを示唆する結果を得た．

マルチスケールモデルによる高分子シミュレーションにより，高分子構造が速やかに平衡状態に収束することを確認した．他の計算方法によるものと比較した結果，長い鎖状構造を持った系に対し，この手法は非常に有効であることが示され，これらの研究成果が米国物理学会誌に掲載された．AFM の計算では，原子の熱振動による摩擦抵抗によって AFM カンチレバー振動が減衰することが確認された．この熱振動由来の摩擦による減衰は従来からその可能性が理論的に予測されていたが，シミュレーションによって直接確認されたのは初めてである．

粉粒体の偏析のシミュレーションによって，サイズ比と密度比によって定まる偏析の相図を作成した．また，ナノ多孔材料の体積弾性率のモデル計算から，数 nm 程度の細孔が規則的に配列したナノ多孔材料では，μm 程度の孔をもつ多孔材料よりも，同じ細孔率での体積弾性率が大きくなることを示した．

４．ま と め

今年度の研究により，$Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ の高い熱電能が不純物準位に起因する可能性を得た．今後，ホスト構造の原子レベルの乱れと熱電物性の関係について研究を更に進め，クラスレート系熱電材料の高性能化への指針を探る．

長い鎖構造の高分子液体に対しマルチスケール法が有効であることがわかったので，他の多様な分子構造をもつ高分子に対しても本手法の有効性を示す予定である．また，熱振動による AFM カンチレバー振動の減衰の仕組みについても今後詳細に調べていく．

粉粒体については，今後，シミュレーションから得られた偏析の相図を説明する理論を考察する．

全電子混合基底第一原理プログラム TOMBO の開発と応用

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研究院 小野頌太、RAEBIGER, Hannes
横浜国立大学大学院工学府　桑原理一、野田祐輔、張明、PHAM Thi, Nu
塚本起, 池岡幹裕、藤田武士
東京大学物性研究所　野口良史

１．はじめに

本研究では、水関博志研究室（旧川添研究室）との共同で全電子混合基底法プログラム TOMBO の開発と応用を進めている。このプログラムには幾つかのバージョンがあり、それらを統合して、ユーザーフレンドリなプログラムパッケージとして完成させ、一般公開することを目標にしている。全電子混合基底法は１電子軌道を数値的原子軌道関数（AO）と平面波（PW）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、孤立系から表面、結晶まで扱うことができる。

２．研究経過

平成 24 年度は、プログラムの統合に向けて、任意の斜方結晶に適用できる MPI+OpenMP ハイブリッド並列バージョンの TOMBO に (1) 力と全エネルギーの計算ルーチンの付加、(2) TDDFT ダイナミクス計算の付加、(3) 半相対論効果の付加、(4) one-shot GW の結晶計算の付加、などを行った。移植したプログラムの並列化作業はまだ終わっていないが、とりあえず正常な結果を与えることを確認している。

３．研究成果

(1) 力と全エネルギーの計算については、Li_2 クラスターや CO_2 分子に対して単純立方格子と面心立方格子の単位胞でほぼ同じ結果が再現できることを確認し、Fe_2 や Ni_2 クラスターでも期待されるスピン磁気モーメント（$6\mu_B$ と $2\mu_B$）で期待されるボンド長（いずれも約 2Å）が得られることを確認し、さらに、鉄の腐食の初期反応 $Fe + H_2O + O \rightarrow Fe(OH)_2$ や蟻酸生成最終反応 $CO2 + 2H \rightarrow HCOOH$ の第一原理分子動力学シミュレーションに成功した。(2) TDDFT ダイナミクス計算では、adiabatic LDA の範囲内で半古典的な Ehrenfest ダイナミクスを解く問題に話を限り、原子核のスピードと電子状態がカップルする非断熱項を取り入れ、$OC + O + CO \rightarrow OC + OCO$ 反応の場合に、初期配置の高い位置エネルギーが原子核の運動エネルギーに変化するのではなく、電子の励起エネルギーに変化するするプロセスをシミュレーションすることに初めて成功した。(3) 半相対論的効果として Darwin 項と mass velocity 項をプログラムに取り入れ、相対論的効果が無視出来なくなるような重い原子にも最新バージョンの TOMBO が適用できるようにした。(4) 最新バージョンのプログラムで結晶の one-shot GW 計算を可能にし、Si やダイヤモンドは勿論、今回新しく TiO_2 のバンド計算にも成功した。

４．ま と め

全電子混合基底法 TOMBO は開発からかなりの時間を経過したが、このようにいろいろな形で整備が進んでいる。平成 25 年度中の一般公開に向けて LDA 部分を完璧なものに仕上げていきたいと考えている。

第　４　部

研究部　若手萌芽研究

研　究　課　題　名
新規開発シンチレータの高感度な中性子検出器への応用

研究代表者名
広島大学・理学研究科・高橋弘充

研究分担者名
なし

１．はじめに

我々（広島大学と東北大学の吉川研究室、株式会社トクヤマからなる研究チーム）は、これまでに中性子に感度の高いシンチレータ結晶 $LiCaAlF_6$ (LiCAF)を開発してきており、本課題ではこの LiCAF を実際の検出器として応用できるように研究を進めている。

世界中において、これまでは中性子検出器としてヘリウム３ガスを利用した検出器が主流であったが、最大の供給源であった米国がヘリウム３の生産を中止したことにより今後数年でヘリウム３の枯渇が予想されており、ヘリウム３ガスに代わる物質を利用した中性子検出器の開発に注目が集まっている。こうした中、我々は熱中性子と核捕獲反応を起こす反応断面積が大きいリチウム６を含んだ LiCAF 結晶シンチレータの開発に成功した。LiCAF は固体であることからガスに比べて密度が高いため、コンパクトでありながら高感度な検出器を作ることができる。また潮解性もなく安定した素材である。LiCAF だけでは中性子だけでなく荷電粒子や X 線・ガンマ線にも反応するが、周囲を BGO シンチレータで覆うフォスウィッチ構造とすることで、中性子のみを精度よく検出することもできる。

こうした LiCAF の特色を活かし、我々は中性子を高感度で計測できる検出器の開発を進めている。この検出器は一般向けには中性子にも感度がある線量計になるとともに、宇宙 X 線・ガンマ線検出器にとっては中性子バックグランドを計測する装置ともなる。

２．研究経過

本研究の目的は以下の２点である。(1) LiCAF と BGO シンチレータを組み合わせたフォスウィッチ検出器を製作し、高感度な中性子計測を行えるようにすること、(2) 宇宙からの硬 X 線を検出しその偏光を観測する PoGOLite 気球実験（2013 年夏にスウェーデン・キルナ市にある Esrange 気球実験場から放球予定）に、開発した検出器を搭載して北極圏の上空での大気中性子のフラックスをリアルタイムで精度よく計測できることを実証すること、である。

今年度は(1)のため、5mm 厚の LiCAF の上下を 5cm 厚の BGO２個で覆い、そのシンチレーション光を 1 本の光電子増倍管で読み出すフォスウィッチ検出器を 2 台製作した。またシンチレーション光の減衰時定数に応じて波形弁別を行える読み出し回路も作成した。さらに(2)の前段階として、(1)で製作した２台の検出器を搭載した PoGOLino 気球実験を Esrange 気球実験場から放球し、スウェーデン上空での大気中性子のフラックスを実測した。

３．研究成果

製作した２台のフォスウィッチ検出器は、中性子線源の ^{252}Cf とガンマ線源の ^{137}Cs、^{60}Co を照射することで、地上で較正実験を実施した。この結果、LiCAF と BGO のシンチレーション光の減衰時定数の違いを精度よく弁別することできており、LiCAF のみが反応した中性子によるイベントと、BGO も反応したガンマ線のイベントを分離して計測できていることが確認された。さらに２台のうち１台は中性子を熱化させる 10cm 厚のポリエチレン内部に入れることで、２台の反応の違いから照射した中性子のエネルギースペクトルも大まかに判別できることも実証した。

このフォスウィッチ検出器２台を搭載した PoGOLino 気球実験は、2013 年 3 月 20 日に Esrange 実験場から無事に放球することに成功した。想定通りに上空 30km まで到達し、1 日のフライトの間に地上から上空までの大気中性子の計測に成功している（詳細なデータ解析は現在進行中である）。

４．ま と め

LiCAF と BGO を組み合わせたフォスウィッチ検出器について、地上での較正実験と PoGOLino 気球実験による上空での大気中性子の実測により、荷電粒子やガンマ線のフラックスが高い環境下において中性子を高感度で計測できることを実証した。今後はシンチレータ自身の性能の向上、フォスウィッチ構成にするシンチレータの組み合わせ、検出器の読み出し装置を改良することで、よりコンパクトで高精度な中性子検出器の実現を目指す。また 2013 年夏には PoGOLite 気球実験を実施し、スウェーデン上空だけでなく北極圏の広い範囲における大気中性子を計測する計画である。

研　究　課　題　名
金合金薄膜の欠陥構造と多孔質化への影響について

研究代表者名
東北学院大学・工学部・中谷聡子

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・金属ガラス総合研究センター・村上義弘、成田一生

１．はじめに

多孔質金属は孔のサイズがナノサイズになると活発な表面酸化反応など、バルク状の時とは異なる性質を持つようになる。このような金属多孔質材料は脱合金法と呼ばれる電圧印加などが不要な、自発的な化学反応を利用した省エネルギーで簡単な手法により作製できることが Ding らにより報告されている[1]。そしてこのような自発的な化学反応を利用した多孔質の孔のサイズは、脱合金中の温度の調整と、脱合金する時間の長さによって、銀原子の脱離と金原子の表面拡散運動を調節することにより調整が可能であることが Qian らによって報告されている[2]。特に孔の成長については金の拡散運動が大きな因子となっているために、孔の形成メカニズムを解明する上で、金の拡散運動の詳細について理解することは重要である。また Seker らの報告では、外部応力や他種原子の挿入による内部応力の印加により歪みを与えることで、孔サイズの成長が抑制されることが報告されている[3]。よって本研究は、歪みに対する孔形成のメカニズムに焦点を当てるために、加熱による歪み緩和を利用して、欠陥密度の孔サイズへの影響について調査した。

２．研究経過

用いた金合金は薄膜状で、欠陥を多く含む箔打ち法により作製されたものである。この薄膜を用いて脱合金法により純粋な金で構成された金多孔質を作製した。さらに薄膜が多孔質化した後に加熱処理を調整することで欠陥サイトの緩和を調整し、その孔サイズに影響があるかを調べた。具体的には、欠陥を緩和する為に試料を熱処理炉にて大気中で 100℃から 600℃にて 1～10 時間の加熱処理を行った。その後、多孔質の構造解析を共同利用のＸ線解析装置（XRD）を用いて行うことで多孔質薄膜内の歪みを確認した。また走査電子顕微鏡（SEM）を用いて、多孔質材料の孔の形状とサイズの違いについての確認を行うことで、孔のサイズ成長率を示す粗大化エネルギーを求めた。

３．研究成果

XRD の結果から、どの温度の加熱であっても加熱により薄膜中の構造の規則化が確認された。また今回加熱した温度範囲では温度の違いによる格子歪みに対する依存性は少なく、加熱時間が長いほど歪みは緩和されていた。孔サイズの成長については 300℃を境に顕著に違いが現れた。図 1 はそれぞれ 300ºC と 400ºC にて 1 時間ずつ加熱した試料の形状を観察した SEM 像を示している。白く見えているところは金のリガメントで、黒く見えているところは孔もしくは基板である。温度の違いについて調べた結果から 300℃以下では多孔質形状を保つ事ができているが、400℃以上では金が熱拡散運動により金のリガメントが粒子化してしまうことが確認できた。そこで 300℃以下の多孔質形状を保っている試料を 4 時間まで加熱し、孔の成長率から孔の粗大化エネルギーを求めた。その結果、粗大化エネルギーは大気中で 28 kJ/mol であった。

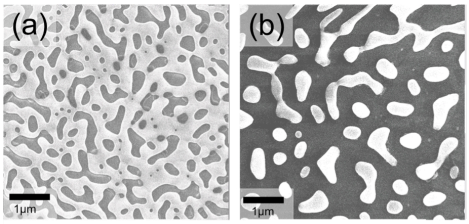


図 1.　大気中で 1 時間加熱した試料の形状。(a) 300ºC、(b) 400ºC。

４．まとめ

以上の結果より、300℃以下の加熱処理により多孔質形状を保ったまま、歪みの緩和を行うことで欠陥密度を減少できることが確認できた。さらに、粗大化エネルギーを求めることもできた。今後は元々の薄膜内の欠陥密度を調整した上で、多孔質化した際の孔成長率等を確認したいと考えている。

[1] Y. Ding, et al., Adv. Mater. 16 (2004) 1897-1900.
[2] L.H. Qian, et al., Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 083105.
[3] E. Seker, et al., Materials 2 (2009) 2188-2215.

歪み $Si/Si_{1-x}C_x$ ヘテロ構造における欠陥形成過程の解明と高品質膜形成プロセスの開発

研究代表者名
山梨大学大学院・医学工学総合研究部・有元圭介

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

圧縮歪み $Si/Si_{1-x}C_x$ ヘテロ構造は、正孔有効質量が小さいことが予想される材料系であり、極めて高い正孔移動度が期待される新しい半導体薄膜構造である。この薄膜を用いることにより、CMOS デバイスの動作周波数／消費電力比を４倍以上に向上させることができ、大幅な高性能化・低消費電力化につながる。本研究は、圧縮歪み $Si/Si_{1-x}C_x$ ヘテロ構造における種々の結晶欠陥形成過程を解明し、正孔移動度の飛躍的な向上を実現することを目的として実施した。

２．研究経過

ガスソース分子線エピタキシー装置を用いて $Si/Si_{1-x}C_x$ ヘテロ構造の結晶成長を行い、$Si_{1-x}C_x$ 層が内包する結晶欠陥の状態を調べた。特に、原料ガス（ジシラン(DS)・トリメチルシラン(TMS)）の流量と基板温度を系統的に変化させ、それらが結晶欠陥の形成に与える影響を詳細に調べた。結晶欠陥や結晶格子の微細構造の調査は X 線回折法・透過型電子顕微鏡法を用いて行った。

３．研究成果

圧縮歪み Si 層を形成するためには、面内方向の圧縮応力を印加するための歪み緩和 $Si_{1-x}C_x$ 層を形成しなければならない。そこで、トリメチルシラン（TMS）流量比（$F_{TMS}/(F_{DS}+F_{TMS})$）を 18%～33%の範囲内の異なる値とし、500℃～645℃の範囲内の異なる基板温度で結晶成長を行い、$Si_{1-x}C_x$ 層において歪み緩和が起こる条件を調べた。結晶格子歪みの評価には X 線逆格子マッピング法を用いた。TMS 流量比が 20.0%および 22.2%の場合の結果を図１・２に示す。ここに示された条件が、最も歪み緩和が起こりやすい条件であった。基板温度がこれよりも低くなると、成長速度が極端に低下し、歪み緩和が起きなかった。また、より高温では格子置換位置炭素組成が低下し、逆格子空間中での X 線回折強度分布はシャープネスを失う。また、TMS 流量比をより高くした場合には、双晶の発生や多結晶の形成が見られた。

図１・２に示した試料の膜厚と格子置換位置炭素組成はそれぞれほぼ同等であるにもかかわらず、TMS 流量比が高い方がより低温で格子歪みが緩和する、という違いが見られる。この違いは、格子間位置の炭素組成の違いと相関があるのではないかと考え、SIMS 分析を行った。

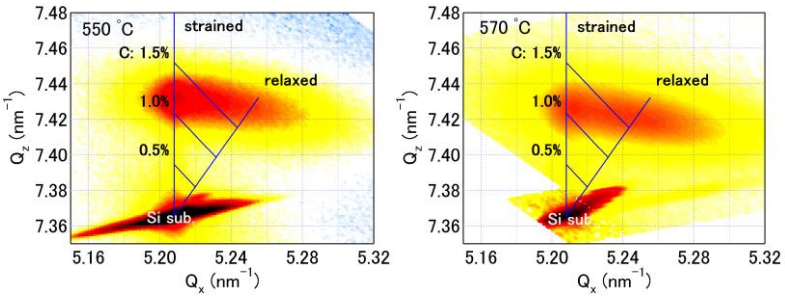


図１　X 線逆格子マップ（TMS 流量比 ＝20.0%）

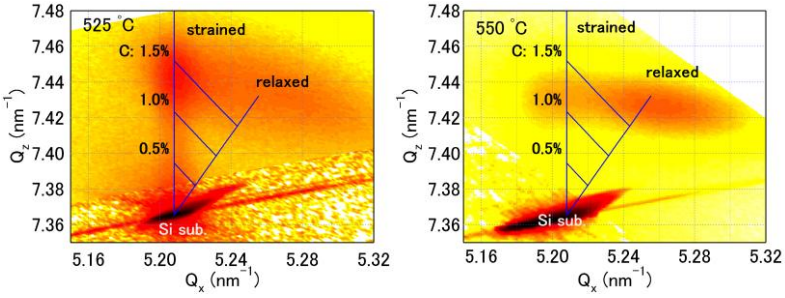


図２　X 線逆格子マップ（TMS 流量比 ＝22.2%）

図３に、550℃で成長した試料中の炭素組成の深さ分布を示す。図２に示すように、格子歪みが緩和した上部層と歪みが残る下部層では、前者の方が格子置換位置炭素組成は高い。これは、置換位置への炭素の導入に伴う歪みエネルギーの増大が置換位置炭素組成を抑制する効果をもつためと考えられる。一方、SIMS 分析の結果は前炭素組成が膜内で深さ方向に均一になっていることを示している。また、TMS 流量比と全炭素組成はほぼ比例関係にあること、置換位置炭素組成は逆に TMS 流量比の増加に伴いやや減少する傾向があることが分かった。以上の実験結果は、次のように解釈できる。TMS 流量比が高い条件では、膜中に含まれる全炭素組成が高い。炭素は格子置換位置に入る方が歪みエネルギーが高くなる。この歪みエネルギーを低減するためには、格子間位置炭素原子の比率を高めるか、転位の導入による歪み緩和過程が必要となり、これらの要素のバランスによって転位が導入される温度条件が左右される。全炭素組成が高い条件下では、格子間位置炭素原子の比率を高めるだけでは十分に歪みエネルギーが解放されず、高い応力が発生するために比較的低温でも転位の運動が容易となって塑性的な歪み緩和が起こる。一方、全炭素組成が低い条件下では、格子間位置への炭素原子の掃出しによって応力が低下し、転位の運動には高い温度が必要となる。

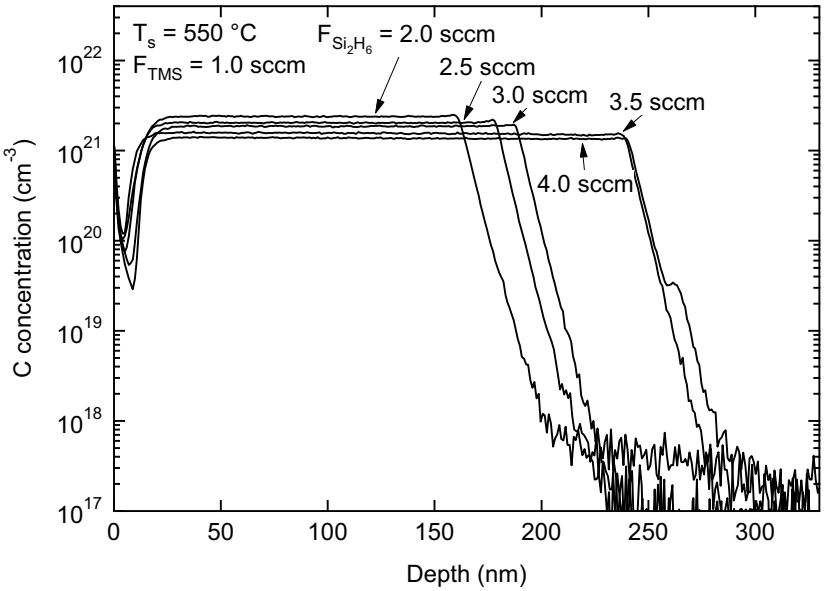


図３　炭素組成の深さ分布（SIMS 分析）

４．ま と め

$Si_{1-x}C_x$ のガスソース分子線エピタキシー成長において、格子間炭素原子組成が転移の導入・運動による歪み緩和プロセスに与える影響を調べた。TMS 流量を変えることにより全炭素組成を制御することができ、それによって歪み緩和が生じる基板温度が変化した。今後は全炭素組成が結晶性や電気伝導特性に与える影響について、更に詳細を調べる計画である。

研　究　課　題　名
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
東北大学・金属材料研究所・星 裕介、宇 佐 美　徳 隆

１．はじめに

Si-CMOS は微細化による性能向上に限界が訪れており、ゲルマニウム（Ge）チャネル CMOS が非常に大きな注目を集めている。これは、Ge が電子、正孔ともに Si よりも大幅に移動度が高いことによる。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す。これまでに Ge(111)基板を用いたデバイスの報告はあるものの、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。これは、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困難であることが大きな要因である。また、Ge に結晶歪みを導入することで、より高い移動度を得ることが可能となり、歪み制御技術の開発も期待が寄せられている。本研究では、我々が提案したイオン注入法を駆使することにより、高品質歪み Ge(111)膜の実現を目指す。

２．研究経過

これまでにイオン注入法を駆使した、Si(111)基板上への SiGe 膜の結晶成長について検討してきており、低欠陥 SiGe バッファー層の成長条件を確立してきた。しかしながら、Ge 組成の向上、さらには Ge 膜を成長させると、欠陥密度は増大してしまうことが分かり、イオン注入法の類似手法である低温法を改良した 2 段階成長法を用いることで、Ge 膜の低欠陥化が可能であることを示している。24 年度は、これまでに進めた絶縁膜上の Ge(111)膜（Ge-on-Insulator, GOI）形成をさらに進展させ、プロセス技術最適化によってさらに薄膜な GOI を目指した。まず Ge 層を CMP により表面平坦化し、200~300nm の SiO_2 膜を有する Si(111)基板と貼り合わせ、500℃で 2 時間熱処理することで接合強化した。これにより得られた $Si/Ge/SiO_2/Si$ 構造において、Ge 上の Si を、研磨と KOH による選択エッチングで除去し、最終的に $Ge(111)/SiO_2/Si$（GOI）構造を形成し、各種評価を行った。

MOS デバイスのさらなる高性能化に向け、ウェハ面内で非対称となる異方性歪みを導入することが注目されており、本研究では Si(111)基板上に選択的イオン注入法を用いた一軸性歪み SiGe バッファー層を作製した。イオン注入はストライプ状に選択的に行い、その上に SiGe 膜を成長させた。今回は特に、構造の面内歪み分布を顕微ラマン分光法によって詳細に調べ、歪み分布状態について検討した。

３．研究成果

低温および高温成長を組み合わせた 2 段階 MBE 成長法の開発を進めた。Si(111)基板上に成長温度 350～600℃で膜厚 30nm の低温成長 Ge 層(LT-Ge 層)を形成させた後、800℃で膜厚 600nm～1μm の Ge 層(HT-Ge 層)を成長させた。まず、作製した試料について X 線回折(XRD)測定を行い、ロッキングカーブから得られる Ge ピークの半値幅を評価し、また各試料の表面ラフネスを原子間力顕微鏡(AFM)で評価した。その結果、LT-Ge 層成長温度を低下させることで、LT-Ge 層の平坦性が向上し、HT-Ge 層の Ge ピーク半値幅、RMS ラフネスが共に減少することが分かった。これは、HT-Ge 層の結晶性が大幅に向上していることを示している。図 1 に LT-Ge 層 350℃成長、HT-Ge 層 1μm の試料の断面 TEM 像を示す。Ge 層中に僅かに欠陥が見られるものの、傾斜組成法など、他の手法で作製した Ge 薄膜と比較して非常に欠陥密度の低い Ge(111)バッファ層が得られている。

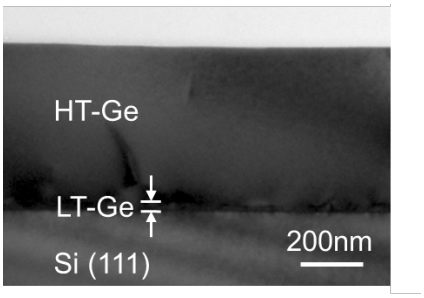


図 1　HT-Ge/LT-Ge/Si(111)構造の断面 TEM

次にこの高品質 Ge バッファ層を、ウェハー貼り合わせと選択エッチング技術を駆使することで、高品質 Ge(111) on Insulator(GOI)基板形成を試みた。Ge 層の CMP による超平坦化、KOH によるトップ Si 層の選択エッチング技術の最適化により、膜厚 200nm の非常に高品質な GOI 基板形成に成功した(図 2)。

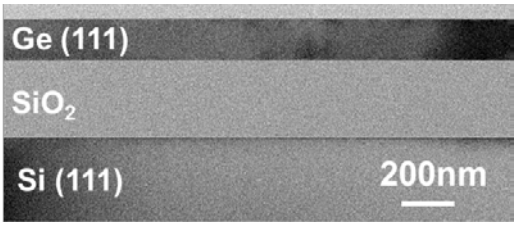


図 2 Ge(111)-on-Insulator の断面 TEM

次に、選択的イオン注入法により、SiGe(111)層に一軸性歪みが導入した試料について、ラマン分光法を用いて歪み場分布測定を行った。面内歪み場分布を図 3 に示す。このラマンマッピング像において、ストライプに対応するコントラストが明瞭に観測された。高波数の領域（白）はイオン注入なし領域で、緩和率が低いことを表している。低波数領域（黒）はイオン注入領域で、緩和率が高く歪み緩和が促進していることを表している。それぞれの領域でのラマンシフトの値は、512.6[cm^{-1}], 513.9[cm^{-1}]であった。イオン注入なし領域とイオン注入領域にはラマンシフトに 1.3[cm^{-1}]の違いが見られ、選択的イオン注入法によって SiGe 層の選択的な歪み制御が実現できることがわかる。MBE にて同時成長した、イオン注入を施していない試料のラマンシフトと比較すると、選択的イオン注入法により作製した試料のイオン注入領域なし領域ではラマンシフトの値が変化していることが分かった。よって、隣接するイオン注入領域（歪み緩和領域）からの応力によって、歪み量が変化したと考えられ、一軸性歪みが導入されたと言える。

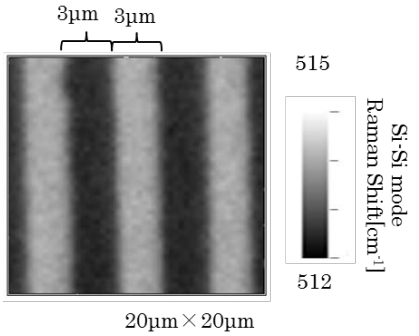


図 3 選択的イオン注入法により作製した SiGe(111)のラマンマッピング像

4．ま と め

低温成長層を導入した 2 段階成長法により、欠陥密度の非常に低い Ge(111)層を Si(111)基板上に成長することに成功し、さらに、張り合わせ法、選択エッチング法を駆使することで、薄膜歪み GOI 形成に成功した。エピタキシャル成長中の欠陥低減化と最終工程の CMP による欠陥領域除去により、GOI 中の大幅な欠陥低減を実現した。また、選択的イオン注入法によって、SiGe(111)への一軸性歪み導入を試み、歪み面内分布評価より、一軸性歪みが導入されたことが示された。

研　究　課　題　名
ガラス上における高品質 Ge 層の化学気相成長

研究代表者名
筑波大学・数理物質系・都甲　薫

研究分担者名
筑波大学・数理物質科学研究科・沼田　諒平
筑波大学・応用理工学類・中沢　宏紀

1．はじめに

太陽電池の最高効率を更新し続けるタンデム型太陽電池は、基板に高価なバルク単結晶 Ge ウェハを用いているため、応用が宇宙用に限られています。低コスト化のため、単結晶 Ge 基板を「多結晶 Ge 薄膜／ガラス基板」構造に置き換える提案がなされていますが、従来法(固相成長法、化学気相成長法)で形成した Ge 薄膜はランダムな結晶方位を有する極めて小さな結晶粒(< 100 nm)で構成されており、良好な光学特性は期待できません。タンデム型太陽電池のボトム層とするには、大粒径かつ方位の揃った Ge 層を、ガラスの軟化温度以下の低温(< 570 ℃)で形成する必要があります。

2．研究経過

私は、Si 薄膜の大粒径成長技術として実績のある「Al 誘起成長(Al-Induced Crystallization)法」の物理的機構を調査すると共に、本手法を Ge に応用し、ガラス上に面方位の制御された大粒径の Ge 結晶層を形成する研究を行っています(図 1)。本研究では、宇佐美研究室の保有する FE-SEM 装置、EBSD 装置、及びその場成長観察装置を活用し、成長 Ge 層の結晶方位と結晶粒径を評価すると共に、種々の成長条件にフィードバックすることで、高品質 Ge 層／ガラスの形成を検討しました。

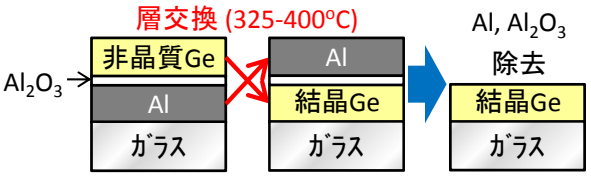


図 1. Al誘起成長プロセス

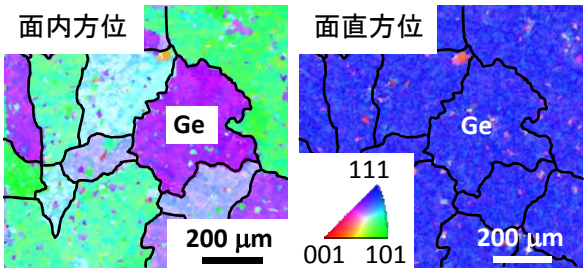


図 2. 成長Ge層の結晶方位マップ(EBSD像)

3．研究成果

EBSD 測定による系統的な評価により、成長 Ge 層の結晶粒径、及び結晶方位が、Ge 層膜厚、成長温度、Al/Ge 界面層形成条件に大きく依存すると判りました。最適条件(Ge 膜厚 : 50 nm、成長温度 : 325 ℃、自然酸化 Al 界面)を用いた場合、(111)面方位に強く配向(99%)した大粒径(200 μm)の Ge 層を形成することに成功しました(図 2)。一方、Ge の光吸収係数(~10^4 cm^{-1} @0.8 eV)を考慮すると、応用には 3 μm の厚さが必要です。厚膜化に向け、本 Ge 層をテンプレートとした化学気相エピタキシャル成長が可能であることも実証しました。

4．ま と め

Al 誘起成長法で形成した Ge 結晶層／ガラスの結晶性評価を、東北大宇佐美研究室にて行いました。成長条件と結晶性の相関を解明し、適正化することによって、従来法で得られた Ge 層に比べ高品質(粒径約 1000 倍、方位制御可能)な Ge 層を取得することに成功しました(図 3)。今後、化学気相エピタキシャル成長層の結晶性や光学的特性の評価を進めていきます。

本共同研究をご支援いただきました東北大学金属研究所の関係各位に深く感謝申し上げます。

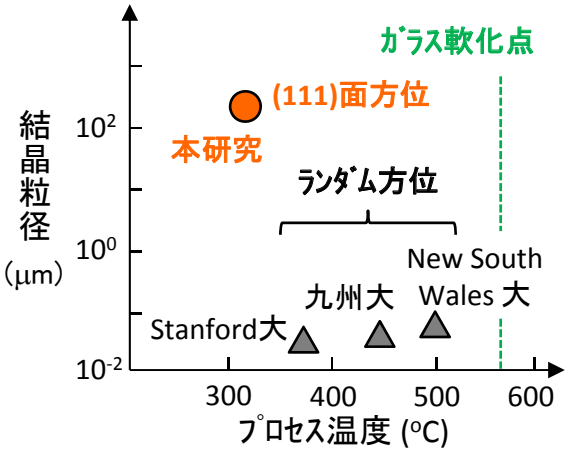


図 3. 従来技術との比較

研　究　課　題　名
高い反強磁性転移温度をもつ鉄系化合物 TlFe2Se2 の磁性

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 Tc 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。高い Tc の起源について現在盛んに議論がなされているが、そのうち最も注目を集めているのが磁気揺らぎである。FeAs 系を用いた中性子非弾性散乱では逆格子点(1/2,1/2,1/2)に強い磁気散乱が観測され、超伝導発現に関連があるのではないかと考えられている。申請者らのグループでも類似の結晶構造を持つ $Fe(Se_{1-x}Te_x)_y$ について磁気励起スペクトルの研究を行い、超伝導相では同じ逆格子点(1/2,1/2,1/2)に磁気散乱が観測されることを報告してきた。磁気揺らぎによる超伝導というシナリオのもとで考えると、その超伝導転移温度の上限を決定する重要な因子は磁気相互作用である。これまでに報告されている反強磁性秩序温度は高いもので高々150K 程度であり、それが室温を超える銅酸化物と比較すると低く、超伝導転移温度の大幅な増加も期待できない。

申請者らは類似の結晶構造を有する $TlFe_2Se_2$ が、450K という大変高い反強磁性秩序温度を有する点に着目した。この系に対する研究報告はこれまでのところほとんどなされておらず、わずかにメスバウアー、第一原理計算の報告があるのみである．元素置換による超伝導化なども期待され、大変興味深い系であると考えている。本研究の目的は、$TlFe_2Se_2$ の電子状態の詳細を詳細な試料評価、中性子散乱・電子状態計算を組み合わせることにより明らかにし、高い磁気転移点に寄与する電子状態の全貌を明らかにすることである。

２．研究経過

昨年度までに整備した試料作成環境に改良を加えながら、試料作成を試みた。まずグローブボックス内で Fe と Se を１：１の組成比で混合し、ペレットに成形後、石英管に真空封入して 500℃前後の温度域で焼結を行った。また電子状態計算に関しては、さまざまな類似化合物の磁気特性の計算に着手した。具体的にはα-Fe, γ-Fe, $Fe_{16}N_2$ を始め, Fe_4N 等の逆ペロフスカイト型化合物, Fe_2P 型化合物の元素を様々な遷移金属や軽元素で置き換えた化合物群についての電子状態計算を行った．計算は主に VASP コードを用いて磁性計算手法の詳細な検討を行った。

３．研究成果

物質合成の結果、$TlFe_2Se_2$ の前駆体として使用する FeSe の合成段階で克服すべき課題が見つかった。複数の条件下で焼結を行ったが、結果として全て Fe_7Se_8 が安定相として観測された。過去の文献を参照したところ、Fe-Se2 元系においても状態図が完全には決定されていないため、この点について今後状態図計算の研究テーマとして検討すること必要と考えられる．FeSe 相の安定性を明らかにした上で、今後 Tl を加えた３元系へと展開していきたいと考えている。電子状態計算の結果では、先行研究とコンシステントな結果が得られる段階まで習熟することができた．例えば Fe に固有の高スピン-低スピン状態の遷移などの再現された。また巨大磁気モーメントを有するとして注目されている $Fe_{16}N_2$ について、第一原理計算との差異が生じていることが既に報告されているが、この点についても再現することができた。さらにはμ eV オーダーのエネルギースケールを有する結晶磁気異方性エネルギーについても良好な計算が可能となり、逆ペロフスカイト型化合物, Fe_2P 型化合物における磁石材料開発へと展望を開くことができた。

４．ま と め

超伝導体という観点からスタートした本研究課題であったが、課題を遂行する過程で磁性材料としての可能性にも注目して、多角的な視野から Fe 系化合物についての相安定性、磁気特性の検討を行った．新規磁性化合物探索をする上で重要な状態図、また磁気特性計算の手法開発において新しい知見を得ることができた.

電気化学的表面処理による 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

芝浦工業大学・工学部・新関尚史
東北大学・金属材料研究所・仲井正昭、新家光雄、稗田純子

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 は疑似体液中で自発的にリン酸カルシウムを表面に形成し、この特性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、非常に低いヤング率を示し、実用化が期待されている。一方、この合金は、擬似体液中でのリン酸カルシウム形成能が低いため、これを改善するための表面処理が必要とされる。　そこで本研究ではマイクロアーク陽極酸化（MAO）処理を TNTZ 合金に適用することで、硬組織適合性を改善することを目的とした。

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カルシウムの混合溶液を用い、電流密度 188 Am^{-2} の定電流条件で 8 min 通電した。MAO 処理を施した試料について、表面に形成した多孔質酸化皮膜の特性を調べるため、東北大学金属材料研究所において EPMA 分析を行った。

３．研究成果

EPMA 分析結果を図 1 に示す。MAO 処理により TNTZ 合金表面に厚さ約 20 μm の多孔質な皮膜が形成されていることが確認された。Ca と P は均一に分布していることから、皮膜の空隙にリン酸カルシウムが析出しているのではなく、酸化皮膜を構成する化合物として存在していることが分かった。また、金属カチオンの分布の傾向も一致していたことから、処理中の電圧変化においても合金元素の選択的な酸化が起こらず、均一に酸化が進行していたことが示唆された。

今年度はこれまでの研究成果について、国内学会において講演[1]を行った。また、学術誌への論文投稿を行い、掲載された[2]。

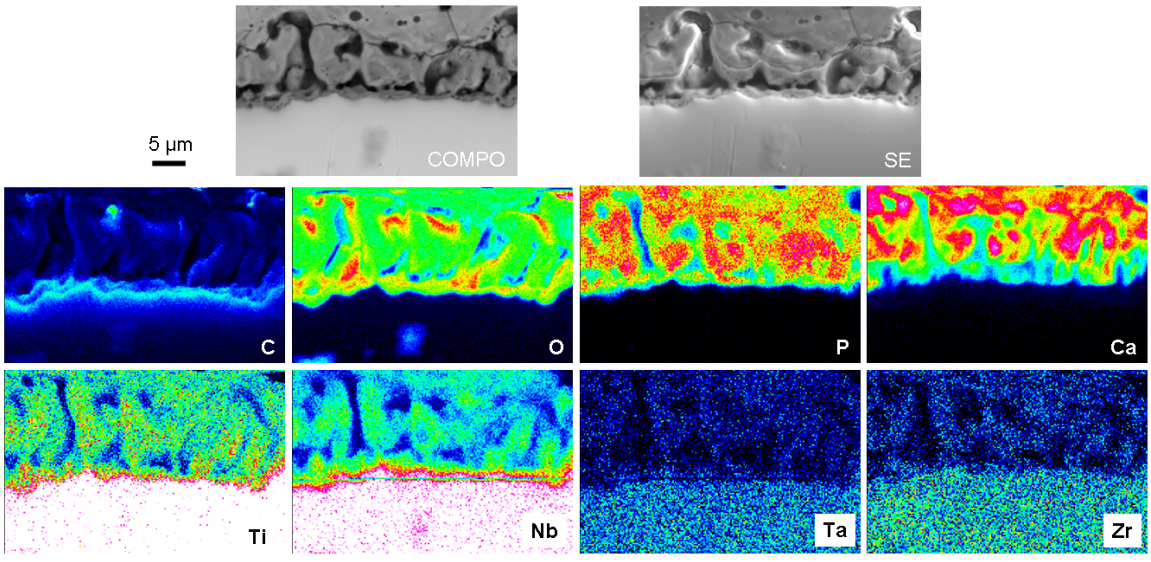


図 1 MAO 処理を施した TNTZ 合金断面の EPMA 分析結果

４．まとめ

TNTZ 合金の硬組織適合性を向上させるため、MAO 処理の有効性を検討した。擬似体液浸漬によりリン酸カルシウム形成を確認した昨年度に引き続き、今年度は表面に形成する多孔質酸化皮膜の分析を行った。この結果、Ca と P は酸化皮膜内に均一に取り込まれていることが確認された。したがって、リン酸カルシウム形成の促進は、物理的因子だけではなく、化学的因子にも起因することが示唆された。

[1] 堤　祐介ほか. 表面技術協会第 126 回講演大会. 室蘭. 2012 年 9 月.
[2] Tsutsumi Y, Niinomi M, Nakai M, Tsutsumi H, Doi H, Nomura N, Hanawa T. Micro-arc oxidation treatment to improve the hard-tissue compatibility of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy. *Applied Surface Science* **262** (2012) 34-38.

異なる熱処理プロセスで処理した歯科鋳造用 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の擬似口腔内での耐食性

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

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る金属バイオマテリアルとして開発され、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、歯科臨床での応用を考えると歯科精密鋳造または CAD／CAM によるテーラーメードでの修復物、補綴物の製作が必要となる。また、稀ではあるがチタン製義歯床やクラウンの変色、インプラントフィクスチャーの腐食を伴った破折が報告されていることから、優れた耐変色性と耐食性を具備することが求められている。

口腔内で起こりうるチタンやチタン合金の腐食の原因として、齲蝕予防剤に含まれるフッ化物やアルカリ性過酸化物系義歯洗浄剤に含まれる過酸化物が知られている。したがって、チタン合金を口腔内で応用するためには、生体適合性のみならず、フッ化物などに対する耐食性について明らかにすることが必要である。本研究では、TNTZ の口腔内での補綴装置への応用を検討するために、フッ化物に対する耐食性について電気化学的インピーダンス測定により評価した。

２．研究経過

これまでの研究で、TNTZ がフッ化物を含む生理食塩水（0.2%NaF＋0.9%NaCl 溶液、pH 5.0：NAF）中で市販のチタン合金（純チタン（TI)、Ti-6Al-4V 合金（TAV)、Ti-6Al-7Nb 合金（TNB））より優れた耐変色性を示すことを明らかにした。また、4 種類のチタン合金について、フッ化物を含む溶液（NAF）中での動電位分極測定により腐食挙動を調べたところ、TNTZ は他の合金より不動態保持電流密度が小さく、フッ化物溶液中でも不動態被膜を維持していることが推測された。

今年度は、その表面の不動態被膜の構造を電気化学的インピーダンス測定により評価した。試料には#800 の耐水研磨紙で研磨し、蒸留水およびアセトン中で超音波洗浄した TNTZ を供した。溶液には NAF およびフッ化物を含有していない生理食塩水（SAL）を用いた。電気化学的インピーダンス測定は周波数応答アナライザ内蔵ポテンショスタット（VersaSTAT 3，PAR）を用いて、対極を白金板、参照電極を飽和カロメル電極（SCE）とし、37℃に保持した溶液を N_2 ガスで脱気したのち測定した。測定は、120 分間の自然電極電位を測定し、その後 10 mV の電圧負荷下で 10^{-2}～10^{4} Hz の周波数の範囲でインピーダンスを測定した。得られたインピーダンス測定結果を基に Nyquist プロットし、ZSimpWin 3.21 を用いて典型的な等価回路を推測し、SAL および NAF 溶液中での合金表面の不動態被膜の構造を解析した。

３．研究成果

図 1(a)に SAL 中での、図 1(b)に NAF 中での TI と TNTZ の Nyquist プロットを示す。SAL 中ではいずれの合金でもインピーダンスが大きく、緻密な不動態被膜を形成していることが示唆された。一方、NAF 中では両合金ともインピーダンスが低下した。NAF 中での等価回路モデルから、TI では最表層に活性の高いポーラスな状態の被膜があり、その下層に緻密な薄い不動態被膜があると推測される。TNTZ では、最表層の被膜のインピーダンスが TI より大きく、また下層の不動態被膜のインピーダンスも大きかった。このことから、TNTZ は NAF 中において TI より最表層およびその下層での不動態被膜のインピーダンスが大きくなることで、フッ化物に対する耐食性が向上していると考えられる。

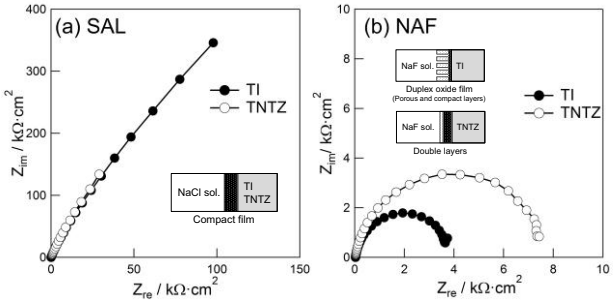


図 1　SAL (a)および NAF (b) 中での TI と TNTZ の Nyquist プロット

４．ま と め

電気化学的インピーダンス測定により、フッ化物溶液中での TNTZ はインピーダンスの大きい不動態被膜の形成により TI より優れた耐食性を示すことが明らかになった。

HPT（High Pressure Torsion）加工により作製した バルクナノβ型チタン合金の耐食性

豊橋技術科学大学　機械工学系　戸高義一・足立望
東北大学　金属材料研究所　新家光雄・仲井正昭

１．はじめに

金属材料はセラミックス材料や高分子材料に比べて高い力学的信頼性を有する。そのため、医療分野では、特に大荷重が負荷される生体硬組織（骨や歯など）を代替する器具に用いられている。さらに、このような生体硬組織代替器具用金属材料は、生体内という特殊な環境下で使用されるため、力学的信頼性に加え、生体硬組織との力学的整合性および生物学的親和性が求められる。

生体用チタン合金として開発された Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金（TNTZ）は、生体に対する毒性・アレルギー性の指摘がない元素のみにより構成され、生体硬組織と類似した、金属材料としては低い弾性率を有することを特徴としている。TNTZ は、溶体化状態において最も低い弾性率を示すが、その場合、強度は比較的低くなる。したがって、近年、TNTZ の低弾性率を維持しながら高強度化する試みがなされるようになっている。

高圧ねじり（HPT）加工は、汎用塑性加工法の限界を超えた巨大ひずみを導入することができることから、転位強化や結晶粒微細化強化により β 相のまま大きく強化を図ることができ、TNTZ の低弾性率を維持しながら高強度化するための有望な手段の一つと考えられる。これまでに、TNTZ に HPT 加工を施したところ、冷間圧延などの汎用塑性加工法では認められなかった、エッチング溶液により腐食されない帯状の特異相が試料断面中央部に形成されることが明らかとなった。この特異相部は、エッチング溶液により腐食されないことから、極めて優れた耐食性を有することが示唆される。そこで、本研究では、HPT 加工を施した TNTZ に形成された特異相部の高耐食性の原因解明を試みた。

２．研究経過

チタン合金の耐食性は、その表面に形成される不動態皮膜の特性に強く依存する。したがって、特異相部の高耐食性は、母相部に比べて耐食性の高い不動態皮膜が形成されていることに起因している可能性がある。不動態皮膜の耐食性はその化学組成に依存すると考えられるが、さらに、不動態皮膜の化学組成は基板の元素濃度分布の影響を受けると考えられる。そこで、電界放射型 X 線マイクロアナリシス（FE-EPMA）を用いて、軽度のエッチング後の特異相部および母相部の元素濃度分布を測定した。さらに、もし各部の元素濃度分布に違いがあるのであれば、不動態皮膜の化学組成にも部位による差違が生じると予想される。そこで、照射面積を絞ることができる X 線光電子分光（XPS）により、試料断面内で測定位置を変えて不動態皮膜の化学組成を測定した。

３．研究成果

FE-EPMA による特異相部および母相部の元素濃度分布測定の結果、母相部は特異相部に比べて、特にタンタル（Ta）の濃度分布に位置による濃淡があることが判明した。この Ta の濃度分布の濃淡は、元々の母相にミクロ偏析が存在することやエッチング中の選択的溶解などの理由が考えられるが、いずれにしても母相部の不動態皮膜の Ta の濃度分布が均一であったことを示唆しており、この不動態皮膜の Ta の濃度分布の均一性が特異相部と母相部との耐食性の差につながっているものと推測される。試料断面の XPS 測定の結果、特異相部と母相部とで、各部に形成された不動態皮膜の化学組成に大きな違いは認められない。XPS 測定の位置分解能を考慮すると、母相部における Ta の濃度分布の濃淡は判別できないと考えられることから、この結果は、平均的な不動態皮膜の化学組成が各部でほぼ同じであることを示唆している。

４．まとめ

本研究では、HPT 加工を施した TNTZ に形成される、エッチング溶液により腐食されない特異相の高耐食性の原因について、特異相部と母相部に形成される不動態皮膜の化学組成の観点から検討した。その結果、特異相部に形成される不動態皮膜は、母相部に比べて、Ta の濃度分布の均一性が高く、そのために高耐食性が得られる可能性があることを明らかにした。

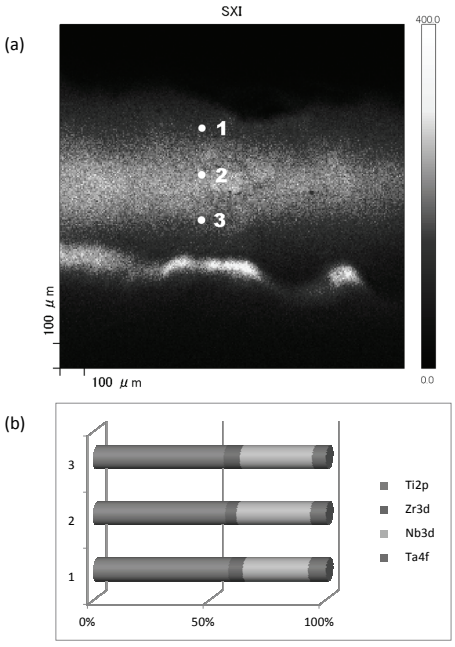


図 1　HPT 加工を施した TNTZ 試料断面の(a)光電子像および(b)XPS による不動態皮膜の化学組成測定結果

希土類酸化析出物を利用したチタンの結晶粒微細化

東北大学・工学研究科・上田　恭介

１．はじめに

チタン(Ti)は高温安定相であるβ相域において優れた加工性を有するが、β相の粒成長が著しいため製造プロセス上の制約になることもある。Ti のβ粒微細化の手法として、希土類元素添加により生成する希土類酸化物によるピンニングが多く報告されている。(1)式に示すように、添加した希土類元素(RE)が Ti 中に固溶している酸素(O)と反応し、希土類酸化物(RE_2O_3)として析出する。

$$2\underline{RE}\ (\text{in Ti}(\beta)) + 3\underline{O}\ (\text{in Ti}(\beta)) = RE_2O_3(s) \quad (1)$$

当グループではこれまで、生体用α+β型 Ti 合金である Ti-4.5Al-6Nb-2Fe-2Mo (mass%)に最大 0.1mass%の Y, Ce, Er, La を添加し、β単相域におけるβ粒径変化および析出粒子の溶解・析出挙動について調査を行ってきた [1)]。その結果、Y 添加は高温域においても結晶粒微細化に有効であることを見出した。その一方で、いずれの希土類元素添加においても、熱処理温度の増加に伴い希土類酸化物が粗大化もしくは溶解し、結晶粒の粗大化が生じていた。すなわち、希土類酸化物の溶解/析出挙動の把握は、結晶粒成長抑制と大いに関連している。本研究では、希土類元素として Y に着目し、これらの酸化物析出相の電解抽出を基礎に、工業用純 Ti (CP Ti)のβ域における希土類酸化物の溶解/析出挙動を検討した。

２．実験方法

CP Ti (2 種 $\underline{O}$ = 950 mass ppm)をベース材に用い、添加希土類元素として Y を 0.1 mass%添加した Ti-Y 二元系合金をアーク溶解法にて作製した。なお、添加した添加 Y が全て Y_2O_3 となったと仮定した場合においても酸素は過剰であった。インゴットは 1373 K での粗鍛造および 1073 K での仕上げ鍛造によって直径 10 mm の丸棒とした。熱処理は 1173 K ~ 1573 K、保持時間 0.6 ~ 43.2 ks、水冷の条件にて行い、析出物は SEM により観察した。

析出物のマトリクスからの分離は電解抽出法にて行った。電解液として 10%アセチルアセトン－1%テトラメチルアンモニウムクロライド－メタノール混合液(10%AA 系電解液)を用い、電解液量 80 mL、電解電圧 0.5 V、電解時間 7.2 ks の条件にて抽出を行った。抽出後の残渣は濾過回収し、XRD により相同定した。濾液は 5% HNO_3 にて 20 倍に希釈後、ICP-MS にて溶液中 Y 濃度を測定した。電解液中の Y はすべて合金中に固溶していたものと仮定し、Ti 合金中の固溶 Y 濃度を算出した。

３．研究成果

図 1 に鍛造まま材、1473 K および 1573 K 熱処理後の析出物を示す。鍛造まま材および 1473 K 熱処理後では百 nm 程度の析出物が多数観察され、これらがピンニングによる結晶粒粗大化の抑制に寄与していると考えられる。一方 1573 K においては、百 nm 程度の析出物数は減少し、数百 nm 程度の粗大な析出物が確認された。これらの粗大な粒子のピニングへの寄与は小さいと予想された。析出物が確認された鍛造まま材の電解抽出によるマトリクスから分離・回収された残渣(析出物)の XRD 分析から、鍛造時に見られた析出物は Y_2O_3 であることが確認できた。また、熱処理後の析出物に関しても、1173 K 熱処理後においては Y_2O_3 であることが確認された。

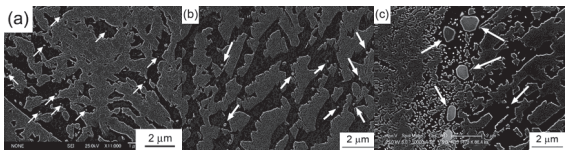


図 1 (a)鍛造まま材, (b) 1473 K および(c) 1573 K 熱処理後の析出物

Y_2O_3 の析出が確認された 1173 K 熱処理材を電解抽出し、その電解液中の Y 濃度から算出した固溶 Y 濃度と熱処理時間の関係を図 2 に示す。熱処理時間に依存せず、Y_2O_3 と平衡する Ti 合金中への固溶 Y 濃度は 10.1 mass ppm であった。また、このときの固溶酸素濃度は 813 mass ppm と算出された。

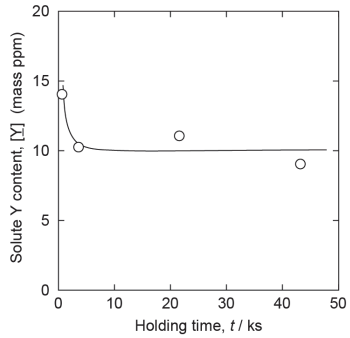


図 2 1173 K における固溶 Y 濃度と熱処理時間の関係

1173 K における Y_2O_3 の溶解/析出について、得られた固溶 Y 濃度および固溶酸素濃度から、以下の関係式が得られた。

$$2Y(\textit{mass\%, in Ti}(\beta)) + 3O(\textit{mass\%, in Ti}(\beta)) = Y_2O_3(s) \quad (2)$$

$$\log([\text{mass\%Y}]^2 \cdot [\text{mass\%O}]^3) = -9.3 \ (\text{at 1173 K}) \quad (3)$$

４．参考文献

1) K. Ueda et al.: Mater. Trans., 54(2) (2013), 161–168.

【研究部】

研　究　課　題　名
強誘電体薄膜に対する電極からの応力印加効果に関する研究

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・新井貴司
静岡大学・工学研究科・小田優太朗

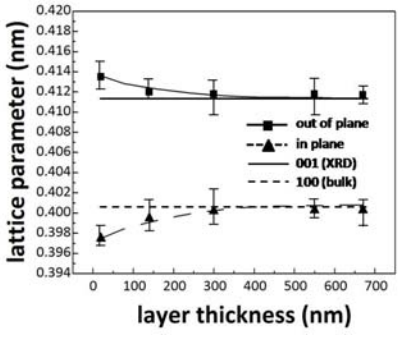
１．はじめに

近年の電子機器の軽薄短小化に伴い、高い誘電率を有する $BaTiO_3$(BT)や圧電材料として利用されている $Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT)に代表され る強誘電体材料も小型化・高性能化を目指し、薄膜化が求められている。一方で材料を薄膜化した際、多くの因子(サイズ効果、微構造、配向性、応力)が特性 に影響を及ぼすことが一般に知られている。課題申請者らのこれまでの研究から、化学溶液法(CSD 法)で作製した $LaNiO_3$(LNO)あるいは $(La,Sr)MnO_3$(LSMO)等の熱膨張係数の大きい酸化物（LNO:12.5×10^{-6}/K, LSMO:11.0×10^{-6}/K, PZT:7.9×10^{-6}/K）を下部電極として用いると、PZT 薄膜の強誘電特性を著しく向上させられることを見出している。XRD およびラマン散乱に より、この原因は電極薄膜と強誘電体薄膜との熱膨張係数差に起因する強誘電体薄膜面内方向への圧縮応力であることが示唆されている。

薄膜界面における応力状態、微構造、結晶配向性等に関する情報はこれら薄膜の強誘電特性・圧電特性等に対する応力や電極構造の影響を明らかにするために必 須である。しかしながら XRD およびラマン散乱による解析では薄膜の膜厚方向に関する情報を持っていないため、これらの情報を得ることが出来ない。そこで 本研究課題では薄膜試料を膜面内方向に薄片化すること、および透過型電子顕微鏡による観察・解析によって応力印加された強誘電体薄膜の微構造・結晶構造に 関する知見を得ることを目的とした。これらの研究を遂行するためには、イオンミリング・イオンスライサー・FIB 等による精密な試料加工技術および収差補 正レンズを搭載した高分解能 TEM 等による解析が必要である。

２．研究経過

CSD 法による PZT 薄膜の断面 TEM 観察により膜内の微小領域(100nm 以下)における電子回折パターンから格子定数を算出した応力分布を測定した。電極層として LNO を用いることにより圧縮応力を PZT 薄膜に印加することが可能であり、LNO 上に LSMO を積層することによりさらに圧縮応力を印加することが可能となることが明らかとなった。この要因として、LNO の膜面外方向への[100]配向性および高い熱膨張係数による PZT 薄膜への面内圧縮応力の印加が原因となっていることが明らかとなった。また、LNO 電極上にスパッタリング法で作製した BTO 薄膜を製膜した際にも同様の効果が現れることが明らかとなった。今後は CSD 法による BTO 薄膜や PMN 等のリラクサー型強誘電体薄膜に対する LNO 電極の効果の調査、ならびに LNO 電極自体の微構造・結晶構造解析について取り組んでいく予定である。



３．研究成果

1. “Stress state analysis of stress engineered $BaTiO_3$ thin film by $LaNiO_3$ bottom electrode”, Kohei MURAKOSHI, Kohei FUKAMACHI, Naonori SAKAMOTO, TOMOYA OHNO, TAKANORI KIGUCHI, TAKESHI MATSUDA, TOYOHIKO KONNO, NAOKI WAKIYA and HISAO SUZUKI, Journal of the Ceramic Society of JAPAN 121[3] 273-277 (2013)
2. “ペロブスカイト型強誘電体薄膜のストレスエンジニアリングと TEM による応力状態の解析”, 坂元尚紀　他　第 **32** 回エレクトロセラミックス研究討論会（東京）(2012)
3. “LaNiO3 下部電極により圧縮応力印加された BaTiO3 系薄膜の TEM による微構造解析”, 村越康平、深町康平、坂元尚紀、大野智也、木口賢紀、松田剛、今野豊彦、脇谷尚樹、鈴木久男　日本セラミックス協会 第 25 回秋季シンポジウム（名古屋大学）(2012)

４．ま と め

熱膨張係数の高い LNO あるいは LSMO 電極上に PZT 等の強誘電体薄膜を積層した構造について、面内圧縮応力と面外方向への[001]配向制御により強誘電特性の向上が起こることが示唆された。今後は BTO 等の他の強誘電体薄膜系についても調査範囲を広げていきたい。

Ge 量子ドットにおける光電変換機能の探索

研究代表者名
京都大学・化学研究所・太野垣健

１．はじめに

高い変換効率をもった太陽電池に向けて、新しい光電変換材料・機能の探索が進められている。量子ドットなどのナノ構造半導体では、離散的な電子準位を示すなどの特徴により、電子格子相互作用の抑制や電子間相互作用の増強など、バルク材料には見られない特性の発現が期待されている。これを利用して、太陽電池の効率を低減する主要因である熱散逸を抑制することや、一つの光子の吸収によって多数の電子ホール対が生成されるキャリア増殖過程を利用できるようになることが期待される。

Ge 量子ドットは近赤外域にバンドギャップエネルギーを有するナノ構造半導体であり、結晶シリコンでの光吸収が困難となる近赤外光を光吸収する光電変換材料として期待されている。また、Ge/Si ヘテロナノ構造においては、ナノ構造形状などを精緻に制御することができるため、その電気的・光学的特性を系統的に調べることができる。特に、結晶シリコン中の Ge 量子ドットにおいては、Ge/Si 界面においては電荷分離型のバンドオフセットが形成されることから、特異な光電変換機能の発現が期待される。しかし、これまで、光電変換機能について詳細な研究は行われておらず、Ge/Si 界面の特性やナノ構造形状、電子構造、キャリアダイナミクスが光電変換機能に果たす役割はよくわかっていない。

本研究においては､結晶シリコン中に太陽電池中に Ge 量子ドットを挿入した量子ドット型太陽電池について、その光電変換特性の計測、時間分解レーサー分光を用いた光励起キャリアダイナミクスの追跡を行い、光電変換メカニズムを明らかにすることを目的とした。

２．研究経過

Ge 量子ドットを挿入した結晶シリコン太陽電池を作製し、Ge/Si 量子ドット太陽電池の光電変換特性および光励起キャリアダイナミクスについて実験的研究を行った。

３．研究成果

Ge/Si 量子ドット太陽電池において、光電流の精密測定を行い、光励起キャリアが Ge 量子ドットから取り出されるメカニズムについて調べた。量子ドット挿入した太陽電池では、照射光強度が強く、キャリア密度が高い状態において、光電流が非線形に増大する振る舞いが観測された。これは量子ドット太陽電池では外部量子効率が照射光強度とともに増大することを示す。この非線形電流特性の起源を解明するため、量子ドットのない結晶 Si と比較した。量子ドット無しのセルでは光電流はほぼ線形に増大し、外部量子効率もほぼ一定の値が得られた。したがって、この非線形電流増大が量子ドット挿入に起因することがわかった。量子ドットに直接キャリアを生成する近赤外光領域でも非線形増大が観測されたことから、量子ドットからキャリアを取り出す過程が非線形光電流特性に関連していると考えられる。このような結果から、強い光照射条件においては高キャリア密度状態が生成され、量子ドットからのキャリア取り出し効率が増大することがわかった。その起源としては、オージェ再結合などのキャリア間相互作用の発現や､低エネルギー光の２段階吸収によるアップコンバージョンの可能性が示唆される。これまでの量子ドットを用いた受光素子では、量子ドットからキャリアを取り出す方法として熱励起が広く用いられていた。しかし、太陽電池の場合には、熱励起は開放電圧低下の原因となってしまう可能性が指摘されている。そこで、本研究で発見した非線形光電流は熱励起に代

わるキャリア取り出し方法として利用できると期待される。

また、量子ドット太陽電池における開放電圧低下の起源を解明するために、作製条件の異なる Ge 量子ドットを用いた量子ドット太陽電池について近赤外時間分解発光測定を用いたキャリアダイナミクスの評価を行った。その結果、20K 程度の低温においても早い発光減衰過程が観測されることがわかった。これは熱励起が抑制されるような低温域においても、量子ドットにおける電荷分離が起きていることを示唆している。

４．ま と め

Ge/Si 量子ドット太陽電池の作製を行い、基礎的な光電変換特性・光励起キャリアダイナミクスの評価を行った。量子ドットからのキャリア取り出しメカニズムの必要性を明らかとした。また、作製条件の異なる Ge 量子ドットを用いた太陽電池において、太陽電池特性や光励起キャリアダイナミクスの比較を行い、構造の最適化および新規構造の探索を行った。

研　究　課　題　名
無機層状化合物の励起子発光によるシンチレータ材料の探索

研究代表者名
荻野拓

研究分担者名
吉川彰
東北大学金属材料研究所

１．はじめに

陽電子断層撮像装置やX線CTの検知部、空港の手荷物検査機などに用いられる放射線検出器は、放射線を紫外～可視光に変換するシンチレータと、その光を電気信号に変換する受光素子とからなっており、その性能はシンチレータの特性に大きく依存する。シンチレータは応用上高発光量かつ短寿命であることが望ましいが、現状の希土類発光中心を用いるシンチレータは振動子強度の制約から、これ以上の特性の向上は難しい。そこで発光原理として半導体の励起子発光を用いることが試みられており、ZnOやPbI_2などいくつかの化合物で室温での発光量は非常に低いものの、短寿命なシンチレーション特性が報告されている。一方単純な半導体ではなく有機絶縁体－無機半導体層を積層させることで、量子閉じ込め効果により室温でも短寿命かつ比較的高い発光量を示す化合物が発見された[1]。この物質は有機層を含むことから放射線阻止能が非常に低く、物性評価も電子線照射によるもののみに留まっているが、同様の構造を無機化合物で実現できれば既存シンチレータに対する大きな優位性を有することが期待できる。申請者はごく最近、酸素と硫黄・酸素と砒素など複数のアニオンを含む系（以下、層状複合アニオン化合物と呼称）において、超伝導層が数nmの非常に厚い絶縁層で隔てられた化合物が生成することを発見した。そこで、この特異な層状構造を利用して絶縁体－半導体層が積層した化合物を合成し、層状無機シンチレータとしての可能性を探る。

２．研究経過

層状複合アニオン化合物のうち、LaCuSO・LaCuSeOは半導体－絶縁体層が第一種量子井戸と同様の構造を形成し、励起子発光を示すことが報告されている[2]。一方で他の層状複合アニオン化合物においては電子状態がLaCuSOなどと異なるとされ[3]、励起子発光など類似した物性発現の報告はない。申請者らは最近、酸化物－砒化物層が積層した層状複合アニオン化合物において、超伝導層が非常に厚い絶縁体層に隔てられた層状化合物を多数見出した[4]。そこでこの知見を半導体－絶縁体層となる系に適用し、直接遷移型で層間の絶縁体層が厚く、二次元的な量子閉じ込め効果が期待できる層状化合物を合成できれば、量子閉じ込め効果の増強に繋がる。申請者らはすでに過去の研究で半導体－絶縁体層が積層した構造を有する$(Cu_2S_2)(Sr_3Sc_2O_5)$（22325と略）を発見している[5]。そこで本年度は関連する新規化合物の合成を試み、類似した構造を持つ$(Cu_2S_2)(Sr_4Sc_2O_6)$（Fig1, 22426と略）を発見した。またこの物質の構造解析及びバンド計算による電子状態の解明、光学特性評価を行った。

３．研究成果

SrO, CuO, Cu, Sc_2O_3, SrS等の原料粉末をアルゴン雰囲気下のグローブボックス中で化学量論比に混合・ペレット化した後、真空下で石英管に封入し、600℃～1000℃の温度で24時間焼成することで多結晶試料を得た。作製した試料について粉末X線回折を行った結果、Fig2のように750℃以下の焼成により22325相と結晶構造の異なる22426相が生成することが分かった。Rietveld解析により格子定数・原子座標を精密化し、得られた構造パラメータに基づきLAPW法によりバンド計算を行ったところ、22325相と同じくこの物質は価電子帯上端・伝導帯下端がいずれもΓ点にある直接遷移型半導体であること、また価電子帯上端・伝導帯下端はCuとSのバンドのみからなることが明らかになった。また$(Cu_2S_2)(Sr_2ZnO_2)$はCu・Sのバンドより低エネルギー側にZnのバンドが存在するためLaCuSOと電子構造が異なることが報告されているが、22426相は価電子帯・伝導帯がCu・Sのバンドのみからなっており、LaCuSOと非常に近い電子構造を有していることが分かった。fig3に、各測定温度での22426相の発光スペクトル測定結果を示す。22426相は22325相と同

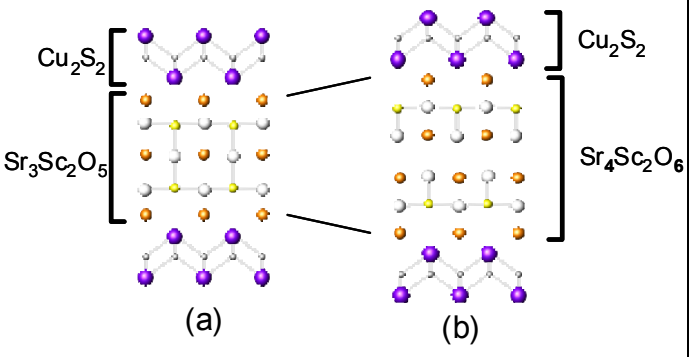


Fig. 1 crystal structure of Sc22325(a) and Sc22426(b)

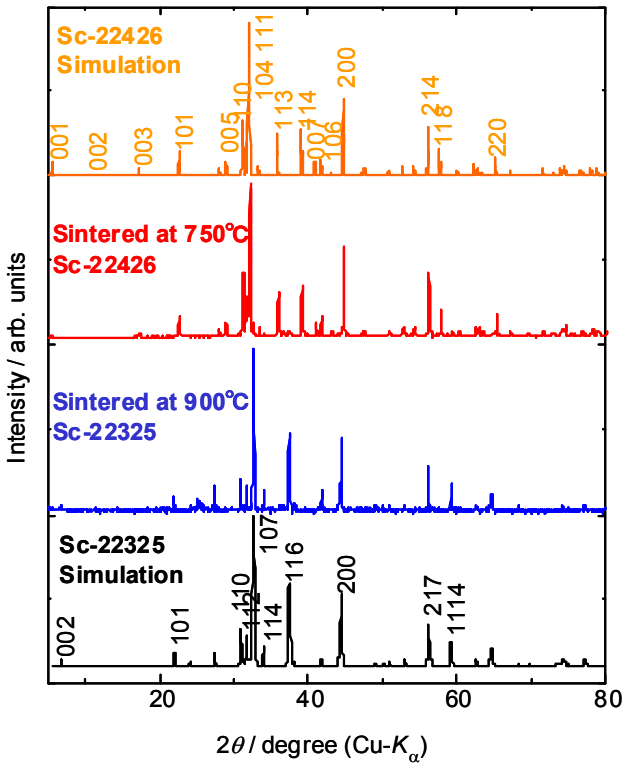


Fig. 2 Powder XRD patterns of sintered bulks of $(Cu_2S_2)(Sr_4Sc_2O_6)$

様に、340nm で励起することでバンド端近傍の 370 nm にシャープな発光を観測した。この発光は温度と若干長波長シフトすると共に減衰し、また蛍光寿命は数 10ps と非常に高速であった。これらの特徴から、この発光は LaCuSO などで報告されている励起子に由来する発光と考えられる。また、fig.4 のように発光強度が高温まで維持されており、これは 22325 相には見られない特徴であった。この物質は Fig1 のように絶縁体層の厚みが 22325 相と比較して厚いことから、半導体層への量子閉じ込め効果が大きいことが予想され、そのために室温付近まで発光が維持されたと考えられる。また、今後更に層状構造を制御することで、より優れた特性を発現する可能性もあると考えている。これらの成果は Applied Physics Letters 誌[6]に掲載された。

４．ま と め

新しい機能性材料として層状複合アニオン化合物に着目し、半導体ー絶縁体層が積層した構造を有する新規化合物、 $(Cu_2S_2)(Sr_4Sc_2O_6)$を発見した。またこの物質の構造解析及び電子状態計算、光学特性評価を行った。$(Cu_2S_2)(Sr_4Sc_2O_6)$は直接遷移型半導体であり、また価電子帯上端・伝導帯下端は Cu と S のバンドのみからなっており、$(Cu_2S_2)(Sr_3Sc_2O_5)$と類似する電子構造を有することが分かった。また本物質のバンド端近傍で励起子に由来する発光を観測したがこの発光は$(Cu_2S_2)(Sr_3Sc_2O_5)$より高温まで維持されることが分かった。今後更に関連構造を持つ物質の探索などにより、より発光特性の優れた試料の探索を行う予定である。

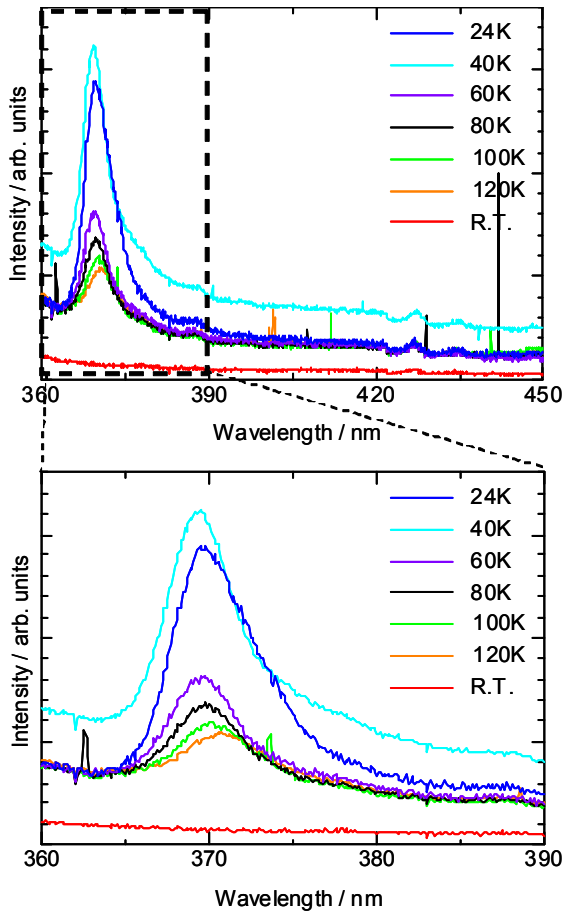


Fig. 3 Photoluminescence of Sc22426 ($\lambda_{exc.}$ = 340nm)

References
[1] K. Shibuya *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) L1333-L1336
[2] K. Ueda *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 2333
[3] H. Hirose, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, *Chem. Mater.* ***14*** (2002) 1037-1041
[4] H. Ogino *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 072506
[5] K. Otzschi, H. Ogino *et al.*, *J. low Temp. Physics* **117** (1999) 729-733
[6] H. Ogino *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 191901

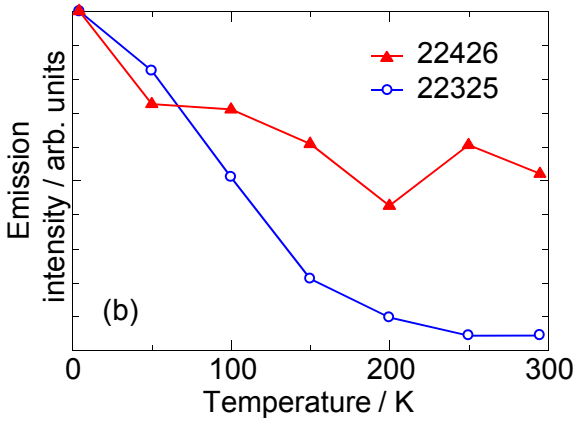


Fig. 4 Temperature dependence of emission intensity for 22426 and 22325 phases

研　究　課　題　名

ミクロ–マクロ有限要素解析を用いた塑性加工問題の金属材料組織予測

研究代表者名
(独)物質・材料研究機構・元素戦略材料センター・渡邊育夢

研究分担者名
なし

１．はじめに

本研究では，研究代表者が開発したミクロ-マクロ非連成近似解法を用いて，塑性加工プロセス後の金属材料組織を数値解析によって予測し，その材料特性を評価する。さらに，実験結果との比較によって，手法の検証を行うと共に，変形組織の材料挙動について議論し，金属材料開発に資する新たな知見を得ることを目的とする。

本年度は，強ひずみを付与する微細粒加工への手法の適用性の調査に注力する。そこで，代表的な結晶粒微細粒加工法である Equal Channeling Angular Extrusion(ECAE)プロセスを対象としてミクロ-マクロ有限要素解析を実施し，強ひずみを付与された加工組織の予測を試みる。

２．研究経過

はじめに，東京電機大学 柳田明 准教授より銅の ECAE 加工の実験データを提供いただき，塑性加工の数値シミュレーションを実施した。工具と試験片の接触・摩擦を扱うため，動的陽解法を採用し，大変形時の有限要素のゆがみによる計算破綻を回避するために，Adaptive メッシュ制御法を適用した。

次に，ECAE プロセス 1 パスの数値シミュレーションを実行して得たマクロ変形履歴を繰り返しミクロ材料組織へ与えることで複数パスの ECAE プロセス後の加工組織を予測する数値シミュレーションを実行した。ここで大ひずみ塑性計算を安定して実行するために，結晶塑性構成モデルの定式化から見直し，数値解析プログラムを再構築した。その結果，各プロセスで 180 度回転させる C ルートを想定した 12 パスの数値解析を行い，材料組織へ 400 パーセントを超える強ひずみを付与することに成功した。

以上のように本年度は強ひずみ加工を対象としたミクロ-マクロ有限要素解析が可能となった。加工組織再現のための課題として，より詳細な有限要素メッシュが必要であることなどが挙げられ，今後，検討を進めていく。

３．研究成果

論文については執筆準備中である。以下の招待講演を行った。

・ Multiscale modeling of material behavior for structural metals, Swansea university C2EC seminar, 2012-12-07, Swanesa, Wales, U.K.

・ Nonlinear homogenization methods -Application to metallic microstructure-, Micromechanics of Advanced Structural Materials -Professor Toshio Mura Memorial Symposium-, 2012-06-08, Tsukuba.

また，研究成果が認められ以下の 2 件の研究奨励賞を受賞した。

・日本鉄鋼協会平成 24 年度研究奨励賞, 数値解析を用いた鉄鋼の力学特性予測

・日本計算工学会平成 23 年度論文奨励賞, テンソル内部変数を持つ有限ひずみ弾塑性構成モデルの定式化

４．まとめ

本研究では，ミクロ-マクロ有限要素解析を用いて塑性加工と対応する加工組織を評価する数値解析手法の開発に取り組んでおり，本年度は 100 パーセントを超える大ひずみを伴う問題への対応とその適用性の調査を行った。100 パーセントを超える大ひずみを付与する材料組織の数値解析は既往の研究では見られず，新規性の高い成果が得られた。

当初，計算材料学センターのソフトウェアと計算機を用いて行う予定であったが，ソフトウェアの利便性から，物質・材料研究機構の設備を利用した。また，本研究の一部は科研費新学術領域バルクナノメタルの公募研究として行った。

高 Mn オーステナイト鋼におけるマルテンサイト変態と高速変形

香川大学・工学部・上路林太郎
東北大学・金属材料研究所・小泉雄一郎、李 云平

１．はじめに

高 Mn オーステナイト鋼は、TRIP(Transformation Induced Plasticity)鋼あるいは TWIP(Twinning Induced Plasticity)鋼と呼ばれる現象をしめすことをが知られている。高マンガン系の TRIP 鋼や TWIP 鋼は高い加工硬化を示し、高強度と高延性を兼ね備える鋼として知られている。オーステナイト鋼は高強度高延性を有するため、自動車用鋼板としての利用が期待される。自動車部材として利用する場合、衝突事故時に生じる高速変形に対しても十分な変形抵抗を有することが必要である。しかし、ひずみ速度が大きくなると、変態も双晶変形も抑制され、その結果加工硬化が小さくなる。これらの抑制メカニズムは、変形の高速化に起因する加工時の温度上昇や、変形応力の増大に伴う核形成の抑制などに着眼した説明が試みられているが、特性を改善できるほど十分には明らかとはなっておらず、オーステナイト鋼の自動車用途への展開の妨げとなっている。そこで本研究では、高 Mn オーステナイト鋼の中でも、特に大きな加工硬化率を有し優れた強度延性バランスを有する鉄鋼材料としてのポテンシャルを有する Hadfield 鋼を例にとり、その高速引張変形挙動と変形時に形成される組織との相関の解明を目的とした。特に本年度は、昨年度の研究で見出された Hadfield 鋼の高速発現メカニズムを解明するために、引張試験途中でひずみ速度を急変させる試験を行った。

２．研究経過

12mass%Mn−1%C 鋼を溶製し、インゴットに熱間圧延の後、350℃圧延と 800℃焼鈍を施して板厚 1.5mm の鋼板としたものを受け入れた。受入材はオーステナイト単相であり、粒径数十μmの等軸形状の結晶粒からなる完全再結晶組織を示した。10^{-3}/s にて各種ひずみ量まで引張変形を与えた上で、ひずみ速度を 10^{3}/s に変更し、破断させる室温引張試験を行い、応力ひずみ曲線を測定した。また、各種温度における引張変形挙動も調査した。

３．研究成果

Fig.1 は、Hadfield 鋼に対してひずみ速度 10^{-3}/sec で塑性ひずみ 5%、21%及び 35%与えた後一度除荷した上で、再びひずみ速度 10^{0}/sec で引張試験を行い得られた公称応力－公称塑性ひずみ曲線である。比較のため、10^{-3}/sec と 10^{0}/sec の一定ひずみ速度にて得られた応力ひずみ曲線も合わせて示す。ひずみ速度を変えた場合はいずれにおいても、局部伸びを伴いひずみ速度 10^{0}/sec とほぼ同等の延性を有していた。この結果は、脆性破壊の核が破壊前の前駆過程で導入されているのではなく、動いている転位との相互作用が脆性破壊にとって必須であることを示唆している。

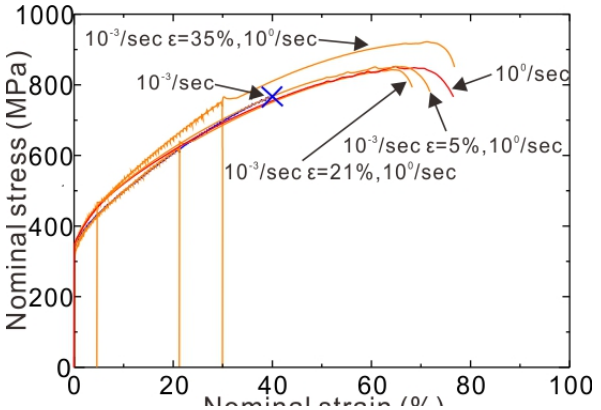


Fig.1 Nominal strain - stress of the Hadfield steels solution-treated at 1100°C.

25℃、100℃及び 200℃での各種ひずみ速度における Hadfield 鋼の真破断応力を Fig.2 に示す。ひずみ速度によらず、変形温度の増大に伴い真破断応力は増大した。これらの結果から脆性破壊をき裂の成長の観点から考えると、低速及び低温変形時では動的ひずみ時効のため、転位によるき裂回りの応力集中の緩和が抑制されていることが考えられる。

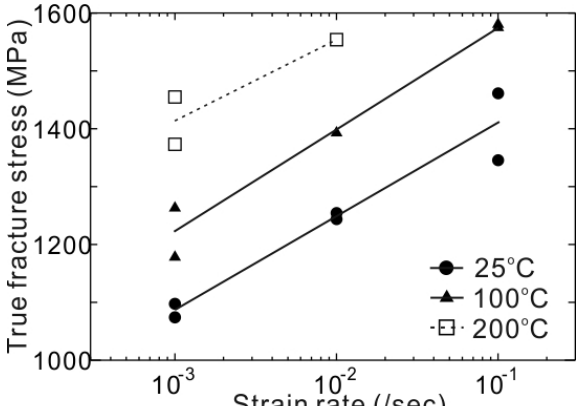


Fig.2 True fracture stress of the Hadfield steel. Tensile test was examined at various strain rate at various deformation temperature.

４．ま と め

Hadfield 鋼における低速変形時の脆性的破壊と高速変形時の大きな延性発現は、動的ひずみ時効による転位の易動度の変化と密接に関係があることが明らかとなった。

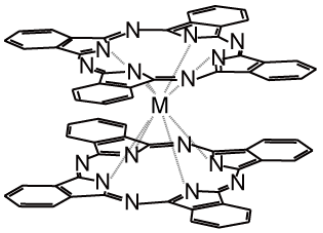
研　究　課　題　名
フタロシアニン型配位子を用いた新規アクチノイド錯体の合成と性質

研究代表者名
大阪大学・大学院理学研究科化学専攻・福田貴光

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

２つのフタロシアニン（Pc）配位子でランタノイド（Ln）イオンを挟んだサンドイッチ型錯体（右図）が，4f 電子系の大きな全角運動量と磁気異方性に由来する遅い磁気緩和を示すことが 2003 年に報告されて以来，多くの Ln 錯体が新次元の「単分子磁石（SMM)」として各国のグループより報告され始め，研究が活発化している．さらに近年では，局在化した 4f 電子系に対して，5f 電子系の多様性が着目され，アクチノイド錯体を用いた SMM 開発も精力的に進められている．しかし，本来の f 電子系 SMM は，配位子の高い対称性に基づく f 副殻準位の配位子場分裂に由来する現象であるため，外部静磁場が無い状態でも遅い磁気緩和が観測されるのが特徴であるのに対し，後発で報告された錯体の多くは，外部静磁場の存在下においてのみ，遅い磁気緩和を示すという点で Pc 型ランタノイド SMM とは一線を画したものとなっている．この点において，高い対称性を有する Pc 配位子は依然としてアクチノイド SMM の構成要素として高いポテンシャルを有しているが，アクチノイドと Pc 配位子との錯形成に関しては極めて限られた研究例しかないため，合成手法の確立を含めた，基礎物性に関する知見の蓄積が必要である．



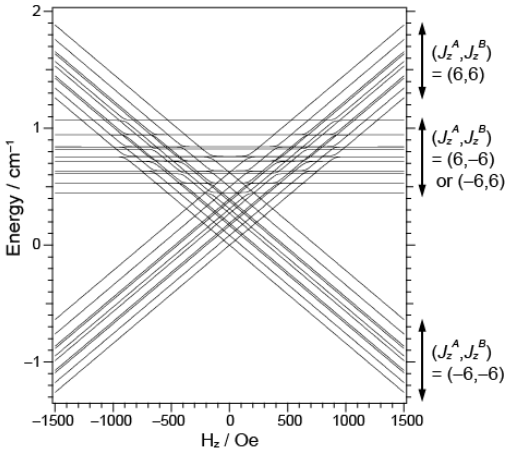
本研究では，申請者のこれまでの研究成果として，全く新しい構造を持つ，複核型の Pc 型錯体の合成に成功するなど， Pc 配位子がこれまで考えられてきた以上に，金属イオンのサイズ，価数等に応じた柔軟な構造をとり得ることが分かってきたことを踏まえ， Pc 型配位子を用いた新規アクチノイド錯体の合成を行い，その構造を明らかにするとともに，基礎的な磁気物性評価を行うことを目的としている．

２．研究経過

2012 年度は施設改修等のため，ホットでの実験が難しい状況であったため，Ln 塩を用いたコールド実験を中心に，合成実験，並びに磁気物性評価実験を行った．

３．研究成果

テルビウムおよびジスプロシウムを有する２層型 Pc 錯体を２分子重ねた４層型錯体を合成し，その動的磁気物性を評価した．この錯体は２つの Ln イオン間の距離が比較的大きいが，どちらの金属を用いた場合でも，単核とは異なる，明確な Ln イオン間の相互作用が磁気緩和時間の促進として観測されることが分かった．具体的には，Ln イオンの f 電子がなす全角運動量と核スピンの微細相互作用（右図）により，量子トンネリングによる磁気緩和の促進が起きたものと考えられる．類似構造を有する錯体はウランを用いても合成できると期待されるため，高い対称性の配位子場を有するウラン錯体におけるウラン間相互作用の磁気緩和に及ぼす影響を調べる系の構築が可能となる．



Tb２核錯体の Zeeman ダイアグラム

４．ま と め

ホット実験が難しい状況であったので，当初の研究目的実現に向けた具体的な取り組みが十分に行えていないのが現状であるが，コールド実験を通して，予備実験，対照データとなる磁気物性測定が行えたことは今後の研究展開にとって重要であると言える．これらの研究経過と成果を踏まえ，アクチノイドを用いた新規錯体の合成，ならびにその磁気物性データの獲得が今後の課題である．

第　５　部

研究発表リスト

平成24年度研究部共同研究　分野別研究発表一覧

	採択課題数				発表論文数				国際会議・国内学会・シンポジウム等における発表			
	重点研究	一般研究	若手萌芽研究	ワークショップ	重点研究	一般研究	若手萌芽研究	ワークショップ	重点研究	一般研究	若手萌芽研究	ワークショップ
1. 金属・合金		11	2			5				11	1	
2. 半導体		13	3	1		2	4			11	9	
3. セラミックス		4		1		1				7		
4. 超伝導材料		3	1			8				3		
5. 磁性、磁性材料	1	15		1	4	13		2	11	23	1	
6. 複合材料		2										
7. 生体材料		3	4	1			3			3	5	
8. 非晶質・ガラス、液体状態、準結晶	1	4			2				15	4		
9. 薄膜、超微粒子		5	1			8	1			10	2	
10. 精製、溶解、凝固、接合、相図		1				1				3		
11. 結晶成長、欠陥		9				8	1			16	2	
12. 表面、界面		2								2		
13. 結晶構造（X線、電子線回折）		6				4		2		9		4
14. 電気的、光学的性質		4	2				2			1	3	
15. 電気化学的性質、腐食、触媒		1								3		
16. 機械的性質		1	2							3	10	
17. 低温		1										
18. 強磁場、高圧												
19. 超高温、プラズマ		1								2		
20. 照射、原子力（材料）		4		1		1				1		
21. 照射、原子力（アクチノイド）		2	1			5						
22. 分光、分析、NMR、メスバウアー				1		3		11		5		15
23. 中性子、電子、イオン、X線散乱		3										
24. 計算材料科学	1	2				3				10	1	
小　計	3	97	16	6	6	62	11	15	26	127	34	19
合　計	122				94				206			

発 表 論 文

金属、合金

1. Compositional Regions of Single Phases at 1800° C in Mo-rich Mo-Si-B Ternary System, Seong-Ho Ha, Kyosuke Yoshimi, Kouichi Maruyama, Rong Tu, Takashi Goto, http://dx.doi.org/10.1016/j.msea,Materials Science and Engineering A, 552, 2012, 179-188

2. Interaction between interstitial and substitutional solute atoms in iron, NUMAKURA Hiroshi, Proceedings of the 3rd International Symposium on Steel Science, 2012, 19-28

3. Flow Stress Analysis for Determining Critical Condition of Dynamic Ferrite Transformation in 6Ni-0.1C Steel, okeun Park, Akinobu Shibata, Daisuke Terada and Nobuhiro Tsuji,10.1016/j.actamat.2012.09.043, Acta Mater., Vol.61, Issue 1, 2013, 163-173.

4. Occurrence of dynamic ferrite transformation in low carbon steel above Ae3, Nokeun Park, Sunisa Khamsuk, Akinobu Shibata and Nobuhiro Tsuji, 10.1016/j.scriptamat.2012.12.010, Scripta Mater., Vol. 68, Issue 7, 2013, 538-541

5. Effect of austenite grain size on kinetics of dynamic ferrite transformation in low carbon steel, Nokeun Park, Sunisa Khamsuk, Akinobu Shibata and Nobuhiro Tsuji, 10.1016/j.scriptamat.2012.12.021, Scripta Mater., Vol.68, Issue 8, 2013, 611-614.

半導体

1. Biexciton Luminescence from Individual Isoelectronic Traps in Nitrogen delta-Doped GaAs, K. Takamiya, T. Fukushima, S. Yagi, Y. Hijikata, T. Mochizuki, M. Yoshita, H. Akiyama, S. Kuboya, K. Onabe, R. Katayama, and H. Yaguchi, 10.1143/APEX.5.111201, Applied Physics Express, 5, 2012, 111201 1-3

2. The impact of Ge codoping on the enhancement of photovoltaic characteristics of B-doped Czochralski grown Si crystal, Mukannan Arivanandhana, Raira Gotoh, Tatsuro Watahiki, Kozo Fujiwara, Yasuhiro Hayakawa, Satoshi Uda, Makoto Konagai, 10.1063/1.3687935, Journal of Applied Physics, 111, 2012, 043707

3. Reflectance anisotropies of compressively strained Si grown on vicinal Si1-xCx(001), R. E. Balderas-Navarro, N. A. Ulloa-Castillo, K. Arimoto, G. Ramirez-Melendez, L. F. Lastras-Martinez, H. Furukawa, J. Yamanaka, A. Lastras-Martinez, J. M. Flores-Camacho, N. Usami, D. Stifter, K. Hingerl, 10.1063/1.4773560, Applied Physics, 102, 2013, 11902

4. Highly (111)-oriented Ge thin films on insulators formed by Al-induced crystallization, K. Toko, M. Kurosawa, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, M. Miyao, and T. Suemasu, 10.1063/1.4744962, Applied Physics Letters, 101, 2012, 072106 1-3

5. Orientation control of large-grained Si films on insulators by thickness-modulated Al-induced crystallization, R. Numata, K. Toko, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, and T. Suemasu, 10.1021/cg4000878, Crystal Growth and Design, 2013

6. Temperature dependent Al-induced crystallization of amorphous Ge thin films on SiO2 substrates, Kaoru Toko, Naoki Fukata, Koki Nakazawa, Masashi Kurosawa, Noritaka Usami, Masanobu Miyao, and Takashi Suemasu, 10.1016/j.jcrysgro.2013.03.031, Journal of Crystal Growth, 2013

セラミックス

1. Thermoelectric Properties of Li-Doped CuO, N. Yoshida, T. Naito and H. Fujishiro, Jpn. J. Appl. Phys., 52, 2013, 031102-5

超伝導材料

1. Vortex configuration and vortex-vortex interaction in nano-structured superconductors, Masaru Kato, Yuhei Niwa, Hisataka Suematsu, Takekazu Ishida, 10.1016/j.physc.2011.12.023, Physica C, 479, 2012, 106-110

2. VortexStates in Nano-Structured MgB2, Yuhei Niwa, Masaru Kato, 10.1016/j.phpro.2012.03.424, Physics Procedia, 27, 2012, 116-119

3. Quasi-particle structures around a pair of half-quantum vortices in chiral p-wave super conductors, Y Niwa, M. Kato and K. Maki, 10.1088/1742-6596/400/2/022083, Journal of Physics: Conference Series, 400・2, 2012, 022083 1-4

4. Microscopic Investigation of Vortex-Vortex Interaction in Conventional Superconductors, Masaru Kato and Yuhei Niwa, 10.1088/1742-6596/400/2/022051, Journal of Physics: Conference Series, 400・2, 2012, 022051 1-4

5. Dynamics of Vortices in Nano-Structured Superconductors with Periodic Arrays of Various Antidots, David E Fujibayashi and Masaru Kato, 10.1088/1742-6596/400/2/022020, Journal of Physics: Conference Series, 400・2, 2012, 022020 1-4

6. Vortex dynamics in corbino disks: Molecular dynamics simulation with thermal effect, D.E. Fujibayashi, M. Kato, 10.1016/j.physc.2012.03.022,Physica C, 484, 2013, 94-96

7. Magnetic flux structures of finite superconducting networks, Masaru Kato and Osamu Sato, 10.1088/0953-2048/26/3/033001, Superconductors Science and Technology, 26・3, 2013, 033001 1-26

8. Appearance of Magnetization around a Pair of Half-Quantum Vortices in Chiral p-Wave Superconductors, Yuhei Niwa, Masaru Kato, and Kazumi Maki, 10.7566/JPSJ.82.034720, Journal of Physical Society of Japan, 82・3, 2013, 034720 1-10

磁性、磁性材料

1. Oximato-bridged Light-lanthanoid Ln4Cu Complexes Showing Ferromagnetic Ln-Cu Exchange Coupling,K. Fujiwara, A. Okazawa, G. Tanaka, S. Yoshii, H. Nojiri, T. Ishida, doi:10.1016/j.cplett.2012.01.062, Chemical Physics Letters, 530, 2012, 49-54

2. Exchange Coupling in TbCu and DyCu Single-molecule Magnets and Related Lanthanide and Vanadium Analogs, T. Ishida, R. Watanabe, K. Fujiwara, A. Okazawa, N. Kojima, G. Tanaka, S. Yoshii, H. Nojiri, DOI: 10.1039/C2DT31169K, Dalton Transactions, 41, 2013, 13609-13619

3. A New Family of Trinuclear Nickel(II) Complexes as Single-Molecule Magnets,R. Biswas, Y. Ida, M. L. Baker, S. Biswas, P. Kar, H. Nojiri, T. Ishida, A. Ghosh,DOI: 10.1002/chem.201202795, Chemistry-A European Journal, 19, 2013, 3943-3953

4. Magnetic Study on Radical-Gadolinium(III) Complexes. Relationship between the Exchange Coupling and Coordination Structure, T. Ishida, R. Murakami, T. Kanetomo, H. Nojiri, 10.1016/j.poly.2013.04.004, Polyhedron, 2013

5. Spin caloritronics: Electron spins blow hot and cold, S.T.B. Goennenwein and G.E.W. Bauer, Nature Nanotechnology, 7, 2012, 145-147

6. Domain wall heat conductance in ferromagnetic wires, P. Yan and G.E.W. Bauer, Phys. Rev. Lett., 109, 2013, 087202-1 087202-5

7. 原子拡散を利用したフラット・パターニング法による[001] L10-FePtRh 強磁性-反強磁性パターンの作製, 長谷川崇, 冨岡達也, 川戸宏紀, 高橋信吾, 近藤祐治, 山根治紀, 荒川明, 石尾俊二, J. Magn. Soc. Jpn., Vol. 36, 2012, 104-108

8. Understanding magnetic properties of arrays of small FePt dots with perpendicular anisotropy, Z.J. Yan, S. Takahashi, T. Hasegawa, S. Ishio, Y. Kondo, J. Ariake, D.S. Xue, J. Magn. Magn. Mater., Vol. 324, 2012, 3737-3740

9. フラット・パターニング法を用いて作製したL10FePtRh強磁性-反強磁性パターンにおける原子拡散幅の評価, 長谷川 崇, 石尾 俊二, 電子情報通信学会技術研究報告; 信学技報(IEICE Technical Report), Vol. 112, No. 249, 2012, 49-52

10. レーザ加熱機構を有する局所磁気光学カー効果計測技術の開発, 中村勇希, 近藤祐治, 山川清志, 有明順, 石尾 俊二, 電子情報通信学会技術研究報告;信学技報(IEICE Technical Report), Vol. 112, No. 249, 2012, 31-35

11. Magnetic phase diagram and crystalline structure of polycrystalline FeMnPt films, FeMnPt多結晶薄膜の結晶構造と磁気相図, T. Hasegawa and S. Ishio, Journal of the society of materials engineering for resources of Japan(素材物性学雑誌), in press, 2013

12. Ferromagnetic-paramagnetic patterning of FePtRh films by Fe ion implantation, T. Hasegawa, Y. Kondo, H. Yamane, S. Nagamachi, and S. Ishio, IEEE Trans. Magn., in press, 2013

13. Measurement of the Josephson Effect of Heavy-Fermion Superconductor UPt3 as a Test of the Odd-Parity Order Parameter, Jun Gouchi, Akihiko Sumiyama, Gaku Motoyama, Akira Yamaguchi, Noriaki Kimura, http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.8, Journal of the Physical Society of Japan, 81, 2012, 113701 1-4

14. Universality and critical behavior at the critical endpoint in the itinerant-electron metamagnet UCoAl, K. Karube, T. Hattori, S. Kitagawa, K. Ishida, N. Kimura, and T. Komatsubara, 10.1103/PhysRevB.86.024428-1-7, PHYSICAL REVIEW B, 86, 2012, 024428 1-7

15. Thermal and Electronic Properties of Rare Earth Compounds at High Pressure, Y. Uwatoko, I. Umehara, M. Ohashi, T. Nakano and G. Oomi, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 42, 2012, 1-164

16. Transport and magnetic properties of fully epitaxial superconducting NbN/half-metallic Heulser alloy Co2MnSi bilayer films, I. Shigeta, Y. Sakuraba, S. Kimura, K. Koyama, K. Watanabe, K. Takanashi, M. Hiroi, Journal of Magnetics Society of Japan, 2013, accepted

17. The crystal structure and magnetic properties of an organic verdazyl biradical, K. Iwase, H. Yamaguchi, H. Nojiri, A Matsuo, K Kindo, and Y Hosokoshi, 10.1088/1742-6596/400/3/032032, Journal of Physics: Conference Series, 400・Part3, 2012, 032032 1-4

18. Magnetic Phase Transition in the Verdazyl Biradical Crystal p-BIP-V2,H. Yamaguchi, M. Tada, S. Nagata, K. Iwase, T. Shimokawa, H. Nakano, H. Nojiri, A. Matsuo, K. Kindo, and Y. Hosokoshi, 10.1088/1742-6596/400/3/032118, Journal of Physics: Conference Series, 400・Part 3, 2012, 032118 1-4

19. Crystal structure and magnetic properties of honeycomb-like lattice antiferromagnet p-BIP-V2, Hironori Yamaguchi, Shintaro Nagata, Masami Tada, Kenji Iwase, Toshio Ono, Sadafumi Nishihara, Yuko Hosokoshi, Tokuro Shimokawa, Hiroki Nakano, Hiroyuki Nojiri, Akira Matsuo Koichi Kindo, Takashi Kawakami, 10.1103/PhysRevB.87.125120, Phys. Rev.B, 87・12, 2013, 125120 1-8

生体材料

1. Micro-arc oxidation treatment to improve the hard-tissue compatibility of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy, Tsutsumi Y, Niinomi M, Nakai M, Tsutsumi H, Doi H, Nomura N, Hanawa T, 10.1016/j.apsusc.2012.01.024, Applied Surface Science, 262, 2012, 34-38

2. Corrosion Resistance of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Alloy in a Fluoride-Containing Solution, Shinji Takemoto, Masaaki Nakai, Masayuki Hattori, Masao Yoshinari, Eiji Kawada, Mitsuo Niinomi, Yutaka Oda, 10.4028/www.scientific.net/KEM.5, Key Engineering Materials, 529-530, 2013, 584-587

3. β -grain refinement of α +b-type Ti-4.5Al-6Nb-2Fe-2Mo alloy by using rare-earth-oxide precipitates, K. Ueda, S. Nakaoka and T. Narushima, doi:10.2320/matertrans.MC201207, Mater. Trans., 54 (2), 2013, 161-168

非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

1. Influence of Laser Remleing on Tensile Propertied of Nano-composite Ni-Al2O3 Coatings, M. Komaki, T. Miura, S. Tsuji, K. Amiya, Y. Saotome and T. Yamasaki, Materials Transactions, Vol. 53, Issue 12, 2012, 2151-2155

2. Influence of Substrate Temperature on Structure and Adhesion Strength of Fe-Cr-P-C Amorphous Coating Films Produced by Thermal Spraying Technique, M. Komaki, T. Miura, R. Kurahasi, H. Odahara, K. Amiya, Y. Saotome and T. Yamasaki, Materials Transactions, Vol. 53, Issue 4, 2012, 681-689

薄膜、超微粒子

1. Reactions of Copper Cluster Cations with Nitrous Oxide: Oxidation and Sequential N2O Adsorption, S. Hirabayashi, M. Ichihashi and T. Kondow, 10.1016/j.cplett.2012.03.019, Chem. Phys. Lett., 533, 2012, 15-19

2. Comparison of Adsorption Probabilities of O2 and CO on Copper Cluster Cations and Anions, S. Hirabayashi, M. Ichihashi, Y. Kawazoe and T. Kondow, 10.1021/jp304214m, J. Phys. Chem. A, 116, 2012, 8799-8806

3. CO Oxidation by Copper Cluster Anions, S. Hirabayashi, Y. Kawazoe and M. Ichihashi, 10.1140/epjd/e2012-30493-5, Eur. Phys. J. D, 67, 2013, 35

4. Oxidation of Composition-Selected Cerium Oxide Cluster Cations by O2, S. Hirabayashi and M. Ichihashi, 10.1016/j.cplett.2013.02.019, Chem. Phys. Lett., 564, 2013, 16-20

5. Nanospace Charge Polarization of Monatomic-Layered Platinum Cluster Disk Constructed on Silicon(111)-7x7 Surface, H. Yasumatsu, P. Murugan and Y. Kawazoe, 10.1002/pssb.201100563, Phy.Status Solidi B, 249, 2012, 1193-1198

6. Two-Dimensional to Three-Dimensional Transition of Tungsten Clusters Anchored on Graphite Surface, T. Hayakawa and H. Yasumatsu, 10.1007/s11051-012-1022-2, J. Nanoparticle Res., 14, 2012, 1022

7. Oxidation Processes of Chromium Dimer and Trimer Cations in an Ion Trap, T. Ito, K. Egashira, K. Tsukiyama and A. Terasaki, 10.1016/j.cplett.2012.04.040, Chem. Phys. Lett., 538, 2012, 19-23

8. Spatial distribution of ions in a linear octopole radio-frequency ion trap in the space-charge limit, T. Majima, G. Santambrogio, C. Bartels, A. Terasaki, T. Kondow, J. Meinen and T. Leisner, 10.1103/PhysRevA.85.053414, Phys. Rev. A, 85, 2012, 053414 1-7

9. Stress state analysis of stress engineered BaTiO3 thin film by LaNiO3 bottom electrode, Kohei MURAKOSHI, Naonori SAKAMOTO, TOMOYA OHNO, TAKANORI KIGUCHI, TAKESHI MATSUDA, TOYOHIKO KONNO, NAOKI WAKIYA and HISAO SUZUKI, Journal of the Ceramic Society of JAPAN, 121[3], 2013, 273-277

精製、溶解、凝固、接合、相図

1. Influence of oxygen impurity on containerless solidification of quasicrystalline-forming Zr80Pt20 alloy, Takeshi Harada, Akitoshi Mizuno and Masahito Watanabe, http://dx.doi.org/10.1557/opl.20, MRS Online Proceedings, Vol.1528, 2013

結晶成長、欠陥

1. The impact of pressure and temperature on growth rate and layer uniformity in the sublimation growth of AlN crystals, B. Gao, S. Nakano, K. Kakimoto, Journal of Crystal Growth, Volume 338, Issue 1, 2012, 69–74

2. Numerical analysis of the velocity of SiC growth by the top seeding method, F. Inui, B. Gao, S. Nakano, K. Kakimoto, Journal of Crystal Growth, Volume 348, Issue 1, 2012, 71–74

3. Thermodynamical analysis of polytype stability during PVT growth of SiC using 2D nucleation theory, T. Shiramomo, B. Gao, F. Mercier, S. Nishizawa, S. Nakano, Y. Kangawa, K. Kakimoto, Journal of Crystal Growth, Volume 352, Issue 1, 2012, 177–180

4. Formation of a carbon nanoribbon by spontaneous collapse of a carbon nanotube grown from a γ –Fe nanoparticle via an origami mechanism, Hideo Kohno, Takuya Komine, Takayuki Hasegawa, Hirohiko Niioka, and Satoshi Ichikawa, Nanoscale, 5, 2013, 570–573

5. Local current conduction due to edge dislocations in deformed GaN studied by scanning spreading resistance microscopy, Takashi Yokoyama, Yasushi Kamimura, Keiichi Edagawa, and Ichiro Yonenaga, 10.1051/epjap/2012120318, The European Physical Journal Applied Physics, Vol. 61, 2013, 10102

6. Czochralski growth techniques of germanium crystals grown from a melt covered partially or fully by liquid B2O3, T.Taishi, Y.Hashimoto, H.Ise, Y.Murao, T.Ohsawa and I.Yonenaga, J. Cryst. Growth, 360, 2012, 47–51

7. Oxygen in Ge crystals grown by the B2O3 encapsulated Czochralski method, K.Inoue, T.Taishi, Y.Tokumoto, Y.Murao, K.Kutsukake, Y.Ohno, M.Suezawa and I.Yonenaga, Physica B, 407, 2012, 2932–2934

8. Interstitial oxygen behavior for thermal double donor formation in germanium : Infrared absorption studies, K.Inoue, T.Taishi, Y.Tokumoto, Y.Murao, K.Kutsukake, Y.Ohno, M.Suezawa and I.Yonenaga, J. Appl. Phys., 113, 2013, 073501 1–5

9. Gas–sourceMBEgrowthofstrain–relaxedSi1–xCx on Si(100)substrates, K. Arimoto, S. Sakai, H. Furukawa, J. Yamanaka, K. Nakagawa, N. Usami, Y. Hoshi, K. Sawano, Y. Shiraki, 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.152, Journal of Crystal Growth, in press, 2013

結晶構造（X線、電子線回折）

1. Evaluation of compressive deformation behavior of Ze55Al10Ni5Cu30 bulk metalic glass containing ZeC particles by synchrotron X–ray diffraction, H. Suzuki, J. Saida, T. Shobu, J. Katsuyama, H. Kato, M. Imafuku, S. Sato, Scripta Materialia, 66, 2012, 801–804

2. Enhancement of athermal martensitic transformation in Ti–10V–2Fe–3Al alloy due to high–speed hot deformation, T, Akanuma, H. Matsumoto, S. Sato, A. Chiba, I. Inagaki, Y. Shirai, T. Maeda, Scripta Materialia, 67, 2012, 21–24

3. X-ray fluorescence holography, K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, W. Hu, and T. Matsushita, 10.1088/0953-8984/24/9/093201, J. Phys.: Condens. Matter, (Topical Review), 24, 2012, 093201 1-15

4. Extent and feature of lattice distortions around Ga impurity atoms in InSb single crystal, S. Hosokawa, N. Happo, T. Ozaki, H. Ikemoto, T. Shishido, and K. Hayashi, 10.1103/PhysRevB.87.094104, Phys. Rev. B, 87, 2013, 094104 1-8

5. Radar-enabled recovery of the Sutter' s Mill meteorite, a carbonaceous chondrite regolith breccia, Jenniskens P., Fries M. D., Yin Q-Z., Zolensky M., Krot A. N., Sandford S. A., Sears D., Beauford R., Ebel D. S., Friedrich J. M., Nagashima K., Wimpenny J., Yamakawa A., Nishiizumi K., Hamajima Y., Caffee M. W., Welten K. C., Laubenstein M., Davis A. M., 10.1126/science.1227163, Science, Vol. 338, No. 6114, 2012, 1583-1587

6. Eclogitic clasts with omphacite and pyrope-rich garnet in the NWA 801 CR2 chondrite, Kimura M., Sugiura N., Mikouchi T., Hirajima T., Hiyagon H. and Takehana Y., 10.2138/am.2013.4192, American Mineralogist, Vol. 98, No. 2-3, 2013, 387-393

電気的、光学的性質

1. Enhanced carrier extraction from Ge quantum dots in Si solar cells under strong photoexcitation, T. Tayagaki, N. Usami, W. Pan, Y. Hoshi, K. Ooi, and Y. Kanemitsu, http://dx.doi.org/10.1063/1.4756, Appl. Phys. Lett, 101, 2012, 133905 1-4

2. Influence of thermal annealing on the carrier extraction in Ge/Si quantum dot solar cells, T. Tayagaki, N. Usami, and Y. Kanemitsu, http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.5, Jpn. J. Appl. Phys., 51, 2013, 10NE24 1-4

照射、原子力(材料)

1. Effect of Yttrium on Dynamic Strain Aging of Vanadium Alloys, Takeshi Miyazawa, Takuya Nagasaka, Yoshimitsu Hishinuma, Takeo Muroga, Yanfen Li, Yuhki Satoh, Sawoong Kim, Hiroaki Abe, Journal of Nuclear Materials, 2013

照射、原子力(アクチノイド)

1. Linear Trinuclear Zn(II)-Ce(III)-Zn(II) Complex which Behaves as Single-molecule Magnet, S. Hino, M. Maeda, K. Yamashita, Y. Kataoka, M. Nakano, T. Yamamura, H. Nojiri, M. Kofu, O. Yamamuro, T. Kajiwara*, 10.1039/c2dt32812g, Dalton Trans., 42, 2013, 2683-2686

2. Luminescent Single-molecule Magnet: Observation of Magnetic Anisotropy Using Emission as Probe, K. Yamashita, R. Miyazaki, Y. Kataoka, T. Nakanishi, Y. Hasegawa,* M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiwara*, 10.1039/c2dt32785f, Dalton Trans., 42, 2013, 1987-1990

3. Correlation between slow magnetic relaxation and coordination structures of family of linear trinuclear Zn(II)-Ln(III)-Zn(II) complexes (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Yb), M. Maeda, S. Hino, K. Yamashita, Y. Kataoka, M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiwara,* 10.1039/C2DT31399E, Dalton Trans., 41, 2012, 13640-13648

4. Multi-Path Magnetic Relaxation of Mono-Dysprosium(III) Single-Molecule Magnet with Extremely High Barrier, A. Watanabe, A. Yamashita, M. Nakano,* T. Yamamura, T. Kajiwara*, 10.1002/chem.201003538, Chem. Eur. J., 17, 2011, 7428-7432

5. Wheel-shaped ErIIIZnII3 Single-Molecule Magnet: A Macrocyclic Approch to Designing Magnetic Anisotropy, A. Yamashita, A. Watanabe, S. Akine, T. Nabeshima,* M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiwara*, 10.1002/anie.201008180, Angew. Chem. Int. Ed., 50, 2011, 4016-4019

分光、分析、NMR、メスバウアー

1. Two-Photon Laser-Induced Fluorescence Spectra of Argon in a Grimm-Style Glow Discharge Tube, H. Matsuta and K. Kitagawa, Spectroscopy Letters, 45, 2012, 13-13

2. 減圧レーザ誘起プラズマ発光分析法を用いたFe基合金中Niの定量分析, 阿部千景、我妻和明, 鉄と鋼, 98, 2, 2012, 63-68

3. Deviation from Boltzmann Distribution in Excited Energy Levels of Singly-ionized Iron in an Argon Glow Discharge Plasma for Atomic Emission Spectrometry, L. Zhang, S. Kashiwakura, K. Wagatsuma, 10.1016/j.sab.2011.12.005, Spectrochimica Acta Part B, 67, 2012, 24-31

4. 黒鉛炉原子吸光法における測定回数による黒鉛原子化路の寿命および原子化プロセスへの影響, 芦野哲也、島袋治樹、我妻和明, 金属学会誌, 76(2), 2012, 129-133

5. Surface-nitriding treatment of steels using microwave-induced nitrogen plasma at atmospheric pressure, S. Sato, Y. Arai, N.Yamashita A. Kojyo, K. Komada, N. Ohtsu, Y. Okamoto, K. Wagatsuma, Appl. Surf. Sci., 258, 2012, 7574-7580

6. Excitation Process in Introduction of Bias Current to a Radio-frequency Glow Discharge Plasma Evaluated from Boltzmann Plots of Iron Atomic and Ionic Spectral Lines, K. Wagatsuma, R. Oka, S. Urushibata, Analytical Sciences, 28, 8, 2012, 759-766

7. Determination of Minor Alloyed Elements in Steel Samples in Radio-frequency Glow Discharge Plasma Optical Emission Spectrometry Associated with Plused Bias-Current Modulation Technique, S. Urushibata, K. Wagatsuma, ISIJ International, 52, 9, 2012, 1622-1627

8. Experimental calibration curve for quantitative XPS analysis constructed from in situ fractured polycrustalline manganese silicide surfaces, N. Ohtsu, M. Oku, T. Shishido, K. Wagatsuma, Surf. Interface Anal., 44, 2012, 993-996

9. Microstructures and mechanical properties of biomedical Co-29Cr-6Mo-0.14N alloys processed by hot rolling, M. Mori, K. Yamanaka, S. Sato, K. Wagatsuma, A. Chiba, Metallurgical and Materials Transactions A, 43A, 2012, 3108-3119

10. Comparative Studies on the Excitation Mechanism of Fe II Lines in Low Pressure Laser-Induced Plasma of Argon and Neon, L. Zhang, S. Kashiwakura, K. Wagatsuma, Spectroscopy Letters, 16, 2013, 1-12

11. Dependence of core-level XPS spectra on iron silicide phase, N. Ohtsu, M. Oku, K. Satoh, K. Wagatsuma, 10.1016/j.apsusc.2012.09.176/, Appl. Surf. Sci., 264, 1, 2013, 219-224

12. New Raman spectroscopic data of the Almahata Sitta meteorite, Kaliwoda M., Hochleitner R., Hoffmann V. H., Mikouchi T., Gigler A. M. and Schmahl W. W., 10.1080/00387010.2011.610423, Spectroscopy Letters, Vol. 46, No. 2, 2013, 141-146

13. U-Pb isotopic systematics of shock-loaded and annealed baddeleyite: Implications for crystallization ages of Martian meteorite shergottites, Niihara T., Kaiden H., Misawa K., Sekine T. and Mikouchi T., 10.1016/j.epsl.2012.06.002, Earth and Planetary Science Letters, Vol. 341-344, 2012, 195-210

14. Build-up processes of an optical cavity enclosing an absorbent thin film: Computational study by the CIP method, K. Egashira, A. Terasaki and T. Kondow, 10.1140/epjd/e2012-20587-5, Eur. Phys. J. D, 66, 2012, 92 1-8

計算材料科学

1. Fast convergence to equilibrium for long-chain polymer melts using a MD/continuum hybrid method, Yasuhiro Senda, Miyuki Fujio, Shuji Shimamura, Janne Blomqvist, and Risto M Nieminen, 10.1063/1.4759036, Journal of Chemical Physics, Vol. 137, 2012, 154115 1-6

2. Segregation Diagram of a Mixture of Particles with Different Sizes and Densities, Shuji Shimamura, Takanori Takahira, Shota Suga, Hajime Tamura and Yasuhiro Senda, 10.4028/www.scientific.net/AMR.5, Advanced Materials Research, Vol. 508, 2012, 155-159

3. Model calculation of the pore-size and porosity dependences of bulk moduli in nanoporous materials, Iwan Sumirat and Shuji Shimamura, 10.1007/s10934-011-9558-6, Journal of Porous Materials, Vol. 19, 2012, 1009-1014

国際会議・国内会議・シンポジウム等における発表

金属、合金

1. 放電プラズマ焼結法によるバルクMo5SiB2基合金の作製, 新井智大, 吉見享祐, 丸山公一, 塗溶, 後藤孝, 日本金属学会, 2012/9/17, 愛媛大学

2. Effect of TiC Addition on Microstructure Evolution in Mo-rich Mo-Si-B Alloys, K.Yoshimi, S.Miyamoto, S.-H.Ha, T.Kaneko, J.Nakamura, K.Maruyama, R.Tu, T. Goto, Materials Science & Technology 2012, 2012/10/10, Pittsburg, USA

3. 電子プローブマイクロアナライザの定量性改善によるMo-Si-B合金の液相投影図ならびに状態図の再検討, 河星鎬, 吉見享祐, 丸山公一, 中村純也, 金子昂弘, 塗溶, 後藤孝, 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会, 2012/7/9, 東京工業大学大岡山キャンパス

4. Interaction between interstitial and substitutional solute atoms in iron, NUMAKURA Hiroshi, The 3rd International Symposium on Steel Science, 2012/5/28, 京都

5. α 鉄における窒素原子とマンガン原子の相互作用, 沼倉 宏, 本田研二郎, 平松靖也, 日本鉄鋼協会2012年秋季講演大会, 2012/9/17, 松山

6. α 鉄中の炭素原子とクロム原子の相互作用, 平松靖也, 田中友己, 沼倉 宏, 日本鉄鋼協会2012年秋季講演大会, 2012/9/17, 松山

7. EBSD study of high-carbon lath martensite in Japanese sword, T. Ohba, A.H. Pham, C. Matsumoto, S. Morito, T. Hayashi, M. Yaso, 日本金属学会春期大会, 2013/3/28, 東京

8. 高炭素鋼マルテンサイトにおけるブロック境界の性格, 島林佑次, 望月光, 大庭卓也, 森戸茂一, 林泰輔, 古原忠, 宮本吾郎, 中国四国支部 鉄鋼第55回・金属第52回合同講演大会, 2012/8/9, 鳥取

9. Effect of Titanium Carbide Inclusions on Morphology of Low-Carbon Steel Martensite, H.A. Pham, T. Ohba, S. Morito, T. Hayashi, T. Furuhara, G. Miyamoto, European Symposium on Martensitic Transformations (ESOMAT) 2012, 2012/9/12, Saint-Petersburg, Russia

10. A Vehicle driven by electricity, designed for chill and snowy areas, Munekatsu Shimada（島田　宗勝）, IWPMA2012, 2012/4/23, 青森県弘前市

11. 寒冷地向け電動車における技術課題とその取り組みについて, 島田　宗勝, 第28回寒地技術シンポジウム（28th CTC）, 2012/11/1, 青森県弘前市

12. 大気中性子バックグランド計測検出器PoGOLino気球実験, 高橋 弘充、平野 敬純、河野 貴文、水野 恒史、深沢 泰司（広島大学）、Merlin Kole、Mark Pearce（スウェーデン王立工科大学）、他PoGOLiteチーム, 日本天文学会, 2013/3/22, さいたま

半導体

1. Biexciton Emission from Single Isoelectronic Traps Formed by Nitrogen-Nitrogen Pairs in GaAs, K. Takamiya, T. Fukushima, S. Yagi, Y. Hijikata, T. Mochizuki, M. Yoshita, H. Akiyama, S. Kuboya, K. Onabe, R. Katayama, and H. Yaguchi, 31st International Conference on the Physics of Semiconductors, 2012/8/2, チューリッヒ、スイス

2. Molecular beam epitaxy of ErGaAs alloys on GaAs (001) substrates, R. G. Jin, S. Yagi, Y. Hijikata, S. Kuboya, K. Onabe, R. Katayama and H. Yaguchi, 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, 2012/9/24, 奈良

3. 窒素δ ドープGaAs中の単一等電子トラップからの発光のフォトルミネッセ ンス励起分光測定, 高宮健吾, 八木修平, 土方泰斗, 望月敏光, 吉田正裕, 秋山英文, 窪谷茂幸, 尾鍋研太郎, 片山竜二, 矢口裕之, 第73回応用物理学会学術講演会, 2012/9/12, 松山

4. MBE法によるGaAs(001)基板上へのErGaAs混晶の成長, 金　日国, 八木修平, 土方泰斗, 窪谷茂幸, 尾鍋研太郎, 片山竜二, 矢口裕之, 第73回応用物理学会学術講演会, 2012/9/12, 松山

5. Characterization of grain boundaries in multicrystalline Si ingots, 宮村佳児、陳君、陳斌、原田博文、伊藤俊、関口隆史, Crystal Silicon for Solar Cell (CSSC6), 2012/10/8, Aix Les Bains、フランス

6. The effect of heavily Ge codoping on grown-in micro defects and photovoltaic characteristics of B-doped CZ-Si, Mukannan Arivanandhan, Collaborative Conference on Crystal Growth, 2012/12/12, Orlando, Florida, USA

7. Minority carrier lifetime of heavily Ge codoped p-type CZ-Si, Mukannan Arivanandhan, 第73回応用物理学会学術講演会, 2012/9/13, 愛媛大学、松山大学(愛媛県松山市)

8. Grain boundary character change of Cu(In,Ga)Se2 thin film with high temperature deposition, T. Higuchi, N. Usami, T. Minemoto, 18th International Conference on Ternary Compounds and Multinary, 2012/8/30, ザルツブルク、オーストリア

9. 医療・生体イメージング光源に向けた1 ミクロン帯広帯域発光InAs 量子ドットの作製, 日野雄司 , 尾崎信彦 , 大河内俊介 , 池田直樹 , 杉本喜正, 日本材料学会半導体エレクトロニクス部門委員会, 2012/9/29, 和歌山

10. Inフラッシュ法を用いた1ミクロン帯広帯域発光InAs量子ドットの作製と医療イメージングへの応用検討用検討, 日野雄司・尾崎信彦・大河内俊介・池田直樹・杉本喜正, 電子情報通信学会LQE研究会, 2012/11/30, 大阪

11. N極性GaN結晶中の欠陥の性質とドーピング特性の解明に向けたディープレベル評価に関する研究, 岡本　浩, 光物性研究会, 2013/2/26, 仙台

12. Formation of orientation-controlled Si films on conducting underlayers by Al-induced crystallization, K. Toko, A. Okada, K. O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, 第31回電子材料シンポジウム, 2012/7/12, 伊豆

13. Al誘起成長法によるGe薄膜/ガラスの(111)面方位制御, 都甲薫, 黒澤昌志, 深田直樹, 齋藤徳之, 吉澤徳子, 宇佐美徳隆, 宮尾正信, 末益崇, 第72回応用物理学会学術講演会, 2012/9/13, 松山

14. Temperature dependent Al-induced crystallization of amorphous Ge thin-films on glass substrates, K. Toko, M. Kurosawa, N. Fukata, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, M. Miyao, T. Suemasu, 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2012), 2012/9/25, Kyoto, Japan

15. Al誘起成長Ge薄膜/ガラスに与える Ge/Al 膜厚効果, 中沢宏紀, 都甲薫, 宇佐美徳隆, 末益崇, 第60回応用物理学会春季学術講演会, 2013/3/27, 神奈川

16. 過飽和制御Al誘起成長による多結晶Ge/非晶質基板の極低温形成, 沼田諒平, 都甲薫, 宇佐美徳隆, 末益崇, 第60回応用物理学会春季学術講演会, 2013/3/27, 神奈川

17. Al誘起成長法によるSi/Al/ガラス構造の低温形成と結晶方位制御, 沼田諒平, 都甲薫, 宇佐美徳隆, 末益崇, 第60回応用物理学会春季学術講演会, 2013/3/27, 神奈川

18. Si(111)/Alガラス構造上におけるBaSi2層の結晶成長と分光感度評価, 沼田諒平, 都甲薫, 宇佐美徳隆, 末益崇, 第60回応用物理学会春季学術講演会, 2013/3/28, 神奈川

19. Al-induced low-temperature formation of large-grain Ge layers on SiO2, Kaoru Toko, The 35th International Symposium on Optical Communications 2012, 2012/8/7, 山梨県富士

20. Al誘起成長法を用いたSi薄膜/ガラスの結晶方位制御, 都甲薫, 第14回シリサイド系半導体・夏の学校, 2012/7/29, 三浦

セラミックス

1. Thermoelectric properties of Cu1-xNixO doped by alkali metals, N. Yoshida, T. Naito and H. Fujishiro, 2012 MRS Fall Meeting, 2012/11/27, Boston, U.S.A.

2. Li-doped CuOの熱電特性II, 吉田直樹, 内藤智之, 藤代博之, 2012年・秋季第73回応用物理学会, 2012/9/13, 松山市

3. Zn1-xMxO (M=Si, Ti, Ge, Sn)の熱電特性, 関口哉太, 内藤智之, 藤代博之, 応用物理学会東北支部第67回学術講演会, 2012/12/7, 仙台

4. In2O3系熱電変換材料の異なる作製プロセスとドープによる性能評価, 古森健太、内藤智之, 藤代博之, 応用物理学会東北支部第67回学術講演会, 2012/12/7, 仙台

5. Fabrication and electrochemical property of all solid-state Li polymer rechargeable battery, Masanobu NAKAYAMA, ISPlasma2013 （招待講演）, 2013/2/1, 名古屋

6. Large Piezoelectricity in Epitaxial Pb(Zr,Ti)O3 Nanorods Grown by PLD at Elevated Oxygen Pressure, T. Yamada, K. Nakamura, H. Tanaka, H. Funakubo, Y. Kodama, T. Kiguchi, J. Konnno, M. Yoshino, and T. Nagasaki, The 8th Asian Meeting on Electroceramics 2012 (AMEC-8), 2012/7/2, ペナン、マレーシア

7. 正方晶(111)Pb(Zr,Ti)O3薄膜の圧電特性に及ぼすクランピングの影響, 安本洵, 山田智明, 坂田修身, 今井康彦, 木口賢紀, 今野豊彦, 江原祥隆, 白石貴久, 及川貴弘, 舟窪浩, 吉野正人, 長崎正雅, 日本セラミックス協会2013年年会, 2013/3/17, 神奈川

超伝導材料

1. Ferromagnetism in the Superconducting State of UCoGe: Possible Evidence of Spontaneous Vortex State, K. Deguchi, A. Takeda, N. Tamura, E. Osaki, S. Ban, Y. Shimura, T. Sakakibara, I. Satoh, and N.K. Sato, Materials and Mechanisms of Superconductivity, 2012/8/1, Washington, 米国

2. Bi-2223単結晶の育成条件と輸送特性, 足立伸太郎, 臼井友洋, 橋本雄三, 渡辺孝夫, 山田和芳, 藤田全基, 野地尚, 小池洋二, 藤井武則, 日本物理学会, 2012/9/20, 横浜

3. 高温超伝導体Bi-2223良質単結晶の育成, 足立伸太郎, 臼井友洋, 橋本雄三, 渡辺孝夫, 山田和芳, 藤井武則, 電気学会, 2012/9/7, 弘前

磁性、磁性材料

1. Heterospin 4f-3d and 4f-2p Magnets, T. Ishida, R. Murakami, T. Kanetomo, T. Shimada, S. Yoshii, H. Nojiri, The Fujihara Seminar - Frontier and Perspectives in Molecule-Based Quantum Magnets, 2012/5/8, Sendai

2. Magnetic and EPR Studies of S = 3 Nickel(II) Triangular Complexes Having mu3-Hydroxo- and mu3-Halogeno-Bridges, Y. Ida, K. Miyamoto, E. Horn, M. L. Baker, H. Nojiri, T. Ishida, The 13th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2012), 2012/10/7, Orlando, USA

3. Magnetic and EPR Studies on Radical-Lanthanide-Based Single-Molecule Magnets, T. Ishida, R. Murakami, T. Kanetomo, M. L. Baker, S. Yoshii, H. Nojiri, The 13th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2012), 2012/10/7, Orlando, USA

4. Chemical Modification of 4f-3d Heterometallic [Ln2Ni]-type Single-Molecule Magnets, A. Okazawa, T. Ishida, H. Nojiri, S. Yoshii, N. Kojima, The 13th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2012), 2012/10/7, Orlando, USA

5. 3d-2p and 4f-2p Heterospin Molecules, T. Ishida, Workshop on Molecular Magnets 2013, 2012/2/19, Sendai

6. 4f-3dヘテロ金属錯体の磁気的相互作用, 石田尚行, 日本物理学会秋季大会, 2012/9/18, 横浜

7. ハロゲン架橋をもつニッケル(II)三核錯体の磁性, 井田由美、石川裕騎、宮本恵子、Ernst Horn、Michael L. Baker、野尻浩之、石田尚行, 第51回電子スピンサイエンス学会年会, 2012/11/1, 札幌

8. ニトロニルニトロキシド化合物を用いたランタノイド錯体における磁気的相互作用の測定, 金友拓哉、村上里奈、Michael L. Baker、吉居俊輔、野尻浩之、石田尚行, 第51回電子スピンサイエンス学会年会, 2012/11/1, 札幌

9. 希土類イオンを含むヘテロスピン分子における磁気的相互作用, 石田尚行, 東北大学卓越大学院研究会-金属錯体の固体物性最前線, 2013/2/4, 仙台

10. 単分子磁石[DyCu2]クラスターにおける交換バイアス, 井田由美、石田尚行、Ashutosh Ghosh、野尻浩之, 日本化学会第93春季年会, 2013/3/25, 草津

11. ランタノイド(III)－ニッケル(II)ヘテロスピン系における交換相互作用と分子構造の化学的傾向, 岡澤　厚・野尻浩之・石田尚行・小島憲道, 日本化学会第93春季年会, 2013/3/25, 草津

12. Study of 5f and 3d ferromagnetic superconductors, A. Takeda, N. Tamura, K. Deguchi, N.K. Sato, I Satoh, IGER International Symposium on Science of Molecular Assembly and Biomolecular Systems, 2012/9/4, 名古屋

13. 5f及び3d電子系強磁性超伝導体の研究, 武田章宏、田村暢之、出口和彦、佐藤憲昭、佐藤伊佐務, 日本物理学会2012年秋季大会, 2012/9/20, 横浜

14. 強磁性超伝導体UCoGeにおける強磁性縦揺らぎが誘起する3重項超伝導, 服部泰佑, 軽部皓介, 井原慶彦, 石田憲二, 田村暢之, 出口和彦, 佐藤憲昭, 佐藤伊佐務, 日本物理学会2012年秋季大会, 2012/9/21, 横浜

15. 強磁性超伝導体UCoGeの超伝導転移温度直上における強磁性縦揺らぎ, 服部泰佑, 軽部皓介, 井原慶彦, 石田憲二, 田村暢之, 出口和彦, 佐藤憲昭, 佐藤伊佐務, 日本物理学会2013年春季大会, 2013/3/29, 東広島

16. 5f及び3d電子系強磁性超伝導体の研究(II), 國方翔太, 武田章宏, 井村敬一郎, 出口和彦, 佐藤憲昭, 佐藤伊佐務, 日本物理学会2013年春季大会, 2013/3/29, 東広島

17. ナノスケール磁性制御による表面平滑ビットパターンの作製, 長谷川 崇, 冨岡 達也, 川戸 宏紀, 高橋 信吾, 近藤 祐治, 山根 治起, 荒川 明, 石尾 俊二, 応用物理学会学術講演会, 2012/3/17, 東京

18. Nanoscale control of ferromagnetic–antiferromagnetic transition in FePtRh film using Fe and Pt ion implantations, T. Hasegawa, H. Kawato, T. Tomioka, S. Takahashi, Y. Kondo, H. Yamane, S. Nagamachi, A. Arakawa and S. Ishio, IEEE International Magnetics Conference（INTERMAG 2012）, 2012/5/8, Vancouver, Canada

19. Control of ferromagnetic–antiferromagnetic transition in L10 FePtRh film using Pt ion implantation, T. Hasegawa, H. Yamada, T. Tomioka, Y. Kondo, H. Yamane, S. Nagamachi, A. Arakawa, S. Ishio, The 6th Joint European Magnetic Symposia (JEMS 2012), 2012/9/11, Parma, Italy

20. L10FePt ナノドットアレイの磁化反転磁場分散とドット断面TEM 観察, 石尾俊二, 高橋信吾, Z. Yan, 長谷川崇, 荒川明, 佐々木博美, 近藤祐治, 山根治起, 有明順, 日本金属学会2012年秋期講演大会（第151回）, 2012/9/17, 愛媛

21. 特殊形状探針とFeCoB 合金を用いた高分解能を有する磁気力顕微鏡探針の研究開発, 荒川明, 石尾俊二, 長谷川崇, 日本金属学会2012年秋期講演大会（第151回）, 2012/9/17, 愛媛

22. Ferromagnetic–antiferromagnetic patterning on L10 FePtRh film using Pt ion implantation, T. Hasegawa, H. Yamada, T. Tomioka, Y. Kondo, H. Yamane, S. Nagamachi, A. Arakawa and S. Ishio, The 2nd International Conference of the Asian Union of Magnetics Societies (ICAUMS 2012), 2012/10/4, 奈良

23. Switching field distribution and magnetization reversal process of FePt dot patterns, S. Ishio, , S. Takahashi, T. Hasegawa, A. Arakawa, H. Sasaki, Z. Yan, X. Liu, Y. Kondo, H. Yamane, J. Ariake, The 2nd International Conference of the Asia (ICAUMS2012), 2012/10/4, 奈良

24. Magnetization Reversal Process in FeCo/Ru/FeCo Exchange Coupled Synthetic Antiferromagnetic Multilayers, X. Liu, S. Ishio, The 2nd International Conference of the Asia (ICAUMS2012), 2012/10/5, 奈良

25. Nanoscale composition control in L10 FePtRh film for ferromagnetic–antiferromagnetic patterning, T. Hasegawa, Y. Kondo, H. Yamane, A. Arakawa and S. Ishio, 12th Joint MMM-Intermag, 2013/1/15, Chicago, USA

26. レーザ加熱機構を有するマイクロ磁気光学カー効果計測装置の開発, 中村勇希, 近藤祐治, 山川清志, 有明順, 石尾俊二, 第60回応用物理学会春季学術講演会, 2013/3/30, 厚木

27. Almahata Sitta Magnetism – A Compilation, Hoffmann V. H., Mikouchi T., Torii M., Funaki M., Kaliwoda M., Hochleitner R., Horstmann M., Bischoff A., Gnos E., Hofmann B., Yamamoto Y. and Kodama K., Asteroids, Comets, Meteors, 2012/5/19, 新潟

28. Tissint – Magnetic record dominated by fine-particles of magnetite, Hoffmann V. H., Mikouchi T., Funaki M., Kaliwoda M., Hochleitner R., Yamamoto Y. and Kodama K., 75th Annual Meeting of The Meteoritical Society, 2012/8/13, ケアンズ、オーストラリア

29. Transport and magnetic properties of fully epitaxial superconducting NbN/half-metallic Heulser alloy Co2MnSi bilayer films, I. Shigeta, Y. Sakuraba, S. Kimura, K. Koyama, K. Watanabe, K. Takanashi, M. Hiroi, International Conference of the Asian Union of Magnetics Societies (ICAUMS2012), 2012/10/4, 奈良

30. ハーフメタル型ホイスラー合金/超伝導体接合の輸送特性, 重田出, 桜庭裕弥, 木村尚次郎, 小山佳一, 廣井政彦, 高梨弘毅, 日本物理学会2012年秋季大会, 2012/9/20, 横浜

31. ハーフメタル型ホイスラー合金/超伝導体接合の輸送特性II, 重田出, 桜庭裕弥, C. G. Molenaar, J. N. Beukers, 木村尚次郎, A. A. Golubov, A. Brinkman, 小山佳一, 渡辺和雄, 高梨弘毅, 廣井政彦, 日本物理学会第68回年次大会, 2013/3/27, 広島

32. アンドレーエフ反射法のためのフルエピタキシャルNbN/Co2MnSi接合の作製と評価, 重田 出, 桜庭裕弥, 廣井政彦, 高梨弘毅, 平成24年度応用物理学会九州支部学術講演会, 2012/12/2, 佐賀

33. フェルダジルビラジカルm-BIP-V2の構造及び磁性, 永田慎太朗, 山口博則, 小野俊雄, 下川統久朗, 中野博生, 吉居俊輔, 野尻浩之, 細越裕子, 日本物理学会2012年秋季大会, 2012/9/18, 横浜

34. S = 1反強磁性鎖有機磁性体の構造と物性, 岩下健, 岩瀬賢治, 田川由磨, 松尾侑哉, 山口博則, 小野俊雄, 松尾晶, 金道浩一, 吉井俊輔, 野尻浩之, 細越裕子, 日本物理学会第68回年次大会, 2013/3/26, 広島

35. 四層型フタロシアニン錯体における単分子磁石挙動の観測, 松村和哉, 冬広明, 福田貴光, 石川直人, 第23回基礎有機化学討論会, 2012/9/20, 京都

生体材料

1. Fabrication of element-doped calcium phosphate coating film by RF magnetron sputtering, K. Ueda, T. Takahashi, T. Goto, T. Kasuga, A. Obata and T. Narushima, International Workshop on Biomaterials in Biosis-Abiosis Intelligent Interface Science, 2012/8/3, 蔵王

2. Nb, Mgを添加したリン酸カルシウム薄膜の作製と評価, 髙橋拓巳、上田恭介、後藤孝、宮島智洋、小幡亜希子、春日敏宏、成島尚之, 日本金属学会　第151回大会(2012年秋期), 2012/9/18, 愛媛

3. 生体用 Ti 合金のフレッティング摩耗特性評価, 横川貴啓, 三浦永理, 菊池丈幸, 足立大樹, 山崎徹, 日本金属学会, 2012/9/18, 愛媛県松山市

4. マイクロアーク陽極酸化処理によるジルコニウムの生体適合性の向上, 堤　祐介, 右田　聖, 蘇亜拉図, 土居　壽, 野村直之, 塙　隆夫, 表面技術協会第126回講演大会, 2012/9/27, 室蘭

5. Corrosion Resistance of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Alloy in a Fluoride-Containing Solution, Shinji Takemoto, Masaaki Nakai, Masayuki Hattori, Masao Yoshinari, Eiji Kawada, Mitsuo Niinomi, Yutaka Oda, 24th Symposium and Annual Meeting of International Society for Ceramics in Medicine, 2012/10/22, 福岡

6. フッ化物溶液中でのTi-Nb-Ta-Zr合金の電気化学腐食挙動, 武本真治、仲井正昭、服部雅之、市川弘道、五十嵐俊男、吉成正雄、河田英司、新家光雄、小田豊, 第60回日本歯科理工学会学術講演会, 2012/10/13, 福岡

7. フッ化物溶液に浸漬した Ti-Nb-Ta-Zr 合金の表面分析, 武本真治, 仲井正昭, 吉成正雄, 服部雅之, 河田英司, 新家光雄, 小田豊, バイオマテリアルシンポジウム2012, 2012/11/26, 仙台

8. TiB析出を利用した生体用α +β 型チタン合金の結晶粒微細化, 上田　恭介、木村　泰典、成島　尚之, 軽金属学会, 2012/5/19, 福岡

非晶質・ガラス、液体状態、準結晶

1. Micro-Scale Moldability and Mechanical Properties of Hypoeutectic Zr-Based Metallic Glasses, S. Takashima, ○T. Yamasaki, K. Fujita, A. R. Yavari, A. Inoue and Y. Yokoyama, TMS2012, 2012/3/11, Orland, USA

2. Plastic Deformation of Amorphous and Nanocrystalline Ni-W Alloys, T. Yamasaki, K. Fujita, H. Adachi and E. F. Miura, IUMRS-ICA2012, 2012/8/26, Busan, Korea

3. Work Hardening of High Strength Nanocrystalline Ni-W Alloys, T. Yamasaki and K. Fujita, TMS2012, 2012/3/11, Orland, USA

4. Effects of Noble Metal Additions on Mechanichal Properties of Zr-Cu-Ni-Al Bulk Metallic Glasses, T. Yamasaki, M. Yamada, H. Ogino, K. Fujita, Y. Yokoyama, H. Kato and A. Inoue, PM2012, 2012/8/14, Yokohama

5. Viscosity of the Supercooled Liquids and Impact Strength in Zr-Cu-Ni-Al Bulk Metallic Glasses, M. Yamada, T. Yamasaki, Y. Yokoyama, H. Kurishita and A. Inoue, PM2012, 2012/8/14, Yokohama

6. Compressive deformation of Zr-Cu-Ni-Al-(Pd, Pt, Au or Ag) bulk metallic glasses, M. Yamada, H. Ogino, Y. Yokoyama and T. Yamasaki, NIMS conference 2012, 2012/6/4, Tsukuba

7. Viscosity of Supercooled Liquids and Impact Fracture Behaviors in Zr-Cu-Ni-Al Bulk Metallic Glasses, M. Yamada, T. Yamasaki, Y. Yokoyama and H. Kurishita, IUMRS-ICA 2012, 2012/8/26, Busan, Korea

8. 電析Ni-Wナノ結晶合金の引張延性に及ぼす合金組成の影響, 中山翔太、鍋島隆行、足立大樹、三浦永理、山崎徹, 日本金属学会2012年秋期講演大会, 2012/9/17, 愛媛大学

9. PTにより強ひずみ加工された析出強化型Al-Zn-Mg合金の微細組織と機械的性質, 村岡和尚、〇足立大樹、山崎徹、堀田善治, 日本金属学会2012年秋期講演大会, 2012/9/17, 愛媛大学

10. ナノ結晶Ni-W電析合金の引張変形時の塑性変形挙動, 山崎徹、鍋島隆行、足立大樹、三浦永理、藤田和孝, 日本金属学会2012年秋期講演大会, 2012/9/17, 愛媛大学

11. Zr65+XCu17-XNi5Al10Au3 (X=0~3)金属ガラスの圧縮変形特性に及ぼす熱処理の影響, 吉田 慎二, 神里 良, 山田 昌弘, 山崎 徹, 藤田 和孝, 横山 嘉彦, 日本金属学会2012年秋期講演大会, 2012/9/17, 愛媛大学

12. Zrを含有するZr-Cu-Ni-Al系金属ガラスの作製と圧縮変形挙動, 山田昌弘, 山崎 徹, 藤田和孝, 横山嘉彦, 日本金属学会2012年秋期講演大会, 2012/9/17,愛媛大学

13. Ni-Cr-P-B-X(X=Mo, Ta, Nb, Ga, Al)金属ガラスの作製と評価, 稲川真一朗, 網谷健児, 早乙女康典, 山崎 徹, 日本金属学会2012年秋期講演大会, 2012/9/17, 愛媛大学

14. Zr65-68Cu14-17Ni5Al10Au3系金属ガラスの過冷却液体粘性と圧縮変形特性, 吉田慎二, 山田昌弘, 山崎 徹, 藤田和孝, 横山嘉彦, 粉体粉末冶金協会 平成24年度秋季大会, 2012/11/20, 立命館大学　滋賀

15. 高強度アモルファス・ナノ結晶Ni-W電析合金の作製と塑性変形挙動, 山崎 徹, 藤田和孝, 足立大樹, 三浦永理, 粉体粉末冶金協会 平成24年度秋季大会, 2012/11/20, 立命館大学　滋賀

16. 小角散乱デバイの剛体球モデルの問題点と改良法, 月村勝宏・鈴木正哉・杉山和正, 日本結晶学会, 2012/10/26, 仙台市

17. フミン酸共存下におけるトリウムの溶解度, 松浦由佳、小林大志、佐々木隆之, 日本原子力学会, 2012/9/20, 東広島

18. Creep in Zr-Based Bulk Metallic Glasses at Temperature Less than Glass Transition Temperature, Kazutaka Fujita, Yoshihiko Yokoyama, Hidemi Kato, Satoshi Emura and Koichi Tsuchiya, 19th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, 2012/6/23, 海外：モスクワ, ロシア, National University of Science and Technology "MISiS", Moscow, Rossia

19. バルク金属ガラスの繰返し応力下における構造安定性, 加藤大地(学), 有吉文彬(学), 藤田和孝, 横山嘉彦, 堀史説, 2013年春期大会(第151回)日本金属学会講演大会, 2013/3/27, 国内:東京, 東京理科大神楽坂キャンパス

薄膜、超微粒子

1. Reactions of Carbon Monoxide and Oxygen on Copper Cluster Ions, M. Ichihashi, S. Hirabayashi and Y. Kawazoe, Sixteenth International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC 16), 2012/7/12, Leuven, Belgium

2. CO Oxidation on Composition-Selected Cerium Oxide Cluster Ions, S. Hirabayashi and M. Ichihashi, The Seventh General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science -Virtual Organization (ACCMS-VO7), 2012/11/24, 仙台

3. Adsorption, Activation, and Reaction of Molecules on Size-Slected Metal Cluster Ions, M. Ichihashi and S. Hirabayashi, 19th International Mass Spectrometry Conference, 2012/9/17, 京都

4. Advances in high-sensitivity laser spectroscopy for clusters and nanostructures, A.Terasaki, Sixteenth International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC 16), 2012/7/11, Leuven, Belgium

5. Atomic and molecular clusters: Novel material properties in finite-size regime, A. Terasaki, The 2nd International Congress on Natural Sciences with Sisterhood Universities (ICNS2012), 2012/10/23, Kaohsiung, Taiwan

6. Catalytic activity induced by sub-nano-space charges and its control through supported bi-element clusters, H. Yasumatsu and N. Fukui, The Cluster-Surface Interactions (CSI) Workshop, 2012/9/12, Lyon, France

7. Catalysis driven by subnano-space polarized charges created by supported bi-element clusters, H. Yasumatsu and N. Fukui, International Conference "Dynamics of Systems on the Nanoscale" (DySoN2012), 2012/10/1, St. Petersburg, Russia

8. コバルトクラスターイオン上における二酸化炭素の水素化によるメタノール生成, 平林慎一, 市橋 正彦, ナノ学会 第10回大会, 2012/6/15, 豊中

9. イオントラップを用いた微量イオン種の超高感度分光:吸収分光、磁気光学分光、X線磁気円二色性分光, 寺嵜 亨, 九重分光関連セミナー, 2012/7/27, 大分・九重町

10. 電荷分極したサブナノ空間の触媒活性と反応機構, 安松 久登, 福井 信志, 第6回 分子科学討論会, 2012/9/19, 東京

11. ペロブスカイト型強誘電体薄膜のストレスエンジニアリングとTEM による応力状態の解析, 坂元尚紀、村越康平、小澤貢太郎、大野智也、木口賢紀、松田剛、今野豊彦、脇谷尚樹、鈴木久男, 第32 回エレクトロセラミックス研究討論会, 2012/10/26, 東京

12. LaNiO3 下部電極により圧縮応力印加されたBaTiO3 系薄膜のTEM による微構造解析, 村越康平、深町康平、坂元尚紀、大野智也、木口賢紀、松田剛、今野豊彦、脇谷尚樹、鈴木久男, 日本セラ ミックス協会 第25 回秋季シンポジウム, 2012/9/21, 名古屋

精製、溶解、凝固、接合、相図

1. Influence of oxygen impurity on containerless solidification of quasicrystalline-forming Zr80Pt20 alloy, 原田剛, 水野章敏, 渡邉匡人, 2012 MRS Fall Meeting, 2012/11/25, ボストン, 米国

2. LiBH4-NaBH4擬二元系状態図の作成およびその混合物の水素化特性, 畑本大貴、竹下博之, 日本金属学会, 2012/9/17, 松山 （愛媛大学城北キャンパス）

3. Effect of melting temperature on hydrogenation properties for LiH-LiNH2-NaNH2 mixture, Ryouko Yamamoto, Takahiro Matsumoto, Kana Itoh, Toshihisa Izuhara and Hiroyuki T. Takeshita, 2nd Asian Symposium on Hydrogen Storage Materials, 2012/4/23, 大韓民国 済州島 （Jeju Seogwipo KAL hotel）

結晶成長、欠陥

1. PVTを用いたSiCバルク結晶成長における転位および多結晶分布の非定常数値解析, 高 冰, 中野 智, 西澤伸一, 柿本浩一, 第73回応用物理学会学術講演会, 2012/9/12, 愛媛大学・松山大学

2. PVTを用いたSiCバルク結晶成長における転位および多結晶分布の非定常数値解析, 高冰, 中野智, 西澤伸一, 柿本浩一, 第42回結晶成長国内会議NCCG-42, 2012/11/9, 九州大学筑紫キャンパス

3. ナノワイヤのジュール加熱による構造変化のTEMその場観察, 河野日出夫, 格子欠陥フォーラム, 2012/9/22, マホロバ・マインズ三浦

4. ガンマ鉄触媒から生成した多層カーボンナノチューブの自発的潰れによるカーボンナノリボンおよびナノテトラヘドロン形成, 河野日出夫、小峯拓也、長谷川駿行、市川聡, 日本物理学会, 2013/3/26, 広島大学

5. B2O3で覆われた融液からのCZ-Ge結晶育成におけるB、Si、Oの反応, 太子敏則, 米永一郎, 干川圭吾, 第73回応用物理学会学術講演会, 2012/9/14, 松山

6. 液状B2O3で覆った融液から育成したCZ-Ge結晶中の欠陥評価, 太子敏則, 第22回格子欠陥フォーラム・励起ナノプロセス研究会・理研シンポジウム合同シンポジウム「材料科学のための欠陥制御・評価」, 2012/9/22, 三浦

7. B2O3で覆われた融液からのCZ-Ge結晶育成における酸素の偏析, 太子敏則, 米永一郎, 干川圭吾, 第60回応用物理学会春季学術講演会, 2013/3/30, 厚木

8. Characteristics of germanium crystals doped with boron-related compouds, T. Taishi, Y. Murao, I. Yonenaga and K. Hoshikawa, The 6th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials, 2012/11/14, ハワイ、米国

9. Impurity-Dependent Dislocation Dynamics in Ge, Yu Murao, T. Taishi, K. Kutsukake, Y. Tokumoto, Y. Ohno and I. Yonenaga, International Conference on Extended Defects in Semiconductors EDS-2012, 2012/6/26, Thessaloniki, Greece

10. Growth and characterization of germanium crystals from B2O3-coverd melt, T. Taishi, 2012 3CG Collaborative Conference on Crystal Growth, 2012/12/10, オーランド、米国

11. Interaction energy of dopant atoms with stacking faults in Si, Y. Ohno, Y. Tokumoto, I. Yonenaga, K. Togase, and S. R. Nishitani, Extended Defects in Semiconductors, 2012/6/24, Thessaloniki, Greece

12. Interaction energy of dopant atoms with stacking faults in Si, Y. Ohno, Y. Tokumoto, I. Yonenaga, K. Togase, S. R. Nishitani, E-MRS 2012 Spring, 2012/5/16, Strasbourg, France

13. Si結晶における積層欠陥のドーパント依存性の第一原理計算, 山本洋佑, 西谷 滋人, 大野裕, 徳本有紀, 米永一郎, 日本金属学会, 2013/3/27, 東京

14. Controlling emission wavelength of InAs quantum dots using the In-flush technique for broadband 1.05-um light source, Y. Hino, N. Ozaki, S. Ohkouchi, N. Ikeda, Y. Sugimoto, 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, 2012/9/27, 奈良

15. In-flush 法による1 ミクロン帯発光InAs-QD の発光強度改善, 日野雄司, 尾崎信彦, 大河内俊介, 池田直樹, 杉本喜正, 第73回応用物理学学術講演会, 2012/9/12, 松山

16. 発光波長制御されたIn-flushed-QDの積層成長による1 ミクロン帯広帯域発光, 日野雄司, 尾崎信彦, 大河内俊介, 池田直樹, 杉本喜正, 第60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013/3/28, 厚木

17. Gas-source MBE growth of compressively strained-Si/Si1-xCx/Si(100) heterostructures, S. Sakai, H. Furukawa, K. Arimoto, J. Yamanaka, K. Nakagawa, Y. Hoshi, K. Sawano, Y. Shiraki, N. Usami, The 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, 2012/9/27, 奈良

18. ガスソースMBE法による圧縮歪みSi/緩和Si1-xCx/Siヘテロ構造の形成と構造評価, 古川洋志、有元圭介、山中淳二、中川清和、宇佐美徳隆, 第60回応用物理学会春季学術講演会, 2013/3/28, 神奈川工科大学

表面、界面

1. レーザー照射によって作製したチタン表面窒化皮膜の厚さに及ぼすガス圧の影響, 斎藤渉、山根美佐雄、大津直史, 日本金属学会2012年秋季大会, 2012/9/19, 松山

2. 窒素雰囲気でレーザー照射したチタン材料の表面解析, 斎藤渉、山根美佐雄、大津直史, 金研ワークショップ —素材製造プロセス及び新素材開発の迅速化・高度化に資する分析・解析技術—, 2012/12/17, 仙台

結晶構造（X線、電子線回折）

1. 双晶誘起塑性を伴う高Mnオーステナイト鋼の変形に伴うミクロ組織変化, 佐藤成男、我妻和明、Eui-Pyo Kwon、鈴木茂, 日本鉄鋼協会第163回春季講演大会, 2012/3/29, 横浜

2. 伸線加工パーライト鋼の転移形成と組織微細化に与える炭素量の効果, 佐藤成男、我妻和明、石黒三岐雄、田代均、鈴木茂, 第164回鉄鋼協会秋季講演大会, 2012/9/17, 愛媛

3. 合金の熱処理に伴う時効析出と回復現象 ~AAXS, XAFS, XRDを利用した微細構造解析~, 佐藤成男, ミニシンポジウム「材料の微細構造解析に向けた取組、そして今後の研究展望」, 2012/1/20, 仙台

4. エネルギー分散型X線開設を組み合わせたラウエ回折測定による合金組織のイメージングと粒内・粒間応力分布解析, 佐藤成男、Eui-Pyo Kwon、藤枝俊、篠田弘造、我妻和明、梶原堅太郎、佐藤眞直、鈴木茂, 第48回X線分析討論会, 2012/10/26, 浜松

5. Mineralogy and Petrology of NWA 7203: A new quenched angrite Similar to NWA 1296 and NWA 1670, Mikouchi T. and Bizzarro M., 75th Annual Meeting of The Meteoritical Society, 2012/8/17, ケアンズ、オーストラリア

6. Complex formation history of highly evolved basaltic shergottite, Zagami, Niihara T., Misawa K., Mikouchi T., Nyquist L. E., Park J., Yamashita H. and Hirata D., 75th Annual Meeting of The Meteoritical Society, 2012/8/13, ケアンズ、オーストラリア

7. Amoeboid olivine aggregates in NWA 1152: Connection to CR chondrites and the cometary particle T112, Komatsu M., Fagan T. J., Mikouchi T., Zolensky M., Miyamoto M. and Ohsumi K., 75th Annual Meeting of The Meteoritical Society, 2012/8/14, ケアンズ、オーストラリア

8. Igneous clasts in the Northwest Africa 801 CR2 chondrite : REE and oxygen isotopic studies, Hiyagon H., Sugiura N., Kita N. T., Kimura M., Mikouchi T., Morishita Y. and Takehana Y., 35th NIPR Symposium on Antarctic Meteorites, 2012/11/29, 東京

9. Evidence for incipient alteration in amoeboid olivine aggregates from the ungrouped carbonaceous chondrite NWA 1152, Komatsu M., Fagan T. J., Mikouchi T. and Miyamoto M., 35th NIPR Symposium on Antarctic Meteorites, 2012/11/29, 東京

10. Iron nano-particles in olivine from the NWA 1950 shergottite: Additional complexity, Mikouchi T., Takenouchi A., Inoue S., Kogure T. and Kurihara T., 44th Lunar and Planetary Science Conference, 2013/3/21, ザ・ウッドランズ、米国

11. New observations on grain boundary metal in ureilitic fragments of Almahata Sitta, Aoyagi Y., Mikouchi T. and Goodrich C. A., 44th Lunar and Planetary Science Conference, 2013/3/21, ザ・ウッドランズ、米国

12. Manganese-rich olivine in AOAs: Implications for formation and alteration conditions, Komatsu M., Fagan T. J. and Mikouchi T., 44th Lunar and Planetary Science Conference, 2013/3/21, ザ・ウッドランズ、米国

13. The nature of C asteroid regolith from meteorite observations, Zolensky M. E., Mikouchi T., Hagiya K., Ohsumi K., Komatsu M., Jenniskens P., Le L., Yin Q.-Z., Kebukawa Y. and Fries M., 44th Lunar and Planetary Science Conference, 2013/3/22, ザ・ウッドランズ、米国

電気的、光学的性質

1. 1ミクロン帯発光広帯域光源を目指したIn-flush法によるInAs量子ドットの作製と光学評価, 日野雄司、尾崎信彦、大河内俊介、池田直樹、杉本喜正, 第23回光物性研究会, 2012/12/8, 大阪

2. nhanced Carrier Extraction under Strong Light Irradiation in Ge/Si Type-II Quantum Dot Solar Cells, T. Tayagaki, N. Usami, W. Pan, Y. Hoshi, and Y. Kanemitsu, 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC38), 2012/6/8, Texas, USA

3. Ge/Si量子ドットにおけるキャリア取り出し効率の照射光強度依存性, 太野垣健, 宇佐美徳隆, 藩伍根, 星裕介, 大井万史, 金光義彦, 2012年秋季 第73回 応用物理学会学術講演会, 2012/9/11, 愛媛

4. Ge/Si第２種型量子ドット太陽電池における高効率光電変換の探索, 太野垣健, 宇佐美徳隆, 藩伍根,星裕介,金光義彦, 第９回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 2012/5/31, 京都

電気化学的性質、腐食、触媒

1. 液相析出法と陽極酸化によるアルミニウム基板上への高誘電率複合酸化物皮膜の形成, 佐々木　崇, 坂入正敏, 2012年化学系北海道支部夏季研究発表会, 2012/8/4, 旭川

2. LPDと陽極酸化の複合プロセスを用いるAl電解コンデンサ用酸化物薄膜の成膜, 佐々木　崇, 坂入正敏, 永田晋二, 第126回表面技術協会講演大会, 2012/9/27, 室蘭

3. 液相析出法と陽極酸化の複合プロセスを用いるAl電解コンデンサ用酸化物薄膜の形成, 佐々木　崇, 坂入正敏, 永田晋二, 2013年日本金属学会, 日本鉄鋼協会両支部合同冬季講演大会, 2013/1/24, 室蘭

機械的性質

1. 歯科用Co-Cr-Mo合金の組織と機械的特性におよぼすNおよびMoの影響, 蘇 亜拉図, 野村 直之, 山田 裕太, 土居　壽, 堤　祐介, 黒須 信吾, 下条 雅幸, 千葉 晶彦, 塙　隆夫, 平成24年度春期第59回日本歯科理工学会学術講演会, 2012/4/14, 徳島

2. 歯科用高クロム高窒素含有コバルトクロム合金の組織と機械的特性, 野村 直之, 蘇 亜拉図, 土居 壽, 右田 聖, 堤 祐介, 塙 隆夫, 黒須 信吾, 千葉 晶彦, 依田 慶太, 五十嵐 順正, 日本金属学会2012年秋期講演大会, 2012/9/18, 愛媛

3. 歯科鋳造用Co-Cr-Mo-N合金のMoによる機械的性質への影響, 土居　壽, 蘇 亜拉図, 右田　聖, 堤　祐介, 野村 直之, 塙　隆夫, 第60回日本歯科理工学会学術講演会, 2012/10/13, 第60回日本歯科理工学会学術講演会

4. Image-Based Finite Element Modeling and Analyses of Periodic Microstructure with Unstructured Mesh, Sujit Bidhar, Ikumu Watanabe, JSME-CMD International Computational Mechanics Symposium 2012, 2012/10/11, 神戸

5. Multiscale modeling of material behavior for structural metals, IKUMU WATANABE, Swansea university C2EC seminar (invited talk), 2012/12/7, Swanesa, Wales, U.K.

6. Nonlinear homogenization methods –Application to metallic microstructure–, IKUMU WATANABE, Micromechanics of Advanced Structural Materials –Professor Toshio Mura Memorial Symposium– (invited talk), 2012/6/8, Tsukuba

7. ECAEプロセスの三次元有限要素シミュレーション, 渡邊育夢, Aguiar de Souza Vinicius, 理論応用力学講演会, 2013/3/7, 東京

8. Numerical Study of Effect of Back Pressure on Equal Channel Angular Extrusion, Vinicius Aguiar de Souza, Ikumu Watanabe, International Workshop on Bulk Nanostructured Metals, 2012/6/26, 京都

9. 強ひずみ加工に対するミクロ・マクロ解析手法, 恒川貴範, 渡邊育夢, 松井和己, 山田貴博, 計算工学講演会, 2012/5/29, 京都

10. 数値解析を用いた鉄鋼の力学特性予測, 渡邊育夢, 日本鉄鋼協会春季講演大会 (受賞記念講演), 2013/3/28, 東京

11. 微細粒加工のマルチスケール有限要素解析, 渡邊育夢, 平成24 年度 バルクナノメタル全体研究会プログラム, 2013/3/14, 京都

12. 変形挙動の数値シミュレーションに関する最前線, 渡邊育夢, 大阪大学工学部第2回力学研究情報交換会 (招待講演), 2012/8/31, 吹田

13. Geometry extraction of microstructure from EBSD data for crystal plasticity finite element analysis, Ikumu Watanabe, Noritsugu Matsutani, Kazumi Matsui, NIMS Conference 2012, 2012/6/5, Tsukuba

超高温、プラズマ

1. 球状トカマクQUESTにおける長期壁設置試料のトリチウム挙動, 徳永和俊、松山政夫、阿部信介、永田晋二、土屋文、時谷政行、荒木邦明、藤原正、宮本好雄、長谷川真、中村一男、花田和明、図子秀樹, 第9回核融合エネルギー連合講演会, 2014/6/29, 神戸市

2. 球状トカマクQUESTにおいて第一壁表面に設置された試料のトリチウム保持特性, 徳永和俊、松山政夫、阿部信介、永田晋二、土屋文、時谷政行、荒木邦明、藤原正、宮本好雄、長谷川真、中村一男、花田和明、図子秀樹, プラズマ・核融合学会第29回年会, 2014/11/30, 福岡県春日市

照射、原子力(材料)

1. 球状トカマクQUESTにおいて第一壁表面に長期設置された試料の表面分析とトリチウム挙動, 徳永和俊、松山政夫、阿部信介、永田晋二、土屋文、時谷政行、荒木邦明、藤原正、宮本好雄、長谷川真、中村一男、花田和明、図子秀樹, 日本原子力学会年会2013年春の年会, 2015/3/28, 大阪府東大阪市

分光、分析、NMR、メスバウアー

1. Okamoto-Cavity microwave induced plasma using nitrogen-oxygen gas mixtures as an excitation source in atomic emission spectrometry, K. Wagatsuma, Y. Arai, S.Sato, Y. Okamoto, Analytix-2012, 2012/3/24, 北京、中国

2. Spectrometric study on nitrization of a steel surface by Okamoto-cavity microwave induced plasma, Y. Arai, S. Sato, K. Wagatsuma, 2012APWC, 2012/8/27, 済州島、韓国

3. Two-dimensional estimiation of Okamoto-cavity Microwave Induced Plasma for optimizing the measureing conditions for the emission spectrometric analysis, Y. Arai, S. Sato, K. Wagatsuma, AsiaSteel 2012, 2012/9/25, 北京、中国

4. Rapid quantification of manganese in steel scraps by laser-induced plasma spectroscopy under atmospheric pressure, S. Kashiwakura, L. Zhang, K. Wagatsuma, APLAS BALI 2012, 2012/10/8, バリ島、インドネシア

5. Comparative study on excitation temperature between DC-powered and RF-powered glow discharge plasmas for emission spectrometric analysis, K. Wagatsuma, ICASI 2012, 2012/10/31, 北京、中国

6. Rapid analysis of copper in steel scraps by means of laser-induced plasma spectroscopy, S. Kashiwakura, L. Zhang, K. Wagatsuma, ICASI 2012, 2012/11/1, 北京、中国

7. Comparative studies on the excitation mechanism of copper ionic lines in Ar and Ne glow discharge plasma, L. Zhang, S. Kashiwakura, K. Wagastuma, ICASI 2012, 2012/11/1, 北京、中国

8. Rapid nitriding treatment using microwave-induced nitrogen plasma at atmospheric pressure, S. Sato, Y. Arai, N. Yamashita, A. Kojyo, K. Kameda, N. Ohtsu, Y. Okamoto, K. Wagatsuma, RATEC 2012, 2012/11/30, 東京

9. Nitridation technique of steel materials by using nitrogen high power microwave-induced plasma, K. Wagatsuma, Y. Arai, S. Sato, ISAMAT2012, 2012/11/20, 昌原、韓国

10. レーザー誘起プラズマ発光分光分析法を用いた鋼スクラップ中のクロムの迅速分析, 柏倉俊介、張蕾、島田温彦、我妻和明, 日本鉄鋼協会第163回春季講演大会, 2012/3/29, 横浜

11. バイアス電流変調法を用いた高周波グロー放電発行分析法による鋼中合金元素の定量限界, 漆畑里美、我妻和明, 日本鉄鋼協会第163回春季講演大会, 2012/3/28, 横浜

12. Exploration of excitation mechanism of iron ionic and atomic lines by Boltzmann distribution from a glow discharge plasma, 張蕾、柏倉俊介、我妻和明, 第72回分析化学討論会, 2012/5/19, 鹿児島

13. イメージ分光器を用いたバイアス電流導入型グロー放電プラズマの2次元観察, 岡龍一郎、我妻和明, 第72回分析化学討論会, 2012/5/19, 鹿児島

14. 大気圧下レーザー誘起プラズマ発光の空間分布及び経過時間変化, 柏倉俊介、我妻和明, 第164回鉄鋼協会秋季講演大会, 2012/9/18, 愛媛

15. レーザー誘起プラズマ発光分光法を用いた材料分析, 我妻和明, 第164回鉄鋼協会秋季講演大会, 2012/9/19, 愛媛

16. Relationship between iron valence states of serpentine in CM chondrites and their aqueous alteration degrees, Mikouchi T., Zolensky M. Satake W. and Le L., Asteroids, Comets, Meteors, 2012/5/16, 新潟

17. Redox states of 14 shergottites as inferred from iron micro-XANES analysis of maskelynite, Satake W., Mikouchi T. and Miyamoto M., 75th Annual Meeting of The Meteoritical Society, 2012/8/13, ケアンズ、オーストラリア

18. New results of micro Raman spectroscopy and magnetism of Martian meteorites, Hoffmann V. H., Funaki M., Torii M., Yamamoto Y., Kodama K., Hochleitner R., Kaliwoda M. and Mikouchi T., 35th NIPR Symposium on Antarctic Meteorites, 2012/11/29, 東京

19. Possible origins of magmatic and isotopic heterogeneity in Zagami, Nyquist L. E., Misawa K., Shih C-Y., Niihara T., Mikouchi T. and Park J., 35th NIPR Symposium on Antarctic Meteorites, 2012/11/30, 東京

20. Redox states of cumulate eucrite Y-75011 and surface eucrite Y 980433 as inferred from iron micro-XANES analyses of plagioclase., Satake W., Buchanan P. C., Takeda H., Mikouchi T. and Miyamoto M., 44th Lunar and Planetary Science Conference, 2013/3/20, ザ・ウッドランズ、米国

計算材料科学

1. ダブル置換型クラスレート半導体におけるマイナーキャリアのバンド構造制御による高性能化の検討, 赤井光治, 河野欣, 岸本堅剛, 小柳剛, 山本節夫, 第9回熱電学会学術講演会, 2012/8/27, 東京工業大学

2. First-principle study of crystal structure for alkali metal doped Tin clathrate Ba-Ga-Sn, K. Akai, K. Kishimoto, T. Koyanagi, Y. Kono, S. Yamamoto, 31st Int. Conf. on Thermoelectrics, 2012/7/10, Aalborg, Denmark

3. Study of Electronic Structure and Thermoelectric Properties on Ba-Ga-Sn Clathrate, K. Akai, Y. Kono, K. Kishimoto, S. Yamamoto, S. Shimamura, The Seventh General Meeting of ACCMS-VO, 2012/11/23, Tohoku University, Japan

4. クラスレート半導体Ba-Ga-Snの電子構造に対するGe置換効果の計算, 赤井光治, 岸本堅剛, 河野欣, 小柳剛, 山本節夫, 第60回応用物理学会春期学術講演会, 2013/3/29, 神奈川工科大学

5. シミュレーションによる原子間力顕微鏡のメカニズムの研究, 今橋信行, 仙田康浩, 嶋村修二, Janne Blomqvsit, Risto M Nieminen, 2012年度日本物理学会中国四国支部・応用物理学会中国四国支部 学術講演会, 2012/7/28, 山口大学

6. シミュレーションによるAFMのエネルギー減衰, 仙田康浩, 今橋信行, 嶋村修二, Janne Blomqvsit, Risto M Nieminen, 第73回応用物理学会学術講演会, 2012/9/12, 愛媛大学

7. AFMシミュレーションによるエネルギー減衰のしくみ, 仙田康浩, 今橋信行, 嶋村修二, Janne Blomqvsit, Risto M Nieminen, 日本物理学会2012秋期大会, 2012/9/18, 横浜国立大学

8. Atomic Force microscopy simulation by MD/continuum coupling method, Y. Senda, N. Imahashi, S. Shimamura, J. Blomqvist, and R. M Nieminen, The 3rd Workshop on Computational and Statistical Physics, 2012/10/19, Kyoto, Japan

9. The study of Atomic Force microscopy by MD/continuum coupling method, N. Imahashi, Y. Senda, S. Shimamura, J. Blomqvist, and R. M Nieminen, The 7th General Meeting of ACCMS-VO, 2012/11/23, Tohoku University, Japan

10. 計算機シミュレーションによるAFMのエネルギー減衰, 仙田康浩, 今橋信行, 嶋村修二, Janne Blomqvsit, Risto M Nieminen, 日本物理学会68回年次大会, 2013/3/26, 広島大学

11. Prediction of Mechanical Behavior with Image-based Finite Element Analysis, Sujit Bidhar, Ikumu Watanabe, Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization, 2012/11/23, 仙台

発　行　日　　2013 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