別紙（作成書式）

中性子散乱、NMR、μSR で多角的に見る高温超伝導体の新奇な磁性

東北大金研　藤田　全基

1.　はじめに（1から5まで10ポイント）

本ワークショップでは、高温超伝導体における磁気相関をテーマに、中性子散乱、核磁気共鳴（NMR/NQR）、ミュオンスピン回転法（μSR）という、日本が世界に誇る磁性研究の手法を用いて得られた、最新の研究成果について議論を行いました。また、輸送特性、さらには理論研究とも合わせて、磁気相関を包括的に理解することを目的としました。

銅酸化物における高温超伝導の発見以来，電子対形成に関わる引力の起源として銅スピン間の磁気相互作用が注目されています。故に、磁気相関の研究は、高温超伝導体の発見当初から精力的に行われていますが、現在でも研究の進展が著しい重要な研究テーマであります。例えば、最近、磁気相関に対する磁場効果や不純物置換効果が系統的に調べられていますが，超伝導との密接な関連性を示す新たな実験結果が次々に得られています．また、最近の中性子散乱実験によって，銅酸化物高温超伝導体における磁気励起スペクトルの、普遍的側面を示唆する結果が得られました．このようなスピンと電荷が密接に絡んだ系でのスピン状態を理解するには、単に物質の静的な磁気応答を見るだけでは不十分で、時間的にどのようにスピンが揺らいでいるかを直接調べることが必要になります。

本ワークショップでは、幅広い波数やエネルギー領域における磁気応答を研究できる中性子散乱、微視的研究手段である NMR/NQR 法、およびμSR 法で相補的、多角的に磁気相関を捉え、広い立場からその特徴と超伝導との関係を議論しました。

以下は本ワークショップの要旨です。

「最近の中性子散乱をはじめとする実験により，磁気相関のキャリアタイプ（電子・ホール）依存性や超伝導状態と競合する特異な反強磁性秩序状態の存在など，超伝導発現機構を理解する上で重要な結果が次々ともたらされている．量子力学的な揺らぎが顕著なスピン・電荷複合系でこのような磁性と超伝導の関わりを調べるためには，時間的・空間的にどのようにスピンが揺らいでいるかを明らかにすることが重要である．本ワークショップでは，これら新奇磁性という対象に対して，観測スケールの異なる実験手法で多方向から光を当て，その多彩な現象の背後にある超伝導体の磁性（それと密接に関連する電子状態）について理解を深める.」

2．ワークショップ報告

本ワークショップの講演は、内容を大別して４つのセクションに対して行われました。

1. ホールドープ型銅酸化物の磁気相関

低ドープ領域から高ドープ領域に至る、幅の広いドーピング領域でのスピンと電荷の相関を議論した。

特に石田氏、小嶋氏はμSR の結果から、アンダードープ組成や最適組成領域での磁気秩序と超伝導の共存・競合問題について議論しました。また、鈴木氏はオーバードープ領域のあるホール濃度において、物性異常が存在することを報告しました。さらに、空間的な電荷の不均一性の起源が、滝川氏、土浦氏によって理論的に論じられました。

2. 磁気相関に対する不純物効果、および圧力効果

$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ の磁気相関に対する化学的（元素置換）、物理的（圧力印可）変化の実験結果を報告し、その起

源を議論しました。$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ の Cu イオンに対する置換効果の系統的研究から、電気伝導と磁性の繋がりを示す実験結果が報告されました。（伊藤氏、足立氏）松田氏、木村氏は、中性子散乱法で見た、磁性不純物と非磁性不純物の置換効果の違いを報告しました。特に、木村氏は超伝導転移温度と磁気揺らぎの特性エネルギーとの関係を論じました。後神氏は、μSR 法の新たな展開として、圧力下での磁気相関の測定結果を報告しました。

3. 磁場誘起反強磁性秩序、および磁束の問題

超伝導との競合を示唆する磁場誘起反強磁性秩序状態、高温超伝導体における反強磁性渦糸について議論しました。桃野氏は、磁束線格子、スピンギャップの磁場依存性に関する中性子散乱実験の結果を示し、渦糸のダイナミクスと、Cu スピンとのカップリングについて論じました。角柳氏は NMR 法で調べた、渦糸コア内の磁気状態を示しし、小形氏は、t-J モデルに基づいた理論研究で、渦糸コア近傍の電子状態を調べた結果を報告しました。また、工藤氏は、磁場中熱伝導測定の結果から、磁場誘起磁気秩序の可能性を論じました。

4. 電子ドープ型高温超伝導体の磁気相関

ホールドープ型との対応で、最近、実験研究の進展が著しい、電子ドープ型銅酸化物の磁気相関の特徴を議論しました。小池氏は、電子ドープ型の超伝導を抑制しても、反強磁性秩序が現れないことを示しました。また、もともと存在する反強磁性秩序状態では、不純物置換で単調に磁気相関が弱められることが報告されました。また、量子臨界点近傍の磁性と超伝導との関係が、門野氏によって論じられました。磁性と超伝導の共存・競合の問題は、$Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ に対する角度分解光電子分光(ARPES)の結果から、松井氏によっても論じました。遠山氏は t-J 模型に長距離の飛び移り項を取り入れることで、ホールドープ系と電子ドープ系の磁性の違いを理論的に示しました。

3.　成果

本ワークショップでは、「中性子散乱」、「核磁気共鳴法」、「ミュオンスピン回転法」という違う実験手段で観測される、銅酸化物超伝導体の磁気相関に焦点を当て議論しました。それぞれが独特で重要な磁性研究の手法であるため、ややもすれば単独に研究が進められがちですが、測定分野を越えて相補的、多角的にいくつかの重要な問題に取り組むことができました。例えば、一次元的なストライプ状に配列した、スピンの揺らぎの静的秩序化と超伝導抑制の関係が、測定時間のスケールが違うμSR と中性子散乱の実験結果から相補的に論じられました。また、電子ドープ型高温超伝導体では、磁性と超伝導の共存・競合の問題を、上記の三つの測定手法の他に ARPES を加えた広い立場から眺めることができました。さらに、実験と理論の研究における協調性も議論されました。独自の研究を深めつつ、分野間の横の繋がりを強めた研究体制の一つの形を、本ワークショップで提案できたと思います。

4.　ま と め

本ワークショップは、「中性子散乱」、「核磁気共鳴法」、「ミュオンスピン回転法」と言う磁性研究の測定手法をキーワードに、超伝導体における磁気相関の総括的な議論を行うために開催されました。講演は、超伝導分野の若手の研究者に多く行っていただきましたが、多数の質問、コメントが、研究の当初からこの分野を引っ張ってこられた先生方によってなされました。測定方法、実験と理論、世代を越えた活発な議論が終始行われたた、大変有意義なワークショップであったと思います。

東北大学金属材料研究所ワークショップ

「中性子散乱、NMR、μSR で多角的に見る高温超伝導体の新奇な磁性」

日時：８月２３日午後１時２５分～２４日午後３：００

場所：東北大学金属材料研究所　講堂

8 月 23 日(月)

13:25ー13:30　開会の挨拶　山田　和芳（東北大金研）

（座長:東北大院工　小池　洋二）

13:30ー13:50　低ドープ La2-xSrxCuO4 の NQR, μSR

石田　憲二（京大院理）

13:50-14:10　La2-xSrxCuO4 希釈ドープ領域のスピン相関に対する不純物効果

松田　雅昌（原研先端基礎研）

14:10-14:30　希薄ドープ系と高温超伝導体の不純物置換効果

伊藤　豊（京大院理）

14:30-14:50　μSR と輸送特性から見た La-214 系高温超伝導体におけるストライプ秩序の不純物・磁場効果

足立　匡（東北大院工）

14:50-15:10　LSCO 系ストライプと超伝導の競合・相分離

小嶋　健児（東大院理）

15:10-15:30　~Break~

（座長:東北大金研名誉教授　遠藤　康夫）

15:30-15:50　La-214 系銅酸化物超伝導体の圧力下 μSR

後神　達郎（東理大理工）

15:50-16:10　ランタン系"1/4 組成"での音速に対する磁場効果

鈴木　栄男（上智大理工）

16:10-16:30　STM で観測されたチェッカー模様の理論的解釈

瀧川　光明（岡山大院自然科学）

16:30-16:50　La 系高温超伝導体単結晶におけるインコヒーレント構造

後藤　貴行（上智大理工）

16:50-17:10 STS スペクトルに見られる不均一性・非対称性

土浦　宏紀（東北大院工）

8月24日（火）

（座長:東北大金研　小林　典男）

9:30-9:50　La214における磁場下中性子散乱実験
　桃野　直樹（北大院理）

9:50-10:10　高温超伝導体における反強磁性渦糸コア
　角柳　孝輔（北大院理）

10:10-10:30　高温超伝導体の磁束中の問題
　小形　正男（東大院理）

10:30-10:50　磁場中熱伝導から見たLa2-xSrxCuO4の磁場誘起磁気秩序
　工藤　一貴（東北大金研）

10:50-11:10　~Break~

（座長:原研先端基礎研　松田　雅昌）

11:10-11:30　最適ドープLa1.85Sr0.15CuO4の低エネルギー磁気励起における不純物効果
　木村　宏之（東北大多元研）

11:30-11:50　μＳＲで見たホールドープ系の量子臨界点と電子ドープ系の不純物効果
　小池　洋二（東北大院工）

11:50-12:10　電子ドープ型高温超伝導体の磁気相関
　藤田　全基（東北大金研）

12:10-13:30　~Lunch~

（座長:東北大金研　山田　和芳）

13:30-13:50　PLCCO(x=0.11)中の磁場誘起磁性による異常なミュオンナイトシフト
　門野　良典（KEK物構研）

13:50-14:10　モット絶縁体近傍での電子・ホール非対称性
　遠山　貴己（東北大金研）

14:10-14:30　ARPESによる電子型高温超伝導体の磁気的擬ギャップ
　松井　浩明（東北大院理）

14:30-14:45　総評　遠藤　康夫（東北大金研名誉教授）、石井賢司（原研関西研）

14:45-14:55　総評　前川　禎通（東北大金研）

14:55-15:00　閉会の挨拶　藤田　全基（東北大金研）

結晶シリコン太陽電池の高効率化における材料学的アプローチ

中嶋　一雄

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、社会において最も必要とされている分野の一つである。現在の太陽電池の主流は多結晶シリコン基板によるものであるが、変換効率は普及型で 15～18%程度と、シリコンの理論限界の 27%に対して 10%前後低く、高効率化技術が待望されている。そして、高効率化の大きなポイントとして基板結晶そのものの高品質化が必須であると考えられているが、本所・結晶物理学研究部門においては、そのことにいち早く気づき、これまでにキャスト法や液相成長法などを用いた高品質結晶成長に関する研究を行ってきた。その中で、Ge 分散型新材料の開発や、太陽電池特性に有効な結晶組織（粒径・粒界性格）形成メカニズムの解明・制御、また、液相成長法による高ライフタイム結晶の作製などの成果を挙げてきている。

我々は、高効率化を実現に不可欠である高品質結晶作製技術の確立を目的とし、次の２つのフェーズにより研究を遂行する。一つは、多結晶組織の大粒径化・粒界性格制御や不純物制御された高品質結晶成長技術の確立である。これらには、粒界が存在しない単結晶成長とは異なる新たな成長物理・技術が必要となる。もう一つは、太陽電池品質に影響する多結晶基板特有の電気的光学的特性評価法の確立である。特に、粒界の電気的光学的物性や、物性の結晶方位依存性など、単結晶で培われた技術とは異なる観点からの評価が必要となる。これらの問題を、結晶科学の観点から取り組むことで、解決できるものと考えている。

今回のワークショップは、上記のような目的のもとで、多結晶シリコンに関する結晶成長、結晶評価に関する従来の研究成果のオーバービューから、最新の成長物理・技術や評価技術、理論計算やその場観察に基づいた新たな知見、さらにはメーカーサイドからの技術的な課題までを議論する。これにより、変換効率向上のための最重要課題を再認識し、その解答への指針を見出すために企画したものである。

2. ワークショップ報告

ワークショップは、平成１６年８月３０日から３１日の２日間にわたり行われた。参加者数は、１０８名であり、その内訳は、国立大学法人 43 名、公立大学１名、私立大学６名、独立行政法人５名、特殊法人２名、民間５１名である。民間からの参加者の割合が極めて多い点が特筆すべき点であり、太陽電池産業界からの大学における材料科学的なアプローチへの期待のあらわれといえよう。

プログラムは、「プレナリーセッション」、「結晶成長」、「結晶評価」、「産業界から」という４つのカテゴリーの口頭講演と、大学院学生を含む若手研究者によるポスター講演から成る。

プレナリーセッションでは、新エネルギー・産業技術総合開発機構の荒谷復夫氏、東京農工大

学・齊藤　忠名誉教授の２名にご講演いただいた。荒谷氏の講演は、「NEDOにおける今後の太陽光発電技術開発」という題目で、平成１６年６月に策定された「２０３０年に向けた太陽光発電ロードマップ（ＰＶ２０３０）」の概要と、結晶シリコン太陽電池に関する技術課題に関するものである。ＰＶ２０３０においては、太陽光発電の２０３０年の目指す姿として、汎用電力並の発電コストレベルを達成し、他のエネルギーとの競合を可能とする経済性の改善と、広範な場所・状況での利用を実現する用途に応じたシステム開発による適用性の拡大が掲げており、目標達成に向けた１０年単位でのマイルストーンが示された。また、結晶シリコン太陽電池に関する技術課題として、他の太陽電池に先駆けて生産体系、生産技術が確立されつつ現状をふまえて、変換効率の向上と、原料シリコン所要量の低減を基本とする製造コストの低減を主要な課題として指摘された。齊藤氏は、「高効率結晶Si太陽電池の開発経緯と残された課題」と題し、過去30年以上にわたる太陽光発電の研究開発の経緯と、今後の課題について講演された。過去の経緯においては、１９７０年代における初期サンシャイン計画の成果、１９８０年代におけるパイロットプラントの建設と運転、最近までの効率向上の履歴などが紹介された。最新の国際会議における欧米の発表の動向もふまえ、２０１０年への技術課題として、高品質キャスト結晶開発と、多結晶基板セル化技術を課題として挙げられた。

結晶成長に関するセッションは、東北大金研の藤原航三氏、東北大工学部の連川貞弘氏、広島大学の福島博氏、九州大学の柿本浩一氏、宇宙航空研究開発機構の稲富裕光氏の講演からなる。藤原氏は、目標とするべき高品質シリコンバルク多結晶組織を明確化し、融液成長過程の「その場観察」による結晶成長メカニズム解明の研究と、小型キャスト炉を用いた多結晶成長の研究に基づき、高品質多結晶を得るための指針について解説した。連川氏は、シリコン多結晶の粒界電気特性（粒界構造、化学組成、温度特性）のEBICコントラストを利用した評価法について解説した。福島氏は、多結晶シリコン成長過程の電子顕微鏡を利用した微小領域での「その場観察」研究を紹介し、粒界面近傍の局所構造が、第一原理計算とは異なっていることを指摘した。柿本氏は、結晶成長における固液界面ダイナミクスと題し、３次元総合伝熱解析法を構築し、水平磁場印加シリコン結晶成長炉内における温度分布と固液界面形状の推定と、実験との比較を行った。稲富氏は、赤外線を利用した溶液成長、融液成長の「その場観察」手法について概説し、融液成長における成長速度への過飽和度の寄与について議論を行った。

結晶評価に関するセッションでは、産業技術総合研究所の下川隆一氏、高遠秀尚氏、豊田工大の大下祥雄氏、横浜市立大の末澤正志氏、東北大金研の宇佐美徳隆氏から講演があった。下川氏は、顕微測定が可能な高分解能MBIC法、ＬＢＩＣ法、ＥＢＩＣ法など局所領域における太陽電池の評価手法について解説した。特に、多結晶太陽電池の開放電圧が単結晶に比べて低い原因として、室温では観測されない再結合速度の小さい欠陥、転位の分布の重要性を指摘し、キャスト成長過程との相関の解明により、高品質多結晶実現に向けた制御技術確立に繋がることへの期待が述べられた。高遠氏は、少数キャリアライフタイム測定における表面パッシベーション手法に関する研究について解説し、同氏が開発したキンヒドロン/メタノール溶液によるパッシベーションが評価法として有用であることを述べた。大下氏は、キャスト法で成長した多結晶シリコ

ン中の酸素、炭素、鉄の分布をＦＴＩＲ、ＳＩＭＳ、ＺＡＮＥＳなどによって調べ、不純物の分布や化学状態とライフタイムとの相関の解明が重要であることを指摘した。末沢氏は、バルク結晶成長時に発生する点欠陥を起因とするボイドや転位ループの形成がデバイス特性に悪影響を与えることを指摘し、水素・点欠陥複合体を利用したＦＴＩＲ測定が点欠陥の研究に有用であることを解説した。宇佐美氏は、バルクシリコン多結晶太陽電池の効率改善に、微量のゲルマニウムを結晶中に添加することが有用であることを、実験・理論の両側面から解説した。バンドギャップ 1.5eV 付近の材料が太陽電池材料として最も高い変換効率が得られるという従来の理論においては、無限大の拡散長・吸収係数を仮定していることを指摘し、特に拡散長の短い多結晶材料や、光吸収層の有効体積が小さい薄膜太陽電池においては、吸収係数の大きな材料を添加することによる吸収増加などの効果が太陽電池の変換効率改善に有効であることを述べ、実際に、Si バルク多結晶の効率を上回る SiGe バルク多結晶太陽電池が得られたことを報告した。

「産業界から」というセッションにおいては、サムコソーラー、シャープ、京セラ、三洋電機の各社から報告があった。サムコソーラーの中川氏は、同社が開発している電磁キャスト法によるシリコンバルク多結晶インゴットの現状について、浮遊溶融法であり不純物汚染がなく、連続鋳造が可能である特徴を述べるとともに、インゴット部位による品質ばらつきが小さく、また、機械的特性に優れているという利点について言及した。シャープの高場氏は、１９９６年―２００２年にわたり、同社が参画した高効率多結晶シリコン太陽電池の開発経緯について概説するとともに、基板の高品質化、欠陥の不活性化技術開発の必要性を強調した。京セラの山谷氏は、同社が実現した低コスト量産プロセスを用いて、実用的なサイズとしては世界最高の 17.7%の変換効率を達成した研究開発について報告した。今後の課題として、高品質基板製造技術開発、大面積かつ極薄型の高効率セルプロセス技術開発を掲げた。三洋電機の坂田氏は、同社特有のアモルファスシリコン太陽電池と結晶シリコン太陽電池の技術を融合したＨＩＴ太陽電池の開発経緯と、量産レベルで達成されている平均変換効率 19.5%のセルを用いたモジュールについて紹介した。

3. 研究成果

ワークショップを通して、結晶シリコン太陽電池研究開発の最先端現状の理解が進むとともに、今後の課題が浮きぼりとなった。今回の議論は、今後の共同利用研究や、NEDO 革新新的次世代太陽光発電システム技術研究開発の研究方針に反映された。

4. まとめ

ワークショップにおける議論を通して、今後の太陽光発電の研究開発の中で、最も生産体系が確立されているバルク結晶シリコン太陽電池に対する課題が浮き彫りとされた。結晶シリコン太陽電池の優位性を保つには、変換効率の向上と、原料シリコン所要量の低減を基本とする製造コストの低減が実現されなくてはならない。それには、高品質結晶の成長技術開発、高効率セルプロセス製造技術開発を、連携して研究開発を進めていく必要があろう。最後に、今回のワークシ

ョップに、バルク結晶シリコン太陽電池に特化した議論の場は、国内になく、参加者からは、継続的な開催を求む声が多く寄せられていることを付記する。

5. 発表論文

K. Fujiwara, W. Pan, N. Usami , K. Sawada, A. Nomura, T. Ujihara, T. Shishido and K. Nakajima, "Structural Properties of Directionally Grown Polycrystalline SiGe for Solar Cells", J. Crystal Growth (in press).

N. Usami, K. Fujiwara, W. Pan, and K. Nakajima, "On the origin of improved conversion efficiency of solar cells based on SiGe with compositional distribution", Jpn. J. Appl. Phys. (in press).

W. Pan, K. Fujiwara, N. Usami, T. Ujihara, K. Nakajima, and R. Shimokawa, "Ge composition dependence of properties of solar cells based on multicrystalline SiGe with microscopic compositional distribution", J. Appl. Phys. **96**, 1238-1241 (2004).

A. Alguno, N. Usami, T. Ujihara, K. Fujiwara, G. Sazaki, K. Nakajima, K. Sawano, and Y. Shiraki, "Effects of spacer thickness on quantum efficiency of the solar cells with embedded Ge islands in the intrinsic layer", Appl. Phys. Lett. **84**, 2802-2804 (2004).

T. Ujihara, K. Obara, N. Usami, K. Fujiwara, G. Sazaki, T. Shishido, K. Nakajima, "Effects of growth temperature on the surface morphology of silicon thin-film on (111) silicon monocrystalline substrate by liquid phase epitaxy", J. Crystal Growth **266**, 467-474 (2004).

K. Fujiwara, Y. Obinata, T. Ujihara, N. Usami, G. Sazaki, and K. Nakajima, "Grain Growth behaviors of polycrystalline silicon during melt growth processes", J. Crystal Growth **266**, 441-448 (2004).

N. Usami, W. Pan, K. Fujiwara, T. Ujihara, G. Sazaki, and K. Nakajima, "Relationship between device performance and grain boundary structural configuration in a solar cell based on multicrystalline SiGe", Jpn. J. Appl. Phys. **43**, L250-L252 (2004).

K. Fujiwara, Y. Obinata, T. Ujihara, N. Usami, G. Sazaki and K. Nakajima, "In-situ observation of melt growth behavior of polycrystalline silicon", J. Crystal Growth **262**, 124-129 (2004).

東北大学金属材料研究所ワークショップ
「結晶シリコン太陽電池の高効率化における材料学的アプローチ」

8/30

セッション1:プレナリー
「NEDOにおける今後の太陽光発電技術開発」
荒谷　復夫（NEDO）

「高効率結晶Si太陽電池の開発経緯と残された課題」
齊藤　忠(東京農工大学名誉教授)

セッション2：結晶成長1

「高品質シリコン多結晶成長」
藤原　航三（東北大学）

「多結晶シリコンの粒界電気特性」
連川　貞弘(東北大学)

「微小領域解析から見た多結晶シリコン成長過程」
福島　博（広島大学）

セッション3：結晶成長2

「シリコン結晶成長における固液界面ダイナミクス：
ミクロとマクロスケール解析」
柿本　浩一（九州大学）

「半導体結晶の溶液成長のその場観察」
稲富　裕光(JAXA)

8/31
セッション4：結晶評価1
「多結晶シリコン太陽電池の評価方法と課題」
下川　隆一（AIST）

「結晶シリコン基板の表面パッシベーションとライフタイム測定」
高遠　秀尚（AIST）

セッション5：結晶評価2
「キャスト多結晶シリコンの少数キャリア寿命にあたえる欠陥および不純物の影響 」
大下　祥雄、新船　幸二、山口　真史（豊田工大）

「水素を利用したシリコン中の点欠陥研究」
末澤　正志(横浜市立大学客員教授)

「SiGe多結晶の太陽電池への応用」
宇佐美　徳隆(東北大学)

セッション6：産業界から

「電磁キャスト法の開発と現状」
中川　敬太(サムコソーラー)

「多結晶シリコン太陽電池の高効率化」
高場　芳朗（シャープ）

「17%を超える高効率多結晶シリコン太陽電池の量産化技術」
山谷　宗義（京セラ）

「HIT太陽電池の開発状況」
坂田　仁（三洋電機）

イオンビームを用いた高機能材料の創製

代表者　東北大・金研　永田　晋二

１．はじめに

イオンビームによる材料改質は、原子衝突によるエネルギー付与と異種原子の埋め込み効果によって、おもに電気的・機械的特性に変化が起こることを利用する。半導体素子へのドーピングと工作機械金属の表面処理を２本の柱として発展してきたイオンビーム応用技術も、他の表面プロセシング技術同様、近年その対象となる材料が多様化するとともに、微小な空間領域における制御が要求されている。本ワークショップは、ナノ粒子生成に代表される微細構造・微細組織の制御をはじめとして、絶縁材料、高分子、生体材料、発光体への応用、多価・クラスタイオンの利用など、イオンビームと固体の相互作用を活用した機能材料創製に関する研究について、第一線で活躍する若手研究者を中心に最先端の研究成果の発表と討論を行い研究者間の交流をはかることを目的とした。

２．ワークショップ報告

今回は、金研におけるイオンビーム関連のワークショップとしては初めてということもあり、イオンと固体の相互作用に関する基礎的研究から表題どおりの機能材料開発まで広い分野にわたり講演を依頼した。全国１５の研究機関から、イオンビームを用いた材料研究を積極的に進めているおもに若手の研究者にお集まりいただき２１件の発表および討論を行った。プログラムは末尾に示すとおりである。ワークショップは２７，２８日に分けて開かれたが、両日とも１時間以上の超過となる活発な質疑討論が行われた。

３．研究成果

（１）ナノ粒子形成および微細加工

Al_2O_3,SiO_2 などの絶縁材料への金属イオン注入によるナノ粒子の形成が電気的、光学的特性に著しいをもたらすことが知られているが、雨倉（物材機構）は特に注入後の酸化雰囲気熱処理によって酸化物ナノ粒子を形成し、発光材料作成プロセスとして有望であることを示した。寺井（京都工繊）はこのような非金属材料中に埋め込まれた金属ナノ粒子は、サイズおよび濃度によって電子状態が大きく異なることを利用し、XPS 測定によるナノ粒子のサイズ・濃度濃度を定量的に決定する方法を提案した。さらに、収束イオンビームを使ったスピントロニクスへの応用として、柳沢（阪大）は GaAs に局所的な強磁性層を作成する試みを紹介した。

（２）表面微細組織・表面形態の改質および膜形成

結晶粒微細化により鉄鋼材料の機械的強度は大きくなるが、微細化の機構については明らかではない。村山（物材機構）はイオン注入にともなう欠陥導入により結晶粒微細化が起こることから、その機構解明を行い、結晶粒微細化の最適プロセスをさぐる研究が進めている。金属ガラスのイオン注入はまだほとんど手のつけられていない研究分野であり、金属ガラスの安定性が原子衝突および添加元素によってどのように影響されるか興味ある問題である。東（東北大）はニッケル基金属ガラスについて貴金属イオン注入を行った場合の表面酸化物形成、および結晶化の抑制についての最新の結果を報告した。

徳永（九大）は粒子束密度のきわめて高い低エネルギー水素、ヘリウムイオンに金属表面がさらされると微細な多孔質表面が形成されることを示した。一方、池山（産総研）によれば、MeV エネルギーの金イオンのように高エネルギー重イオンではスパッタの影響が大きく、金属表面はなめらかになり、反射率も増加する。このようなイオン照射による表面微細組織・表面形態改質の具体的応用例として、山本（原研）は光触媒 TiO_2 の表面を多孔質化することにより、吸着サイトを増大させる方法を紹介した。また、笹瀬（若狭湾セ）は優れた半導体特性を持つ鉄シリサイドを取り上げ、イオンビームスパッタ蒸着法とスパッタエッチングを組み合わせることで、シリコン基板上に良好なエピタキシアル成長膜を作成できることを見出した。また、小林（理研）はテフロン材にイオン注入、脱フッ化処理を行うことでナノサイズの炭素突起を作成した。電池電極材、分子吸着材などへの応用が期待される。

イオンビームを用いた膜形成では、坪内（産総研）が比較的低温できわめて平滑かつ同位体濃度を制御し

た SiC エピタキシアル膜を作ることに成功している。クラスタービームはナノ構造を持つ平滑な薄膜形成が可能であるが、楢本（原研）はC_{60}クラスタビームによる膜形成過程の基礎的研究成果を報告した。

（3）原子力関連材料

本研究の中心議題ではないが、原子力とくに核融合分野ではイオンと固体との相互作用はプラズマを制御する上できわめて重要な研究課題である。プラズマ核融合装置では壁材料からスパッタされた金属元素が再び壁材に付着し形成される再堆積層がプラズマの壁排気にきわめて重要な役割を果たす。時谷（九大）はイオンビームを駆使した分析によって、トカマク TRIAM の壁排気のメカニズムを定量的に明らかにした。また、土屋（金研）は、プラズマ壁を覆う黒鉛材料からイオン衝撃による水素放出挙動のモデリングを実験と比較した。プラズマからの損失ヘリウムの計測にイオン誘起発光を用いる方法が提案されているが、井上（東北大）は、Al_2O_3 系の発光体のイオンビーム誘起発光特性をしらべ、発光強度変化と定量的な解析を行い発光体の照射損傷について考察を行った。また、仁田（金研）はヘリウム照射で形成されたバブル近傍での転位の運動がを TEM 内での引っ張りその場観察という巧妙な手段で定量的にとらえた。

イオンに限らず放射線環境で利用できる機能材を開発する試みも行われている。石英ガラスは原子炉心計測システムの光ファイバーとして実用が待たれるが、ガラス構造の放射線損傷については膨大な研究の蓄積があるにもかかわらず、多くは照射後解析のため損傷過程は明確にされていない部分が多い。吉田、高原（名大）は放射線照射下のその場観察によって、損傷生成の動的挙動を明らかにすることを試みを意欲的に進めている。

（4）イオンビーム基礎および大型施設を用いた研究

絶縁体へのイオン入射ではかならず入射粒子の持つ電荷による試料の耐電が問題になる。特にサファイアでは試料の電位はに２０ｋＶにも達するが、高広（京都工繊）はこの電界を利用することによって後方散乱粒子の価数分布測定ができることを見出した。複合的なイオンビーム施設として、岸本（京大）は京都大学エネルギー理工学センターの DuET における SiC 複合材料の開発状況について述べた。大強度陽子加速器の核破砕中性子源の設計・試作については、勅使河原（原研）の報告によって現場の様子をうかがい知ることができた。さらに、Spring8 を利用した学際的・先端的な実験について、川面（京都工繊）が基礎物理的観点から、イオンビームと光との相互作用について講演し、会を締めくくった。

４．まとめ

イオンビーム関連の初めてのワークショップとして金属学会、応用物理学会、原子力学会にまたがる広い分野の研究者にお集まり頂き、イオンビームを駆使した研究について基礎から応用まで、多方面から検討することができ、大変有意義であった。初対面の方々も多く、基本事項の確認から細部にわたる議論まで、活発な意見交換の場にすることができたことは幸いである。このような集まりを通じ今後ともお互いの研究への理解を深め、イオンビーム利用研究の発展に役立ててゆきたい。ちょうど金属学会と重なるお忙しいさなか、ご参集くださった方々に感謝したします。

５．発表論文

今回はとくに発表論文リストの作成はおこなわず、発表原稿の pdf ファイルを CD-ROM におさめ、参加した方々に配布した。。

プログラム

金研ワークショップ　「イオンビームを用いた高機能材料の創製」

日時：　平成１６年９月２７日１３：３０～９月２８日１２：３０　場所：　金研２号館１階　講堂

９月２７日（月）

13:30　**開会**

13:35-14:00　C_{60} クラスターイオン照射による表面構造の変化
　　楢本　洋（原研先端基礎研究センター）

14:00-14:20　イオン注入と熱酸化の組み合わせによる酸化物ナノ粒子の形成
　　雨倉　宏（物材機構ナノマテリアル研究所）

14:20-14:40　イオン注入により生成された Au, Ag, Cu ナノ粒子の X 線光電子分光
　　寺井　睦（京都工繊院工芸科学科）

14:45-15:05　黒鉛にイオン注入された水素のヘリウムイオン衝撃再放出におけるエネルギー依存性
　　土屋　文（東北大金研）

15:05-15:25　放射線照射下に置かれたセラミックス材料その場観察の試み
　　吉田　朋子（名大マテリアル理工学）

15:25-15:45　中性子/γ線照射中のシリカガラス動的損傷過程の観察
　　高原　省五（名大院工学研究科）

休憩

16:00-16:20　イオン注入による金属表面の変化
　　池山　雅美（産総研中部センター）

16:20-16:40　ビーム照射による金属材料表面におけるナノ多孔質層形成
　　徳永　和俊（九大応用力学研究所）

16:40-17:00　イオン照射によって作製した PTFE 突起とその炭素化
　　小林　知洋（理研先端技術開発支援センター）

17:05-17:25　イオン照射を用いた金属材料の結晶粒微細化機構の研究
　　村山　光宏（物材機構超鉄鋼研究センター）

17:25-17:45　金属ガラスの貴金属イオン注入効果
　　東　誠二郎（東北大院工学研究科）

17:45-18:05　帯電試料のラザフォード後方散乱分光 ―散乱イオンの価数分布測定への応用―
　　高廣　克己（京都工繊大工芸学部）

18:05-18:25　イオンビームを用いた薄膜材料の構造評価
　　山本　春也（原研高崎研究所）

19:00～　**懇親会**

９月２８日（火）

9:00-9:20	低エネルギーイオンビームによる薄膜形成 坪内　信輝（産総研ダイアモンド研究センター）
9:20-9:40	イオンビームスパッタ蒸着法により作製した鉄シリサイド薄膜の断面微細構造観察 笹瀬　雅人（若狭湾エネルギー研究センター）
9:40-10:00	集束 Mn イオンビーム照射による GaAs への強磁性層の局所形成と評価 柳沢　淳一（阪大基礎工学）
10:10-10:30	マルチイオンビーム照射装置（ＤｕＥＴ）を用いた先進エネルギー材料の研究 岸本　弘立（京大エネルギー理工学研究所）
10:30-10:50	高温プラズマ閉じ込め装置において形成される不純物堆積層が水素リサイクリング過程へ及ぼす影響 時谷　政行（九大大学院総理工）
10:50-11:10	TEM 内引っ張りその場観察によるヘリウムバブルと転位の相互作用に関する研究 二田　信康（東北大金研）
11:20-11:40	核破砕中性子源における熱中性子吸収材料の開発 勅使河原　誠（原研東海研究所）
11:40-12:00	アルミナ蛍光板のイオンビーム誘起発光特性 井上　愛知（東北大院工学研究科）
12:00-12:25	放射光を用いた多価イオンの光電離 川面　澄（京都工繊大工芸学部）
12:30	閉会

別紙　(作成様式)

「ナノクラスター機能活用新物質開発研究」

川添　良幸

1.　はじめに

本ワークショップではナノサイエンス、ナノテクノロジーの分野で重要なテーマであるナノクラスターの新しい機能を活用する基礎研究にテーマを絞り、実験・理論の両面から研究発表を集めた。

これらの各研究分野で活発に研究を行っているグループをおよび個人研究者が一堂に会して研究発表ならびに討論を行うために本ワークショップを企画した。

2.　ワークショップ報告

2日間のワークショップで30タイトルを超える発表があった。その中で、ナノクラスターに関する実験結果、第一原理計算を主たる手法とする理論的なアプローチ、ナノチューブ、分子細線などの多彩なナノ構造の特性、表面科学における新しい測定方法、DNA、セメントなどの従来の材料研究では扱われなかった分野など、多くの発表と活発な討論が行われた。

3.　研究成果

参加者との討論で原子分子1個ずつを制御した「本当のナノテクノロジー」が将来の材料研究のメインテーマであることを確認できた。また個々の発表に関しても、今後解決すべき課題について討論できた。

4.　まとめ

本ワークショップで扱った「ナノクラスター機能活用新物質開発研究」はホットなテーマであり、毎年金研で開催されることが望ましい。来年度（平成17年度）は同様の研究テーマに関してワークショップ（5月11日～12日）を開催し、今後の研究成果を発表したい。

5.　発表（投稿）論文

「Smallest Magic Caged Clusters of Si, Ge, Sn, and Pb by Encapsulation of Transition Metal Atom」
Vijay Kumar, Abhishek Kumar Singh adn Yoshiyuki Kawazoe

Clusters of semiconductiong materials are currently of great interest as these have an important role to play not only in the maniaturzation of devices but also in the fundamental understanding of materials at the nanoscals. Clusters with novel properties such as enhanced stability by suitable doping, tunable gaps, and magnetic properties could lead to novel nanoscale optoelectronic as well as miniature spintronic and storage devices. The recent findings of Metal (M) encapsulated clusters of Si and Ge have generated much interest in this field and could lead to new possibilities of Si-and Ge-based nanomaterials. The M encapsulated clusters can be very symmetric with much higher band gaps that lie in the visible region in some cases. These properties may extend their usage in photonics that could be combined with electronics to lead to new optoelectronic devices. It has been further shown that these clusters could be assembled to form nanotubes of Si and Ge with novel magnetic properties such as high magnetic moments and piezomagnetic effect at the nanoscale. Following these findings, there is a growing interest in the filed of M encapsulated clusters and their nanotubes in order to explore their properties as well as new possibilities both theoretically and experimentally.

Recently, anion binary clusters of Co/Ge, Co/Sn, and Co/Pb have been produced by laser ablation with high abundance of X10M-clusters followed by a minimum for X11M-. There is an extraordinary peak in the mass distribution for Ge10Co-. The ground state of these clusters is predicted to be a bicapped tetragonal antiprism. However, why these clusters exhibit magic behavior with such a large abundance is not understood. Here we explain the unusual stability of these charged clusters of Si, Ge, Sn, and Pb with 10 atoms doped with Ni, Pd, or Pt. These are the smallest caged clusters of these elements doped with a transition (T) M atom. Si and Ge clusters are important for semiconductor devices a nice way to manipulate their properties at the nanoscale.

In Ge10Co anions Co atom can be replaced by the next element, namely Ni to obtain neutral clusters. As the size of the M atom plays an important role in the stability and structures of M encapsulated Si or Ge cluters, we explire the optimal combinations among the TM and group-14 elements in order to find the most stable clusters. Si10, Ge10, Sn10, and Pb10 are known to be magic with high abundances and have compact structures unlike the relatively open bulk diamond structure of Si, Ge, and Sn. All these clusters also have large highert occupied-lowest unoccupied molecular orbital (HOMO-LIMO) gaps (Table 1) that decrease in going from Si to Pb. Therefore, it would appear difficult to transform such magic clusters into other magic clusters by doping of an atom, as by definition of the constituent is less favorable. However, it is possible that a different isomer of the same clusters gets stabilized by doping. Recently, doping of Si, Ge, and Sn clusters with divalent M atoms was shown to lead to such a behavior. In particular, Be doping enhances significantly the stability of the elemental magic clusters of these elements in a different structure and also changes some nonmagic clusters into magic ones. From the point of view of usage, Be is not favored because of its toxic nature. On the other hand, TM atoms are particularly important for the stability of M encapsulated Si and Ge clusters. Therefore, the finding of large abundances of X10Co-is significant. It is possible that the d level of the M

atom is fully occupied and it behaves like the closed shell divalent M atoms. Therefore, the magic nature of the X10 cluster can be retained if the HOMO-LUMO gap remains significant.

Ge10Co-has been shown to have a large HOMO-LUMO gap, while we find that the neutral Ge10Co cluster has a significantly reduced gap of 0.23 eV only. For the stability of the neutral clusters it is important that these have large HOMO-LUMO gaps. The exceptional stability of Ge10-Co-and large HOMO-LUMO gap therefore arise due to the changed nature of these clusters. It is also nateworthy that cation Ge10Co does not show high abundance. For neutral clusters, we choose Ni as it has 10 valence electrons in 3d94s1 configuration. In the doped cluster, it is possible that the 4s electron is transferred to the 3d level. If so, it is further important to find the optimal combination of TM atom in the same column and the group 14 elements.

The optimizations have been performed using an ab intio ultrasoft pseudopotential plane wave method and the conjugate gradient technique with the generalozed gradient approximation (GGA) for the exchange-correlation energy. The cutoff energy for the plane wave expansion is taken to be 17.76, 14.63, and 14.07 Ry for Ni, Pd, and Pt doped clusters, respectively. The Brillouin zone is represented by the F-point. The structures are considered to be converged when the force on each ion becomes 0.01 eV/Å or less. We consider a few initial structures such as the one with the M atom at the center of a tetracapped trigonal prism (TTP) (lowest energy structure for X10, X=Si, Ge, and Sn), a bicapped tetragonal antiprism (close to the lowest energy structure for Pb10) a bicapped cube, a decahedron, a pentagonal antiprism, and outside doping of TTP to explore the lowest energy structures. In Table, I, we have given the binding energies (BEs) and HOMO-LUMO gaps of X10 and the M doped clusters in the lowest energy structures.

Figure I shows four typical structures that are among the lowest energy structures for these clusters. For Si10Ni, the lowest energy structure is one with a capped pentagon on one side of the Ni atom and a rhombus on the opposite side, as shown in Figure Ia. This is similar to the case of Ge10Co as well as to Si10Fe studied by Khanna et al. However the HOMO-LUMO gap in Si10 Ni is much larger with the value of 1.94 eV as compared to about 1 eV for Si10Fe Showing that Ni doping is the most appropriate for the 10 atom Si magic clusters in agreement with the finding of large abundances of Co-doped anion clusters. This isomer is close to having 3-fold symmetry as it can be seen from the figure. An isomer with 3-fold symmetry is nearly degenerate and has the TTP structure with one triangular face opened up and Ni atom inside as shown in Figure 1b. The HOMO-LUMO gap is 1.98 eV. Since the GGA underestimates the gaps, the actual values are expected to be higher and to lie in the visible range. The magnetic moment of Ni atom gets completely quenched. An isomer with nearly 4-fold symmetry lies 0.77 eV higher in energy and acquires 2 μB magnetic moment in fully symmetric structure. The decagedral and pentagonal antiprism structures are found to have 2μB magnetic moments in both the cases. Mpourmpakis et al. also obtained a similar decahedral isomer for Si10Ni. But it lies 0.67 eV higher in energy and has a small HOMO-LUMO gap of 0.33 eV. A decahedeal structure was also obtained for Si10Fe.

When a decahedeal structure is optimized without spin-polarzation, it transforms to a TTP strcture with(surprisngly)slightly different bond lengths(Figure 1c)and it lies 0.27 eV higher in energy as compared to the lowest energy isomer. The HOMO-LUMO gap is also significantly different(1.49 eV). This structure has combined features of the pentagons and a capped hexagon as found in the fullerene-like and Frank-Kasper isomers of the Zr@Si16 cluster, respectively. A bicapped cube also changes to this isomer, whereas a bicapped square antiprism converts to the lower energy 3-fold structure(Figure 1b).

We also studied Ni outside Si10 on a triangular face of TTP. The converged structure(Figure 2a) lies 1.11eV higher in energy. Therefore, Ni is favored inside the cage. The in energy. Therefore, Ni is favored inside the cage. The energy gain in doping Ni atom to Si10 is 5.13 eV, as compared to the BE of 3.85 e/Vatom for Si10, and therefore the stability of Si10 cluster is enhanced by Ni doping(Table1).

Doping of Pd in Si10 is favored outside(Figure2a)with 1.70 eV HOMO-LUMO gap. A3-fold strudture (Figure1c) lies 1.03 eV higherin energy with a 1.27 eV HOMO-LUMO gap. A decahedron with Pd inside opens up(Figure2b). It lies 1.13 eV higher in energy with a HOMO-LUMO gap of 1.79 eV. It is to be noted that a similar structure for Ni lies 0.77 eV higher in energy than the lowest energy structure as the stain is reduced. A decahedron with a small HOMO-LUMO gap of 0.32 eV. Lu and Nagase studied Os doping in Si10 and Ge10 and obtained open structures, showing that Os is not appripriate. The capped square antiprism structure converges to a slightly distorted(one square face becoming rectangular)decahedron. This structure lies 1.53 eV higher in energy with 1.34 eV HOMO-LUMO gap. The pentagon-rhombus isomer(Figure 1b)and lies 1.71 eV higher in energy. These results show that Pd doping is unlikely inside Si10 as the gain in energy is only 2.48 eV. Outside doping may be possible with the energy gain of 3.49 eV.

The case of Si10Pt is, however, different. The lowest energy strcture is a 3-fold isomer(Figure 1c). An isomer in which Pt opens the cage(Figure 2b)and is exposed for reactivity lies only 0.14 eV higher in energy. It also has a sighificant HOMO-LUMO gap of 1.32 eV. A capped square antiprism and a pentagonal antiprism also converge to this isomer. This isomer has rhombi in abundance. This tendency is also seen in anather rather open structure(Figure 2c)which lies 0.41 eV higher in energy with 1.23 eV gap. A decahedron is stable with a magnetic moment of 2 μB and lies 0.57 eV higher in energy, similar to the case of Ni. The capped pentagonrhombus structure lies 0.90 eV higher in energy with a significant gap of 1.67 eV and is very close to having 3-fold symmetry. Therefore, Pt doping is different from Ni and Pd. The gain in energy by Pt doping in the lowest energy structure is 4.83 eV and therefore, it also engances the stability of Si10 but the HOMO-LUMO gap is significantly reduced to 1.29 eV as compared to 2.09 eV for Si10.

東北大学金属材料研究所研究会「軽水炉構造材料の特性劣化とその微視的機構」

代表者名　松井秀樹

１．　はじめに（1から４まで１０ポイント）

軽水炉構造材料の研究は研究対象が極めて狭いことが特長である。あえて逆説的な書き方をしたのは、工学的に重要でありながら対象とする材料、条件、組織等が狭いことにより、多くの研究者が最先端の研究手段を集中的に用いて、高い水準の研究成果を生み出し続けているという大きなメリットがあるからである。鉄鋼中に微量に含まれる不純物の銅が、２９０C 前後という限られた温度範囲で、どのような集合体をつくり、それらが巨視的な力学的特性にどのような影響を及ぼすか、というような非常に絞られた問題に対して、電子顕微鏡、３次元アトムプローブ(3DAP)、陽電子消滅、中性子小角散乱、その他の多くの実験手法や、第１原理計算にはじまる種々の計算機シミュレーション手法や理論的取り扱いが応用され、研究者相互の競争も激しい。材料研究の分野の中でも極めて活発でレベルの高いものの一つである。本研究会ではこれまでの軽水炉圧力容器鋼の脆化の問題に加えて、炉内構造物等において顕在化している応力腐食割れに関係した諸問題も対象とすることにした。この報告は国内関係研究分野で活発に研究を行っているグループに呼びかけて開催した研究会での発表の概要をまとめたものである。

２．　研究経過

研究会は２日にわたって行われた。プログラムを文末に示した。前半は圧力容器鋼またはそのモデル合金を用いての照射脆化に関する課題に関しての研究発表と討論が行われた。電力中研の曽根田らは銅を含む集合体に加えてマトリクス欠陥に着目した研究について発表した。長谷川らが推進した陽電子消滅の手法を用いて、以下のような結論を得た。低 Cu 材の照射後等時焼鈍による S パラメータと硬さの回復挙動は異なる．空孔型欠陥は機械的特性変化に寄与していない．　低Ｃｕ材の空孔型欠陥は照射速度の影響を受けるが，機械的特性への照射速度の影響は見られない、などである。さらに、高 Cu 材で形成される照射損傷は，鋼材の銅含有量および BWR，PWR，試験炉の照射条件の違いの影響を受けることが実験から示唆された。東工大の廣澤は 3DAP 分析に付随するアーチファクトを分析中、解析時、にそれぞれ入り込むもの、さらに測定法に固有のものに分けて検討した。その結果、3DAP 分析で得られた組織を定量評価するためには、分析条件や解析パラメータの最適化はもとより、電界蒸発現象や装置の原理・特性を十分に理解することが不可欠であることを指摘。さらに、0.5mass%Cu を含む低合金鋼は、時効熱処理によって硬化し、その程度は Ni 量に依存するが、これは、Cu-rich クラスタのまわりに Ni, Mn, Si 原子の偏析層が形成され、クラスタの剛性率が増加するためであると結論した。電力中研の土肥らは新たに導入された 3DAP を用いての圧力容器鋼の照射後分析を行った結果を報告した。また、原子力安全システム研（INSS）の藤井らは陽電子消滅と 3DAP を用いての圧力容器鋼の中性子照射と電子線照射の効果の比較を行った。照射硬化は Dpa で整理すると電子線も中性子も同一線上に乗ること、10mdpa の中性子照射材では Cu の周りに Mn-Ni-Si の集積は見られないことから、Cu クラスタの形成の後に Mn-Ni-Si の集積が生じる過程がある可能性を示唆した。

鉄-銅モデル合金を用いた研究として、まず岩手大の高橋らの磁気測定による研究発表があった。彼らは磁化曲線においてこれまであまり着目されてこなかった Minor loop を用いていくつかの新しいパラメータを導入。それらが Vickers 硬さ等とよい相関があることを見いだした。非破壊的な測定方法であるから、将来的に余寿命評価などへの応用可能性が示唆されたが、銅集合体や転位による微細組織とこれらのパラメータの物理的関係についての説明が十分でなかったという印象がある。京大原子炉の徐らは陽電子消滅測定により Cu 析出物と空孔集合体の形成ンついて調べ、Cu 析出物の形成・成長の３つの段階を分離できたことを報告した。九大の蔵元らは Fe-Cu モデル合金を低温で電子線照射したのち、陽電子消滅と電気抵抗測定により回復過程を調べた。この結果、格子間原子の長距離移動に伴い Cu の析出による電気抵抗の減少が見られた、また、空孔の移動開始に伴い Cu 析出がさらに進み、温度の上昇とともに析出物の粗大化、空孔の消滅が進み、Cu 析出のみが残ることを結論した。

鉄中の銅の拡散機構に関しては３件の発表が行われた。まず、金研の佐々木らは自己格子間原子機構による銅の拡散を分子動力学法(MD)により調べた結果を報告した。これは空孔の移動が生じる温度よりも遥かに低温である 150K 付近から Cu の析出が生じるという実験結果を説明するための一つの可能性を検討したものであり、興味深い。電力中研の曽根田らも同じ問題を扱った。彼らも MD を用いたが移動の活性化エネルギーを求めるという手法により、Ackland のポテンシャルを用いた MD では空孔の移動エネルギーが 0.8eV と実験で求められている 0.5eV に比べてかなり高い値を得た。同様の MD で Cu 原子と空孔の交換エネルギーが 0.49eV であることから、実際にはもっと低い値、例えば 0.3eV 程度高めに見積もっていると考えると、0.2-0.3eV 程度である可能性があり、そうならば 150K 程度でも空孔機構での銅の拡散が可能であると示唆した。東海大の石野らは同じ問題に対して、照射促進拡散の取り

扱いと問題点、モデル合金における実験的知見について詳細かつ明快に整理、照射下での空孔機構と格子間原子機構、されにカスケードミキシングについて検討を加えた。格子間原子機構の可能性を幾分か高く示唆しているが、今後の問題として低温での格子間原子に着目した実験の必要性と、複数の測定手段の同時適用とモデルやシミュレーションとの突き合わせの重要性を指摘した。

陽電子消滅の手法は多くの研究で使われているが、監視試験片を陽電子消滅と 3DAP の併用により調べた研究が金研外山らにより報告された。同じ鋼種を材料試験炉で照射してほぼ同等の照射硬化を起こした試料を比較した。両者の損傷速度には４桁もの違いがある。この発表によれば監視試験片では銅の析出が生じているのに対し、試験炉照射では空孔集合体のみが生じていることが明らかとなった。損傷速度の違いによりこのような本質的な相違が出ることが明瞭に示され、大きなインパクトを与えたといえる。金研の永井らは陽電子消滅法による銅析出物の数密度、寸法の定量評価を試みる研究について発表した。使った手法は陽電子消滅の寿命・運動量相関(AMOC)と呼ばれる方法で、これによれば１，低密度だが銅で完全に内表面が被覆されているボイド、２．高密度で内表面は部分的に銅で被覆されているボイド、３．清浄なボイドと（中実の）銅析出物が混在する場合、を区別することが可能である。定量的にはさらに陽電子の拡散係数を実験的に求める必要があり、このための低速陽電子線を用いた実験が進行中であることが報告された。

粒界偏析・粒界脆化に関してはまず原研の山口らが第１原理計算による研究結果を報告した。この研究では硫黄の偏析によるニッケルの粒界脆化を対象とした。第１原理により硫黄の粒界偏析エネルギーを求め、次に McLean のモデルにより粒界偏析量を求め、このような偏析を持つ粒界を含む結晶を第１原理計算により引っ張り試験のシミュレーションを行った。この結果、硫黄-硫黄間の反発力が原因となって劇的な粒界引張強度の低下が生じていることを示した。今後、ステンレスに近い組成に近づけたモデルでのシミュレーションを進めて行くことを紹介した。同じく原研の板倉は粒界亀裂進展のシミュレーションについて報告した。IGSCC のような多結晶体の粒界亀裂伝播はミクロ(MD、第１原理)、メソ(DD, kMC)、マクロ(FEM)など種々の手法による計算を組み合わせる必要がある。この研究では単純な亀裂進展ルールを仮定して複雑な亀裂形状を再現することを目的として、一定の成功を収めている。今後は亀裂進展ルールの妥当性を検討するなどして、さらに改良して行くことなどが課題である。原研西山らは実験的に圧力容器鋼の熱時効と中性子照射による粒界リン偏析と破壊靭性について報告した。リン添加した圧力容器鋼を熱時効によりリンの粒界偏析と強度の関係を調べたところ、粒界リン濃度が約 0.15 になると DBTT が上昇、粒界リン濃度 0.1 の増加に対し、DBTT は約 35C 上昇した。また、JRQ 材と C-M 鋼の中性子照射材で、照射量が $2.4x10^{19}$-$1.3x10^{20}$n/cm^2 においては粒界リン濃度はわずかに上昇、粒界リン濃度が 0.1 では脆化は照射硬化によりほぼ説明可能、などの結論を得た。

IASCC に関して、まず電力中研の恩地らは 304 ステンレス鋼の IASCC 発生機構について報告した。結果を要約すると以下の通りである。熱鋭敏化 304 鋼の照射量依存 SCC 応答は～$1x10^{20}$n/cm^2 を境界として変化し、低および高照射量側はそれぞれ IGSCC および IASCC に対応する。熱鋭敏化 304 鋼の塑性変形組織は～$1x10^{20}$n/cm^2 以上と以下ではそれぞれ不均一変形（局部塑性変形）と均一塑性変形により支配される。 従って、境界照射量～$1x10^{20}$n/cm^2 が熱鋭敏化 304 鋼の IASCC 照射量閾値であり、それは照射誘起不均一塑性変形（局部塑性変形帯）が開始する照射量である。IASCC 発生の機構は、局部塑性変形帯と粒界との相互作用により粒界応力ひずみ集中が起きるとき発生する。原研の三輪らは原研における IASCC 研究について紹介した。その結果は以下のようにまとめられている。照射硬化が関与する機構として：1. 照射硬化により塑性変形挙動、特にくびれの挙動が急激に変化する降伏応力（しきい応力値）が観察された。2. 照射硬化により降伏応力がしきい応力値を越えると、IASCC 感受性が急激に増大する傾向が見られた。腐食が関与する機構として：1. 300℃程度以下で照射された場合には、溶存酸素を含む 240℃以下の高温水中では、IASCC が発生しなかった。2. 照射誘起偏析による組成変化は、溶存酸素を含む 240℃以下の高温水中では、腐食減量を小さくした。3. 溶存酸素を含む 240℃以下の高温水中での耐 IASCC 性向上の原因の１つとして Si の粒界濃縮が考えられた。さらに京大の木村らは軽水炉炉内構造物の SCC 感受性に及ぼす圧延加工の影響について報告した。

機械的特性・転位に関係しては、まず東理大の高橋らが鉄中の螺旋転位と転位ループの相互作用を MD を用いて調べた結果について報告した。格子間原子集合体の寸法や方位によって相互作用の様相が大きく異なる事が示され、今後さらに同様な研究が必要なことが明らかになった。電中研の野本らは BCC 鉄中の転位挙動の MD 解析の結果を報告した。特に Ackland のポテンシャルと Mendelev によるポテンシャルの違いによる影響に着目したが、螺旋転位の芯構造に若干の差異が見られたものの、転位運動や刃状転位－SIA ループの相互作用にはポテンシャルの違いの影響は見られなかった。金研の波多野らは銅中のキャビティによる転位ピン止めのダイナミクスについて報告した。電子顕微鏡内引張試験により得られた写真の解析と MD による計算を比較して、その差異の理由について考察した。MD の結果では　臨界応力・αともに、ボイド半径について対数依存であること、刃状転位では静水圧効果が支配的であるため、インパクトパラメータ（キャビティ中心とすべり面との距離）に関して相互作用力が非対称であること、温度依存性がなく、非熱的過程であることが確認されたこと、bcc とは異なりキャビティからの空孔の吸収による上昇運動は見られないこと、転位に何度も切られて崩れたボイドも障害物としての強度はほとんど減らないこと、などが明らかになった。金研の佐藤らは外部応力下超音波減衰その場測定法による Fe-Cu 合金中の転位の挙動に関する研

究結果を報告した。この方法によれば、転位のピンニング点間のセグメントの長さの変化を減衰率の変化としてとらえることが出来、さらにコットレル雰囲気からの離脱や再固着の過程などを調べることが出来る。銅析出分布の状態を種々に変化させた試料について調べ、TEM 内引張のデータ等と比較することにより、ほぼ非破壊的に銅析出物を始め転位運動に対する障害物の分布状態を調べることが出来る点、今後の展開が期待される。金研の藤原らは原子力材料の衝撃特性の微小試験片による評価法について発表した。σ*－A*モデルを破壊進展の基準として用いて有限要素法によりシャルピー吸収エネルギーを評価すると、下部棚エネルギーからやや立ち上がった温度まで平行して行った実験結果とよく一致することが分かった。京大の笠田らは鉄基２元合金の中性子照射硬化に関する研究発表を行った。290℃で JMTR 照射した Pure-Fe, Fe-Mn 等の鉄基二元合金における照射硬化と微細組織を調べた結果：3 種類のキャプセルでの照射種類のキャプセルでの照射において， Fe-Mn における顕著な照射硬化を確認した。Fe--Mn における照射硬化は，約 6×10^{19} n/cm^2 (0.1 dpa)以上の照射量で急激に大きくなる．照射条件との関連について更なる調査が必要である．Fe--Mn において見られた顕著な照射硬化の照射後焼鈍回復挙動は Fe--Cu の場合と異なり，400～500℃での一段階の回復挙動を示した．試料の研磨後表面処理を改良した TEM 観察より，Fe--Mn においては，Pure--Fe と比較して高密度の微細なブラックドットが観察された。Mn 添加が微細組織発達挙動に多大な影響を与えたことが明らかになった。Mn 添加による転位ループの微細化が，硬化の促進要因のひとつと考えられる。しかし，観察されたブラックドットの密度は照射硬化を説明するには不足であったので，空孔型欠陥，析出物の寄与に関して更なる検討を要する。

３．　研究成果

以上に述べたように、軽水炉圧力容器や炉内構造物材であるステンレス鋼の SCC の問題を解決すべく、研究会を開催した。その結果、この課題分野の重要課題のいくつかに大きな進展が見られたと同時に、今後解決すべき問題が抽出された。具体的には上に詳述したが、これは今後研究を展開して行く上で重要な成果と言うことが出来る。

４．　ま と め

軽水炉圧力容器鋼の脆化に関しては、Fe-Cu モデル合金等を用いて銅微小集合体の構造、組成、形成過程、その速度論、機械的性質への反映など、多くの研究が行われ重要な知見が得られてきた。しかし、実用の圧力容器鋼は組成が複雑であり、その中の銅に富む析出物についてもその性状にはまだ不明な点が多い。同様にオーステナイトステンレス鋼でも、第１原理計算と実際の材料との間にある乖離は、これから当分の間埋めることは困難であろう。とは言え、種々の研究手法が日を追って開発されてきており、数年前までは不可能であった実験が現在可能になっている事を見ると心強いものがある。本研究会のような情報交換の場が関係分野の研究の発展に資することが多い。今後ますますこのような研究会が開催されることが必要である。

東北大学金属材料研究所研究会

「軽水炉構造材料の特性劣化とその微視的機構」

12月10日

挨 拶

13:00 - 13:05　松井秀樹

	圧力容器鋼微細組織	座長：松井秀樹
13:05 - 13:30	曽根田直樹	中性子照射された原子炉圧力容器鋼中のマトリックス損傷について（仮題）
13:30 - 13:55	廣澤渉一	時効熱処理下における低合金鋼の相分解挙動解析～3DAP組織の定量評価とアーチファクト
13:55 - 14:20	土肥謙次	試験炉照射された軽水炉圧力容器鋼の3次元アトムプローブ観察
14:20 - 14:45	藤井克彦	中性子照射された低合金鋼のミクロ組織
14:45 - 15:10	*〈Coffee Break〉*	
	Fe-Cuモデル合金・Cu析出	座長：曽根田直樹
15:10 - 15:35	高橋正氣	Fe金属中のCu折出と磁性
15:35 - 16:00	徐　虬	Fe-Cu合金におけるボイド成長とCu析出
16:00 - 16:25	蔵元英一	低温電子線照射されたFe-Cu合金中のCu析出の陽電子消滅法による研究
	Cu拡散機構	座長：蔵元英一
16:25 - 16:50	佐々木文子	自己格子間原子機構による鉄中の銅原子拡散の分子動力学シミュレーション
16:50 - 17:15	中島健一	鉄中の銅原子の拡散におけるSIAの影響
17:15 - 17:40	石野　栞	「Fe-Cu合金中の銅原子の照射下拡散」（仮題）

18:00 - 20:00　*＜講堂にて懇親会＞*

12月11日

	Fe-Cu・陽電子	座長：石野　栞
9:00 - 9:25	外山　健	陽電子消滅および3次元アトムプローブ観察による原子炉圧力容器鋼サーベイランス試験片中のCu析出物の解析
9:25 - 9:50	永井康介	陽電子消滅法による銅析出物の寸法、数密度の定量評価へ向けて
9:50 - 10:05	*〈Coffee Break〉*	
	粒界偏析・粒界脆化	座長：長谷川雅幸
10:05 - 10:30	蕪木英雄	第一原理計算による金属における不純物の粒界偏析と脆化
10:30 - 10:55	板倉充洋	粒界割れの数値シミュレーション
10:55 - 11:20	西山裕孝	原子炉圧力容器鋼の熱時効及び中性子照射による粒界P偏析と破壊靭性
	SCC, IASCC	座長：蕪木英雄
11:20 - 11:45	恩地健雄	ステンレス鋼のIASCC発生機構
11:45 - 12:10	三輪幸夫	原研におけるIASCC研究
12:10 - 12:35	木村晃彦	軽水炉炉内構造物のSCC感受性に及ぼす圧延加工の影響
12:35 - 13:35	*〈Lunch Break〉*	
	機械的特性・転位	座長：木村晃彦
13:35 - 14:00	高橋昭如	鉄中のらせん転位と転位ループの相互作用の分子動力学シミュレーション
14:00 - 14:25	野本明義	BCC鉄中の転位の分子動力学解析(仮)
14:25 - 14:50	波多野泰弘	fcc金属内キャビティによる転位のピン止めと硬化の分子動力学シミュレーション
14:50 - 15:05	戴　槐生	Fe-Cu合金における内部摩擦の振幅依存性
15:05 - 15:20	佐藤大樹	外部応力下超音波減衰その場測定法による転位の挙動に関する研究
15:20 - 15:35	藤原　聖	原子力材料の衝撃特性の微小試験片による評価
15:35 - 16:00	笠田竜太	鉄基二元モデル合金における中性子照射硬化
	閉会の挨拶	
16:00 - 16:05	長谷川雅幸	

別紙（作成書式）

強相関酸化物の機能開発とコンビナトリアル手法の応用

代 表 者 名 川崎 雅司

1. はじめに

高温超伝導や超巨大磁気抵抗など巨大物性を示す遷移金属酸化物はその電子の振る舞いの特徴から強相関酸化物という範疇に位置づけられる。最近はその物性物理の理解に加えて、物性を利用したデバイスの作製のために、薄膜化の研究がさかんである。ここ10年で酸化物薄膜技術が格段に進歩し、化合物半導体エピタキシーに迫るレベルの研究も可能になってきた。一方、電子材料や光学材料などの無機材料開発にコンビナトリアル手法が大々的に取り上げられるようになって、10年になる。この手法も酸化物薄膜技術と組み合わせた結果、室温強磁性体の発見など具体的な成果も挙がっている。強相関酸化物の研究や酸化物のコンビナトリアル開発では日本のグループの活躍が顕著である。本研究会では、デバイス研究が広がりつつある強相関酸化物と酸化物機能開発に威力を発揮しているコンビナトリアル手法の接点を確認し、実際に表題の研究に役立てるということを目的としている。

2. 研究会報告

強相関酸化物の新材料（もしくは新たに発見された機能）としては、コバルトをドープしたTiO_2の高温強磁性の詳細と、$SrTiO_3$の発光特性が報告された。前者はコンビナトリアル手法により最近発見された新物質であり、その強磁性が酸素欠損や化学ドープによるキャリアの制御により系統的な変化が見られることが東大理の長谷川と東北大金研の福村によってそれぞれ報告された。後者は酸素欠損の制御により強い発光が見られることが京大化研の寺嶋により報告された。強相関酸化物で強い発光を示す材料はおそらくこの材料がはじめてである。

高品質な強相関酸化物エピタキシャル薄膜の作製手法はパルスレーザー堆積(PLD)法が主流であり、コンビナトリアル合成にもしばしば用いられている。東大物性研の大西が PLD 法による $SrTiO_3$ 薄膜の高品質・最適化について詳細に作製条件を吟味した実験を報告した。東工大応セラ研の松本は、PLD 法を用いたコンビナトリアル合成により、欠陥フリーのエピタキシャル薄膜作製をフラックスの利用により成功したことを報告した。

本研究会で最も発表件数が多かったのが、強相関酸化物薄膜・デバイスを用いた物性測定である。東大先端研の宮野は今まで困難とされていたペロブスカイト Mn 酸化物薄膜での電荷秩序の実現に成功し、光による抵抗のオンオフが高速で行えることを示した。東大物性研の Lippmaa は強相関酸化物薄膜の電界効果トランジスタやナノ構造の電子輸送特性を報告した。東大物性研の村岡はTiO_2基板上の高温超伝導体薄膜では紫外光照射による光生成キャリアにより、転移温度を制御できることを示した。東大新領域の須崎は金属/強相関酸化物薄膜ヘテロ接合における非オーミックな電流電圧特性に関して報告した。産総研の澤は同じく金属/強相関酸化物薄膜ヘテロ接合において、抵抗 RAM の動作が可能であることを示した。産総研の石井は Mn 酸化物を用いたトンネル磁気抵抗素子が最大 1000 パーセントの MR 比を示すことを報告した。阪大産研の田中は Mn 酸化物薄膜にストレインを導入することでキュリー温度が上昇し、室温のデバイス動作が可能なことを示した。デバイスの理論的な側面からは、東北大金研の前川が強磁性体と超伝導体の接合により、超伝導秩序パラメータの制御が可能であることを示し、量子コンピューターへの応用に関しても報告した。

コンビナトリアル手法にも適用可能な強相関酸化物の物性を調べる測定手法に関しても報告があった。東大理の藤森は光電子分光で強相関酸化物の電子状態が詳細に調べられることを示した。東大工の組頭は放射光設備に直接ドッキングしたコンビナトリアル PLD 装置を用いて、表面汚染のない強相関酸化物のコンビナトリアル薄膜試料を、高速にかつ系統的に電子状態解析ができることを報告した。東北大理の中尾は共鳴 X 線散乱による Mn 酸化物薄膜の構造・電子状態解析を報告した。科技機構の甲野藤はスピン SEM を用いて、強磁性体最表面のスピンの向きが三次元的に決定できることを示した。

3. 成　　果

強相関酸化物の基礎物性がさかんに研究されてきて、その巨大物性を実際に応用に利用しようという動きが世界的に顕著であるが、本研究会はその傾向を大きく反映することになった。

Mn 酸化物ではエピタキシー技術が相当発達してきており、最近の基礎研究から明らかになった電荷秩序を光で制御することが可能になってきている。良質なトンネル磁気抵抗素子やショットキー接合などのヘテロ接合デバイスの作製も可能になってきており、動作性能が向上中である。

Ti 酸化物のうち、TiO_2 は産業応用上重要な材料であるが、微量の Co のドープで室温強磁性を示し、キャリアや強磁性の制御を行うことができているため、強磁性の応用も可能になるかどうかが興味深い。紫外光照射による薄膜への電子ドープを行う基板材料としても新たな展開を感じさせる。また、$SrTiO_3$ は既にバルク結晶作製技術が確立しており、エピタキシー技術もあらゆる酸化物の中で一番進んでいる。バルク結晶で強い発光が見られることは、光材料として期待が持てる。薄膜成長メカニズムの理解も相当進んでおり、超高品質薄膜の作製が可能になってきているので、二次元電子系などのヘテロ構造電子デバイスの開発が今後重要になるであろう。

前世紀も強相関酸化物のヘテロ構造デバイスの報告はあったが、エピタキシー技術が進んでいなかったため、不明瞭なデバイス動作に終始していた感があった。しかし、本研究会では、半導体デバイス物理に照らし合わせることができるほどのデバイス動作が複数のグループから報告された。こうなると、今までデバイス品質の見込みが薄く机上の空論であったようなデバイスを高品質に作製することも今後可能になってくる。したがって、理論面からのより活発なアプローチがあれば、ポジティブなフィードバックで、分野のさらなる活性化が起きるであろう。

強相関酸化物の基礎物性研究の過程で大きく進歩した測定技術が、光電子分光である。放射光による電子状態や構造解析技術も同様に進化している。強相関酸化物では様々な物性が発現して、本研究会でも示されたように、結晶形態（単結晶、エピタキシャル薄膜）を制御することで望みの物性をプローブできることがわかってきた。それぞれのグループがハード・ソフトの両方に工夫をこらして、それぞれ特長のある成果を出しつつある。特に最近では、強相関酸化物の薄膜作製装置が非常にコンパクトになってきており、放射光設備のビームラインや様々な量子計測装置に直付けすることが可能になってきた。そうすると、作製した薄膜を大気曝露せずに測定装置にセッティングすることができるため、薄膜の表面コンタミネーションの心配がなく、測定前の表面クリーニングが不要になった。その結果、測定の歩留まりが格段に上がっている。最近では、コンビナトリアル技術を導入した薄膜作製装置もコンパクトになってきており、コンビナトリアル手法の特長である一度に大量の薄膜の合成による試料数の多さと実験誤差の少なさと、放射光測定の特長である高輝度光源を利用した短時間の測定をいかした研究のスピードが相当レベルでアップすることが期待される。

4. ま と め

強相関酸化物の基礎研究が相当進んだことにより、それをデバイスに応用する試みがさかんになってきた。その基礎研究は世界的にみても日本の研究グループの貢献が多大であるが、その一方で、酸化物エピタキシー技術とコンビナトリアル技術の融合が、これも主に日本の研究グループが中心となって強力に進められてきた。コンビナトリアル手法を強相関酸化物の機能開発に用いる試みは本研究会でも示されたように、最近になって目に見える成功を収めてきた。今後、この分野がより大きくなり、基礎と応用の両面で多大な成果が出ることが期待される。