

第1章 研究の現状と今後の計画（概要）

1. 金属物性論研究部門

部門担当教授 前川 禎通 (1997.4 ~)

【構成員】

教授：前川 禎通／助教授：遠山 貴巳／助手：小山 富男、高橋 三郎、小椎八重 航

産学官連携研究員：市村 雅彦／COE フェロー：森 道康／研究支援者：筒井 健二

産学官連携研究員：松枝 宏明事務補佐員 [3名]／大学院生 [4名]

【研究成果】

当研究部門では、遷移金属酸化物やナノ構造物質における電子物性の理論的研究を行っている。これらの物質・材料では電子相関により、電子の内部自由度である電荷・スピン・軌道が互いに絡み合い、その結果、多様な量子効果が期待されることから、次世代エレクトロニクス材料開発のための基礎研究と位置付けられる。

2005年度では、遷移金属酸化物における電子相関と結晶構造の関係 (*Ref. 1, 2, 3*)、強磁性ナノ細線における電流と磁壁の相互作用 (*Ref. 4*) 及び強磁性／超伝導ナノ接合を用いた量子計算素子の原理 (*Ref. 5*) について理論的提言を行った。

(1) 電子相関の効果は、物質の結晶格子に強く依存する。この年度では Cu 酸化物高温超伝導体における多層構造と超伝導物性の関係、Co 酸化物等で見られるフラストレートした格子での電子相関の効果等を明らかにした。

(2) ナノ構造磁性体では、電流の持つスピンの情報が構造体全体で保たれるため、電流と磁化の間でのスピン角運動量の保存則が存在し、この保存則を通じた電流と磁化の相互作用が生じることを明らかにした。この相互作用は、さまざまなナノデバイスの基本原理になることも示した。

(3) 強磁性／超伝導ナノ接合では、超伝導状態が強磁性体に侵入する結果、 π -状態と呼ばれる特異な超伝導状態が出現する。この状態を超伝導リングに組み込むことにより、磁場を必要としない新しい量子計算素子が可能であることを提言した。

Ref. 1 M. Mori and S. Maekawa

Effect of Antiferromagnetic Planes on the Superconducting Properties of Multilayered High-Tc Cuprates

Physical Review Letters, Vol. 94, (2005) 137003-1-137003-4

Ref. 2 N. Bulut, W. Koshibae, and S. Maekawa

Magnetic Correlations in the Hubbard Model on Triangular and Kagome Lattices

Physical Review Letters, Vol. 95, (2005) 037001-1-037001-4

Ref. 3 T. Tohyama, K. Tsutsui, and S. Maekawa

Theory of RIXS in strongly correlated electron systems: Mott gap excitations in cuprates

Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 66, (2005) 2139-2144

Ref. 4 S. E. Barnes and S. Maekawa

Current-Spin Coupling for Ferromagnetic Domain Walls in Fine Wires

Physical Review Letters, Vol. 95, (2005) 107204-1-107204-4

Ref. 5 T. Yamashita, K. Tanikawa, S. Takahashi, and S. Maekawa:

Superconducting pi Qubit with a Ferromagnetic Josephson Junction

Physical Review Letters, Vol. 95, (2005) 097001-1-097001-4

【研究計画】

物理学には二つの大きな方向がある。一つは自然をできるだけ細かく分割していき、それを構成する基本粒子の本質を極めようとするもの、もう一つは基本粒子（電子、原子など）が集合して、いかに自己組織的に自然を組み立てていくかを明らかにしようとするものである。前者の代表格が素粒子物理学であり、後者の代表格が物性物理学である。

当研究部門では、遷移金属酸化物やナノ構造磁性体などを取り上げ、強く相互作用する電子の集団の示す多様性を明らかにするとともに、その多様性をいかにコントロールし、次世代のエレクトロニクス等へ発展させることをめざしている。

強く相互作用する電子の集団は量子多体系である。その物性を理論的に研究するため、当部門では、数値的厳密対角化法、量子モンテカルロ法、密度行列くり込み群法等の計算物理学的手法を活用し、ナノサイエンス・テクノロジーの新しい方向を開拓していく。

2. 結晶物理学研究部門

部門担当教授 中島 一雄 (1998.10 ~)

【構成員】

教授：中島 一雄／助教授：宇佐美 徳隆／講師：佐崎 元／助手：藤原 航三、野瀬 嘉太郎

産学官連携研究員：藩 伍根、大平 圭介／COE フェロー：郡司 敦／技術補佐員：岸本 睦義

事務補佐員 [1名]／大学院生 [9名]／学部生 [2名]／研究生 [1名]

【研究成果】

結晶物理学研究部門では、結晶成長物理の理解に基づく結晶成長技術の開発と新しい概念の結晶の創製を基軸として、太陽電池用高品質 Si 系バルク結晶、多元系バルク単結晶、有機結晶など広範な材料の結晶成長に関する研究を進めている。また、結晶成長の研究過程で見出した、3次元的に自在の形状を有する結晶の高温加圧加工技術(**Ref.1**)を発展させ、従来になかった結晶レンズ/ミラーの研究開発に取り組んでいる。

高効率太陽電池の主流結晶材料である Si バルク多結晶の研究では、融液成長の「その場観察」などの基礎研究により得られた知見に基づき、組織制御された高品質 Si バルク多結晶の成長技術として「デンドライト利用キャスト成長法」を提案した。本成長技術を用いて、結晶粒方位、粒サイズ、粒界性

格などを制御した高品質 Si バルク多結晶を実現できた。この新結晶を用いて太陽電池を作製した結果、従来の Si バルク多結晶の成長技術では得られなかった高効率な太陽電池が得られることが分かった。また、Si バルク多結晶も従来よりも品質が高く、実用技術として、国内国外の企業・研究機関から注目されるようになった。現在、有力国内太陽電池メーカーと共同研究をしており、実用化に一步一步近づいている。すなわち、本研究成果は、Si バルク多結晶の太陽電池の分野で、高効率化への独自の切り口として、大きな反響を得ている。

また、結晶成長中に結晶内に導入される不純物や歪みを低減するための新しい成長技術として「中心凝固キャスト法」を提案し、その有用性を実証した。結晶成長過程における Ge の導入効果についても研究を進め、少量の Ge が、優先成長方位の劇的な変化をもたらすという知見を得ている (*Ref. 2*)。

3 次元的に自在の形状を有する結晶の高温加圧加工法を用いた形状結晶の研究では、硬くて脆い Si や Ge などの半導体結晶を種々の形状に加工し、種々の結晶レンズ/ミラーの作製に成功した。この結晶は、曲面に沿って格子が変形していることがわかり (*Ref. 3*)、X 線の一点集光が可能にできる X 線用 Johansson 型モノクロメーターをはじめ、さまざまな応用を目指して、研究開発を進めており、大きな分野への発展が期待できる。

多元系バルク単結晶の研究では、種結晶を優先成長方位に選定することにより多結晶化が抑制可能であることに着想し、優先成長方位の簡便な探索方法を開発するとともに、その有効性を SiGe バルク単結晶の実現により実証した (*Ref. 4*)。バルク基板上的歪み Si の成長は、従来の Si 基板上的 SiGe 擬似基板と比較して、歪みや方位の揺らぎが大幅に低減できることを示した。

有機結晶の研究では、水素終端 Si(111) 基板上的 PTCDA 分子の成長において、微傾斜基板を利用することによる対称性の低下が、分子の面内配向と核形成頻度の制御に利用可能であることを見出した (*Ref. 5*)。また、LEEM による分子レベルでの有機結晶の成長過程の直接観察を通して、結晶成長メカニズム解明にも取り組んでいる。これらの知見は、有機分子薄膜結晶の高品質化や、デバイス応用に生かされる。

Ref. 1 K. Nakajima, K. Fujiwara, W. Pan, and H. Okuda

Shaped silicon crystal wafers obtained by plastic deformation and their application to silicon crystal lenses

Nature Materials, 4, (2005) 47-50

Ref. 2 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

Journal of Crystal Growth, 275, (2005) 467-473

Ref. 3 K. Nakajima, K. Fujiwara, and W. Pan

Hemisphere-shaped Si crystal wafers obtained by plastic deformation and preparation of their solar cells

Journal of Electronic Materials, 34, (2005) 1047-1052

Ref. 4 Y. Azuma, N. Usami, K. Fujiwara, T. Ujihara, and K. Nakajima

A simple approach to determine preferential growth orientation using multiple seed crystals with random orientations and its utilization for seed optimization to restrain polycrystalline of SiGe bulk crystal

Journal of Crystal Growth, 276, (2005) 393-400 G. Sasaki,

Ref. 5 T. Fujino, N. Usami, T. Ujihara, K. Fujiwara, and K. Nakajima

Effects of vicinal steps on the island growth and orientation of epitaxially grown perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) thin film crystals on a hydrogen-terminated Si(111) substrate

Journal of Crystal Growth, 273, (2005) 594-602

【研究計画】

以下の4つのテーマを主体に研究を進める。

(1) 高効率太陽電池用結晶の研究

融液成長のその場観察技術などの基礎研究を通して得られた Si 結晶の成長メカニズムに関する知見をもとに、デンドライト結晶を利用して高効率太陽電池用の高品質 Si バルク多結晶を得ることができる、独自の Si バルク多結晶の成長技術（デンドライト利用キャスト成長法）を開発した。これらの研究は国内外から高い評価を得ており、今後はこの技術を用いて、実用化に資するような高品質な Si バルク多結晶、その結晶を用いた高効率太陽電池の開発を目指して、これらの研究をさらに推進していく。

- ・高品質 Si バルク多結晶の独創的な成長技術（デンドライト利用キャスト成長法と中心凝固キャスト成長法）の実用化研究と変換効率 18% 以上の高効率太陽電池の開発
- ・極めて熱平衡に近い Si 融液からの液相エピタキシャル成長法による高品質 Si 薄膜の研究
- ・Si 結晶のその場成長過程観察技術を用いた融液成長の初期メカニズムの解明

(2) 高温加圧加工法を用いた形状結晶ウェハーの研究

高温加圧加工法を用いて、Si 結晶や Ge 結晶を 3 次元的に自在の形状に加工できることを見出した。この発見を用いると、従来不可能であった数々の応用が可能になる。特に、Si 結晶や Ge 結晶を用いた結晶レンズ/ミラーの研究・開発による、高効率太陽電池、X 線の一点集光用結晶モノクロメーター、放射光用結晶レンズなどに大きな期待が寄せられている。

- ・Si 及び Ge 結晶を用いた X 線の一点集光用 Johansson 型モノクロメーターの研究
- ・放射光用かまぼこ型結晶レンズの研究

(3) 多元系バルク基板結晶の成長と歪み制御ヘテロエピタキシャル構造の研究

独自の成長法により均一組成で良質な SiGe バルク単結晶を作製し、これらを基板として歪みを制御した新たな電子デバイスの創製を目指す。

- ・固液界面温度制御法&フローティングゾーン法による均一組成の SiGe、InGaAs バルク単結晶の成長

・SiGe 基板上高品質歪み Si および Ge 薄膜のエピタキシャル成長、InGaAs 基板上高 In 組成 InGaAsN 薄膜結晶の成長と電子・光物性評価

(4) 有機材料の結晶成長の研究

LEEM および独自に開発した一分子観察蛍光顕微鏡という特殊な装置を用いたその場観察を利用して、有機分子の成長機構の解明を目指す。さらに、これらの知見をもとにして、高品質有機薄膜結晶の作製、高効率有機薄膜太陽電池の作製への展開を図る。

- ・ LEEM を用いた有機半導体薄膜のエピタキシャル成長過程の微視的機構解明
- ・ 高品質薄膜結晶とヘテロ界面モルフォロジーを制御したバルクヘテロ構造有機薄膜太陽電池の作製
- ・ 格子欠陥発生機構の解明に向けたタンパク質結晶成長素過程の分子レベルその場観察

3. 磁気物理学研究部門

部門担当教授 野尻 浩之 (2004. 4 ~)

【構成員】

教授：野尻 浩之／助手：茂木 巖、大島 勇吾、CHOI KWANG YONG

事務補佐員 [1 名] / 学部生 [1 名] / 研究生 [1 名]

【研究成果】

磁気物理学部門では強磁場を用いた磁性体の研究および強磁場を用いた材料開発を推進している。本年度の成果は以下の通り。

(1) 20 面体構造を有するスピン多面体の磁性において、幾何学的フラストレーションによる準安定状態の発現を見だし、異なる多面体やプリズム構造との比較により、その起源がエネルギー準位の大きな縮退によることを示した。1)

(2) スピンカイラリティの磁化過程、エネルギー準位、量子トンネリングにおける役割を、磁性イオンや対称性の異なる三角リングに関する比較検討から明らかにし、高速掃引磁場により非断熱遷移が実現できることを実証した 3)。

(3) 放射光と強磁場を組み合わせた研究のために超小型のパルス強磁場発生装置を開発し、世界で初めて 50 テスラを超える超強磁場での X 線吸収実験を行い、価数揺動や価数転移を研究する新手法を確立した 2)。

(4) 単分子磁石における量子トンネルと対称性の関連やパリティ効果などに関して、高周波 ESR 等を用いてその微視的な機構を明らかにした。4)

(5) 磁気電解重合によりポリアニリンにキラリティが発現し、キラルな分子認識が可能となることを見いだした 5)

これらの研究は国内外の 10 以上のナノ磁性体の研究グループとの活発な共同研究として展開された。また一連の研究を通して、時間変化する磁場を用いてナノスピン系の量子ダイナミクスを制御

することが有力な手法であることを確立した。また量子ビームと強磁場を組み合わせた新実験手法の確立に関して国内外で先導的な役割を果たした。

Major research subjects of our group are study of magnetism under very strong magnetic fields and the material processing by using high magnetic fields. Major results are as follows. (1) Investigation of spin polyhedrons, especially the effect of degeneracy in the formation of metastable states, (2) Role of spin chirality on quantum tunneling in spin triangles and the realization of adiabatic magnetization process in ultra-fast sweeping magnetic fields 3), (3) The world record in high field X-ray spectroscopy and application to the valence state transition 2), (4) Study of quantum tunneling and spin parity effect in single molecular magnets by using high frequency ESR. (5) Control of chirality in the high field processing.

These researches have been performed as the domestic and the international collaborations with more than 10 different groups. It has been established that time depending magnetic fields are the unique and the useful tool to manipulate nano-spin systems quantum mechanically. Our group has lead the development of instrumentation for research by combining of the high magnetic field and quantum beam.

Ref. 1 H. Nojiri

Competing spin phases in geometrically frustrated magnetic molecules
Physical. Review. Letters. , 94, (2005), 017205-1-017205-4

Ref. 2 H. Nojiri

X-ray diffraction experiments under pulsed magnetic fields above 30 T
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 238, (2005), 233-236

Ref. 3 H. Nojiri

Effect of spin chirality on magnetization in triangular rings
PROGRESS OF THEORETICAL PHYSICS SUPPLEMENT, 159, (2005), 292-296

Ref. 4 H. Nojiri

A heterometal single-molecule magnet of $Mn_2Ni_2Cl_2-Ni-III-Cl-II(salpa)_2$
J. Am. Chem. Soc. (2005)

Ref. 5 H. Nojiri

Chirality of Magneto-electropolymerized Polyaniline Electrodes
Jpn. J. Appl. Phys. (2005)

【研究計画】

磁気物理学部門では強磁場を用いた磁性体の研究および強磁場を用いた材料開発を遂行するために以下のような研究計画を推進する。

(1) 磁性体における内部自由度としてのスピнкаイラリティの役割を、様々なリング構造を有する単位分子が連結して構成される磁性体において探求する。とりわけて、スピントラップの基底状態と量子相転移に関する研究を推進し、スピン軌道系との関連を含めて展開を図る。

(2) ナノ磁性体の量子操作においてもっとも重要な点はデコヒーレンスの制御である。この点に関して、核スピンと電子スピンの纏れ合いによる量子トンネルの機構を精査し、時間依存する磁場による量子状態の制御法を開拓する。

(3) 磁場中材料プロセスの手法を開拓するために、強磁場中で電気重合反応などの新しい磁気科学的手法を探索し、新しい機能の発現につなげる。またモノカイラルな磁性体における非線形効果を探索する。

(4) 強磁場と中性子回折を組み合わせることにより、各種の磁場誘起相転移研究などにおいてこれまでにない強力な研究の道具を得ることが出来る。X線用に開発した小型のパルス磁場発生装置を中性子用に改良し、30 テスラ以上の強磁場下における中性子回折実験の実現を目指す。

(5) 国内外の関連研究者との共同研究等も積極的に推進し、ナノ磁性体研究における研究センターの形成を目指す。

(6) 特定領域 “強磁場スピン科学” を先導する立場から、量子ビームと強磁場を組み合わせた研究を強力に推進する。

The aims of our gropes are study of magnetism under very strong magnetic fields and the material processing by using high magnetic fields. Toward these purposes, following plans have been made.

(1) Study of spin chirality

Spin chirality is one of internal degree of freedoms in spin systems and it causes the variety of the magnetic properties. We investigate the ground state and the quantum phase transition of spin tube, where the spin chirality plays an essential role.

(2) Control of quantum dynamics

The most important but most difficult breakthrough in nano-magnetism is the control of decoherence. This year, we focus on the entanglement between the electron and nuclear spins in quantum tunneling. We investigate the new process for the quantum mechanical manipulation of spins by using time depending magnetic fields.

(3) Material processing by using high magnetic fields

It is important to search a new material processing process by using magnetic fields, such as magnetoelectropolymerization in high magnetic fields. New functions will be attached by using such synthetic process. We also investigate the optical and magnetic non-linear response in mono chiral magnets.

(4) Development of high field neutron diffraction system

The combination of neutron and magnetic field will be a powerful tool to investigate various phase transitions. For this purpose, a compact pulsed magnetic field generator should be developed. The

experiments above 30 T will be performed.

(5) Wide Research collaboration in nano-magnetism

It is important to establish the wide collaboration among different research groups in the field of nano-magnetism and the magnetism division of IMR will be one of the centers in this research field.

(6) We will lead the of condensed matter research by combining quantum beams and high magnetic fields.

4. 量子表面界面科学研究部門

部門担当教授 櫻井 利夫 (1989.10 ~)

【構成員】

教授：櫻井 利夫／助教授：藤川 安仁／助手：Jerzy Tomasz SADOWSKI、高村 由起子、吉川 元起 (2005.12~)

COE フェロー：Jun-Zhong WANG／講師（研究機関研究員）：Xing-Jun WANG

講師（研究機関研究員）：桑野 聡子／事務補佐員 [1名]／大学院生 [3名]／研究生 [1名]

【研究成果】

In the year of 2005, there were three major projects being successfully carried out: Dr. Fujikawa's Ge/Si quantum dot project, Dr. Sadowski's growth of organic semiconductors, and Dr. Takamura's MBE-UHVSTM/NCAFM (molecular beam epitaxy - ultra high vacuum scanning tunneling microscope / non-contact atomic force microscope). Each of these projects is described briefly below.

1. Dr. Fujikawa's Ge/Si quantum dot project

The formation of $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ self-organized quantum dots (huts) on the Si(001)-2×1 surface has attracted much attention because of its status as the premier model system for investigating strain-induced nanostructure growth. These huts have a highly ordered structure bounded by SiGe{105} facets, but little was known about the structure of the {105} facet itself. We have, therefore, investigated Ge(105)-1×2 surfaces formed on Si(105) substrates using high-resolution FI-STM. We have documented that atomically-resolved STM images of the Ge/Si(105)-1×2 surface exhibit significant bias dependence. With help of first-principles calculations, we have proposed a new model which consists of rebonded steps (RS model), different from the generally accepted one.

Our model reveals importance of tensile surface strain coming from the rebonded steps. For example, hydrogen adsorption on the Ge/Si(105) surface dramatically destabilizes the surface,

which can be understood by the fact that hydrogen adsorption increases the surface strain by blocking the optimization of the RS structure [Ref. 1]. This result explains the previously observed phenomenon of hydrogen suppressing Ge hut formation on Si(001) (surfactant effect). Our findings on the strained atomic structure of Ge(105) implies that the structure and the strain of semiconductor nanostructures may be controlled through the complete understanding of structures and properties of their surfaces.

2. Dr. Sadowski's growth of organic semiconductors

The study of the structure and electronic properties of ultra-thin metal films on semiconductor surfaces has attracted much attention recently, particularly due to the dominating dependence of the performance of novel devices, such as thin film organic transistors on metal contacts. These devices have very promising applications, for example in cheap, flexible (and perhaps even biodegradable) microelectronics and fast, low-power chips. This can be achieved, provided we can controllably fabricate well-functioning contacts, which requires high quality crystalline films and smooth interfaces.

It is widely accepted that metal overlayers on semiconductor surfaces grow in 3D mode after completing the first, wetting layer. This growth mode has been the most severe drawback in the fabrication of high-quality metallic nano-films, compatible with modern quantum electronics. However, Pb or Ag deposited on Si(111)-7×7 surface at low-temperature, have been recently found to act as exceptional systems, where film stabilization driven by the electronic effect prevails over the thermal energy to realize the 2D growth with the magic thickness. These films have the same structures as in the bulk, and the quantum size effect (QSE) governing their growth is related to the electron confinement effect in the direction perpendicular to the surface.

In our study, we clarified that Bi deposited on Si(111)-7×7 substrate at room temperature also grows in a strong 2D manner but with very different mechanism. The scanning tunneling microscopy (STM) and electron diffraction experiments revealed that rotationally disordered, pseudo-cubic Bi{012} islands are formed in the initial stage of thin Bi film growth. At higher thickness, the growth switches back to the layer-by-layer mode after the striking orientation-transition into a three-fold Bi(001) film accompanied with remarkable improvement in its flatness and rotational order.

Subsequently, we used this well ordered Bi(001)/Si(111) film as a template for the growth of pentacene layer. We observed that pentacene forms a highly organized crystalline layer on Bi(001)/Si(111) as determined by the extremely sharp diffraction pattern observed with LEED. STM and atomic force microscopy (AFM) investigations confirmed high crystallinity of pentacene layer, exceeding that achieved when pentacene is deposited on other metal surfaces such as Au or Cu. We also determined the height of pentacene islands to be ~15 Å, which is close to the

inter-plane distance between (001) planes in bulk pentacene [*Ref.2,3*].

Very high crystallinity of the pentacene layer suggests that this system is a strong potential candidate for constructing organic FETs and other organic devices.

3. Dr. Takamura's MBE-UHVSTM/NCAFM system project

Gallium nitride growth has been extensively studied owing to the applications of GaN-based materials as short-wavelength light emitting diodes and laser diodes. Commonly used substrates are sapphire and SiC, but Si is an attractive candidate because of its mature electronic industry and availability of high quality, low cost and large diameter wafers. However, direct growth of high quality GaN on Si is hindered by the large lattice and thermal expansion coefficients mismatches, and also by the film polarity control on non-polar substrate. We have studied the growth of GaN on Si(111) using our unique UHVMBE-SPM system, which is capable of transferring samples between growth chamber and analysis chambers under UHV.

GaN was epitaxially grown on nitridated Si(111) by radio-frequency plasma-assisted MBE, and by optimizing the growth condition, well-defined surface reconstructions related to N-polar film, such as 3×3 , 6×6 and $c(6\times 12)$ for increasing amount of excess Ga, were observed by Reflection high-energy electron diffraction (RHEED), and atomically resolved STM images were obtained [*Ref.4*]. We have demonstrated that the N-rich condition in the nucleation stage and subsequent growth in slightly Ga-rich condition are critical in order to achieve mono-polar uniform GaN surface with reconstruction, while Ga-rich condition in the nucleation stage results in rough surface due to droplets or mixed-polar growth.

Zirconium diboride (ZrB_2) is a conductive, Reflective, and lattice-matched buffer layer for GaN growth on Si. We have demonstrated that the inherent suitability of ZrB_2 as an ideal buffer layer for growing inversion domain-free GaN films on Si [*Ref.5*]. Single crystal ZrB_2 films were grown on Si by the thermal decomposition of single molecular precursor $Zr(BH_4)_4$, and GaN grown on the oxide-free ZrB_2 film by plasma-assisted MBE is consistently N-polar independent of the growth conditions. The grown films were insulating and N-polarity was demonstrated by combined in situ RHEED and NC-AFM study. The result is in sharp contrast with the direct growth of GaN on Si(111) where N-rich condition was critical for mono-N-polar GaN crystal nucleation. Various interface structures were proposed and as a result of first principles DFT-GGA calculations, a single interface structure leading to N-polar GaN growth was found most stable for the wide range of growth conditions. The uniform mono-polarity originating from this stable interface helps minimizing the formation of inversion domains and thus improves its performance in device structures. Current simple growth and cleaning procedure of epitaxial ZrB_2 film on Si is easily adaptable to large size wafer and device fabrication processes.

- Ref. 1** Yasunori Fujikawa, T. Nagao, Y. Yamada-Takamura, T. Sakurai, T. Hashimoto, Y. Morikawa, K. Terakura, M. G. Lagally
"Hydrogen-Induced Instability of the Ge(105) Surface"
Physical Review Letters 94 (2005) 086105.
- Ref. 2** J. T. Sadowski, T. Nagao, S. Yaginuma, Y. Fujikawa, A. Al-Mahboob, K. Nakajima, T. Sakurai, G. E. Thayer, R. M. Tromp
"Thin bismuth film as a template for pentacene growth"
Applied Physics Letters 86 (2005) 073109.
- Ref. 3** G. E. Thayer, J. T. Sadowski, F. Meyer zu Heringdorf, T. Sakurai, R. M. Tromp
"Role of Surface Electronic Structure in Thin Film Molecular Ordering"
Physical Review Letters 95 (2005) 256106.
- Ref. 4** Z. T. Wang, Y. Yamada-Takamura, Y. Fujikawa, T. Sakurai, Q. K. Xue
"Atomistic study of GaN surface grown on Si(111)"
Applied Physics Letters 87 (2005) 032110.
- Ref. 5** Yukiko Yamada-Takamura, Z. T. Wang, Y. Fujikawa, T. Sakurai, Q. K. Xue, J. Tolle, P.-L. Liu, A. V. G. Chizmeshya, J. Kouvetakis, I. S. T. Tsong
"Surface and Interface Studies of GaN Epitaxy on Si(111) via ZrB₂ Buffer Layers"
Physical Review Letters 95 (2005) 266105.

【研究計画】

We will continue active research as we have done in the past.

5. 低温物理学研究部門

部門担当教授 **小林 典男** (1990.5 ~)

【構成員】

教授：小林 典男／助教授：佐々木 孝彦／助手：西寄 照和、米山 直樹、工藤 一貴

事務補佐員 [1名]／大学院生 [6名]／学部生 [1名]

【研究成果】

有機導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br は有効的な 1/2 充填バンドを有するバンド幅制御型のモット転移系である。昨年我々のグループでは、この物質において SPring-8 放射光赤外光を使用した走査型局所赤外反射スペクトル測定による電子状態の実空間画像化に成功し、1次のモット転移や臨界点のごく近傍でモット絶縁体（反強磁性）－金属（超伝導）のマクロなサイズの電子相分離が起こっている。

ることを明らかにした。本年度は、この手法を用いてさらに詳細にバンド幅制御された試料の電子状態の実空間画像化と超伝導特性の測定を行い、各ドメインの大きさが数10マイクロメートルのオーダーであり、他の遷移金属酸化物で見られるナノ・マイクロ相分離・不均一とは異なるものであること、また、この電子相分離はこの系のモット転移線がS字型に湾曲していることに由来し、1次転移を通過する際の電子系の「過冷却」によるものと考えられることを明らかにした(Ref. 1, 2)。またこのような相分離状態で観測される電気抵抗などの輸送現象に、相分離形態の変化による金属領域の結合・分離が反映したパーコレーション的な振る舞いを観測した。

酸化物高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO)及び $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+d}$ (Bi2201)の超伝導と電子状態について強磁場下での巨視的物性測定や走査トンネル顕微鏡(STM/STS)による観察を行った。YBCO に関しては、渦糸状態の相図に対する Cu 元素置換や柱状欠陥の効果を強磁場中抵抗測定、磁化測定、STM/STS 等の手法を用いてマクロおよびマイクロ両方の立場から明らかにした(Ref. 3,4)。また、STM/STS による観測から YBCO における電子状態の隠れた秩序に関して研究を行った。Bi2201 に関しては、超伝導に対してキャリア濃度が過剰な状態から不足した状態までの広いキャリア濃度を持った試料を作製し、超伝導転移温度と2種類の擬ギャップ形成温度に関する相図を明らかにした(Ref. 5)。また、STM による原子像観察によって、BiO 層において観測される長周期構造が $x = 0.37$ で完全に消失すること、また Pb 濃度に依存して長周期構造領域と非長周期構造領域が相分離することを観測した。さらに、フェルミ面のごく近傍で電荷の不均一状態が起こっていることを明らかにした。

Ref. 1 T. Sasaki, N. Yoneyama, A. Suzuki, N. Kobayashi, Y. Ikemoto, and H. Kimura
Real space imaging of the metal-insulator phase separation in the band width controlled organic Mott system κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br
J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 2351-2360.

Ref. 2 N. Yoneyama, T. Sasaki, N. Kobayashi, Y. Ikemoto and H. Kimura,
Phase Separation in the Vicinity of the Surface of κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br by Fast Cooling
Phys. Rev. B **72** (2005) 214519(1-5)

Ref. 3 T. Nishizaki and N. Kobayashi
Vortex Matter Physics in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Single Crystals
Studies of High Temperature Superconductors, ed. A. Narlikar (Nova Science Publishers, Inc. 2005) 1-47.

Ref. 4 K. Shibata, T. Nishizaki, M. Maki and N. Kobayashi
Vortex Matter in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Single Crystals Investigated by Scanning Tunneling Spectroscopy
Phys. Rev. B **72** (2005) 014525(1-6).

Ref. 5 K. Kudo, Y. Miyoshi, T. Sasaki, and N. Kobayashi

Hole-doping and Magnetic-field Effects on the Pseudogap in $\text{Bi}_{1.74}\text{Pb}_{0.38}\text{Sr}_{1.88}\text{CuO}_{6+\delta}$

Studied by the Out-of-Plane Resistivity

Physica C **426-431** (2005) 251-256.

【研究計画】

本研究部門は高温超伝導体や有機伝導体を中心として超伝導物性の解明を目指している。これまでの研究成果により蓄積された高品質単結晶育成技術、強磁場・低温バルク物性測定技術、低温・走査型局所プローブ顕微鏡観察技術をベースにして研究を推進する。特に、走査型トンネル顕微鏡(STM/STS)と走査型局所赤外反射スペクトル測定を用いた局所電子状態測定を研究の柱とし、強相関電子系超伝導体の不均一電子状態と超伝導発現の相関、バルク超伝導特性とナノ電子状態の相関の解明を中心課題とする。これらの実験研究を行うにあたり、既存装置よりも高い磁場や極低温における走査型トンネル顕微鏡測定技術や、より高い分解能を持った走査型局所赤外反射スペクトル測定技術の開発を目指す。近い将来、附属強磁場超伝導材料研究センターに設置されている定常強磁場ハイブリッドマグネット（最高磁場 30 T）高磁場超伝導マグネット（最高磁場 20 T）と組み合わせることのできる小型 STM/STS ユニットの開発したい。このような装置開発により、磁場中超伝導秩序空間変調(FFLO)状態や磁場誘起超伝導状態の原子スケールでの解明を目指す。

短期的具体的研究課題として以下のテーマを行う。

1. 強磁場用小型 STM/STS ユニットの開発
2. 走査型局所赤外反射スペクトル測定装置の高分解能化
3. $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ における擬ギャップ形成とその磁場抑制効果および超伝導特性との相関
4. $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ の全磁場領域における渦糸構造およびその周辺での準粒子電子状態
5. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ における希薄 Zn, Ni 原子置換による置換原子周りの局所変調電子構造と超伝導特性の相関
6. 有機超伝導体における電子状態の解明と超伝導発現の相関
7. 準 2 次元有機伝導体における電荷秩序状態とその融解現象の可視化

6. 低温電子物性学研究部門

部門担当教授 **岩佐 義宏** (2001.7 ~)

【構成員】

教授：岩佐 義宏／助教授：田口 康二郎／助手：竹延 大志、小林 慎一郎（—2005.6.30）、下谷 秀和（2005.7.1—）／財団職員 [1名]／大学院生 [7名]／委託学生 [1名]

【研究成果】

本部門は、ナノカーボン、有機物質などを中心的な対象とし、新化合物の開発と界面制御によって、有機デバイス物理を確立するとともに、人工構造によって物性制御を実現することを目指した研究を

展開している。具体的には、分子性物質および層状物質におけるキャリア密度制御と物性の相関など化学手法による物質開発を志向した研究と、有機材料およびカーボンナノチューブを用いた電界効果トランジスタなど人工構造を志向した研究を並列で行っており、近未来にこれらを融合させる計画である。2005年度の代表的成果として、前者から1つ、後者から4つを挙げて報告する。

(1) 層状窒化物超伝導体の合成と熱物性測定による物性解明

2次元少数キャリア系の超伝導体として知られている Li_xZrNCl なる組成を持つ標記物質($T_c \sim 13\text{K}$)の低温比熱を始めて測定することに成功した。その結果、 T_c が1 K以下の超伝導体と同じ程度の極めて小さな常伝導比熱しかない、異常な物質であることが明らかになった。(Ref. 1)

(2) 有機半導体におけるホール効果の測定

半導体におけるキャリアの伝導機構を調べるには、化学ドーピング、光照射や電界効果によって微量なキャリアをドーピングし、種々の応答性を調べるのが常道である。われわれは、有機半導体単結晶のFET構造を作製し、そのホール効果を始めて検出することに成功した。これによって、有機トランジスタにおいてゲート蓄積されたキャリアはすべて伝導に寄与していること、有機半導体における伝導性が、バンド伝導に近い拡散伝導であることが明らかになった。本研究は、キャリアのない有機半導体におけるホール効果の初測定である。(Ref. 2)

(3) 界面制御技術による両極性有機単結晶トランジスタの実現

有機トランジスタは、シリコンMOS-FETをはじめとする多くの無機半導体と異なり、意図的ドーピングなしの真性状態で使用されることが多い。そのため、p型、あるいはn型動作などデバイスの基本特性が、電極や絶縁体界面などの化学的な処理によって制御できるはずである。本部門は自己組織化単分子膜あるいは高分子薄膜コーティングなどの界面制御技術によって、有機単結晶トランジスタの両極性動作を実現し、極性制御の原理と技術を確立した。(Ref. 3)

(4) カーボンナノチューブ・有機分子複合物質のトランジスタへの応用

有機トランジスタと異なり、カーボンナノチューブトランジスタの制御には化学的ドーピングが有効であることが知られている。本部門では、数年前に本部門が発見した、カーボンナノチューブ・有機分子複合系を用いて、ナノチューブトランジスタの閾値制御に成功した。(Ref. 4)

(5) 電気2重層トランジスタのカーボンナノチューブへの応用

人工的なデバイス構造、とくに電界効果ドーピングを用いた物性研究のためには、劇的な物性変化を少数のキャリアで起こしうる物質を開発するとともに、電界効果によってできるだけ多くのキャリアを蓄積する技術を確立する必要がある。われわれは、電気2重層キャパシタの原理を応用し、電気2重層をゲート絶縁膜に用いた電気2重層トランジスタを、カーボンナノチューブを用いて試作した。そのトランジスタにおいて、大きな電荷蓄積の結果、多くのサブバンドにキャリアが注入される、階段状の多バンド輸送特性を見出した。(Ref. 5)

Ref. 1 Y. Taguchi, M. Hisakabe, Y. Iwasa,

Specific heat measurement of the layered nitride superconductor Li_xZrNCl

Phys. Rev. Lett. 94, 217002 (2005).

Ref. 2 J. Takeya, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, T. Takenobu, Y. Iwasa

Hall effect of quasi-hole gas in organic single-crystal transistors

Jpn. J. Appl. Phys. 44, L1393-L1396 (2005).

Ref. 3 T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya, Y. Iwasa
Ambipolar organic field-effect transistors based on rubrene single crystals
Appl. Phys. Lett. 88, 033505 (2006).

Ref. 4 T. Takenobu, T. Kanbara, N. Akima, T. Takahashi, M. Shiraishi, K. Tsukagoshi, H. Kataura, Y. Aoyagi, Y. Iwasa
Control of carrier density by a solution method in carbon-nanotube devices
Adv. Mater. 17, 2430-2434 (2005).

Ref. 5 H. Shimotani, T. Kanbara, Y. Iwasa, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, H. Kataura
Gate capacitance in electrochemical transistor of single-walled carbon nanotube
Appl. Phys. Lett. 88, 073104 (2006).

【研究計画】

有機デバイス物理の確立と、人工構造による有機材料の物性制御という目的に向けて、有機およびナノチューブトランジスタの高度化と、新物質開発を平行して行う。

(1) 有機電界効果トランジスタに関しては、ホール効果以外のプローブを用いた伝導機構の解明、さらには界面制御の観点からキャリアの注入、蓄積機構を明らかにし、新しい機能の付与を行う。具体的には、両極性発光トランジスタを実現し、将来の有機レーザーに向けた基礎とする。一方、有機材料の界面ではなく内部を用いる新しいトランジスタの試作を行い、魔物がすむといわれる表面ではない部分の利用可能性を探索する。さらには、電気2重層トランジスタをさまざまな有機材料に適用する。

(2) カーボンナノチューブにおいては、薄膜トランジスタの作製技術の確立を目指す。高配向薄膜を用いたテラヘルツ物性、有機材料を用いたドーピング技術などによって、ナノチューブ薄膜の電子・光物性解明も平行してすすめる。

(3) アルカリ金属ドープによる、層状超伝導体および、分子性強磁性体、分子性モット絶縁体などの物性制御を試みる。とくに、層状超伝導体については、キャリア数に対する相図の作成、光物性による電子状態や格子状態の解明を行うとともに、デバイス構造の試作を行い、人工構造による物性制御に向けた第1歩とする。

【構成員】

教授：山田 和芳／助教授：大山 研司／助手：平賀 晴弘、藤田 全基／事務補佐員 [1名]／大学院生 [3名]
学部生 [1名]／委託学生 [1名]

【研究成果】

遷移金属酸化物、強相関電子系を中心とし、硫化物や稀土類化合物を加えた物質群でのスピンの挙動に焦点をあて、その空間相関とダイナミクス、およびスピンと伝導現象とのカップリングにより得られる多彩な電子物性相図の解明を行っている。逆格子空間での情報、すなわち周期的挙動の情報が得られる中性子やX線散乱、サイトの識別が可能なNMR、また体積分率が得られる μ SRを有機的に連携して活用し、以下に挙げる多くの成果を上げることができた。

- 1) 高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.07, 0.15$) の Cu - O 結合伸縮フォノンを測定し、スピン・電荷ストライプ秩序を有する $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ と同様の異常を観測した。この結果は、電子 - フォノン異常が、 CuO_2 面の電荷不均一性に関係があることを示唆している。
- 2) 酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ への磁性不純物置換効果を通し、ホールドープ系での磁性と伝導の強い相関と、更には Ni 不純物がホールを強く局在化させることを、磁氣的側面から明らかにした。
- 3) 水素貯蔵物質として期待されている水素錯体 Li_2NH での結晶構造を中性子回折によって決定し、これまでの構造モデルが不完全であり、水素が split-atom model に類似した特異な分布をしている事を初めてあきらかにした。
- 4) 幾何学的フラストレーション系 RB_4 での中性子散乱実験を行い、この系の磁場中物性を明らかにした。
- 5) 希土類四極子秩序化合物 RB_2C_2 の磁気相関を中性子散乱によって詳細に測定し、磁気相互作用と四極子相互作用の競合下での磁気相関の発達を明らかにした。
- 6) 日本原子力科学研究所東海研に設置されている金研・三軸型中性子分光器 AKANE の大型改修工事を終えた。これにより、旧装置では不可能だった低エネルギー励起の詳細な研究が可能となった。平成 18 年度より全国大学共同利用研究にも本装置の提供を開始した。

Ref. 1 B. Khaykovich, S. Wakimoto, R.J. Birgeneau, M.A. Kastner, Y.S. Lee, P. Smeibidl, P. Vorderwisch and K. Yamada
Field-induced transition magnetically disordered and ordered phases in underdoped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$
Physical Rev B, 71, (2005), 220508(1)-220508(4)

Ref. 2 M. Braden, L. Pintschovius, T. Uefuji and K. Yamada
Dispersion of the High-Energy Phonon Modes in $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$
Physical Review B, 72, (2005), 184517(1)-184517(10)

Ref. 3 M. Fujita, H. Goka, T. Adachi, Y. Koike and K. Yamada
Neutron Scattering Study on Stripe Correlations in $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$
Physica C, 426-431, (2005), 257-261

Ref. 4 H. Hiraka, T. Machi, N. Watanabe, Y. Itoh, M. Matsuda and K. Yamada
Ni Impurity Effect on Antiferromagnetic Order in Hole-doped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$
Journal of Physical Society of Japan, 74, (2005), 2197-2200

Ref. 5 K. Ohoyama, Y. Nakamori, S. Orimo and K. Yamada
Revised Crystal Structure Model of Li_2NH by Neutron Powder Diffraction
Journal of Physical Society of Japan, 74, (2005), 483-487

【研究計画】

2006年以降は以下のように研究を進める。

- 1) 電子ドーピング系での磁気励起の組成依存性を調べ、銅酸化物における磁性と超伝導の普遍的関係を明らかにする。
- 2) 酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ におけるオーバードープ域の磁性・伝導・構造の相関を明らかにする
- 3) スピン密度波超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ から電荷秩序絶縁体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ に及ぶ電子相図を作成する。
- 4) 希土類四極子化合物 RB_2C_2 、 RB_4 系でのスピンドYNAMICSを明らかにし、四極子相互作用と磁気相互作用の競合関係をあきらかにする。
- 5) 最大エントロピー法を用いた核密度分布の可視化により、水素貯蔵材料、酸化物誘電体での物性を構造の視点から理解する。
- 6) より高度な研究を実現するため、金研所有の中性子散乱装置 AKANE, HERMES でビームの高輝度化を行い、さらに個性ある付帯設備（パルス強磁場発生装置、2次元位置敏感検出器、中性子ホログラフィー）を加えて、競争力の高い新しい中性子分光技術を確立する。

8. 結晶欠陥物性学研究部門

部門担当教授（兼） 中島 一雄（2003.4～）

【構成員】

助教授：米永一郎

【研究成果】

半導体中の欠陥の性質の解明と新機能への応用を目指して、基幹材料であるシリコンや次世代材料のシリコンゲルマニウムを中心に結晶中の欠陥の基礎物性の解明と制御に関する研究を展開した。

論文1) は本研究室がこれまで独自に展開してきた元素、化合物など各種半導体のマクロな塑性変形の指標である硬度と強度、およびそのミクロな支配機構である個々の転位の運動に関する知識を総括し、さらにそれらの相互の関係を明らかにしたものである。

論文2) は半導体工業において無欠陥 Si 結晶中に有効とされる窒素不純物の添加について、なぜ有効でありかを、転位の運動がどのような転位-不純物反応に支配されているかの観点で基礎的に解明したものである。

論文3) はこれまで本研究室が独自に開発を進めた次世代半導体・機能性材料である SiGe 固溶体結晶について、全組成域にわたり、その原子局所構造が不規則な、不完全 Pauling 型であることを実験的及び理論的に明らかにしたものである。

論文4) では上記3) の成果を踏まえ、半導体材料の最も基礎的性質である電荷の移動度の組成及び温

度依存性と、その散乱課程を解明した。

論文 5) は、本研究室でのみ育成可能な高品質の SiGe 固溶体結晶を利用し、ミュオニウムを使い、半導体の主要な不純物である水素が格子内でどのような原子配置をとっているかを基礎的に解明したもので、当該雑誌のトップ 30 に選ばれている。

Ref. 1 I. Yonenaga

Hardness, yield strength, and dislocation velocity in elemental and compound semiconductors

Mater. Trans. 46 (2005) 1979-1985.

Ref. 2 I. Yonenaga

Nitrogen effects on generation and velocity of dislocations in Czochralski-grown silicon

J. Appl. Phys. 98 (2005) 023517.

Ref. 3 I. Yonenaga, M. Sakurai, and M. H. F. Sluiter

Atomistic structure and strain relaxation in Czochralski-grown Si₆Ge_{1-x} bulk alloys

J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 16 (2005) 429-432.

Ref. 4 I. Yonenaga, W. J. Li, T. Akashi, T. Ayuzawa, and T. Goto

Temperature dependence of electron and hole mobilities in heavily impurity-doped SiGe single crystals

J. Appl. Phys. 98 (2005) 063702.

Ref. 5 P.J.C. King, R.L. Lichti, S.P. Cottrell, I. Yonenaga, and B. Hitti

Characterisation of hydrogen-like states in bulk Si_{1-x}Ge_x alloys through muonium observations

J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005) 4567-4578.

【研究計画】

本研究部門は 2006 年度より半導体を中心とした物質中の局所的構造・格子欠陥の原子構造や基礎物性を調べ、その成因、及び各種条件下での変性や欠陥相互の反応過程を解明し、各種機能性バイスの性能向上に貢献する研究を展開する。

ほぼ全ての半導体材料を対象とした欠陥の電気・光学的・動力的性質とその各種外部条件のもとでの変性とその機構を基礎的に解明するとともに、それらのナノ・量子性を新規機能性として応用する研究を展開する。特に、(1) 欠陥反応の解明とそれを利用した物性制御、(2) ワイドギャップ半導体の転位の動特性、電気・光学特性及び欠陥制御、(3) SiGe (GeSi)系固溶半導体の育成と物性解明及び電子デバイスとしての実用化、(4) 強磁場下での局所構造欠陥の変性、欠陥反応による物性制、(5) 半導体を中心とした材料の現状と展望及に関するサーベイを進める。さらに、長期的展開として、半導体に限定せず、金属、酸化物など広範な材料における不完全性の科学としての知見を確立し、社会的貢献することを目指す。

【構成員】

教授：古原 忠 (2005.10~) / 助手：福田 正

【研究成果】

本部門は、社会基盤構造材料として最も重要な鉄鋼材料を中心とした構造用金属材料に関する組織と特性の制御に関する研究を行っている。2005年度は、鉄鋼中の変態・析出相の結晶学 (*Refs. 1, 2*), ステンレス鋼の特性制御 (*Refs. 3, 4*), チタン合金の超弾性 (*Ref. 5*) に関して以下のような成果を得た。

(1) 鉄合金のレンズマルテンサイトの結晶学的特徴を電子顕微鏡を用いて検討し、マルテンサイト内部では、中心部のミドリブの双晶領域から周辺部の高密度転位領域への内部欠陥の変化にともなって結晶回転が起こることを見出した (*Ref. 1*)。また、オーステナイト中の複合析出物の結晶学を調べ、析出相の核生成が部分整合界面で起こる場合と非整合界面で起こる場合とで、実現される結晶方位関係が大きく変化することを示した (*Ref. 2*)。

(2) 窒素添加量を変化させた高窒素 Fe-28%Cr-7%Ni 二相ステンレス鋼について pH を変化させた塩水 (大気飽和状態) 下での腐食挙動を調べ、窒素添加により酸性溶液中での耐食性が向上すること、pH 値に依らず耐孔食性が増すことを明らかにした (*Ref. 3*)。また、Fe-30%Cr フェライト系ステンレス合金の延性におよぼす Ti 微量添加の影響を調べ、Ti/C 比が 4.5 以上になると粒界で微細 TiC が析出することで粗大な M₂₃C₆ の生成が抑制され、延性が向上して遷移温度が低下すること、再結晶焼鈍を施し粒内に炭化物が分散した組織を得ることで特性がさらに改善されることを見出した (*Ref. 4*)。

(3) 実用 near-β 型チタン合金 Ti-10%V-2%Fe-3%Al に窒素を 0.2%までの微量添加すると、応力誘起 β → α' マルテンサイト変態による超弾性が発現することを見出し、侵入型元素の有効利用で安価かつ量産可能な超弾性合金ができる可能性を示した (*Ref. 5*)。

Ref. 1 A Shibata, S. Morito, T. Furuhashi and T. Maki

Local orientation change inside lenticular martensite in Fe-33Ni alloy
Scripta Materialia, 53 (2005), 597-602

Ref. 2 T. Furuhashi, T. Kimori and T. Maki

Crystallography and Interphase Boundary of (MnS+VC) Complex Precipitate in Austenite
Metallurgical and Materials Transactions A, 32 (2006), 951-959.

Ref. 3 G. Lothongkum, P. Wongpanya, S. Morito, T. Furuhashi and T. Maki

Effect of nitrogen on corrosion behavior of ²⁸Cr-7Ni duplex and microduplex stainless steels in air-saturated 3.5 wt% NaCl solution
Corrosion Science, 48 (2006), 137-153.

Ref. 4 T. Fukuda

Effect of Titanium on the Tensile Ductility of 30 mass% Chromium Ferritic Steels
Materials Transactions, 46 (2005), 1047-1051.

Ref. 5 T. Furuhashi, S. Annaka and T. Maki

Superelasticity in β titanium alloys with nitrogen addition
Journal of Materials Engineering and Performance, 14 (2005), 761-764.

【研究計画】

本部門では、鉄鋼材料のさらなる高強度化のニーズに応えるべく、(1) ベイナイト・マルテンサイト組織の新しい組織制御法の探索、(2) 表面改質を用いたバルク材の高付加価値化、(3) 高温変形中の再結晶（動的再結晶）を利用した鉄鋼の超微細化の3つの高強度組織創製のための基礎研究を行う。

(1) では、ベイナイト鋼の有効結晶粒径の微細化のための研究として、粒界核生成したベイナイトの結晶学的特徴の3次元解析を行い、粒界核生成における結晶方位規制の解明を行う。また、置換型合金元素の固溶・偏析で起こるとされているベイナイト変態の停留を積極的に利用して、ベイナイト／マルテンサイト高強度二相鋼の創製を目指す。

(2) では、低合金マルテンサイト鋼の窒化中の炭化物・窒化物の析出・遷移挙動を時系列で分析し、窒化時における焼もどし軟化と表面硬化とのバランスを制御する支配因子の明確化を図る。

(3) では、低温高歪み速度変形における組織微細化のポテンシャルが高い動的再結晶のより広い実用化を目指して、不均一変形の導入に効果的な初期組織の粒径微細化および母相中の第二相の微細分散を利用して、動的再結晶の発現・完了のための臨界歪みの低減化を図る。

10. 計算材料学研究部門

部門担当教授

川添 良幸

(1990.5 ~)

【構成員】

教授：川添 良幸／助教授：水関 博志／助手：佐原 亮二、西松 毅、高橋 まさえ／科学技術振興研究員／JAIN, Amit

科学技術振興研究員：POUPYCHEVA, Olga／研究支援者：安原 洋／COE フェロー：佐々木 健一

研究支援者：PALANICHAMY, Murugan／産学官連携研究員：陳 剛／産学官連携研究員：石原 正仁

事務補佐員 [3名]／大学院生 [11名]

【研究成果】

本所計算材料学センターのスーパーコンピューターを最大限に活用し、第一原理シミュレーションによって有用新ナノ物質の設計・開発を行い、実験家との協力を得て、その創製・応用による社会還元も企画してきた。参考文献1は、京都大学の北川教授との共同研究で、従来は不可能と思われていたアセチレンの純化と大量貯蔵を可能とするナノ構造金属錯体の原子構造と物性算定であり、化学工業的にも極めて重要な出発物質に対する新しい知見を得た。2005年にNature誌に掲載され大きな反響を呼んだ共同研究成果である。他にも、従来は炭素系に限られていたナノワイヤーをより工業化しや

すいシリコン系で理論的に設計し、その後、実験的に存在が確認されたシミュレーション計算結果、シリコン技術の終焉後に必須となる分子エレクトロニクス用配線素子及び能動素子の理論設計を幅広いナノ物質に対して実行し、実験家との共同開発研究を継続中の仕事や、環境に負荷がかかる鉛を減らした圧電素子の理論設計に成功するなどの成果を得た。実験家との共同研究ではあるが、従来の実験結果の説明ではなく、シミュレーション計算による新物質設計による新物質予言を行い、多くの成果を挙げてきた。

Ref. 1 Ryotaro Matsuda, Ryo Kitaura, Susumu Kitagawa, Yoshiki Kubota, Rodion V. Belosludov, Tatsuo C. Kobayashi, Hirotohi Sakamoto, Takashi Chiba, Masaki Takata, Yoshiyuki Kawazoe and Yoshimi Mita
Highly Controlled Acetylene Accommodation in a Metal-Organic Microporous Material
Nature 436[7048]:238-241 JUL 2005

Ref. 2 Buckmaster R, Hanada T, Kawazoe Y, Cho MW, Yao TF, Urushihara N, Yamamoto A
Novel method for site-controlled surface nanodot fabrication by ion beam synthesis
NANO LETTERS 5(4):771-776 APR 2005

Ref. 3 Singh A K, Kumar V, Note R, Kawazoe Y
Pristine semiconducting [110] silicon nanowires
NANO LETTERS 5(11):2302-2305 NOV 2005

Ref. 4 Marcel H. F. Sluiter, Y. Kawazoe, Parmanand Sharma, A. Inoue, A. R. Raju, C. Rout and U. V. Waghmare
First principles based design and experimental evidence for a ZnO-based ferromagnet at room temperature
PHYSICAL REVIEW LETTERS 94(18):Art.No.187204 MAY 2005

Ref. 5 Jian-Tao Wang, E. G. Wang, D. S. Wang, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, M. Naitoh and S. Nishigaki
Dynamic ad-dimer twisting assisted nanowire self-assembly on Si(001)
PHYSICAL REVIEW LETTERS 94(22):Art.No.226103 JUN 2005

【研究計画】

本研究部門独自開発の全電子混合基底法第一原理シミュレーションプログラム TOMBO は、昨年度、本学の知的財産として認定され、市販されることになった。今後とも、このプログラムの充実を図り、国内から世界へ第一原理シミュレーションプログラムを広げるといった稀有の仕事に取り組みたい。理論の根本問題である物質の安定性を電子間相関相互作用を完全に取り込んだレベルで数値的に算定することに成功しているが、それを拡張し、現在、実験的に興味を持たれている新有用物質の確実な理論設計を可能とするレベルまで高度化したい。そのためには、スーパーコンピュータのパワーがまだまだ必要であり、本年度中に更新され現有の8倍以上の性能を有することになる本所計算材料学セ

ンターの新スーパーコンピューターを最大限に活用したい。継続的に、ナノテクノロジー用新物質設計開発を大学及び民間の実験家と共同で行い、環境負荷が少なく、省資源となる新有用材料の創製に寄与する予定である。具体的な対象物としては、本研究部門が世界に先駆けて研究してきたシリコン系のナノ粒子やその拡張である 2 元系クラスターを中心に取り上げ、独自性を担保したい。

11. 材料照射工学研究部門

部門担当教授

長谷川 雅幸

(1997.8 ~)

【構成員】

教授：長谷川 雅幸／助教授：永井 康介／助手：唐 政、井上 耕治／研究支援推進員：千葉 利信

研究機関研究員：佐々木 文子／事務補佐員 [2 名]／大学院生 [4 名]／学部生 [5 名]／研究生 [1 名]

【研究成果】

我が国の電力の 30%以上が原子力発電に依っている。約 30 年前に設置された初期の原子炉は、現在、当初の予定稼働期間(約 30-40 年)に達しようとしており、いわゆる高経年化時代を迎えつつあるが、さらに約 30 年の稼働が期待されている。それら高経年化原子炉の安全性をより確実にすることは国民的重要課題である。

本部門では、原子炉の主要鉄鋼材料、例えば压力容器 (RPV) 鋼の照射脆化の主因である Cu 富裕析出物(CRP)、マトリックス欠陥(MD)や粒界偏析に関して、最先端の陽電子消滅法と 3 次元アトムプローブ法を組み合わせ、実機監視試験片や材料試験炉で加速照射した RPV モデル合金や模擬材をナノ材料学的に明らかにするとともに、それらの照射下での発達 (Irradiation Evolution) や機械的性質に与える効果などを調べることにより、脆化・劣化の解明・予測につなげようとしている。

平成 17 年度採択された科研費特別推進研究「先端ナノ材料学による原子炉鉄鋼材料の脆化・劣化機構の解明と制御・予測」(平成 17-21 年度) 研究費によって最新の局部電極高分解能 3 次元アトムプローブ(Local Electrode Atom Probe: LEAP)を導入した。これによって従来の装置 (物材機構所属) に比べ約 400 倍の検出効率 (約 100 倍の観察体積) を得ることが出来た。本部門では、主として用いるもう一方の方法である陽電子消滅法に関して世界最高の実験設備、第一原理計算などの実績を持つとともに、「陽電子量子ドット閉じ込め現象」を発見してきた (論文 1、5)。我々は、これら LEAP 型 3 次元アトムプローブおよび陽電子消滅法を相補的に組み合わせることで、実機監視試験片などに関し、脆化・劣化に関し重要な知見を得つつある。

特に、学術機関としては日米で初めて、稼働中の発電炉実機 RPV 鋼監視試験片を入手し、材料試験炉における模擬材の加速照射試験だけではなく、発電炉で何が起きているかを明らかにする段階へと研究を進展さへつつある。具体的成果としては例えば以下の通りである。

- a) 材料試験炉に比べて照射速度が 4 桁低い Calder-Hall 型炉中での CRP 形成促進効果 (論文 2)。
- b) 欧州加圧水(PWR)型炉 (ベルギー：DOEL-1,-2 炉) 監視試験片中の CRP 形成の Cu 濃度依存性、照射量依存性：高濃度の不純物 Cu を含む試験片では、稼働初期段階で既にナノ CRP が生じていること、その後照射が進むに従って MD が集積してくることなどを見いだした (投稿準備中)。

c) 陽電子消滅法によるナノ Cu 析出物検出の基礎となる第一原理計算法開発：陽電子量子ドットとその2次元角相関（論文1、5）および陽電子・電子運動量分布に対する多体効果（論文3）。

Ref. 1 M. Hasegawa, Z. Tang, Y. Nagai, T. Chiba, E. Kuramoto, and M. Takaneka
Irradiation Induced Vacancy and Cu Aggregations in Fe-Cu Model Alloys of Reactor Pressure Vessel Steels: State-of-the-Art Positron Annihilation Spectroscopy”
Phil. Mag., 85, (2005), 467-478

Ref. 2 Y. Nagai, T. Toyama, Y. Nishiyama, M. Suzuki, Z. Tang and M. Hasegawa
Kinetic of irradiation-induced Cu precipitation in nuclear reactor pressure vessel steels
Appl. Phys. Lett., 87, (2005), 261920-1~3

Ref. 3 Z. Tang, Y. Nagai, K. Inoue T. Toyama, T. Chiba, M. Saito and M. Hasegawa/
Self-energy correction to momentum-density distribution of a positron-electron pair
Phys. Rev. Lett., 94, (2005), 106402-1~4

Ref. 4 K. Fujii, K. Fukuya, N. Nakata, K. Hono, Y. Nagai and M. Hasegawa/
Hardening and microstructural evolution in A533B steels under high-dose electron irradiation
J. Nucl. Mater., 340, (2005), 247-258

Ref. 5 永井康介、長谷川雅幸
「自己探索プローブである陽電子による物質内部のナノ領域分析」
日本物理学会誌, 60, (2005), 842-849(掲載号(11月号)表紙にも紹介)

【研究計画】

高経年化原子炉材料の安全性に関して問題とされている圧力容器 (RPV) 鋼 (低合金鋼)、シュラウドや再循環(PLR)配管鋼 (316L などのステンレス鋼) などの照射脆化・劣化の機構をナノ材料学的見地から明らかにするとともに、その結果が脆化・脆化の予測の問題に反映されるように努力する。特に、RPV 監視試験片 (低合金鋼) で最近見いだした P、Cu、Si などの特徴的な結晶粒界偏析の詳細を明らかにする。また単純なモデル合金について、熱時効によって生じた Cu ナノ析出物と転位の相互作用を明らかにすべく、引張強度と分子動力学シミュレーション理論計算 (オークリッジ国立研と共同研究) の比較検討を行う。複雑な実機材料の解析については、ベルギー-Doel 炉のみならずアルゼンチン重水加圧水型炉(HPWR) (熱中性子束が高く脆化が顕著) (ベルギー-SCK/CEN と共同研究で入手) などの代表的発電炉の監視試験片をも対象とする。これらに関しては関連分野において指導的な研究を行っている内外の研究グループと密接な研究連携・交流を持つことによって、研究の発展を図る。

また上記のためのナノ材料学実験および理論計算法の開発を行うとともに、それらを一般の金属材料、放射性廃棄物を念頭に置いたガラス材料、放射線下で導入される欠陥が問題となる半導体材料(Si や SiC など)にも積極的に応用する。

【構成員】

教授：四竈 樹男／助教授：永田 晋二／助手：土屋 文、藤 健太郎／大学院生 [6名]／学部生 [3名]

【研究成果】

放射線エネルギーの直接電力変換システムの可能性を持つプロトン伝導性誘電体の電気伝導挙動に対する動的照射効果を原子炉、14MeV 中性子、イオン、電子線照射、ガンマ線照射により系統的に検討した。電子励起効果、及びはじき出し効果はベース電子伝導度を低下させた。プロトン伝導が顕著とならない、400K 以下ではベース電子伝導の低下に伴い、照射誘起伝導現象が現れるが、通常の照射誘起伝導現象と比較して大きな温度依存性を持つことが見いだされた。見いだされた温度依存性はプロトン伝導の温度依存性と一致することから、照射されたプロトン伝導性誘電体ではプロトン伝導が低温でも優勢となり、かつ照射によりプロトン伝導が動的に促進されることが結論された。この効果ははじき出し効果が優勢な 14MeV 中性子照射で顕著であった (*Ref. 1*)。プロトン伝導が優勢となる 400K 以上においても動的照射効果は顕著であり、照射により 2-4 桁にも及ぶプロトン伝導の促進が原子炉照射で認められた。一方、600K 以上において、誘電体中に水素が存在することが誘電体中のイオン伝導を促進させることが認められた。(*Ref. 2*) これらの結果から、プロトン伝導性誘電体を燃料電池隔壁として用いた場合、放射線場の存在が作動温度を低下させうること、また、高効率化に繋がること、一方高温での作動を制限することが解った。

プロトン伝導性高分子膜に対する照射効果では、照射により伝導特性が改善されることを、イオン交換容量測定、交流電気伝導測定から確認した。照射誘起発光体を用いた放射線場の光計装システム開発に関する研究では、光ファイバの耐照射特性改善に引き続き取り組むと同時に、高温で赤外領域で発光する発光体を見だし、その特性を、原子炉を用いて評価した (*Ref. 3*)。2 年前より開始した、Zr 基金属ガラスに対する照射効果の研究に関しては、これまで構造変化には寄与しないと考えられていた電子励起効果がガラス遷移挙動に大きな影響を及ぼしうることを見いだした。このことは、ガンマ線照射により金属ガラスの構造制御が可能であることを示している。(*Ref. 4*) また、貴金属イオン表面照射により生ずる極表面近傍のガラス相が熱的に極めて安定であることを見だし、金属ガラス/結晶複合組織の生成にイオン照射が有効であることを見いだした。また、イオン照射が水素挙動にあたる影響について、とくに高融点金属材料の場合に構造変化と酸化物形成が著しい水素吸蔵を引き起こすことを明らかにした (*Ref. 5*)。

Dynamic irradiation effects on protonic conductive ceramics, which can be applied for direct conversion of radiation energy into electricity, were studied systematically during fission reactors, 14MeV neutron, ions and gamma-ray irradiations. Radiation effects decreased base electronic conductivity in general, resultantly a small radiation induced conductivity became explicit. The observed radiation induced conductivity had rather a large temperature dependence, which was explained by the radiation induced enhancement of proton conduction even at lower temperatures. The effect is the most clear during 14MeV neutron irradiation, where the displacement effects are dominant. (*Ref. 1*) Enhancement of the protonic conductivity by the radiation was also clearly

observed under a fission reactor irradiation at elevated temperatures, where the protonic conduction is dominant. However, at above 600K, dynamic radiation effects along with existence of protons in ceramics enhanced ionic conductivity, which will be hazardous for the application of protonic conductive ceramics to energy conversion systems. (*Ref. 2*) Improvement of protonic conductivity in organic protonic conductive films were confirmed by measuring ion-exchange capacity and by measuring the AC electrical conductivity. (*Ref. 3*) For development of optical system for diagnostics in radiation fields in nuclear systems, efforts were continued to improve radiation resistance of optical fibers, and radioluminescence materials which will emit strong luminescence in the infrared wavelength region at elevated temperatures, weRefound and their radioluminescence behaviors were studied in a fission reactor. (*Ref. 4*) Concerning radiation effects in Zr-based metallic glasses, electronic excitation effects, which were thought not to be effective to structural modification in metals, weRefound to effect metal-glass transition behaviors. (*Ref. 5*) Also, implantation of noble metals into crystallized Zr-based metal-glasses formed surface glassy layers which were thermally more stable than thermally formed metal-glass phase. This is confirming that ion implantation is an effective too modify surface layers of metal-glass systems. Those structural and compositional changes by the ion irradiation can also affect the hydrogen transport behavior in the surface layer. We found that remarkable hydrogen up-take in the metals irradiated by noble gas ions (*Ref. 5*).

- Ref. 1** B. Tsuchiya, S. Nagata, K. Toh, T. Shikama, M. Yamauchi and T. Nishitani
Radiation Damage of Proton Conductive Ceramics Under 14 MeV Fast Neutron
radiation
Fusion Science and Technology, 47, 4 (2005) 891-894.
- Ref. 2** B. Tsuchiya, A. Morono, E. R. Hodgson and T. Shikama
Radiation Effects on Electrical Conductivity of Proton Conducting Oxide Ceramics”,
Physica Scripta, vol. T118 (2005) 18-20.
- Ref. 3** K. Toh, T. Shikama, S. Nagata, B. Tsuchiya, M. Yamauchi, and T. Nishitani,
“Photo-bleaching effect on gamma-ray and 14 MeV fast neutron induced transmission loss
of fused silica core optical fiber
Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 5855 (2005) 503-506.
- Ref. 4** 東誠二郎、室岡和樹、永田晋二、四竈樹男、藤健太郎、土屋文
Zr 基金属ガラスの放射線照射効果
粉体および粉末冶金,53,(2006),85-89
- Ref. 5** S. Nagata, S. Yamamoto, K. Tokunaga, B. Tsuchiya, K. Toh, T. Shikama
Hydrogen up-take in noble gas implanted W
Nucl. Instrm. and Meth. in Phys. Res. B 242,(2006),553-556.

【研究計画】

1. 照射誘起発光体の開発を引き続き進める。核融合炉用セラミックス材料の特性評価を、照射誘起発光を用いて行う。プロトン伝導性高分子膜のイオン照射効果による改質を引き続き検討する。
2. 耐照射光ファイバの開発を進めると共に、発光体を用いた計装システムの実機への応用を引き続き進める。高速炉(JOYO)、核融合システムを含む国内外の実機への適用を進め実用化を目指す。
3. 加速器、原子炉を利用し照射誘起起電力発生機構に関する基礎的研究を引き続き行う。特にセラミックス内の水素と起電力との関係に着目し、照射下でのセラミックス内の水素挙動を加速器、原子炉を用いて検討する。得られた知見に基づき、照射誘起起電力を用いた直接エネルギー変換システムの実用を目指す。国際国内協力を利用し、新たな原子炉、JRR-3, BR-2 を用いた研究展開を図る。
4. 引き続き照射効果を利用した金属ガラスの構造制御に関する基礎的知見を得る。加速器を用いた表面構造制御と、原子炉を用いたバルク構造制御を平行して行う。また、金属ガラスの原子力システムへの適用の可能性を、開発を進めている新型照射リグを用いた原子炉での実証的照射データ取得を通じて、原研開発機構(JAEA)、ベルギー国原子力研究所(SCK)との協力を通じて検討する。

1. Development of radioluminescence materials is continued. Properties of ceramics for fusion applications are evaluated by their radioluminescence behavior during ion irradiation. Improvement of protonic conductivity of organic films is continued by ion irradiation.

2. Radiation resistant optical fibers will be developed. Developed optical dosimetry system will be applied to actual nuclear systems, JOYO, nuclear fusion systems, etc., under collaboration with concerned organizations.

3. Studies of mechanisms for the radiation induced electromotive force (RIEMF) will be continued utilizing accelerators and fission reactors. A role of hydrogen in the RIEMF will be focused in in-situ studies of RIEMF in accelerators and reactors. The goal is to prove applicability of the RIEMF to direct conversion of radiation energy to electricity in a nuclear system. New fission reactors, JRR-3 and BR-2 will be utilized for this goal under collaboration with concerned organizations.

4. Study of radiation effects in glassy metals is continued. Structural modification of glassy metals by radiation effects will be pursued, with accelerators for the modification of surface layers and with reactors for the bulk modifications and for the applicability of glassy metals in nuclear systems. A new irradiation rig is under development for systematic irradiation of candidate materials for nuclear application, through collaboration with JAEA and SCK in Belgium

13. 原子力材料工学研究部門 部門担当教授 松井 秀樹 (1987.8 ~)

【構成員】

教授：松井 秀樹／助教授：佐藤 裕樹／助手：二田 伸康、波多野 恭弘／技術補佐員：杉山 誠一
事務補佐員 [1名]／大学院生 [13名]／学部生 [4名]

【研究成果】

原子力材料の照射脆化を評価する上で転位と照射により生成した障害物との相互作用を明らかにすることは重要である。計算機シミュレーションにより損傷形成から脆化等の巨視的材料特性までを評価することが多くの機関により試みられているが、転位と障害物の相互作用は最も定量的評価が困難な要素である。当部門では実験と計算機シミュレーションの両方からこの問題を扱っており、その成果は国際的にも高く評価されている。実験としては電顕内その場引張観察を行い、応力下で移動する転位が障害物に接触する部位に形成されるカスプを通して、通常の電子顕微鏡法では検出が困難な微小寸法の障害物、例えば軽水炉压力容器鋼中の銅を含むサブナノサイズの微小集合体の検出と、その臨界張り出し角とカスプ間隔の測定から障害物の強度を精度良く評価することに成功した。これにより、微視組織から巨視的強度変化を評価することが可能となり、その値は巨視的機械試験の結果と極めて良い一致を示した。この手法は照射硬化のみならず、多くの硬化機構を定量的に評価する上で重要な転位障害強度因子 α を実験的に決定する方法を提供したという点で極めて重要である。論文1はこの一連の研究の一部で、ボイドと刃状転位の相互作用に関するMDシミュレーションの結果である。これまで着目されていなかった転位の迂り面と障害物の間隔、すなわちインパクトパラメータの影響について調べた初めての論文である。らせん転位との相互作用についてはこれに引き続く論文(投稿中)で扱っている。これらの一連の研究はいくつかの国際会議で招待講演として発表しており、国際的にも高く評価されていることが分かる。

核融合炉材料としてバナジウム合金は依然重要候補と考えられているが、最も重要な材料特性であるクリープ強度、特に照射クリープ特性の研究は遅れており、論文2はこれを扱った重要な論文である。バナジウム合金の低温での照射硬化の原因として電顕観察により観察される微細転位ループが挙げられているが、その特性は明らかでなかった。論文3はこれを電顕と3DAPを用いて調べ、その化学成分をはじめて明らかにした論文である。照射中の温度変動により損傷組織が複雑な変化を示すが、論文4は特に温度を低下させた際に生じる複雑な変化について調べたものである。

核融合炉材料として粉末冶金法で作成した合金は有望視されているが、論文5はこのような研究の一つであり、今後さらに集中して研究を進めることが必要な分野であろう。

以上、本年度に発表された論文においては主として、転位と障害物の相互作用に関する包括的な研究の一部、及び、バナジウム合金の核融合炉としての特性を調べた結果を扱っている。

Ref. 1 T. Hatano, H. Matsui

Molecular dynamics investigation of dislocation pinning by a nanovoid in copper
PHYSICAL REVIEW B 72.,(2005),94105

Ref. 2 K. Fukumoto, S. Takahashi, R.J. Kurtz, D.L. Smith, H. Matsui

Microstructural examination of V-(Fe or Cr)-Ti alloys after thermal-creep or irradiation-creep tests
JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS 341.,(2005),83-89

Ref. 3 K. Fukumoto, K. Takahashi, Y. Anma, H. Matsui

Effects of Impurities on Microstructural Evolution and Deformation Process of

Ion-Irradiated V-Cr-Ti Alloys

MATERIALS TRANSACTIONS 46.,(2005),503-510

Ref. 4 N. Nita, H. Matsui

Effects of downward temperature change on microstructure in vanadium alloys during irradiation

MATERIALS TRANSACTIONS 46(3),.(2005),522-526

Ref. 5 N. Nita, R. Schaeublin, M. Victoria, R.Z. Valiev

Effects of irradiation on the microstructure and mechanical properties of nanostructured materials

PHILOSOPHICAL MAGAZINE 85.,(2005),723-735

【研究計画】

次年度の研究計画としては、大きく分けて3つの項目に分けられる。その1.は電顕内引張試験その湯観察や内部摩擦、超音波吸収実験等による転位と微細障害物との相互作用に関する研究である。これは照射脆化に限らず、材料学上の多くの問題に共通の重要課題であると考えている。さらにシミュレーション実験を行い、相互に比較することにより微細組織から巨視的な機械的性質を評価するための方法を確認することが究極の目的である。第2にはスウェリングに代表される照射損傷組織発達機構の解明である。特にアンダーサイズバナジウム合金に見られる巨大なスウェリングの機構には、未だ解明すべき点が多く、シミュレーションを援用してこれらの問題に取り組む。第3はバナジウム合金中のヘリウム挙動に関する研究である。これにはTHDS等の実験手法が非常に有効であるが、現在では当研究室にある装置が世界で唯一稼働しているものである。これに関してもシミュレーションを併用して解明して行きたい。最後の年度でもあるので、これらの成果のとりまとめに勢力をさきたいと考えている。

14. 電子材料物性学研究部門 部門担当教授 八百 隆文 (兼) (1994.08.01~)

【構成員】

教授：八百 隆文(兼) (学際センター) / 助教授：曹 明煥 / 助手：花田 貴、任 寅鎬

講師 (研究機関研究員)：張 基完、吳 東哲 / 大学院生 [14名] / 学部生 [2名]

【研究成果】

酸化物半導体、窒化物半導体などのワイドギャップ半導体を中心に、新しい光・電子材料開発、量子構造やナノ構造化による新機能開拓などを目標として研究を進めてきた。2005年度の主要な研究成果としては、金属バッファ層を用いた新しい安価で大量処理が可能なデバイスプロセスによる GaN

系高輝度 LED 作製の実証、MgO バッファ層を用いた ZnO₂次元分極反転超格子構造の作製、ZnO/GaN 界面の2次元電子ガスの電気特性評価、気相成長や溶液成長による ZnO ナノワイヤー構造やテトラポッド構造の自己形成、収束イオンビームにより基板に Ga を2次元パターン状に打ち込んだ後に表面に析出させることによる2次元配列 Ga ドットの作製、ZnS:Mn/SiO₂などの1次元フォトニック結晶や2次元量子井戸構造を持つ(CH₃C₆H₄CH₂NH₃)₂PbBr₄単結晶などの光学特性の実験的研究などに関するものがある。

ZnO₂次元分極反転超格子構造の作製に関して少し詳しく述べると、サファイア c 面基板上に ZnO 薄膜を成長させるとき、岩塩型構造の MgO(111)面をバッファ層として挿入することで、ZnO の面内回転ドメインを単一に揃えることができ、転位密度の小さな結晶性の良い薄膜を得られることをこれまでに示してきたが、MgO バッファ層の厚さによって、ZnO の極性を制御できることが分かった。すなわち、MgO 層の厚さが 2.7nm 以下のときは、MgO 層はウルツ鉱型構造の c 面であることが面内の格子定数から示唆され、その上には O 極性 ZnO が成長する。MgO 層が 3 nm 以上になると岩塩型構造の(111)面になり、その上には反転した Zn 極性 ZnO が成長する。ZnO の極性は収束電子線回折などで確認した。これにより、厚さ 5 nm 程度の MgO 層の2次元パターンをサファイア c 面基板上にリソグラフィーによって作製し、そのパターンに従って ZnO の極性を制御した2次元分極反転超格子を作製することが可能になった。

- Ref. 1** D. C. Oh, T. Suzuki, J. J. Kim, H. Makino, T. Hanada, T. Yao, and H. J. Ko, "Capacitance-voltage characteristics of ZnO/ GaN heterostructures", Appl. Phys. Lett. 87, (2005) 162104-1-162104-3.
- Ref. 2** Z. Vashaei, T. Minegishi, H. Suzuki, T. Hanada, M. W. Cho, T. Yao, and A. Setiawan, Structural variation of cubic and hexagonal Mg_xZn_{1-x}O layers grown on MgO(111)/ c-sapphire J. Appl. Phys., 98, (2005) 054911-1-054911-4 .
- Ref. 3** T. Minegishi, J. Yoo J, H. Suzuki, Z. Vashaei, K. Inaba, K. Shim, and T. Yao, "Selective growth of Zn- and O-polar ZnO layers by plasma-assisted molecular beam epitaxy", J. Vac. Sci. Technol. B 23, (2005) 1286-1290.
- Ref. 4** T. Baba, H. Makino, T. Mori, T. Hanada, T. Yao, and H. Y. Lee, Experimental demonstration of Fano-type resonance in photoluminescence of ZnS : Mn/SiO₂ one-dimensional photonic crystals", Appl. Phys. Lett. 87, (2005) 171106-1-171106-3.
- Ref. 5** R. Buckmaster, T. Hanada, Y. Kawazoe, M. W. Cho, T. Yao, N. Urushihara, A. Yamamoto Novel method for site-controlled surface nanodot fabrication by ion beam synthesis Nano Letters, 5, (2005) 771-776.

【研究計画】

今後も酸化半導体、窒化物半導体などのワイドギャップ半導体を中心に、新しい光・電子材料開発、量子構造やナノ構造化による新機能開拓を目指して研究を進める。金属バッファ層を用いた新しいデバイスプロセスによる GaN 系高輝度 LED 作製技術の実用化、窒化物半導体に CrN を組み込んだ広い波長範囲の新しい光・電子材料開発、ZnO 分極反転超格子の非線形光学特性の探索、自己形成 ZnO ナノワイヤー構造などのサイズ、位置、配列の制御と特性評価などを推進する。

15. 先端電子材料学研究部門 部門担当教授 松岡 隆志 (2004.4 ~)

【構成員】

教授：松岡 隆志

【研究成果】

青色発光ダイオード (LED) で知られている窒化物半導体において、そのバンドギャップ・エネルギー E_g は、 $2(\text{InN})\sim 6.2\text{eV}(\text{GaN})$ とされていた。これに対して、報告者は、1989年に InN の E_g は赤外域にあると予想していた。2001年に高品質 InN の単結晶薄膜の成長に成功し、 E_g は 0.8eV 以下であることを明らかにした。現在、InN の E_g は 0.7eV 近傍にあるといわれている。 E_g を明確に決定するためには、さらなる高品質結晶が必要である。そのためには、極めて高い気相-固相間窒素平衡蒸気圧を有する InN の成長時の効率の良い窒素取り込みが重要である。その一つの方法として、N 極性成長が有効である。Ga 極性成長より、取り込み効率は3倍となる。そこで、InN 成長用テンプレートとして N 極性 GaN の成長を試みた。従来、p 型 GaN を成長でき、青色 LED を構成する材料は、全て Ga 極性である。N 極性では、表面が荒れ、かつ、ドーピングができないとされていた。成長メカニズムの理解に努め、N 極性成長条件を明らかにした。その結果、表面が平坦であり、p 型ドーピングも可能な GaN の成長に成功した。その結晶性としては、(0002)面 X 線ロッキングカーブ幅は数分の一であり、貫通転位密度も2~3桁低い。従って、得られた N 極性 GaN は、Ga 極性の場合より遙かに優れている。

Ref. 1 (Invited) T. Matsuoka, "Progress in nitride semiconductors from GaN to InN ?MOVPE growth and characteristics", Superlattices and Microstructure J., 35, pp.19-32 (2005).

Ref. 2 T. Mitate, H. Takahata, S. Mizuno, T. Matsuoka, and N. Kuwano, "Polarity Determination of Indium Nitride by CBED Method", Appl. Phys. Lett., 86, pp.134103-3 (March 28, 2005).

Ref. 3 T. Matsuoka, T. Mitate, H. Takahata, S. Mizuno, Y. Uchiyama, A. Sasaki, M. Yoshimoto, T. Ohnishi, and M. Sumiya
Growth and Crystalline Quality of Flat-Surface GaN with N-Polarity", phys. stat. sol. (b), 243, No.7, pp.1446-1450 (2006).

Ref. 4 J. J. Kim, E. Ikenaga, M. Kobata, A. Takeuchi, M. Awaji, H. Makino, P. P. Chen, A. Yamamoto, T. Matsuoka, D. Miwa, Y. Nishino, T. Yamamoto, T. Yao, and K. Kobayashi, "High Resolution Hard X-ray Photoemission using Synchrotron Radiation as an Essential Tool for Characterization of Thin Solid Films", Appl. Surf. Sci., 252, 14, pp.5602-5606 (2006).

Ref. 5 T. Matsuoka, Nitride Semiconductor Technologies for Blue Lasers" SPIE The International Society for Optical Engineering Schedules the Optomechatronic Technologies Conference, (Sapporo, Japan, Dec 5-7, 2005).

【研究計画】

InN の高品質化のため、N 元素の取り込み効率の向上が必要である。そのために、N 極性 GaN をテンプレートとして InN を成長し、高品質化を試みる。また、現状より高い窒素圧の印加を進める。現状では、成長炉内でのガス流方向は縦型であり、原料ガスの熱対流が生じやすい。そこで、炉の形状を横型に改造し、この対流を意識することなく自由に成長条件の探索を行えるようにする。また、ガスの流れる通路も狭くし、印加できる窒素圧の向上を図る。

16. ランダム構造物質学研究部門 部門担当教授 (兼) 高梨 弘毅 (2004.4 ~)

【構成員】

助教授：林 好一／助手：櫻井 雅樹、市坪 哲／事務補佐員 [1名]／大学院生 [3名]

【研究成果】

蛍光 X 線ホログラフィー法の高精度化・実用材料への応用、逆光電子ホログラフィーの発明、X 線導波路の設計・開発に関して、精力的に進めた。

蛍光 X 線ホログラフィー法の高精度化・実用材料への応用に関しては、逆フーリエ変換法により抽出させた単一原子からのホログラムパターンを基に、構造精密化アルゴリズムの開発を行った(**Ref. 1**)。また、X 線の異常散乱を用いた複素 X 線ホログラフィーを開発し、実空間像のゴーストを極力抑えることができ、かつ原子像の元素同定が可能となった(**Ref. 2**)。応用研究に関しては、希薄磁性半導体である ZnMnTe 及び DVD の主材料である Ge₂Sn₂Te₅ を測り、興味深い結果を得た(**Ref. 3**)。また、トロイダル型のグラファイト分光結晶を用い、単結晶中に極微量に含まれる元素の蛍光 X 線ホログラムが測れるシステムを開発し、高温超伝導材料である EBCO 及び合金鉄中に 0.078%含まれる Cu の局所構造の観測を行った(**Ref. 4**)。

電子線の干渉を利用した逆光電子ホログラフィーを提案し、その実証実験を行った。これは従来の X 線ホログラフィーまたは X 線光電子ホログラフィーの欠点である、いわゆる、放射光を要する点や最低数 mm 以上の単結晶試料が必要であるという問題点を解決できる画期的な構造解析技術であると考

えている。市販の電子顕微鏡で実行可能性を評価した後、平成17年度初頭には特許を申請した。

X線導波路の設計・開発をNTT-ATの竹中久貴博士とともに進めてきた。伝搬させるX線の波長によって構造の異なるものを作成し、そのX線的な特性の評価を行った。また、X線導波路現象が薄膜高次構造の評価に転用できることを提案し、そのデモンストレーションを行った(Ref. 5)。

Ref. 1 Kouichi Hayashi

Inverse Fourier analysis in X-ray fluorescence holography

Physical Review B Vol. 71 (2005) 224104.

Ref. 2 Yukio Takahashi, Kouichi Hayashi and Eiichiro Matsubara

Elemental identification of a three-dimensional environment by complex x-ray holography

Physical Review B Vol. 71 (2005) 134107.

Ref. 3 S. Hosokawa, N. Happo, K. Hayashi, K. Hayashi, Y. Takahashi, T. Ozaki, K. Horii and E. Matsubara

Three-dimensional atomic image around Mn atoms in dilute magnetic semiconductor

Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te obtained by X-ray fluorescence holography

Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 44 (2005) 1011-1012.

Ref. 4 K. Hayashi, T. Hayashi, Y. Takahashi, S. Shigeru and E. Matsubara

X-ray fluorescence holography of 0.078 wt% copper in silicon steel

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B Vol. 238 (2005)192-195.

Ref. 5 Kouichi Hayashi

X-ray waveguide phenomenon in copper phthalocyanine thin film

Physica B Vol. 357 (2005) 227-231.

【研究計画】

蛍光 X 線ホログラフィー法のさらなる高精度化を継続するとともに、インパクトのある実用材料への応用を展開する。また、逆光電子ホログラフィーの基礎研究、X 線導波路を利用した製膜中における薄膜高次構造の動的観測を行う。

蛍光 X 線ホログラフィー法の高精度化に関しては、JASRI(高輝度光科学研究センター)の松下らが開発した最大エントロピー法を用いたフィッティングアルゴリズムをホログラムデータに適用する。応用研究に関しては、希薄磁性半導体である ZnMnTe 及び DVD の主材料である Ge₂Sn₂Te₅を測り、結晶-アモルファス相転移に関する知見を取得する。

逆光電子ホログラフィーの基礎研究に関しては、現有の熱電子銃搭載の走査電子顕微鏡に、新たに半導体検出器、専用の5軸ステージ、試料汚染を防ぐためのコールドトラップを導入し、電子線励起 X 線ホログラフィー装置の設計・開発を行う。装置製作後は、単結晶を標準試料として用い、多波長ホログラムの基礎データを収集し、フーリエ変換による原子像の再生を試みる。また、フィッティングベースの原子像再生アルゴリズムの開発も同時に進行させ、単一波長ホログラムからでも精密構造解

析が行えるようにする。

また、X線導波路現象を利用した有機薄膜高次構造のリアルタイム観測技術の開発に関しては、手法の可能性をなるべく多くの条件で探ることを念頭におき計画を進める。まずは、基本的な光学系の設計・製作を行い、真空蒸着中における導波路現象の測定を行う。その結果が良好な場合、よりハードルの高い溶液の固液界面における薄膜形成過程の評価を放射光実験施設にて行う。また、有機EL膜などの実用素子に対しても本手法を適用し、産業界への応用も視野に入れている。

17. (生体材料学研究部門)

部門担当教授

新家 光雄

(2005.12 ~)

【構成員】

教授：新家 光雄

【研究成果】

新しく開発した低弾性率型生体用 Ti-Nb-Ta-Zr 系合金の多機能性、疲労特性、生体活性表面修飾、耐磨耗性表面修飾、歯科合金への改良、組織制御を中心に研究を進めるとともに、歯科用金合金および銀-パラジウム-銅-亜鉛合金の力学的特性やチタン合金製管楽器マウスピースの精密鑄造技術に関しても研究を進めた。それらの主な研究成果をまとめると次のようである。

(1) 生体用 Ti-Nb-Ta-Zr 系合金では、Nb あるいは Ta の含有量を変化させ、加工熱処理を施すことにより、形状記憶や超弾性機能を発現させることができることを見出した。その場合、形状記憶機能の発現は所謂加工誘起マルテンサイトの逆変態によることが確認されたが、超弾性機能の発現ではマルテンサイト変態の誘起が認められず、新規なメカニズムによることが示唆された。

(2) 生体用 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金に線引き強塑性加工と熱処理を施して得られるワイヤーで超弾性機能が発現することを見出した。同時に切欠き疲労特性についても評価し、現在実用されている形状記憶 TiNi 合金ワイヤーに匹敵する切欠き疲労強度を示すことを明らかとした。これらのことから、本合金ワイヤーを歯科矯正用や外科用ワイヤーとして応用展開できることが期待される。

(3) 生体用 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金へ電気化学処理プロセスを施すことにより、生体活性であるハイドロキシアパタイトを表面修飾することが可能であることを示した。

(6) Ti-Nb-Ta-Zr 系合金を基本に合金設計を行い、新たに生体為害性元素フリー低融点歯科用合金を開発した。それらの強度-延性バランスが良好であること、鑄型との反応性が低いこと、さらには細胞毒性が極めて低いこと等を明らかにした。

(7) 歯科精密鑄造技術を応用し、アレルギーフリー・チタン製トランペット用マウスピースの精密鑄造技術を確立した。精密鑄造によるチタン製トランペット用マウスピースの製造は、世界初である。

Ref. 1 T. Akahori, M. Niinomi, Y. Koyanagi, T. Kasuga, H. Toda, H. Fukui and M. Ogawa

"Mechanical Properties of Biocompatible Beta-Type Titanium Alloy Coated with Calcium Phosphate Invert Glass-Ceramic Layer"

Materials Transactions, 46(2005)7, pp. 1564-1569

- Ref. 2** M. Niinomi, T. Akahori, T. Takeuchi, S. Katsura, H. Fukui and H. Toda
"Mechanical Properties and Cyto-toxicity of Newly Designed Beta Type Titanium Alloys with Low Melting Points for Dental Applications"
Materials Science and Engineering C, 25(2005), pp. 417-425
- Ref. 3** T. Akahori, M. Niinomi, H. Fukui, M. Ogawa and H. Toda
"Improvement in Fatigue Characteristics of Newly Developed Beta Type Titanium Alloy for Biomedical Applications by Thermo-mechanical Treatments"
Mater. Sci. and Engng. C, 25(2005), pp. 248-254
- Ref. 4** N. Sakaguchi, M. Niinomi, T. Akahori, J. Takeda and H. Toda
"Relationships between Tensile Deformation Behaviors and Microstructures of Ti-Nb-Ta-Zr System Alloys"
Mater. Sci. and Engng. C, 25(2005), pp. 363-369
- Ref. 5** M. Niinomi, T. Akahori, K. Morikawa, T. Kasuga, H. Fuki, A. Suzuki, K. Kyo and S. Niwa
"Super Elastic Functional Beta Titanium Alloy with Low Young's Modulus for Biomedical Applications"
Journal of ASTM International, 2(2005)6, Paper ID JAI12818

【研究計画】

低弾性率型 Ti-Nb-Ta-Zr 系合金の変形挙動を系統的に調査し、同合金の各機能性の発現メカニズムを明らかとし、機能性の高次化を目指す。同時に、同合金のアルカリ処理等による生体活性ハイドロキシアパタイト表面修飾メカニズムについても研究を進め、ハイドロキシアパタイト表面修飾プロセスの迅速化を検討する。一方、Ti-Nb-Ta-Zr 系合金の弾性率のさらなる低減と高次生体機能化のために、本部門独自のポリマー修飾プロセスの基礎研究を進める。

18. 超構造薄膜化学研究部門 部門担当教授 川崎 雅司 (2001.4 ~)

【構成員】

教授：川崎 雅司／講師：福村 知昭／助手：香川 昌宏、草場 啓治、阿藤 敏行、大友 明
講師（研究機関研究員）：上野 和紀／研究支援者：塚崎 敦／事務補佐員 [2名]／大学院生 [7名]

【研究成果】

本部門では、世界的に見て第一級の金属酸化物エピタキシャル薄膜成長技術をベースに、酸化物半

導体と強相電子関酸化物の機能開発と雛形デバイス実証を研究目的としている。前者では、デバイス応用を意識した透明酸化物半導体の光・電子・磁気機能の開発を主眼としており、後者では、強相関電子の界面現象についての学理構築と機能化を目指している。

本年度は、強磁性半導体の研究に著しい進歩があった。Co イオンの強磁性スピン配列を半導体の伝導電子に転写して、直流成分として異常ホール効果、交番成分として磁気光学効果をキャリア濃度や Co 濃度を系統的に変化した試料で観測し、Co 局在スピンの磁化曲線と一致した磁場応答を観測した 1)。また光電子分光により、高スピン状態の Co の t_{2g} 電子とホスト TiO_2 の伝導対電子の混成が強磁性発現に重要な役割を果たしていることを明らかにし 2)、スピントンネル接合の作製にも成功した 3)。また、 p 型 ZnO の高品質化を達成し、紫外発光ダイオードの特性が著しく向上した 4)。ZnO 電界効果トランジスタに好適な絶縁体として $(\text{MgCa})\text{O}$ のエピタキシャル成長にも成功した。

強相電子関酸化物では、界面の原子サイズトレンチを活用したグラフィオエピタキシーを広範な Sr_2MO_4 ($M=\text{Ti, V, Cr, Mn, Co}$) に適用し、 d 電子数による電子状態の系統的な変化を明らかにした 5)。その他、ハーフメタル $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ に Ru をドーピングして単一イオン異方性による抗磁界の制御に成功し、実際に十分な保持力差を確保したスピントンネル接合の作製に成功した。

Ref. 1 "Evolution of ferromagnetic circular dichroism coincident with magnetization and anomalous Hall effect in Co-doped rutile TiO_2 "

H. Toyosaki, T. Fukumura, Y. Yamada, and M. Kawasaki
Appl. Phys. Lett., 86, 182503 (2005)

Ref. 2 "A Ferromagnetic Oxide Semiconductor as Spin Injection Electrode in Magnetic Tunnel Junction"

H. Toyosaki, T. Fukumura, K. Ueno, M. Nakano, and M. Kawasaki
Jpn. J. Appl. Phys., 44(28), L896-L898 (2005)

Ref. 3 "Signature of Carrier-Induced Ferromagnetism in $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$: Exchange Interaction Between High-Spin Co^{2+} and The Ti $3d$ Conduction Band"

J. W. Quilty, A. Shibata, J.-Y. Son, K. Takubo, T. Mizokawa, H. Toyosaki, T. Fukumura and M. Kawasaki
Phys. Rev. Lett., 96, 27202 (2006)

Ref. 4 "Blue light-emitting diode based on ZnO"

A. Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S.F. Chichibu, M. Kawasaki
Jpn. J. Appl. Phys., 44(21), L643-L645 (2005)

Ref. 5 "Variation of the electronic structure in systematically synthesized Sr_2MO_4 ($M=\text{Ti, V, Cr, Mn, and Co}$) "

J. Matsuno, Y. Okimoto, M. Kawasaki, Y. Tokura
Phys. Rev. Lett., 95, 176404 (2005)

【研究計画】

酸化半導体については、(1)ZnO系ヘテロ接合の高品質化を計り、二次元電子ガスの挙動を詳しく調べる。(2)(MgCa)Oを用いたエピタキシャル界面トランジスタを試作する。(3)強磁性半導体の光励起効果や電界効果を調べる。(4)紫外LEDの実用化を目指し、企業と共同でMBEによる高性能LED実現の基板技術を確立する。強相関酸化物では、ヘテロ接合やショットキー接合を中心に、(5)スピンや軌道の配列状態を考慮して界面の電荷移動を詳しく調べる。(6)抵抗変化型不揮発メモリ効果の発現に必要な要素を明らかにする。

19. 非平衡物質工学研究部門 部門担当教授 井上 明久 (1990.5 ~)

【構成員】

教授：井上 明久／助教授：長谷川 正、竹内 章／助手：沈 宝龍、ルズギン ドミトリー ヴアレンチノヴィッチ、加藤 秀実／講師（研究機関研究員）：久保田 健／COEフェロー：辺 賛、賈 非／研究支援者：ハーランド 美香
科学技術振興研究員：吉田 肇、ルズギナ ラリサ ヴアレンチノヴィッチ、シャルマン パルマナンド、秦 春玲、三浦 晴子、阿部 克博／技術補佐員 [3名]／事務補佐員 [1名]／大学院生 [23名]／研究生 [10名]

【研究成果】

2005年度ではまず、バルク金属ガラス液体を高圧水素雰囲気下で保持後急冷し、再度過冷却液体状態に遷移されることで、気泡量を制御したポーラスバルク金属ガラスの作製に世界で初めて成功した。作製したポーラスバルク金属ガラスは商用の結晶質ポーラス金属に比較して優れた力学特性を有することを明らかにした。次に、高性能強磁性金属ガラスの創製を試み、 $0.55\text{-}5.76 \times 10^{-6}$ の超低磁歪、 $0.7\text{-}1.8 \text{ A/m}$ の低保磁力および $15000\text{-}35000$ の高初期透磁率の極めて優れた軟磁気特性を示す $[(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ ($x = 0.1\text{-}0.4$) ガラス合金系を見出した。このCo基ガラス合金系は優れた軟磁気特性を示すほかに、直径4mmまでのバルクガラス合金が作製可能の高ガラス形成能と4000MPaの超高強度も示した。また、高性能水素吸蔵金属ガラス制振材料の開発を試み、実用性の高いチタン基金属ガラスにおいて、室温近傍において高い振動減衰能を有する合金を創製した。さらに、メタル元素やメタロイド元素を添加した場合の内部摩擦に及ぼす効果を明らかにするとともに、そのメカニズムを局所原子配列の立場から解明した。一方、新規金属ガラスの創製の指針を得るために、原子寸法差、混合熱および周期律表における構成元素の周期によりバルク金属ガラスの分類を行い、7つのグループの存在を明らかにした。さらに、各グループの三元系バルク金属ガラスと主要構成元素の原子寸法の相対的な大小との関係を明らかにした。本研究で得られたバルク金属ガラスの分類結果は、新しいバルク金属ガラス合金組成の開発の道筋を与える結果と考えられ、今後の金属ガラスの開発において重要である。さらに、 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ 合金のCuをPdに全置換した $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Pd}_{17.5}$ 合金において、 casting時の雰囲気圧力の大小により、ガラス形成能が大きく変化する現象を発見した。大気圧力Ar雰囲気中では、ガラス単相合金が形成されるが、真空雰囲気ではナノ準結晶構造合金が形成された。様々な合金に共通する結果より、この現象は、初晶析出反応が高核生成頻度・低成長速

度を特徴とする合金において、形成雰囲気圧力に大きく依存していることに起因することを明らかにした。

Ref. 1 Enhancement of room-temperature plasticity in a bulk metallic glass by finely dispersed porosity

T. Wada, A. Inoue and A. L. Greer

Applied Physics Letters 86 (2005) 251907/1-3.

Ref. 2 Co-Fe-B-Si-Nb Bulk Glassy Alloys with Superhigh Strength and Extremely Low Magnetostriction

C.T. Chang, B.L. Shen and A. Inoue

Appl. Phys. Lett. 88(2006)011901/1-3.

Ref. 3 Effects of Pd addition on stability and hydrogen-induced internal friction of Ti₃₄Zr₁₁Cu₄₇Ni₈ glassy alloys

M. Hasegawa, M. Takeuchi and A. Inoue,

Acta Materialia, 53(2005)5297-5304.

Ref. 4 Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and its Application to Characterization of the Main Alloying Element",

Takeuchi and A. Inoue

Mater. Trans., 46(2005)2817-2829.

Ref. 5 Cu-Hf-Ti-Ag-Ta Bulk Metallic Glass Composites and Their Properties

Z. Bian, H. Kato, C. L. Qin and A. Inoue

Acta Materialia, 53 (2005)2037-2048.

【研究計画】

2006年度では、以下の4項目を研究主題とする研究を遂行する計画である。(1) 新規非平衡合金の開発：過冷却金属液体の安定化をおこす合金成分3成分則を駆使して、より安定度の高い過冷却液体が得られる合金系を探索することにより、バルク金属ガラス単相、ナノ結晶分散バルク金属ガラス、さらにはナノ準結晶分散バルク金属ガラスの創製、構造と機械的性質を始めとする基礎物性解明、粘性流動加工性、結晶化などについて調査し、今日まで得られていない超高強度と高靱性を併せ持つ新規バルク金属ガラスを得るための手がかりを探る。そして、この相変態の特徴を利用して、特異な原子配列構造とナノ粒径結晶固液体が生成する合金系、および得られた新規ナノ粒径固液体結晶合金の原子配列、構造、組織、ナノスケール成分偏析様式、機械的性質、耐食性、磁性、電気的性質などの基礎データを得て、基礎学問的および工業的有用性を検討する。合金系としては、社会のニーズの高いFe、Co、Ni基の鉄族基合金の外に、Mg基、Ti基、Al基、Cu基について調査する。(2) 計算機科学予測の研究：実験的合金開発手法として実践されているバルク金属ガラスを中心とする非平衡相生成

の成分則を熱力学的に解析するとともに、これらの因子を熱力学的因子に置き換えて、大過冷却液体を含む非平衡相の生成と相安定性の計算機科学予測法の確立を図る。(3) 非平衡材料の工業化の推進：用途に応じたプロセスや組成の最適化を行い、開発した非平衡合金の工業化の可能性についての評価を行う。新しく開発した非平衡合金に対して解明した構造、組織、基礎物性などの基礎的知見を基に工業的特性を調べる。また、大過冷却域での相変態とそれから得られる非平衡相の特徴を生かした新生成・加工プロセスを開発し、新非平衡材料の工業材料としての有用性を見極める。

20. 磁性材料学研究部門

部門担当教授

高梨 弘毅

(2000. 11 ~)

【構成員】

教授：高梨 弘毅／助教授：三谷 誠司／助手：小尾 俣久、薬師寺 啓／研究支援者：李 国慶／事務補佐員 [1名]
大学院生 [10名]

【研究成果】

本部門では、人工ナノ構造制御によって、スピンエレクトロニクスへの応用を目指した物質・材料の開発と物理現象の基礎研究を行っている。対象としている主要な物質・材料系は大きく2つに分類される。第一は磁性ナノ粒子系であり、第二は磁性規則合金系である。

磁性ナノ粒子系については、これまで Al-O 絶縁マトリックス中に Co ナノ粒子が分散したグラニューラー薄膜を用いてスピンに依存した単一電子トンネル伝導の研究を行い、Co ナノ粒子中のスピン蓄積効果がトンネル伝導に大きな影響を及ぼすことや Co ナノ粒子中のスピン緩和時間がバルクに比べて桁違いに長くなることを報告してきた。グラニューラー薄膜はスパッタ法などによって比較的容易に作製できるのが利点であるが、サイズの不均一なナノ粒子がランダムに分散しているため、制御性や再現性が不十分で、基礎現象の研究はできても、デバイス応用は困難である。そこで本年度は、サイズの均一な磁性ナノ粒子の規則配列を作製することを目指して、トンネル障壁層となる MgO 超薄膜上における Fe ナノ粒子のエピタキシャル成長に関する研究を行った。そして、適当な条件の下で、テンプレート効果によって Fe ナノ粒子の自己配列構造が形成することを発見し、ランダムな集合体の場合に比べてサイズ分布も均一化されることを見出した [Ref. 1]。これは、磁性ナノ粒子のデバイス応用上、重要なステップであると考えている。

磁性規則合金系については、昨年度と同様に、高い磁気異方性と耐食性を有する L1₀ FePt 規則合金のナノ構造化と電磁気特性の研究を行った。FePt 電極を用いたトンネル接合における室温で 20 %の磁気抵抗効果の達成 [Ref. 2]、微細加工による FePt ドット配列の作製と基礎的な磁気特性の評価 [Ref. 3]、八面体型を有する FePt ナノ粒子の合成 [Ref. 4]、FePt ナノ粒子集合体における理想的なニュークレーション型磁化挙動の発見 [Ref. 5] などの成果を得た。

Ref. 1 F. Ernult, S. Mitani, K. Takanashi, Y. K. Takahashi, K. Hono, Y. Takahashi and E. Matsubara
Self-alignment of Fe nanoparticles on a tunnel barrier

Appl. Phys. Lett., Vol. 87, No. 3 (2005) 033115 (3 pages).

- Ref. 2** S. Mitani, K. Tsukamoto, T. Seki, T. Shima, and K. Takanashi
Fabrication and Characterization of L1₀-Ordered FePt/AlO/FeCo Magnetic Tunnel Junctions
IEEE Trans. Magn., Vol. 41, No. 10 (2005) pp. 2606-2608.
- Ref. 3** T. Seki, T. Shima, K. Yakushiji, K. Takanashi, G.-Q. Li and S. Ishio
Improvement of Hard Magnetic Properties in Microfabricated L1₀-FePt Dot Arrays Upon Post-Annealing
IEEE Trans. Magn., Vol. 41, No. 10 (2005) pp. 3604-3606.
- Ref. 4** T. Shima, K. Takanashi, Y. K. Takahashi and K. Hono
Formation of octahedral FePt nanoparticles by alternate deposition of FePt and MgO
Appl. Phys. Lett., Vol. 88, No. 6 (2006) 063117 (3 pages).
- Ref. 5** T. Shima, K. Takanashi, Y. K. Takahashi, K. Hono, G. Q. Li and S. Ishio
Nucleation-type magnetization behavior in FePt(001) particulate films
J. Appl. Phys., Vol. 99, No. 3 (2006) 033516 (5 pages).

【研究計画】

研究計画の大綱は、昨年度と基本的に変更はない。スピントロニクスへの応用を目指した材料の創製・開発とスピン依存伝導に関する基礎研究を推進する。ここ数年の間は、対象とする物質・材料系を「ナノ粒子」と「規則合金」に絞り、具体的には以下の研究を行う。

・金属ナノ粒子規則配列の作製と電磁気機能の制御

金属ナノ粒子は、スピン注入・蓄積現象や単一電子現象などを利用したさまざまな電子デバイスへの応用が期待される。しかし、応用を可能にするには、サイズの均一な金属ナノ粒子の規則配列を作製する必要がある。研究成果欄で述べたように、我々は適当な成膜条件の下で MgO トンネル障壁層上に Fe ナノ粒子の規則的な配列構造が得られることを発見した。今後はさらに研究を進展させ、さまざまな物質の表面構造をテンプレートとして利用し、その上でのナノ粒子の形成機構を明らかにして、自己形成による金属ナノ粒子の配列制御プロセスを確立したい。さらに、ボトムアップ的な自己形成とトップダウン的な微細加工の融合により、金属ナノ粒子を含むさまざまな素子構造を作製し、スピン依存単一電子トンネルやスピン蓄積による磁気励起や磁化反転など、ナノ粒子に特有なデバイス機能の発現と解明を行う。

・スピントロニクス用規則合金系材料の開発と電磁気機能の制御

現在実用的に用いられている主要材料の FeCoNi 系合金を超えて、高いスピン分極や高い磁気異方性を有する新たな規則合金系材料の開発と、素子応用のための電磁気機能制御に関する研究を行う。具体的には、FePt に代表される L1₀ 規則合金やハーフメタルと呼ばれるホイスラー合金が主な対象で

ある。これらの規則合金のナノ構造化と素子構造に組み込むための微細加工プロセスの確立、および基本的な電磁気特性の評価を行う。従来の巨大磁気抵抗効果やトンネル磁気抵抗効果に加え、スピン注入による磁化制御やスピンドYNAMIXなどの研究も行い、規則合金のスピンエレクトロニクス材料としての有用性を明らかにする。さらに、単原子層積層制御による新しい規則合金の作製や、界面の原子レベル制御による特性向上にも取り組む。

21. 結晶材料化学研究部門

部門担当教授 宇田 聡 (2003.4 ~)

【構成員】

教授：宇田 聡／助教授：黄 新明／助手：恒川 信、黄 晋二／講師（研究機関研究員）：我妻 幸長
事務補佐員 [1名]／大学院生 [3名]

【研究成果】

本年は、(I) 引き続きランガサイトバルク単結晶の育成とその新規応用の開発、(II) 電場を成長界面に印加し、界面における融液－固相間の相平衡関係の制御、結晶成長モードの変化により新規の結晶成長法を開発する研究を行っている。

1. ランガサイトは非コングルエント性を示すが、適正化された過冷却度のもとでランガサイトのバルク単結晶が育成できる。特に、過冷却度の適正化は、融液アニールによる融液エネルギー操作と深く関わる。融液を融点近傍の低温でアニールすることにより、核形成、結晶成長に必要な過冷却度を小さくし、育成歩留まりをあげることに成功した (*Ref. 1*)。
2. 結晶育成システムに界面電場を印加すると相平衡関係、成長ダイナミックスの両者に影響が現れる。特に相平衡に関しては、電場が融液－固相の化学ポテンシャルを修飾することを利用して、非コングルエント状態のランガサイトをコングルエント状態にすることに成功した (*Ref. 2 3*)。この原理は、世の中の多くの非コングルエント物質のコングルエント化に応用できる可能性がある。我々は、コングルエント化の可能性が対象物質の誘電率の組成依存性にあることを理論解析と実験により明らかにした (*Ref. 3, 4*)。
3. 大型 Si 単結晶の育成にあたり、Si 融液とこれを支える石英るつぼとの反応は、非常に重要な課題である。特に、ブラウン・リングと呼ばれる非晶質物質がるつぼ壁に発生し剥がれると、これが Si 融液を浮遊し、固液界面に付着し、Si 結晶に対して致命的な欠陥を発生させる。我々は、石英るつぼの表面に Ba を様々な濃度でドーピングし、るつぼ壁表面を改質することにより、非晶質のブラウン・リングのかわりに、結晶質のクリストバライトを生成することで、この問題を解決した (*Ref. 5*)。

Ref. 1 S. Uda, S.Q. Wang, N. Konishi, H. Inaba and J. Harada
Growth technology of piezoelectric langasite single crystal
Journal of Crystal Growth, 275(2005), 251-258.

Ref. 2 S. Uda, X. Huang and S.Q. Wang

The effect of an external electric field on the growth of incongruent-melting material
Journal of Crystal Growth, 275(2005), e1513-e1519.

Ref. 3 S. Uda, X. Huang and S. Koh

Transformation of the incongruent-melting state to the congruent-melting state via an external electric field for the growth of langasite
Journal of Crystal Growth, 281(2005), 481-491.

Ref. 4 宇田聡, 黄新明, 黄晋二

外部電場印加による非調和融解状態の調和融解化—非調和融解ランガサイト結晶の調和融解成長—
日本結晶成長学会誌, 32(2005), 325-333.

Ref. 5 X. Huang, S. Koh, K. Wu, M. Chen, T. Hoshikawa, K. Hoshikawa and S. Uda

Reaction at the interface between Si melt and a Ba-doped silica crucible
Journal of Crystal Growth, 277(2005), 154-161.

【研究計画】

A.1 次世代高度情報化社会に要求される機能性圧電結晶および光学結晶

(ア) 電場印加による非コングルエント物質のコングルエント育成

界面電場により、融液と複数の結晶の化学ポテンシャルを変化させる。その結果、これらの相安定関係を操作する事ができ、非コングルエント物質のコングルエント育成が可能になることをこれまでに示してきた。変換に必要な電場について理論解析と実験により、核形成が巨大電場の存在する電気二重層で起きることをつきとめた。こうした事実をもとに次年度は、電気化学的アプローチを取り入れ、YBCO などの非コングルエント物質である酸化物高温超伝導体や圧電及び非線形光学材料の KNbO_3 のコングルエント成長を目指す。こうした応用により、世の中で優れた特性を持ちながらも非コングルエント性ということで埋もれている多くの材料を復活させることができ、非常に効率の良い材料探索が可能となる。

(イ) 電場印加による成長ダイナミクスの操作

電場印加により、核形成や成長キネティクスを操作し、結晶品質・特性の向上を目指す。具体的には、melt-textured process により 211 相を含んだ YBCO (123 相) を形成する際に電場を印加し、核形成速度や成長キネティクスを操作し、臨界超伝導電流を向上させる 211 相のサイズ、分布を求める。

(ウ) 紫外光変換材料

次世代 G ビットメモリーのリソグラフに欠かせない光学材料として紫外光波長変換機能を持つ有望な結晶が求められている。こうした要求をホウ酸塩結晶の開発で実現する。界面電場あるいは界面磁場を利用して結晶対称性を操作し、周期双晶構造を育成中の四ホウ酸リチウム (LB4) 単結晶にビルトインし、170 nm の深紫外光発生用の波長変換結晶素子を作製する。今年度は、マイクロ引き下げ法による LB4 単結晶の育成においてパルス電流の印加により双晶を発生させることに成功した。次年度は、双晶形成の制御精度を増し、10 μm オーダーの周期構造の作製をめざす。応用目的は、最大定数を用

いた2次非線形光学効果の発現である。なお、今年度から本テーマに関し、堺化学工業(株)との共同研究を行っており、次年度も共同研究を継続する。

(エ) 光通信用結晶

次世代高度情報化社会の発展には、オプトエレクトロニクスへの導入による通信網の多重化、高速化が必須であり、OEIC を睨んだ信頼性の高い光源、光導波路、光変調素子が必要となる。ここでは、これらの光学特性に優れると期待される化学量論組成を持つ LiNbO_3 結晶を、電場効果を利用し、育成が最も容易となる調和熔融状態で成長させる。次年度は、 LiNbO_3 の融液構造を知る一手段として融液内に存在するイオンを電場や電流によりその運動を修飾し、成長界面における偏析の研究、及び、化学量論組成を持つ LiNbO_3 結晶の調和熔融成長させる電場印加条件について解析する。

A.2 Si 単結晶の新しい展開

Si がスーパーな材料である事に注目し、Si の新しいアプリケーションとこれらに最適な成長方法の探索を行っている。今年度は、京セラ(株)との共同研究を継続し、球状シリコンの凝固過程制御の解析をその場観察装置により進めた。次年度も継続。また、太陽電池用 Si 単結晶のライフタイム向上のために有効な Ga-B complex のドーパンの偏析現象について研究する。

22. 特殊耐熱材料学研究部門 部門担当教授(兼) 後藤 孝 (2005.4 ~)

【構成員】

助教授：折茂 慎一／助手：中森 裕子／講師(研究機関研究員)：山田 博信、BADICA Petre (—2005.5)／
産学官連携研究員：李 海文、郝 汀／技術補佐員 [1名]／事務補佐員 [3名]／研究支援者 [1名]
大学院生 [6名]

【研究成果】

本部門でこれまでに確立した錯体水素化物の合成プロセスを基礎として、アルカリ・アルカリ土類金属を含む N-H 系錯体水素化物の合成 (*Ref. 1*)、あるいは N-H 系・B-H 系・Al-H 系錯体水素化物相互の複合化 (*Ref. 2*)、などの研究を進めることにより、優れた水素貯蔵特性を有する新たな錯体水素化物を合成するに至った。また、従来は困難とされていた Li-B-H 系錯体水素化物の再水素化反応を実現させることで、高密度水素貯蔵材料としての B-H 系錯体水素化物の重要性を示した (*Ref. 3*)。さらに、金属水素化物や錯体水素化物にならぶ「第三の水素化物」として各種機能の発現が期待されるペロブスカイト構造を有する水素化物(ペロブスカイト水素化物)の合成にも成功した。ここでは、一連のペロブスカイト水素化物の原子構造と基礎物性を評価解析することにより、Goldschmidt 許容因子や Pauling 第一法則などを考慮した構成イオンの幾何学的条件から合成可能組成を精度良く予測できることも実証した (*Ref. 4*)。また、ペロブスカイト水素化物のひとつである NaMgH_3 においては、 Na/Mg ナノ結晶相への脱水素化反応および NaMgH_3 への再水素化反応が可逆的に進行することで水素貯蔵機能が発現することも見出した (*Ref. 5*)。

- Ref. 1** Y. Nakamori, G. Kitahara, K. Miwa, S. Towata and S. Orimo,
"Reversible hydrogen storage functions for mixture of Li₃N and Mg₃N₂",
Applied Physics A, 80 (2005),1-3.
- Ref. 2** Y. Nakamori, G. Kitahara, A. Ninomiya, M. Aoki, T. Noritake, S. Towata and S. Orimo,
"Guidelines for developing amide-based hydrogen storage materials",
Materials Transactions, 46 (2005), 2093-2097.
- Ref. 3** S. Orimo, Y. Nakamori, G. Kitahara, K. Miwa, N. Ohba, S. Towata and A. Zuttel,
"Dehydriding and rehydriding reactions of LiBH₄",
Journal of Alloys and Compounds, 404-406 (2005), 427-430.
- Ref. 4** K. Ikeda, Y. Nakamori and S. Orimo,
"Formation ability of the perovskite-type structure in Li_xNa_{1-x}MgH₃ (x = 0, 0.5 and 1.0)",
Acta Materialia, 53 (2005), 3453-3457.
- Ref. 5** K. Ikeda, Y. Kogure, Y. Nakamori and S. Orimo,
"Reversible hydriding and dehydriding reactions of perovskite-type hydride NaMgH₃",
Scripta Materialia, 53 (2005), 319-322.

【研究計画】

以下の観点から、環境・エネルギー関連材料としての多様な軽量水素化物に関わる材料開発とその学理探求を継続する。錯体水素化物に関しては、高密度水素貯蔵機能が期待できる B-H 系を主体として、1)N-H 系との複合化、2)遷移金属元素 M との結合系（すなわち M-B-H 系）の合成、3)脱水素化・再水素化反応の機構解明、などを通して次世代水素貯蔵材料の開発に向けた研究を推進する。また、新たな外場あるいは省エネルギープロセスとしてのマイクロ波照射効果に注目して、軽量水素化物での自己加熱反応やそれにとまなう低温および高速での脱水素化・再水素化反応の可能性を探る。ペロブスカイト水素化物に関しては、新たな材料群の合成を進めるとともに、それらの原子構造や電子構造の実験的・理論的解析を進めることにより機能材料としての材料設計指針も明確化する。

【構成員】

教授：後藤 孝／助教授：増本 博／助手：木村 禎一、塗 溶／研究機関研究員：李 文軍／事務補佐員 [1名]
大学院生 [14名]／研究生 [1名]

【研究成果】

本部門では、新規材料の探索および新しい材料合成のプロセスの開拓を行ってきており、世界で初めてレーザーCVDを開発し、多くの酸化物厚膜の高速合成を行ってきた。本装置に基板のRF加熱機構や基板回転・移動機構を付加し、複雑大型基材のコーティングに成功した。本方法で Y_2O_3 膜を合成し、ナノ構造を制御することにより、耐プラズマコーティングとして有用であることを示した (**Ref. 1**)。また、他の多くの材料合成プロセスも試みており、高周波マグネトロンスパッタにより、金属チタンインプラント上にリン酸カルシウム膜をコーティングし、その生体適合性が優れていることを示し (**Ref. 2**)、レーザーアブレーションにより $SrIrO_3$ 膜の導電膜としての有用性を示し (**Ref. 3**)、また、熱CVDにより合成した、ナノサイズのIr粒子が分散したYSZ膜がガスセンサー用電極として有望であることを示した (**Ref. 4**)。さらに、熔融・凝固の過程での共晶反応を利用したセラミックス複合材料の開発を行ってきており、 B_4C-TiB_2-SiC 系が三元共晶であることを見出し、その機械的性質などを評価して、新しい高温構造材料として有望であることを示した (**Ref. 5**)。本部門では、新しい材料合成プロセスを用いた新材料の探索を行ってきており、この分野では国内外において、先導的な立場にある。

Ref. 1 R. Banal, T. Kimura, T. Goto

“High speed deposition of Y_2O_3 films by laser-assisted chemical vapor deposition”
Mater. Trans., 46, 2114-2116 (2005).

Ref. 2 T. Narushima, K. Ueda, T. Goto, H. Masumoto, T. Katsube, H. Kawamura, C. Ouchi, Y. Iguchi

“Preparation of calcium phosphate films by radio-frequency magnetron sputtering”
Mater. Trans., 46, 2246-2252 (2005).

Ref. 3 Y. Liu, H. Masumoto, T. Goto

“Structural, electrical and optical characterization of $SrIrO_3$ thin films prepared by laser-ablation”
Mater. Trans., 46, 100-104 (2005).

Ref. 4 T. Kimura, T. Goto

“Ir-YSZ nano-composite electrodes for oxygen sensors”
Surf. Coat. Tech., 198, 36-39 (2005).

Ref. 5 W. Li, R. Tu, T. Goto

“Preparation of directionally solidified B_4C-TiB_2-SiC ternary eutectic composites by a floating zone method and their properties”
Mater. Trans., 46, 2067-2072 (2005).

【研究計画】

本部門では、新材料の探索と新しい材料合成プロセスの開拓を2006年度も継続して行う。特に、本部

門において世界で初めて開発に成功した、レーザーCVDによる酸化物厚膜の高速合成については、本年度は、さらに、波長の異なる幾つかのレーザー源を用いた実験を行い、レーザーCVDにおける高速成膜の機構の解明を試みる。また、本方法により、ケイ酸塩、チタン酸塩、リン酸塩などの複合酸化物の合成を試み、高機能性材料の開発に着手する。プラズマ励起CVDの研究もさらに進展させ、新装置を設計・製作するとともに、高触媒活性の貴金属ナノ粒子分散膜の合成と電極材料としての評価を行う。さらに、炭化物・ホウ化物共晶系複合セラミックスの開発をさらに進展させ、高硬度・高強度材料の探索を行う。また、本部門において世界で初めて発見した非鉛系強誘電体二チタン酸バリウムの元素置換による特性の向上に関する研究をさらに進展させる。

24. 加工プロセス工学研究部門 部門担当教授（兼） 長谷川 雅幸 （2005.4～）

【構成員】

助教授：正橋 直哉／研究生 [1名]

【研究成果】

Fe-Al合金を利用した複合鋼板の研究では、複合鋼板を創製する上で必要な一体成型加工条件を、構成材料の変形応力を指標として体系化した。その結果、変形抵抗比が2以下において、複合材の一体成型加工が可能であるという従来の知見を立証することができた (*Ref. 1*)。この複合鋼板の耐食機能の向上を目指し、これまでの成分調整に加え、 Al_2O_3 および TiO_2 等による表面コーティングによる機能改善を試みた。その結果、1073～1173Kでの大気熱処理で得た薄膜の Al_2O_3 はポア等の欠陥を含有せずに、酸性水溶液中において優れた耐食機能を示すことが明らかとなった (*Ref. 2*)。

新しい接合方法として、HIP印加下における固相接合法を検討した。Fe-Al合金とCrMo鋼の接合において、接合界面からCrMo側への柱状晶の成長が抑制され、Alの拡散と関連付けて考察した。また微細炭化物析出を伴った微細組織が柱状晶先端よりもCrMoバルク側で観察でき、この領域での極めて高い硬度が確認できた (*Ref. 3*)。

多孔質Tiバルク材の研究においては、多孔質Ti合金材の創製を試み、その組織と機械的性質を明らかにした。Ti-15Mo-5Zr-3Al合金電極をプラズマ回転電極法により微細粉末にし、1-30 MPaで1223 K、7.2 ksのホットプレスにより多孔質化した。1223 Kで1.2 ksの溶体化処理により β 単相とし、ヤング率の低減に成功した。この溶体化材のヤング率は溶体化を施さない多孔質体のヤング率よりも低下することを明らかにした (*Ref. 4*)。

Ti-Nb-Sn合金のヤング率と引張特性を、相変態および組織変化と関連付けて整理した。その結果、応力誘起マルテンサイト変態を室温で起こす組成を限定し、生体適合材料としての合金設計を行った。またマルテンサイト変態の促進により圧延方向でのヤング率が低下するが、523 Kでの逆変態処理により再増加することが明らかとした。この逆変態による微細な β 相は圧延方向に延伸し、ヤング率は43GPa程度で引張強さが800 MPaの低ヤング率・高強度特性をしめすことが明らかとなった (*Ref. 5*)。

バルク二酸化チタンの創製研究においては、原料粉末の熱的安定性を高温X線、および示差熱分析装置により明らかにし、この結果を参考にSPS法により低温・高圧処理を施し、アナタース構造から

なる二酸化チタンの創製に成功した。特に 7nm の微粉末を原料としたバルク材では、バンドギャップの低減が認められ、可視光応答性の改善が期待できる。またその超親水性については、キャピラリーによらない接触角の低減が認められた（投稿中）。

Ref. 1 Laminates based on an iron aluminide intermetallic alloy and a CrMo steel

Masahashi N, Watanabe S, Nomura N, Semboshi S, Hanada S
INTERMETALLICS 13 (7): 717-726 JUL 2005

Ref. 2 Fabrications and corrosion resistance of iron-aluminum alloy/high carbon steel composites prepared by clad rolling

Masahashi N, Komatsu K, Kimura G, Watanabe S, Hanada S
MATERIALS SCIENCE FORUM 502: 379-384 2005

Ref. 3 Effect of pressure application by HIP on microstructure evolution during diffusion bonding

Masahashi N, Hanada S
MATERIALS TRANSACTIONS 46 (7): 1651-1655 JUL 2005

Ref. 4 Mechanical properties of porous Ti-15Mo-5Zr-3Al compacts prepared by powder sintering

Nomura N, Kohama T, Oh IH, Hanada S, Chiba A, Kanehira M, Sasaki K
MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING C-BIOMIMETIC AND SUPRAMOLECULAR SYSTEMS 25 (3): 330-335 MAY 2005

Ref. 5 Beta TiNbSn alloys with low young's modulus and high strength

Matsumoto H, Watanabe S, Hanada S
MATERIALS TRANSACTIONS 46 (5): 1070-1078 MAY 2005

【研究計画】

Fe-Al 合金を用いた複合鋼板の研究では、自動車用触媒の基板材料を想定した合金設計を行い、その熱的安定性や腐食特性を調査する。特に耐食性の改善に有効な表面酸化膜の役割について、合金組成および酸化膜質依存性の立場から詳細に調査する。また本材料の自動車用触媒基板への応用の可能性について、素材メーカーとの共同研究を開始する。

光触媒の研究においては、可視光応答性に優れた二酸化チタンを作製するために、価電子制御理論に基づく合金化による電子構造改質を目指す。これまで合金化はイオン注入法を用いていたが、簡便な合金化方法としてゾルゲル法による合金化を試み、その光触媒特性を明らかにする。また現在設計中の有機物分解特性の in-situ モニター用 FTIR 装置により、創製材料の有機物分解特性を明らかにする。さらに XPS を用いて価電子制御理論の実証を行うと共に、XPS 内で紫外線を照射し、電子状態の変動を明らかにすることで、光触媒の電子遷移と紫外線照射の関係を調査する。

低剛性率 Ti 合金の研究においては、Ti-Nb-Sn 合金で得られた、加工熱処理と時効処理の組み合わせによる、低弾性率高強度材料の創製に挑戦する。あわせて、このような処理を施すことによる結晶学的な組織変化を TEM, OIM, XRD 等により明らかにし、供与特性に優れた材料組織を明らかにする。

抗菌生体材料の研究においては、Ti-Nb-Sn 合金表面への光触媒担持による抗菌特性の改善を明らかにする。光触媒特性に優れた膜を表面にコーティングし、その抗菌特性を共同研究先の横浜市立大学医学部との共同研究により調査する。あわせて、線材へのコーティングを施し、その色変化を明らかにすることで歯列矯正ワイヤーへの応用展開を試みる。

25. 放射線金属化学研究部門

部門担当教授

塩川 佳伸

(1996.5 ~)

【構成員】

教授：塩川 佳伸／助手：本間 佳哉、李 徳新、山村 朝雄、青木 大／事務補佐員 [2名]／大学院生 [4名]
学部生 [5名]

【研究成果】

超ウラン化合物の低温物性研究を日本原子力研究開発機構との共同により我が国で初めて系統的に行なった。当部門により開発された水溶液電解法で調製した Np 金属を原料として、フラックス法、化学気相成長法で NpRhGa₅、NpPtGa₅、NpGe₃、NpFe₄P₁₂、NpO₂、NpSb₂、NpAl₄、NpGa₃などの純良単結晶を育成した。これら物質の電子状態、磁気秩序、軌道秩序をドハース・ファンアルフェン (dHvA) 効果、核磁気共鳴 (NMR)、中性子回折、メスバウアー分光により明らかにした[Ref. 2]。中でも NpRhGa₅、NpGe₃については dHvA 効果によりフェルミ面を解明した。この電子状態は 5f 電子を遍歴としたバンド計算で見事に再現でき、局在して磁性を担う 5f 電子が、一方で遍歴して電気伝導にも寄与する 5f 電子の二重性をバンド状態から証明した初めての例である[Ref. 1]。さらに、「高温」超伝導体 Pu 化合物の磁化測定および NMR 測定により異方的超伝導の発生機構を明らかにした。また、Pu 化合物で初めて dHvA 効果 を観測しフェルミ面を明らかにした。

f 電子系化合物のスピングラス状態および新規超伝導体の探索に関する研究も行なった。磁性原子が三角格子を形成しない CeCu₂-型斜方晶物質 U₂AuGa₃においてスピングラス挙動を観測し、磁気クラスター模型で説明した[Ref. 3]。また、新規物質の探索を進め、T_c=4.7 K の第二種超伝導体 La₃Ir₂Ge₂ならびに、短距離磁気相互作用が支配的な Kondo 物質 Ce₃Ir₂Ge₂を発見した。

他方、当部門では電気化学、錯体化学、触媒化学を駆使した放射性保管物、放射性廃棄物の有効利用や処理に関する工学的な研究を推進した。濃縮ウランを燃料とする軽水炉発電で大量の劣化ウランが生成し、現在その保管量は 120 万トンに達している。ウラン等の軽アクチニドは III 価から VI 価までの酸化状態を示し、2 組の等構造のイオン対 (U³⁺/U⁴⁺と UO₂⁺/UO₂²⁺) をもつ。この 2 組のイオン対間の電子授受 (U⁴⁺ + e⁻ ⇌ U³⁺と UO₂²⁺ + e⁻ ⇌ UO₂⁺) は、等構造イオン間の電子交換であるため活性化エネルギーが低く、その電子授受反応は極めて速い。この 2 組のイオン対を電池の両極反応として利用すれば、エネルギー効率に優れた電池が期待できる。我々は、レドックスフロー電池における電極活物質への劣化ウランの有効活用を世界に先駆けて提案している。ウラン電池の活物質として有機配位子錯体を用いると、電池起電力を 1.0~1.4V に維持できることを見出した。従来よりウランの V 価は溶液中で不安定であることが知られているが、数ヶ月以上安定な高濃度のウラン V 価溶液の調製に成功した。さらにウラン電池の検討を進め、実用化されたバナジウム電池と比較してもエネルギー

一効率の点から格段に優れていることを示した[Ref. 4]。

原子力発電で発生する低レベル放射性廃棄物のうち難燃性廃棄物は、原子力発電所内の貯蔵施設だけでなく六ヶ所村の埋設施設の可処分本数も不足している。信州大学工学部との共同研究で、従来法と異なるルテニウム触媒を用いた超臨界水反応による難燃性廃棄物の効果的な処理法を開発した。このような強力な還元反応による減容処理に耐えうる容器材料候補についてステンレス鋼表面組成の検討を進めた[Ref. 5]。

Ref. 1 D.Aoki,H.Yamagami,Y.Homma,Y.Shiokawa,E.Yamamoto,A.Nakamura,Y.Haga,R.Settai,Y.Onuki
Quasi-two-dimensional Fermi surfaces in the flat antiferromagnetic Brillouin zone of NpRhGa5
studied by dHvA experiments and energy band calculations.
Journal of Physics. Condensed Matter, 17, (2005) L169-L175.

Ref. 2 Y.Homma, S.Nasu, D.Aoki, K.Kaneko, N.Metoki, E.Yamamoto, A.Nakamura, S.Morimoto,
H.Yasuoka, Y.Onuki, Y.Shiokawa
Magnetically induced quadrupole splitting and hyperfine field in NpFeGa5.
Physica B: Condensed Matter, 359, (2005) 1105-1107.

Ref. 3 D.X.Li, T.Yamamura, S.Nimori, K.Yubuta and Y.Shiokawa
Spin-glass Behavior in CeCu2-type Uranium Compound U2AuGa3
Applied Physics Letters, 87, (2005) 142505 1-3.

Ref. 4 T.Yamamura, N.Watanabe, T.Yano, Y.Shiokawa
Electron transfer kinetics of NpO₂²⁺/NpO₂⁺, Np⁴⁺/Np³⁺, VO₂⁺/VO₂²⁺ and V³⁺/V²⁺ at
carbon electrodes.
Journal of The Electrochemical Society, 152, (2005) A830-A836.

Ref. 5 T.Yamamura, N.Okumura, Y.Shiokawa, M.Oku, H.Tomiyasu, W.Sugiyama
Chemical states in oxides films on stainless steel treated in supercritical water: Study by
factor analysis of X-ray photoelectron spectra.
Journal of The Electrochemical Society, 152, (2005) B540-B546.

【研究計画】

既知の超ウラン化合物の純良単結晶育成だけでなく、新奇な物性が期待できる超ウラン化合物の探索も推進する。また、これまで行ってきた電気抵抗、磁化率、磁化、比熱などの静的物性測定ならびに dHvA 効果、NMR、中性子回折、メスbauer分光などの微視的測定を極低温、強磁場、高圧力の極限環境で行うよう整備を進め、詳細な電子状態の解明ならびに 5f 電子による新奇な物性の創生にチャレンジする。また、ウラン化合物に関しても多重極限下での測定を進め、スピングラス挙動、量子臨界挙動などの 5f 電子に起因する磁気相互作用の変調現象を系統的に探求する。

ウラン電池の負極活物質であるウランの III 価イオンは、エネルギー効率に大きな影響を与えるが、現状では安定性が不十分である。一方、ウランの III 価イオンは、低酸化状態特有の「軟らかい酸」と

しての未開拓の化学的反応性を備えると考えられており、5f 電子の特異な遍歴性との観点からも探求すべき課題である。当部門ではウラン III 価のジアミド錯体の調製に成功し、この系統の錯体について、錯体科学、光吸収分光、磁性、電気化学の観点から研究を進め、ウラン電池の構築に資する。

原子力発電所に多量に蓄積している難燃性有機物放射性廃棄物の処理法に関して、超臨界水ガス化反応による材料腐食の研究について、実際の処理に用いる条件で、ニッケル基合金の表面組成の検討を放出ガス組成の検討との関連で行う。

26. 分析科学研究部

部門担当教授 **我妻 和明** (2000.6 ~)

【構成員】

教授：我妻 和明／助教授：奥 正興／助手：松田 秀幸、朴 賢國 (Park Hyunkook) ／大学院生 [6 名]

講師 (兼)：高田 九二雄／助手 (兼)：石黒 三岐雄、芦野 哲也

【研究成果】

1. 工業分析に適用できる迅速分析法の開発

グロー放電発光分析法(Glow discharge optical emission spectrometry, GD-OES)は固体試料の直接・高速分析法に適する分析特性を持っており、工業用のオンサイト／オンライン分析法としての開発が期待されている。本研究部では GD-OES の検出感度や分析精度の向上に資するため、新しいグロー放電励起源や光測光技術の改良を行ってきた。新たに開発したバイアス電流導入型高周波グロー放電励起源は、従来の励起源と比較して 10-20 倍の発光強度を得ることができ、この励起源を用いることにより ppm(10-4%)オーダーの微量元素の直接定量が可能となった。また、印加電圧変調法による測光技術を開発し、発光強度が微弱な場合でも変動係数が 1%程度で強度評価が可能となった。これは GD-OES における定量精度の向上に大きく貢献するものである。これら一連の研究は、理学電機工業 (株) および川崎製鉄 (株) との共同研究によるものである。研究遂行にあたって、川崎製鉄 21 世紀財団および日本鉄鋼協会よりの助成を得た。固体試料の直接・迅速定量のための分析方法として、レーザーアブレーションあるいはレーザー誘起プラズマを用いた発光分析法の研究に取り組んでいる。この目的のため、本研究部では 2 種類の励起源を製作しその特性等検討した。減圧レーザー誘起プラズマ励起源(laser-induced plasma spectrometry, LIBS)およびレーザーアブレーション(laser ablation, LA) - He グロー放電プラズマ励起源である。前者は例えばスクラップ素材のその場分別のためのオンライン分析法として、後者は様々な素材に適用できる高精度分析法として有望であることを明らかにした。LA により He グロー放電プラズマ励起源に導入することにより、試料原子を定常放電プラズマ中で励起することが可能となり、変動の小さい発光強度が得られ分析精度を大きく改善することが可能となった。本課題の遂行にあたっては、環境省および (財) 鉄鋼業環境保全技術開発基金よりの助成を得た。さらに、日本鉄鋼協会分析・解析部会における”次世代オンサイト分析の実用化”研究会(2003-2006 年)では主査として研究活動の中心を担っている。

2. 極微量元素の定量分析法の開発

本研究部では、各種素材に含まれる極微量不純物元素(ppb レベル,10-7%)の定量方法を検討してきた。特に、黒鉛炉原子吸光分析法(graphite furnace atomic absorption spectrometry, GF-AAS)や高周波誘導結合プラズマ質量分析法(inductively-coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)に適用できる試料の前処理法として Pd や MnO₂ を用いた共沈分離法を開発した。また、燃焼赤外線吸収法により微量の C や S を定量分析するために、雰囲気ガスの影響を受けにくい装置設計に関する研究を行った。さらに、本研究部では(社)日本鉄鋼連盟が主宰する鉄鋼標準物質の作製に関する共同実験に参画しており、我国の分析標準化事業に協力している。

3. 新たな分析方法の開発

新しい原子発光分析用の励起源として、Okamoto-cavity を用いたマイクロ波誘導プラズマ(microwave-induced plasma (MIP) optical emission spectrometry)に注目して、その励起特性等の研究を行っている。このプラズマは溶液試料の直接導入が可能であり、またプラズマガスとして、N₂, O₂, He, Ar 等を用いることができる。特に O₂ 混合ガスプラズマでは酸化燃焼が起り、有機溶媒の直接導入が可能であることから、その分析応用が期待できることを明らかにした。

4. 分光分析法における励起機構の解明

本研究部では、電子分光法におけるオージェ電子や X 線光電子スペクトルの放出機構について詳細な検討を行っている。これは複合酸化物系などの複雑なスペクトルの解釈及び定量情報を得るための基礎データの収集を目的としている。本研究部では、原子分光法における励起機構についての様々な放電プラズマ(ICP, MIP, glow discharge plasma, spark discharge plasma, and laser-induced plasma)からのスペクトルを対象に検討している。これは各プラズマ励起源の最適化のための基礎データの収集や、波長表データベースの作成を行うことを目的としている。

Ref. 1 K. Wagatsuma and H. Honda

Comparative studies on excitation of nickel ionic lines between argon and krypton glow discharge plasmas
Spectrochimica Acta Part B, 60, (2005) 1538-1544.

Ref. 2 Y. Ushirozawa and K. Wagatsuma

Excitation mechanisms of copper ionic and atomic lines emitted from a low-pressure argon laser-induced plasma
Spectroscopy Letters, 28 (2005), 539-556.

Ref. 3 T. Maeda and K. Wagatsuma

Direct loading of ethanol solution into high-power nitrogen-oxygen mixed gas microwave induced plasma and the emission characteristics
Spectrochimica Acta Part B, 60 (2005) 81-87.

Ref. 4 T. Maeda, K. Wagatsuma, and Y. Okamoto

Direct determination of several elements in MIBK extract by high-power nitrogen-oxygen mixed gas microwave induced plasma optical emission spectrometry
Analytical and Bioanalytical Chemistry, 382 (2005) 1152-1158.

Ref. 5 藤村亨、山本公、我妻 和明

自己バイアス電流印加高周波グロー放電発光分析法による鋼中の微量銅、ニッケル、チタン、ホウ素の定量
鉄と鋼, 91, (2005), 501-504.

【研究計画】

1. 実用分析装置の開発

- (1) 本研究部において開発した改良型グロー放電プラズマ励起源を用いた発光分析装置を製作する。鉄鋼メーカー等の協力を得て、オンライン/オンサイト分析装置としての運用を行い、実際運用における問題点や更なる改良点を抽出する。この分析装置は、ppm(10-4%)レベルまでの微量元素の多元素同時定量を概ね1分以内に完了でき、そのときの分析精度として相対標準偏差が5%以内となるものを目標とする。
- (2) レーザ誘起プラズマ発光分析においては、プラズマセル等を製作し、スクラップ素材等のさまざまな分析対象に対応できる分析装置の試作を行う。
- (3) 極微量分析ではICP発光/質量分析法の試料の前処理技術の検討し、分析操作における汚染がなく高性能な分離・濃縮法の開発を行う。この分析装置に要求される性能として、ppb(10⁻⁷%)レベルの極微量元素の定量を、相対標準偏差が5%以内で完了できることを目標とする。

2. 新分析方法の検討

- (1) 従来型にはない分析特性を持つ発光分析用のプラズマ励起源の研究を行う。固体試料の直接分析用の新しい励起源として、レーザアブレーションによる試料導入とグロー放電プラズマを組み合わせた励起源や3電極型中空陰極型グロー放電励起源等の分光特性について検討する。これらは、試料のサンプリング過程と励起過程を独立して制御することができるため、より高性能の励起源として使用できる可能性がある。
- (2) Okamoto-cavityを用いたマイクロ波誘導プラズマを励起源とした分光分析では、プラズマガスによる励起特性等を更に詳細に検討し、このプラズマの分析応用の可能性について探る。
- (3) イメージ分光器と2次元CCD検出素子から構成される測定装置を導入し、レーザ誘起プラズマの空間分布やグロー放電プラズマからの発光の3次元解析など、原子発光分析における新たな解析方法について検討する。

3. 基礎データの解析

- (1) X線光電子分光法においては、電子放出等の詳細機構の解明および実際スペクトルの収集のため、さまざまな化合物の測定を進める。
- (2) 原子発光分析法においては、波長法データベースの拡充を図るため、様々なプラズマ励起源により得られるスペクトル線の測定を引き続き行う。また、励起機構の解明およびその励起源による差異

を明らかにする。

27. ナノ金属高温材料学寄附研究部門 客員教授 安彦 兼次 (2003.4 ~)

【構成員】

客員教授：安彦 兼次／客員助教授：鉄井 利光／寄附研究部門教員：新田 広行、高木 清一
事務補佐員 [1名]／技術補佐員 [1名]／研究生 [1名]

【研究成果】

本寄附研究部門においては、「ナノメタラジー」の確立に向かって、

- (1) Fe を始めとする純金属の超高純度化とそれらの合金化、
- (2) それらに含まれる不純物元素の極微量定量(0.1ppm 以下、100ng/g 以下)、
- (3) 超高純度化した金属の特性解明によって、金属本来の性質、合金元素の効果、不純物元素の影響などの解明および発現する現象のメカニズム解明などの学術的な基礎研究を推進した。

その主な成果として

(1) 超高純度化

FZ 精製装置を用いて、S を 3.7ppm($\mu\text{g/g}$)含む高純度 Fe の高純度化を行い、S が 0.4ppm に低減できることを確認し、超高純度 Fe の超々高純度化を進めた。Ni, Co について超高純度化し、C, N, O, S などのガス成分不純物元素定量を含みで 99.999%以上の超高純度化を達成した。また、極めて活性な Ti の超高純度化に挑戦し、純度 99.996% 以上の Ti を溶製した。特に低減が困難である O を 30ppm 以下に抑える溶解法を確立することができた(論文発表済 文献 1)。

(2) 極微量定量

超高純度 Fe 中の C, S, N, O の極微量定量法の開発について、今年度も挑戦し続けた。特に、S については、ICP-MS を用いて 0.1ppm 以下の定量が可能な分析法を見出した。

(3) 特性解明

「高純度 Fe-Cr 系合金のスピンードル分解における構造変化」、「超高純度の高速塑性変形に及ぼす純度の効果」、「高張力鋼の特性に及ぼす水素の影響」、「Fe-Cr 系合金の水素誘起割れ感受性」、「Fe-Cr 系合金の応力腐食割れ」および「Fe の極微量不純物定量」に関する研究を実施中。

この基礎研究によって発掘した飛躍的な高温特性を有する革新的金属を基に、現在推進中の NEDO 「ナノメタル技術プロジェクト」において、実用化に関する基礎的研究を展開した。これらの研究成果は、平成 17 年 11 月に長崎で開催された「超高純度ベースメタル国際会議」や「日本金属学会講演大会」において報告された。

Ref. 1 S.Takaki and K.Abiko,

Mater.Trans.47(2006) p156-161.

Purification of Cobalt, Nickel, and Titanium by Cold-Crucible Induction Melting in Ultrahigh Vacuum

【研究計画】

今年度は以下の項目について実施する予定でいる。

(1) 超高純度化

前年度に引き続き、Fe などの純金属ならびに各種合金において、高周波浮遊帯熔融精錬による「超々高純度金属」の試作に挑戦する。

(2) 極微量定量

開発してきた不純物元素の 0.1ppm (100ng/g)分析技術を応用して、超々高純度化した Fe に含まれる極微量不純物元素の定量に挑戦する。前年度に引き続き、超々高純度鉄と極微量定量技術の確立を推進する。

(3) 特性解明

前年度に引き続き、「高純度 Fe-Cr 系合金のスピンノーダル分解における構造変化」、「超高純度の高速塑性変形に及ぼす純度の効果」、「高張力鋼の特性に及ぼす水素の影響」、「Fe-Cr 系合金の水素誘起割れ感受性」、「Fe-Cr 系合金の応力腐食割れ」および「Fe の極微量不純物定量」に関する研究をさらに推進する。

28. 金属ガラス・無機材料接合開発共同研究プロジェクト

プロジェクトリーダー・教授（兼） 井上 明久 (2004.4 ～)

【構成員】

プロジェクトリーダー・教授（兼）：井上 明久／助教授：張 偉、福原 幹夫、中山 幸仁、ルズキン ドミトリ バレンチノ ヴィッチ／助手：関 一郎、QUANG Jianbing、田村 賢、謝 国強
特別教育研究教員：ZHANG Qingheng、HUA Qian、秦 風香、ZHU Shengli／客員教授：王 新敏
教務補佐員：川嶋 朝日／技能補佐員 [1名]／事務補佐員 [4名]

【研究成果】

平成 17 年度は東工大の応用セラミックス研究所、大阪大学の接合科学研究所と連携で「金属ガラス・無機材料接合開発協同研究プロジェクト」がスタートした年なので、三大学の連携研究は目下強力に進行中である。従って、平成 17 年度は金研中心の金属ガラスの創製と構造解析が研究の中心であった。

Ref. 1 Formation ranges of icosahedral, amorphous and crystalline phases in rapidly solidified Ti-Zr-Hf-Ni alloys, N. Chen ^{a,b}, D.V. Louzguine ^b, S. Ranganathan ^c, A. Inoue ^b
Acta Mater.,53(2005)759-764.

^a Department of Materials Science, Graduate School, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

^b Institute for Materials Research, Tohoku University, Katahira 2-1-1, Aoba-Ku, Sendai 980-8577, Japan

^c Department of Metallurgy, Indian Institute of Science, Bangalore 560 012, India

Abstract

From the quaternary Ti-Zr-Hf-Ni phase diagram, the cross-section at 20 at.% Ni was selected for investigation. The icosahedral quasicrystalline, crystalline and amorphous phases were observed to form in nine kinds of rapidly solidified $(\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{Hf}_z)_80\text{Ni}_{20}(x + y + z = 1)$ alloys at different compositions. The quasilattice constants of 0.519 and 0.531 nm were obtained for the icosahedral phase formed in the melt-spun $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Ni}_{20}$ and $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{40}\text{Hf}_{20}\text{Ni}_{20}$ alloys, respectively. The icosahedral phase formed in the melt-spun $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Ni}_{20}$ alloy especially is thermodynamically stable. The supercooled liquid region of the $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{40}\text{Ni}_{20}$ glassy alloy reached 64 K. From these results a comparison of quasicrystal-forming and glass-forming abilities was carried out. The quasicrystal-forming ability was reduced and glass-forming ability was improved with an increase in Hf and Zr contents in the $(\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{Hf}_z)_80\text{Ni}_{20}$ alloys. On the other hand, an increase in Ti content caused an improvement in quasicrystal-forming ability.

Ref. 2 In situ x-ray diffraction and calorimetric studies of devitrification process in Cu-based bulk glassy alloys

Appl.Phys.Lett.,86,(2005)041906-1-3.

Dmitri V. Louzguine ^a and Akihisa Inoue ^a, Alain Reza Yavari ^b

^a Institute for Materials Research, Tohoku University, Katahira 2-1-1, Aoba-Ku, Sendai 980-8577, Japan

^b Institut National Polytechnique de Grenoble, BP 75, 38402 St-Martin-d'Herès Campus, France

Abstract

The present work is devoted to an investigation of the formation of the nanoscale icosahedral phase in $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Pd}_5$ and $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Pd}_{10}$ bulk glassy alloys by synchrotron x-ray radiation. Calculations based on the x-ray and selected-area electron diffraction patterns indicate that this phase has a high degree of icosahedral order. Kinetics of the devitrification of $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Pd}_5$ is also studied in detail.

Ref. 3 Composition and structure of Cu-based nanoicosahedral phase in Cu-Zr-Ti-Pd alloy
Appl.Phys.Lett.,87(2005) 211918.

D. V. Louzguine-Luzgin ^a, A. Inoue ^a, D. Nagahama ^b and K. Hono ^b

^a Institute for Materials Research, Tohoku University, Katahira 2-1-1, Aoba-Ku, Sendai 980-8577, Japan

^b National Institute for Materials Science 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan

Abstract

The present work is devoted to an investigation of the composition of a nanoscale icosahedral phase in a $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Pd}_5$ glassy alloy by three-dimensional atom probe analysis. The data indicate that the composition of the nanoicosahedral phase that precipitates from the $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Pd}_5$ glassy alloy is not much different from that of the matrix, that is, the

icosahedral phase is Cu-based containing more than 50 at. % Cu. The formation criteria for Cu- and Zr/Hf-based icosahedral phases are discussed based on quasi-lattice constant derived from average atomic diameter ratio.

Ref. 4 Glass Formation, Corrosion Behavior and mechanical properties of Bulk Glassy Cu-Hf-Ti-Ta Alloys
Acat Mater, 53 (2005), 3903-3911
C. Qin a, W. Zhang a, K.Asami a, N. Ohtsu, and A. Inoue a,
a Institute for Materials Research, Tohoku University, Katahira 2-1-1, Aoba-Ku, Sendai 980-8577, Japan

Abstract

Bulk glassy (Cu_{0.6}Hf_{0.25}Ti_{0.15})₁₀₀xNb_x (x =0.8 at.%) alloys with maximum diameters of 2.5*4 mm were produced by copper mold casting. The corrosion rates in 1 N HCl and 3 mass% NaCl solutions significantly decrease with an increase in Nb content. The 6 at.% Nb alloy shows distinct spontaneous passive region in the HCl solution. The alloys with a larger amount of Nb are spontaneously passivated with lower passive current densities and higher pitting corrosion potentials in the NaCl solution. X-ray photo electron spectroscopy analysis revealed that the formation of Hf-, Nb- and Ti-enriched surface film on the alloys could be responsible for the high corrosion resistance of the Cu-Hf-Ti-Nb alloys in HCl and NaCl solutions. Youngs modulus, compressive fracture strength and compressive plastic strain are 130 GPa, 2405 MPa and 2.8%, respectively, for the 4 at.% Nb alloy, 126 GPa,2305 MPa and 2.1%, respectively, for the 8 at.% Nb alloy.

Ref. 5 Unusual room-temperature compressive plasticity in nanocrystal-toughened bulk copper-zirconium glass,
Philosophical Magazine Letters. 85 (2005), 221 - 229
A. Inoue a, W. Zhang a, T. Tsurui a, A. R. Yavari b & A. L. Greer c,
a Institute for Materials Research, Tohoku University, Katahira 2-1-1, Aoba-Ku, Sendai 980-8577, Japan
b Institut National Polytechnique de Grenoble, BP 75, 38402 St-Martin-d'Herès Campus, France
c University of Cambridge, Pembroke St.,Cambridge, CB2 3QZ UK

Abstract

Cast Cu₅₀Zr₅₀ alloy rods with a diameter of 1mm have been found to consist of a glassy phase containing fine crystalline particles with a size of about 5 nm. They have a glass transition temperature T_g of 675 K, and a large supercooled-liquid region extending 57 K above T_g. The rods exhibit a high yield strength of 1860 MPa and a Young's modulus of 104 GPa. Because they contain a dispersion of embedded nanocrystals, the as-cast bulk metallic glass rods can sustain a compressive plastic strain at room temperature of more than 50%, an exceptional value which is explicable by compensation of any shear softening by nanocrystal coalescence and pinning of shear

bands.

【主要5文献】

1. D.V.Louzguine, A.R.Yavari and A.Inoue, In situ X-ray diffraction and calorimetric studies of devitrification process in Cu-based bulk glassy alloys, Appl.Phys.Lett.,86,(2005)041906-1-3.
2. D.V.Louzguine-Luzgine,A.Inoue,D.Nagahama and K.Hono, Composition and structure of Cu-based nanicosahedral phase in Cu-Zr-Ti-Pd alloy,Appl.Phys.Lett.,87(2005) 211918.
3. N.Chen,D.V.Louzguine,S.Ranganathan and A.Inoue,Formation ranges oficosahedral, amorphous and crystal phases in rapidly solidified Ti-Zr-Hf-Ni alloys, Acta Mater.,53(2005)759-764.
4. C. Qin, W. Zhang, K.Asami, N. Ohtsu, and A. Inoue, Glass Formation, Corrosion Behavior and mechanical properties of Bulk Glassy Cu-Hf-Ti-Ta Alloys, Acta Mater, 53 (2005), 3903-3911
5. A. Inoue, W. Zhang, T. Tsurui, A. R. Yavari & A. L. Greer, Unusual room-temperature compressive plasticity in nanocrystal-toughened bulk copper-zirconium glass, Philosophical Magazine Letters. 85 (2005),221-229.

【研究計画】

「環境・エネルギー材料開発」、「エレクトロニクス材料開発」、「高度生体材料創製」、「ナノ構造界面制御接合プロセス」、「異材ナノ界面高機能化」の5分野につき東工大の応用セラミックス研究所、大阪大学の接合科学研究所と連携で協同研究がスタートした。現在、これら5分野で三大学を横断した連携研究が強力に進行中である。今年9月6－9日には三大学連携国際会議が岡山県倉敷市で催され、10月27, 28日にはアジア研究教育拠点の金属ガラスワークショップが二大学協力の下、韓国済州島および全体会議が韓国ソウル（期日未定）で行われる予定である。上記と平行して、5分野別の三大学連携の会議がもたれ、交互の情報交換、試料供試がなされつつある。

「環境・エネルギー材料開発」（張偉助教授リーダー）

水素透過性金属ガラスの創製とそれらの接合及び金属ガラスとセラミックスとの接合

「エレクトロニクス材料開発」（福原幹夫助教授リーダー）

エレクトロニクス用金属ガラスの開発とそれらの半田接合及び金属ガラスをフラックスとしたセラミックスの接合のレーザー顕微鏡観察

「高度生体材料創製」（王新敏客員教授リーダー）

Ni を含まない生体用金属ガラスの創製とそれらへのセラミックスコーティング及び接合技術の開発

「ナノ構造界面制御接合プロセス」(Louzguine 助教授リーダー)

各種金属ガラスの接合体及び金属ガラスとセラミックスの接合体の構造解析

「異材ナノ界面高機能化」(中山幸仁助教授リーダー)

軟磁性金属ガラスと硬磁性セラミックスの接合を界面の応力解析に基づいて高機能化の研究