

新素材開発と工程制御・品質管理に向けた分析・解析技術

研究代表者名

東北大学・金属材料研究所・佐藤 成男

研究分担者名

東北大学・多元物質科学研究所・鈴木 茂

東北大学・金属材料研究所・我妻 和明

1. はじめに

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

価格については、各生産工程における分析効率化による消費エネルギー・コスト削減に基づく工程制御や品質管理の向上が求められている。例えば鉄鋼製造においては、アジア諸国の急速な経済成長に支えられて粗鋼は空前の需要拡大が続いているが、大量生産鋼の生産に関しては国際間の激しい価格競争にさらされている。この環境を克服するには生産効率の向上が望まれるが、各工程での分析プロセスがネックとなっているのが現状である。

原料調達については、近年の世界的な素材需要の激化による原料の高騰が続いている。その課題に対し、生産現場においては材料歩留まりの向上による効率化が要求されオンサイト分析の精度向上が要求されている。また、リサイクルによる素材確保にも視点が向けられている。近年ではレアメタルのみならず、ベースメタルにおいてもその確保は困難となることが予測され、効率的なオンサイト分析によるリサイクル技術の確立が要求され、同時に精度を求めた分析技術の進展も必要となっている。このような背景により、分析・解析技術の精度向上や新しいオンライン分析、その場解析技術が要求されている。

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

以上の社会情勢を踏まえ、“金属素材産業に資する分析・解析法の研究”をトピックとしたワークショップを開催する。金属材料研究所研究部共同研究の場を最大限活用し、素材産業に携わる研究者が一同に会する機会を提供し、研究討論ができるワークショップを開催することを目的とする。このワークショップを通じ、国内の分析にかかわる研究者のみならず、素材産業において日常分析を担当している分析技術者に対して有益な情報発信を行い、国内の分析にかかわる研究者、技術者のネットワーク拡充を図る。

2. 研究経過

平成20年に開催したワークショップの継続課題であり、主要テーマは工程管理の効率化とリサイクル技術向上を目指したオンライン・オンサイト分析（プラズマ分光・レーザ発光分析）、化学分析、また、素材特性の発現メカニズムの理解につながる最新の機器分析に関する研究の報告がなされた。あわせて各分析テーマでの課題が提起され、平成21年度ワークショップへの課題とした。

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

3. 研究成果

素材原料の解析、オンライン分析、またリサイクル品を原料とするための分析技術をトピックとしたセッション、材料特性を理解するための電子線、X線等を利用した分析技術に関するセッション、ならびに鋼中非金属介在物粒子の多面的評価に対する新しい分析法に関するセッションにて研究報告が行われた。

これらの討論を通じ、それぞれの分析技術に関する課題とそれに対する答えが報告された。同時に、今後の研究展開への新たな指標が提示された。本ワークショップは国内主要機関の研究者が集う場となり、従来異分野とされていた研究者も一同に会する場となった。本ワークショップを通じ、異分野の分析研究者者間での新しい共同研究の連携、また、新テーマでの金研共同利用研究への展開が図られた。

分野別の講演数は次の通りである。

- 素材原料、オンライン分析、またリサイクル品を原料とするための分析技術
 - ・レーザー・プラズマ発光分光分析に関する研究報告（10件）
 - ・化学分析法の課題と応用（4件）
- 材料特性を理解するための分析技術（6件）
- 鋼中非金属介在物粒子の多面的評価に対する新しい分析法（4件）

各セッションで行われた講演の概要を以下に示す。

3. 1 素材原料、オンライン分析、またリサイクル品を原料とするための分析技術 ～ レーザー・プラズマ発光分光分析に関する研究報告 ～（10件）

1) 吉川 孝三（北海道大学 大学院工学研究院）

“LIBSによる鉄鋼材料中炭素濃度のオンライン分析について”

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

2) 吉川 典彦（名古屋大学 工学研究科）

“LIBSによる粉体中微量元素濃度計測とステンレス鋼主要成分分析”

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

5) 義家 亮（名古屋大学 工学部）

“ガス中微量元素のオンライン分析”

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

4) 若井田 育夫（日本原子力研究開発機構 遠隔・分光分析研究グループ）

“レーザー遠隔分析法による次世代核燃料物質の迅速分析法の開発（現状と将来計画）”

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

5) 赤岡 克昭（日本原子力研究開発機構 遠隔・分光分析研究グループ）

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

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

6) 大場 正規（日本原子力研究開発機構 遠隔・分光分析研究グループ）

“ダブルパルスLIBSにおけるアブレーションパルスのデフォーカス効果”

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

7) 北川 邦行（名古屋大学 工学部）

“高温場中の分光法による元素分析”

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

8) 岡本 幸雄 (東洋大学 理工学部)

“ヘリウム大気圧マイクロ波プラズマを用いた微粒子分析法の開発”

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

9) 我妻 和明 (東北大学 金属材料研究所)

“高周波グロー放電発光分析におけるスペクトル線干渉の特徴”

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

10) 沖野 晃俊 (東京工業大学 大学院総合理工学研究科)

“大気圧プラズマソフトアブレーション法を用いた表面付着物質の高感度分析”

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

3. 2 素材原料、オンライン分析、またリサイクル品を原料とするための分析技術

～ 化学分析法の課題と応用 ～ (4件)

1) 津越 敬寿 (産業技術総合研究所 計測標準研究部門)

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

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

2) 上原 伸夫 (宇都宮大学 工学研究科)

“エチレングリコールによる鉄鋼スラグ中のフリーライム抽出

—何が起きているのか、精度向上のための検討—”

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

3) 芦野 哲也 (東北大学 金属材料研究所)

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

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

4) 渡辺 充 (株式会社リガク X線解析事業部)

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

3. 3 材料特性を理解するための分析技術 (6件)

1) 大津 直史 (北見工業大学 機器分析センター)

“超高真空中破断を利用した XPS 精密定量のための検量線作成の試み”

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

2) 柏倉 俊介 (東北大学 金属材料研究所)

“MAS-NMR 及び FIB-TOF-SIMS を組み合わせたフライアッシュ中のホウ素の化学形態分析”

“MAS-NMR 及び FIB-TOF-SIMS を組み合わせたフライアッシュ中のホウ素の化学形態分析”

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

3) 大野 智也 (北見工業大学 工学部)

“ラマン分光法と XRD による強誘電体薄膜の残留応力評価”

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

4) 池松 陽一 (新日本製鐵株式会社 先端技術研究所)

“収差補正 STEM 法による鉄鋼材料のナノキャラクタリゼーション”

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

5) Eui-Pyo Kwon (東北大学 多元物質科学研究所)

“Microstructural characterization of advanced high strength steels”

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

6) 佐藤 成男 (東北大学 金属材料研究所)

“X線散乱法を用いた金属組織の歪み解析”

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

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

3. 4 鋼中非金属介在物粒子の多面的評価に対する新しい分析法（4件）

1) 井上 亮（東北大学 多元物質科学研究所）

“鋼中微細非金属介在物粒子の三次元的観察による介在物生成機構の考察”

介在物形成メカニズムの究明を目指し、介在物断面の SEM 観察を行った。介在物は内部方向に化合物の複相構造を持つことがあることを示した。電子線の拡がりによる分解能劣化の問題を克服するため、オージェ電子分光分析を行い、数 nm の分解能での元素マッピングに成功した。この方法で、 $\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系介在物を解析し、複合介在物の生成メカニズムの究明ならびに、その生成モデリングを新たに提唱した。

2) 水上 和実（新日本製鐵株式会社 先端技術研究所）

“スパーク放電発光分析法による状態別分析法の開発”

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

3) 城代 哲史（JFE スチール株式会社 スチール研究所）

“高強度鋼中合金元素の固溶成分定量法の開発”

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

4) 菊地 正（山口東京理科大学 基礎工学部）

“He-MIP-AES による鉄鋼中の MnS および TiC 分析”

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

4. まとめ

本ワークショップは素材開発・製造技術の高度化に対応する新たな分析・解析を主題とした最新の研究について、意見の交換と情報発信を目的とした。講演は、資源探索から工程管理に至るオンライン・オンサイト分析（プラズマ分光・レーザ発光分析）に関する研究、化学分析、さらには素材特性の発現メカニズムの理解のための電子線、X 線等を利用した先端的な表面分析・構造解析に関する研究報告がなされました。参加者は大学および研究機関以外に、素材開発に関わる企業からも多数の参加をいた。広範な分析分野の研究者が集うことで従来とは異なる視点から質疑応答がなされ、新しい分析ニーズ、シーズの提案と共に、研究者間の新たなネットワーク形成の芽が形作られた。今後、この討論を活かし、国内の分析技術が進展し、素材産業の高度化に資することを期待する。

研究課題

スペクトロスコープと高温超伝導研究の最前線

研究代表者

東北大学・金属材料研究所・森 道康

研究分担者

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

1. はじめに

物質を材料として活用するために電子状態の理解が必要となる。電子状態を明らかにするための各種スペクトロスコープが急速に発展してきている。その背景には、大型放射光施設（SPring-8）や大強度陽子加速器施設（J-PARC）など、世界トップレベルの実験施設が整えられ、本格的に稼動を開始したことが挙げられる。これらの施設により、これまでの実験データを質的にも量的にも遥かに上回る結果が得られており、電子状態の時間的・空間的スケールの全貌が解明されつつある。

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

銅酸化物を始めとした強相関電子系では、それまでのバンド絶縁体や金属とは異なった電子状態と物性が知られている。例えば、電荷ストライプなどの電荷不均一性や、特定の格子振動の特異なソフトニングなどが挙げられる。これらの問題は強相関電子系のスピン・電荷ダイナミクスと密接に関わっており、その解明が重要課題となっている。また、鉄系超伝導体は、銅酸化物と同様に層状構造を持つが、スピンや電荷などの自由度に加え、軌道の自由度が重要になる。この物質の超伝導状態と、軌道の自由度や結晶の局所構造との相関を解明することが求められている。

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

2. 研究経過

超伝導研究に的を絞って、X線散乱、中性子散乱、角度分解光電子分光(ARPES)、光吸収・ラマン散乱など各種分光法や走査型トンネル顕微鏡 (STM)、核磁気共鳴 (NMR) などの専門家が一同に会するワークショップはあまりない。このワークショップでは、これら各種スペクトロスコープの専門家に理論研究者を加えて、お互いのデータを比較検討しながら議論が進められた。鉄系超伝導体の発見から3年近くが経過し、凄まじい勢いで実験データが蓄積されているが、超伝導秩序変数の対称性においてすら研究者間で意見が一致しているとは言えない状況にある。また、第一原理計算に基づく理論計算と実験結果との食い違いについても解消さたとは言えない。このワークショップを通じて、異なる手法を持つ専門家がお互いのデータの整合性を議論し、これら未解決となっている問題の解決に向けた方向を探った。この議論から、超伝導研究のみならず、今後の強相関電子系の新しい研究テーマが開拓されると期待される。

ワークショップを開催するにあたり、金属材料研究所 I C C (International Collaboration Center) からの財政的支援を得て共同開催とし、海外から10名の講演者を招待した。また、日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター（センター長：前川禎通）、科学研究費特別推進「4次元空間中性子探査装置の開発と酸化物高温超伝導体の研究」（代表者：日本原子力研究開発機構 新井正敏）と共催し、各々から海外からの講演者1名に対する財政的支援を受けた。

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

3. 研究成果

ワークショップは、金属材料研究所の講堂において 2010 年 8 月 9 日(月)~11 日(水)の日程で開催した。プログラムは口頭発表 35 件で構成し、うち 11 件が海外からの発表であった。講演内容で大まかに分類すると、鉄系超伝導体が 20 件、高温超伝導体が 15 件、また、実験 28 件、理論 7 件という構成であった。参加者は 89 名、うち 17 名が海外からの参加者で、活発な議論がなされた。以下にプログラムの詳細を掲載する。

August 9 (Mon)

13:20-13:30 Opening

Chair: M. Fujita (IMR)

13:30-13:55 S. Uchida (Tokyo)
Nematicity in cuprates and Fe-arsenides

13:55-14:20 D. Reznik (Colorado, USA)
Interplay between phonons and magnetism in 122 ferropnictides

14:20-14:45 S. Shamoto (JAEA)
Low-energy spin excitations on $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$

Break

Chair: S. Maekawa (JAEA)

15:00-15:25 Ming Yi (Stanford, USA)
Symmetry breaking orbital anisotropy on detwinned $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

15:25-15:50 A. Fujimori (Tokyo)
Three-dimensional electronic structure of Fe pnictides

15:50-16:15 A. Ino (Hiroshima)
Mass-enhancement factor and electron-coupling spectrum in the nodal direction of high- T_c cuprates

Break

Chair: M. Mori (JAEA)

16:30-16:55 P. Prelovsek (Ljubljana, Slovenia)
Anomalous transport properties of iron pnictides and cuprates: Phenomenological theory and modeling

16:55-17:20 H. Kontani (Nagoya)
Orbital fluctuation mediated superconductivity in iron pnictides: Analysis of multiorbital Hubbard-Holstein model

17:20-17:45 E. Kaneshita (Kyoto)
Charge and spin excitations in iron pnictides

18:00-20:00 Banquet

August 10 (Tue)

Chair: T. Tohyama (Kyoto)

9:30-9:55 S. Tajima (Osaka)
Anomalous behavior of anti-node electrons in high T_c superconducting cuprates

9:55-10:20 A. Pasupathy (Columbia, USA)
Visualizing the superconducting phase transition in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ at the atomic scale

10:20-10:45 T. Nishizaki (IMR)
Scanning tunneling microscopy/spectroscopy in iron-pnictide superconductor
 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$

Break

Chair: Y. Koike (Tohoku)

11:05-11:30 A.Q.R. Baron (Spring-8)
Recent results from inelastic X-ray scattering: Phonons in pnictides (vs. YBCO),
anisotropic polarization in NiO, and the next generation

11:30-11:55 K. Ishii (Spring-8)
Dynamical charge correlation in cuprates studied by resonant inelastic x-ray
scattering

11:55-12:20 M. Kubota (PF KEK)
Study of strongly correlated electron systems by resonant soft X-ray scattering

Lunch

Chair: Y. Endoh (IIA)

13:50-14:15 J. M. Tranquada (Brookhaven National Lab, USA)
Striped superconductivity in $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$

14:15-14:40 M. Matsuura (IMR)
Possible control of exchange interaction J by Ni-doping in $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$

14:40-15:05 Seung-Hun Lee (Virginia, USA)
Magnetic correlations in $\text{Fe}_{1+\delta}(\text{Se},\text{Te})$

Break

Chair: J. Mizuki (Spring-8)

15:25-15:50 R. Kajimoto (J-PARC)
Recent progress in inelastic neutron scattering in J-PARC for the study on strongly
correlated electron systems

15:50-16:15 A. Iyo (AIST)
Synthesis of LnFeAsO-based superconductors with heavier Ln = Ho and Er

16:15-16:40 Y. Takano (NIMS)
Mysterious properties in 11 family Fe-based superconductor

Break

Chair: T. Yoshida (Tokyo)

17:00-17:25 Donglai Feng (Fudan, China)
Electronic structure of iron-based superconductors and their parent compounds

17:25-17:50 Y. Ishida (ISSP)
Time-resolved ARPES on Cu and Fe based superconductors

17:50-18:15 T. Shibauchi (Kyoto)
Non-Fermi-liquid transport properties and non-universal gap structure in
iron-based superconductors

August 11 (Wed)

Chair: J. Akimitsu (Aoyama)

- 9:00-9:25 Y. J. Uemura (Columbia, USA)
Phase separation of unconventional superconductors in the overdoped/pressured regions
- 9:25-9:50 T. Adachi (Tohoku)
Development of Cu-spin correlation in the Bi-2201 high- T_c superconductor probed by muon spin relaxation
- 9:50-10:15 R. Kadono (KEK)
Pseudogap state in Bi2201 probed by muon Knight shift

Break

Chair: K. Yamada (Tohoku)

- 10:35-11:00 G. Khaliullin (MPI, Germany)
Enhanced superexchange correlations near the oxygen dopants in cuprate superconductors
- 11:00-11:25 Fuchun Zhang (Hongkong, China)
Phenomenological theory for under-doped cuprates
- 11:25-11:50 M. Ogata (Tokyo)
Order parameters and impurity effects in iron-pnictide superconductor
- 11:50-12:15 K. Kuroki (Univ Electro-Communications)
The origin of the lattice structure sensitivity of the superconductivity in the cuprates and the iron pnictides

Lunch

Chair: H. Fukuyama (Tokyo Univ Science)

- 13:50-14:15 M. Sato (Nagoya)
Study of the superconducting symmetry of $\text{LnFe}_{1-y}\text{M}_y\text{AsO}_{1-x}\text{F}_x$ (Ln=La, and Nd; M=Co, Mn, Ru) - Impurity effects and NMR
- 14:15-14:40 K. Ishida (Kyoto)
NMR studies on iron-pnictide superconductor $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$
- 14:40-15:05 H. Mukuda & N. Shimizu (Osaka)
NMR/NQR studies in multilayered cuprates and Fe-pnictides
- 15:05-15:30 Guoqing Zheng (Okayama)
Ground state, its doping evolution and the pairing symmetry of high- T_c cuprates and Fe-pnictides revealed by NMR
- 15:30-15:40 Closing

2008年2月に4元系化合物 $\text{LaFeAs}(\text{O},\text{F})$ の超伝導転移温度 (T_c) が 26K を示すことが報告されて以降、鉄系超伝導体の激しい物質探索競争が行われている。3元系、2元系の化合物に加え、伝導面間に分厚い遷移金属酸化物層を含むような系までが 30K 以上の T_c を有することが見出されている。これら多様な結晶構造をもつ鉄系超伝導体であるが、超伝導状態を得る方法の一つは、銅酸化物と同様に電子密度の制御である。化学置換で電子密度を制御するのだが、酸素をフッ素に置き換える以外に鉄をコバルトに置き換える選択肢がある。また、 BaFe_2As_2 などの3元系化合物の場合、Ba を K に置換することでも電子密度が制御可能である。一方で、砒素をリンに置き換えていくだけでも超伝導状態の出現が報告されている。この場合、結晶全体の電子密度に変化は無いが、化学的圧力を変化させ、結晶に何らかの構造変化を加えたことになる。この点は銅酸化物超伝導体と著しく異なる点である。ワークショップでは、電子密度制御による超伝導相と、化学的圧力を変化させて現れる超伝導相との比較検討が行われた。そして、電子密度制御による超伝導相の対称性は s_{\pm} であるのに対し、化学的圧力変化で得られた超伝導秩序は s_{\pm} とは異なる対称性であることが報告された。

鉄系超伝導体における電子状態の異方性についても盛んに議論が交わされた。この物質の母物質は

反強磁性状態であるが磁気転移に構造転移が伴う。双晶を排除した純良結晶の電子密度を精密に制御して電気抵抗の異方性を測る実験が行われた。その結果、磁気転移に伴い伝導面内の電気抵抗の異方性が発達することが分かってきた。そして、この輸送係数の実験結果は、円偏光を用いた角度分解光電子分光 (ARPES) によって得られた結果と対応する。ARPES の観測結果から、反強磁性状態でもフェルミ面が残っているが、そこに寄与する鉄の d 軌道が、 yz , zx のどちらか一方であることが分かった。また、面内の異方性のみならず、3次元性が重要になる場合もあることが、ARPES の実験で明らかになってきた。特に、 $3z^2 - r^2$ の寄与と超伝導状態との相関について議論された。このように、鉄系超伝導体では軌道自由度の果たす役割が大きい。フェルミ面のネスティングによるスピンゆらぎが超伝導の発現に重要であるという理論研究の報告に加え、軌道揺らぎが超伝導発現の起源だとする理論報告もなされた。

このように、鉄系超伝導体は、多様な結晶構造に加え、電子の軌道自由度があるため、電子状態の全体像を捕らえるのが困難な現状となっている。そのため、多様な研究手法を持つ専門家が一堂に会し、様々な角度から膨大な実験データに関して比較検討を行うことが不可欠であり、このワークショップでの総合的な討論を通じて、鉄系超伝導体の超伝導発現機構を精緻な理解へ一歩近づいたと言える。鉄系超伝導体の発見後間もなく T_c は 55K まで上昇したものの、その後 55K を大きく越える新物質は発見されていない。一部には T_c の上昇に進展が見られないことを悲観する意見もあるようだ。しかし、最初の銅酸化物超伝導体が 1986 年に発見されてから $T_c = 130K$ の水銀系銅酸化物が報告されるまで 7 年近くかかっている。電子状態を詳細に調べ、比較検討を積み重ねることで、より高い T_c を持つ物質を探り当てることが出来るはずである。この物質が、50K 以上の高い臨界温度を持つメカニズムは必ずしも解決されたとは言えない。しかし、それが理解された暁には物性物理に新たな視点が加わり、その先にはより高い T_c 実現を含め、多くの基礎科学および材料科学の発展が待ち受けているはずである。

このような研究者たちの努力は、高温超伝導体の発見直後から脈々と続けられているものである。高温超伝導体については、未解決となっている電荷ダイナミクスの研究に対する方向性や、超伝導ギャップと擬ギャップの関係、ギャップの空間的不均一性と T_c との相関などが議論された。高温超伝導体 Bi2212 には CuO_2 面内に正孔を供給するための過剰酸素が存在し、空間的不均一性が残ってしまう。幸運にも過剰酸素は面外にあるため、超伝導性が大きく損なわれることはないようである。むしろ、走査型トンネル顕微鏡 (STM) による観測で、結晶中にランダムに分布した過剰酸素近傍でエネルギーギャップが増大していることが報告された。これに対して理論研究の報告もなされ、過剰酸素と頂点酸素の集団が分子のように振舞い分極することで CuO_2 面内の電荷を遮蔽し、面内の磁気交換相互作用が増加する機構が提案された。面外にいる酸素の分極が超伝導性を制御しているという点で物質開発に対する新しい指針を与えていると言える。STM を用いた別の実験では、擬ギャップ相で面内に異方性が現れることが報告された。このような異方性を含めた面内の空間的不均一と擬ギャップとの関係は、ミュオンを用いた実験研究でもなされた。特に、不均一性とストライプ相との相関が議論された。そして、ストライプ相の詳細な性質については中性子を用いた実験研究による報告が行われ、密度波状態を背景に持つ新しい超伝導状態の可能性が提案され、ARPES の実験結果との比較検討が行われた。

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

4. まとめ

このワークショップでは、各種分光法の専門家や理論家が、お互いのデータや計算結果の整合性を議論した。鉄系超伝導体と銅酸化物超伝導体に関する最新の研究成果が報告された。鉄系超伝導体では、多様な結晶構造に加え、電子の軌道自由度があるため、電子状態の全体像を捕らえるのが困難な現状となっていたが、今回のワークショップの議論から、軌道自由度の重要性が浮き彫りとなってきた。銅酸化物超伝導体に関しても、異なる測定手法によって得られた実験データを比較検討することで、空間的不均一性や異方性などの新たな問題が見出されてきた。観測手段や実験装置の進歩にも目を見張るものがあった。金属材料研究所は、各種スペクトロスコープを用いた強相関電子系の研究で世界をリードしている。どのような困難に直面しようとも、今後もこの分野で研究の方向性を世界に向け発信し続けていかなければならない。