

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

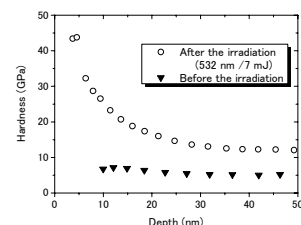


図 3 レーザー照射前後におけるチタン表面硬さプロファイル[1]

4. ま と め

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

[1] 大津直史、我妻和明; 日本鉄鋼協会 2010 年秋季大会 (札幌)

[2] N. Ohtsu, M. Yamane, K. Kodama, K. Wagatsuma; Applied Surface Science 257 (2010) 691-695

単体ヒ素の新構造とランダム構造

研究代表者名

熊本大学・自然科学研究科・吉朝 朗

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・杉山和正、国立科学博物館・宮脇律郎・松原 聡

1. はじめに

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

2. 研究経過

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

3. 研究成果

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

4. ま と め

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

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

[2] Crystal structure and chemistry of conichalcite, $\text{CaCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$. S.Sakai, A.Yoshiasa, K.Sugiyama et al. J Minerl. Petrol. Scie, 104, (2009) 125-131

[3] Synthesis of Single Crystal $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{AsO}$ ($x=0.001-1.00$) Solid-solution and Electrical Conduction mechanism at High Temperature and Pressure. A.Yoshiasa, K.Sugiyama, et al. Journal of Crystal Growth, 311, (2009) 974-977

熱電材料物質TlInSe₂の3次元原子イメージ

研究代表者名

広島工業大学・工学部・細川伸也

研究分担者名

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

1. はじめに

Tl系熱電材料の一つであるTlInSe₂は、非常に大きな熱電能（～100μV/K）と小さな熱伝導度を持つ半導体的な性質を示す反面、比較的大きな電気伝導度を持つため、熱起電力を利用した発電を現実のものとする熱電材料として、非常に有望な物質の一つである[1]。室温でのTlInSe₂の結晶構造は、これまでのX線粉末回折実験より求められており、InSe₄正四面体ユニットが作る一次元的な枠組みのすき間を、Tl⁺イオンが鎖となって埋めている。この一次元的な結晶構造が電子状態や格子振動状態に大きく影響し、この物質の奇妙な物性を生み出している。特に相転移によるTl原子位置およびゆらぎの小さな変化が熱電材料としての性能に大きく影響を与える。しかしながら、通常の粉末回折法では中距離に配置された個別原子のゆらぎの情報を得ることは極めて難しいため、これまでわれわれは、蛍光X線ホログラフィー（XFH）法によって3次元原子配列イメージを構築することに取り組んできた。昨年度の共同研究により、室温のインコメンシュレート相においてTlInSe₂単結晶のXFH実験を行い、Tl原子およびSe原子のまわりの原子像を得た[2,3]。その結果、Tl原子の原子位置は大きくゆらいでおり、またそのゆらぎは独立ではなく、最近接In原子と協調しながら起こっているらしいことを見いだした。

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

2. 研究経過

TlInSe₂単結晶試料は、アゼルバイジャン国立科学アカデミーのマメドフ教授よりご提供いただいた。低温粉末X線回折実験は、東北大学金属材料研究所の強磁場超伝導材料研究センターに設置されている低温粉末X線回折装置を用いて、室温より20 Kまでの温度範囲で行った。また、低温XAFS実験は、高エネルギー加速器研究機構（KEK）のPFのBL9CビームラインでTl L₂吸収端付近の測定を、PF-ARのNW10AビームラインでIn K吸収端付近の測定を、それぞれ室温より25 Kまでの温度範囲で行った。測定は同じ粉末試料を用いて行った。

3. 研究成果

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

ると考えられるので、さらに詳細にリートベルト解析を現在行っている。

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

4. まとめ

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

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

5. 謝辞

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

引用文献

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

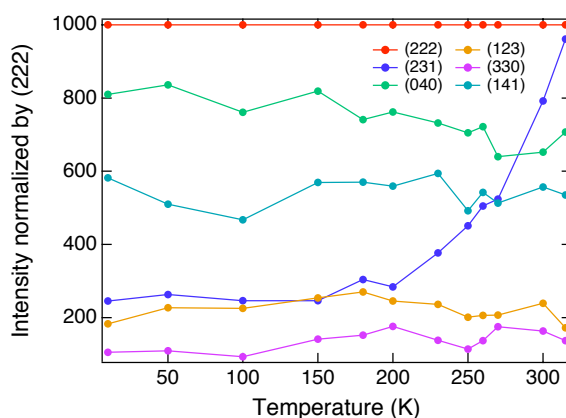


図1 粉末X線回折実験によって得た、ピーク強度の温度変化

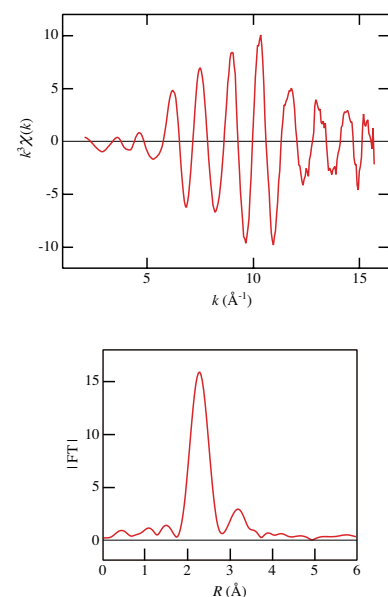


図2 室温におけるIn K XAFS信号（上）とそのフーリエ変換（下）

研 究 課 題 名

隕石中に見られる Ca_2SiO_4 - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 固溶体の構造

研究代表者名
東京大学・大学院理学系研究科・三河内 岳

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・杉山 和正

1. はじめに

Ca_2SiO_4 - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 固溶体 (C_2S - C_3Pss) は、溶銑の脱リン時に発生するスラグの主要構成物質の一つとなっており、Silicocarnotite と Nagelschmidite の 2 つの中間化合物が存在する。しかし、自然界でのこれらの中間化合物の産出は極めて限られており、天然鉱物試料からの結晶構造解析も困難となっている。これまでに、アングライトと呼ばれる隕石グループ中に Nagelschmidite 組成に近い化合物が見つかったが、結晶サイズが 20 μm 程度しかなく、やはりその詳細な結晶構造は明らかになっていなかった。我々は、平成 21 年度より C_2S - C_3Pss で中間化合物の合成を試み、生成物とアングライト隕石中に含まれる C_2S - C_3Pss 未知中間化合物との比較を行ってきた。アングライトは太陽系最古の火成岩であることから、この隕石の結晶化過程を明らかにすることは、太陽系誕生時の火成活動を理解する上で非常に重要である。また、 C_2S - C_3Pss の材料科学における重要性から、本研究は学際的側面の強い極めてユニークな研究課題である。

2. 研究経過

これまでに、アングライト隕石中の C_2S - C_3Pss 未知中間化合物について、ラマン分光や電子線後方散乱回折 (EBSD) などを行ってきた結果、この相が glaserite 構造を持つことが明らかになってきた。また、合成実験により得られた Nagelschmidite 組成の化合物の結晶構造解析から、この構造が α - C_2S の構造の a 軸方向に 2 倍、 c 軸方向に 3 倍の長周期構造を持つことも明らかになった。平成 22 年度には、ユークライト隕石の低温での加熱実験 (1050~1100 $^{\circ}\text{C}$) によって得られている C_2S - C_3Pss 中間化合物を東大・理・地球惑星科学の電子線マイクロプローブ (EPMA) を用いて定量分析を行った。また同時に、東大・理・地球惑星科学の電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) と EBSD を用いて分析して、菊池線のデータ取得を行った。これと並行して、近年新しく発見されたアングライト隕石中に最大 500 μm の含ケイ素 Ca リン酸塩が見出されたので、東北大・金研・杉山研究室の単結晶 X 線回折装置を用いて単結晶 X 線回折実験により構造解析を行った。また、東大・理・地球惑星科学の EPMA で化学組成分析、赤外顕微鏡で水の存在確認、高エネ研で鉄の X 線吸収微細構造 (XANES) 分析を行った。

3. 研究成果

ユークライト隕石の加熱実験によって得られている C_2S - C_3Pss 中間化合物は、大きさが最大 10 μm 程度であり、分析手法は限られていた。EPMA による分析の結果、アングライト隕石中の C_2S - C_3Pss 中間化合物とよく似た化学組成を持っていることが明らかになった。しかし、EBSD で得られた菊池線は glaserite 構造では説明することができず、 C_2S - C_3Pss に未知の中間化合物が存在する可能性があることが分かった。また、近年新しく発見されたアングライト隕石中の含ケイ素 Ca リン酸塩は、 $\text{SiO}_2=8 \text{ wt\%}$ ほどのケイ素を含有しているが、単結晶 X 線回折実験の結果、アパタイトと同じ結晶構造 (六方晶系、空間群 $P6_3/m$ 、 $a=9.479(3) \text{ \AA}$ 、 $c=6.970(2) \text{ \AA}$) を持っていることが明らかになった。放射光 X 線を用いた鉄 XANES 分析の結果、鉄はほとんど 3 価であり、赤外顕微鏡による分析では水の存在は確認されなかった。これらの結果を元に行った構造解析の結果は、おおよそシリカ含有アパタイトと言うことで説明可能であった。

4. まとめ

以上の結果から、新しく見つかったアングライト隕石中の含ケイ素 Ca リン酸塩は含ケイ素アパタイトであることが明らかになった。この相は $\text{SiO}_2=8 \text{ wt\%}$ ほどであり、これまでに見つかったアングライト隕石中の C_2S - C_3Pss 未知中間化合物 ($\text{SiO}_2=10\text{-}15 \text{ wt\%}$) に比べてシリカ含有量が少ない。しかし、アパタイトも glaserite 構造であることから、アングライト隕石中の C_2S - C_3Pss 未知中間化合物はいずれも含ケイ素アパタイトである可能性が示唆された。ユークライト隕石の低温溶融実験 (約 1050-1100 $^{\circ}\text{C}$) において得られた C_2S - C_3Pss に未知の中間化合物は、glaserite 構造ではないことが明らかになったため、この相を含めて、隕石中の C_2S - C_3Pss については、より詳細な解析が今後も必要である。

研 究 課 題 名

三次元透過電子顕微鏡法によるシリカメソ多孔体の構造評価

研究代表者名

大阪府立大学・ナノ科学材料研究センター・阪本康弘

1. はじめに

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

2. 研究経過

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

3. 研究成果

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

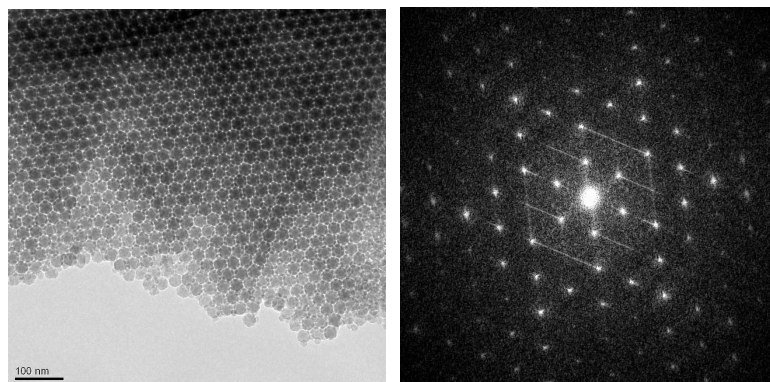


図 1 シリカメソ多孔体の透過電子顕微鏡像（左）とそのフーリエ回折図形（右）。

4. ま と め

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