ISSN 0285-7030

研究報告集 23

The use of NIMS library items is restricted to research and education purposes. Reproduction is not permitted.

文部科学省
金属材料技術研究所

NATIONAL RESEARCH INSTITUTE FOR METALS

研究報告集23の発刊にあたって

金属材料技術研究所研究報告集をお届け致します。本報告集は平成11年度に終了した研究課題43テーマの研究成果を収録したものです。各テーマのなかから個々の研究成果は，その時々の学協会等に口頭又は誌上で発表しておりますが，本報告集はそれらを集大成し，総合論文の形にまとめております。これにより各研究課題の成果を皆様に十分ご理解いただき，広く活用されることを期待しております。

なお，当研究所は，現状及び研究成果を次のような刊行物により各方面へご報告しております。

(1) 金属材料技術研究所研究報告集（年１回発行）
(2) 金属材料技術研究所年報（年１回発行）
(3) NRIM Research Activities（英文，年１回発行）
(4) NRIM Special Report（英文，随時発行）
(5) 材料強度データシート（随時発行）
    1) 疲労データシート（英文）
    2) クリープデータシート（英文）
    3) 材料強度データシート資料（和文）
(6) 金材技研ニュース（毎月発行）
(7) 要覧（和文：年１回，英文：隔年発行）

当研究所は，皆様のご期待に沿うべくなお一層の努力を払う所存でありますので，今後ともご理解とご協力をお願い申し上げます。

平成13年３月

金属材料技術研究所
所長　岡　田　雅　年

研　究　報　告　集　23

目　　次

超清浄個体表面における超構造の評価と次元制御型ナノ物質の創製に関する研究 …… 1
固体表面における熱的反応過程に関する理論的研究 …… 13
原子配置計算による極超耐熱合金の設計 …… 35
材料強度特性予測モデル構築に関する研究 …… 43
薄膜の自己組成制御機能を利用したインテリジェント電界放出電子源に関する研究 …… 53
発光性微結晶構造の創製と電子プローブ励起による評価・制御に関する研究 …… 69
強磁場による化学反応の制御 …… 83
金属材料の分析技術の向上に関する研究 …… 93
スピン多重項状態安定型金属錯体の合成と性質に関する研究 …… 103
強磁場による低次元物質の研究 …… 111
非平衡及び平衡組織形成過程の熱力学解析に関する基礎的研究 …… 123
磁気超薄膜・多層膜における新しい現象に関する研究 …… 135
計算機シミュレーションによる結晶の塑性変形に関する研究 …… 143
一方向凝固によるNi_3Al基金属間化合物の創製 …… 155
固相プロセスによる耐熱金属単結晶の結晶方位制御に関する研究 …… 167
高輝度X線を利用した鉄鋼材料解析の調査研究 …… 175
薄膜構造の力学特性評価に関する研究 …… 183
材料照射損傷による原子レベル組成変動と物性変化の分析・評価に関する研究 …… 193
基盤原子力用材料データフリーウェイの利用技術に関する研究 …… 205
機能調和酸化物新機能材料創製に関する研究 …… 227
QOLを指向した生体融和材料の新創出に関する研究 …… 233
フロンティアセラミックスの設計・創製に関する研究 …… 245
金属／半導体系電子機能材料における構造制御のための仮想実験技術に関する研究 …… 261
金属間化合物耐熱材料の設計に関する研究 …… 267
極低温用構造材料の特性評価法に関する研究 …… 275
高温ぜい性材料に関する研究 …… 281
金属基複合材料の特性評価に関する研究 …… 287
表面化学分析 …… 297
モル質量標準作製技術 …… 305
結晶粒界のナノ解析法の確立とその利用による粒界の構造・組織および変形・破壊特性の解明の研究 …… 313
極微構造に起因する量子効果発現に関する研究 …… 327
超塑性変形と粒界偏析に起因する脆性に関する分子動力学法による研究 …… 383

微小重力下における高品質大型高温超伝導体単結晶の成長研究 …… 393
アトムサブライム法による表面新機能物質探索に関する研究 …… 399
磁場中熱処理が誘起した新現象に関する研究 …… 411
希薄磁性半導体の光励起磁性に関する研究 …… 415
チタン基複合材料の熱疲労破壊機構に関する研究 …… 421
Bi系超伝導体の帯状単結晶長薄膜の新作製法に関する研究 …… 427
極低温表面反応場における金属初期酸化に関する研究 …… 435
高エネルギー溶液現象の解析とモデリング …… 441
半導体量子ドットレーザの創製と特性評価に関する研究 …… 453
エネルギー補償型３次元断層アトムプローブの開発 …… 465
コールドクルーシブル浮揚溶解法による介在物微細分散に関する研究 …… 471

超清浄固体表面における超構造の評価と次元制御型ナノ物質の創製に関する研究

極高真空場ステーション
根城　均、藤田大介、内橋　隆、矢ヶ部太郎

要約

物質の表面はバルク物質とは非常に異なる性質を示す場合がある。固体表面においてはバルクにおける並進対称性（周期構造）が破れているため、ダングリングボンドなどバルク内の電子構造と異なる電子状態を持つ。このような系に対してSTMなど非常に小さなサイズ（ナノメータースケール）を探索できるプローブを用いてこれらの局所的な電子状態を明らかにした。また、我々はリソグラフィー法などの微細加工技術を用いてミクロなサイズの磁性について研究を行った。

1　はじめに

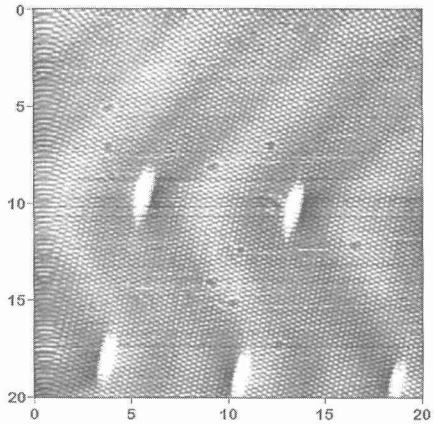
本研究テーマにおいて、我々は清浄な固体表面上で起こる低次元の電子状態やさらに微細加工技術などを用いて、様々な微細な構造物質を作製することにより、バルクなどとは違う様々な物質の特性を探索することを目的としている。

2　金（111）表面上の2次元電子ガス状態の観察と評価

物質の表面はバルクと異なり多くの特異な性質を示す。例えば触媒や半導体の2次元電子ガス構造などは、物質の表面（または界面）の性質を利用したよい例である。Eiglerらのグループは1993年Cu（111）表面上にFeの原子を並べて量子柵構造（quantum corral）と呼ばれる円形の構造を走査型トンネル顕微鏡（STM）を用いて人工的に作成し、その表面電子状態を低温にて観測した[1]。彼らのこの業績におけるいくつかの特筆すべき成果は、（以前にも彼らは希ガス原子を動かせることを示していたが）原子オーダーでのSTMの加工を示したことと、人工的に作成した構造により表面の電子状態が変わり、その電子状態を実際に観測することができたことである。

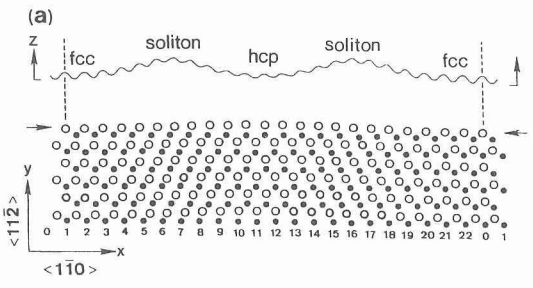
我々もまた金（111）表面上において定在波を観測する事に成功した。サンプルは劈開したマイカ上に金を真空蒸着したものを用いた。**図1**が金（111）表面の原子像である。金（111）表面はヘリングボーンと呼ばれる23×√3構造と呼ばれる再構成された表面構造となる。**図2**にあるように金（111）最表面はFCCとなる最表面とHCPとなる各ドメインが存在し、そのドメイン間が緩衝領域（soliton wall）として存在する。**図3**のようにジグザグパターンがみられることになる。所々にelbowと呼ばれる盛り上がりができ、**図1**においてもそれを確認することができる。このように金（111）表面は非常に特異な構造となっている。

この金表面において十分低温にさらにバイアス電圧を下げていくとこの金の構造以外に表面2次元電子ガスによる、定在波構造が見えてくる。**図4**は温度30Kにおける金の再構成表面とそのサンプル上に定在波を観測したもので



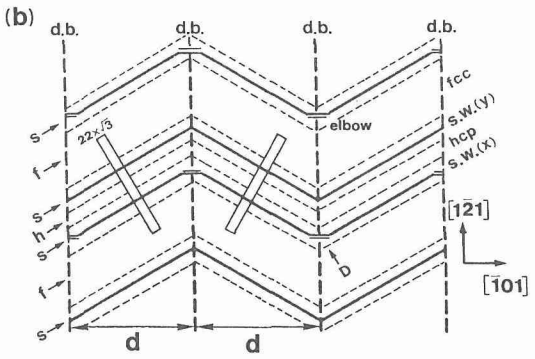
- **Constant Current Image at Rt with a W tip**
- **Vs = -0.08 V, It = 25.6 nA**

図1　Au（111）再構成表面のSTM像



Proposed Atomic-scale Model for the 23×√3 Superstructure on Au(111) Surface
Determined by He Atom Scattering Spectroscopy By U. Harten et al., PRL., 54, 2619 (1985)
Open Circle : Top Layer Gold Atom
Closed Circle : Second Layer Gold Atom
Soliton Walls : Width = ~1.2 nm, Height = ~0.015 nm separating ABC (*fcc*) and ABA (*hcp*) stacking.
x-direction : a=6.34 nm (0.288 nm × 22 atom spacings)

図2　Au（111）-（23×√3）表面の再構成の模式的構造図



Schematic Depiction of Herringbone Structure
proposed by S. Narashiman et al., PRL., 69, 1564 (1992)
d.b. : Domain Boundary for Stress Domains
s : Soliton Walls
f : ABC Stacking Region (*fcc*)
h : ABA Stacking Region (*hcp*)
d : Domain Size = 15 nm

図 3 Au（111）-（23 ×√3）表面のヘリングボーン再構成の弾性ストレスモデル

ある。**図 4**（A）はバイアス電圧 30mV、トンネル電流 0.3nA の STM 像である。像には soliton wall の部分が白く盛り上がって見え、FCC、HCP に当たる部分が暗く沈んで見える。暗い部分の比較的広い領域が FCC であり、狭い方が HCP のドメインである。さらにこの状態からバイアス電圧を小さくしていくと**図 4**（B）のようになる。このときのバイアス電圧-2mV、トンネル電流は 0.1nA である。明らかに（B）においてはヘリングボーン構造以外に多くの縞状の構造がみられる。この構造が表面 2 次元電子ガスにおける定在波である。バイアス電圧を小さくすることに

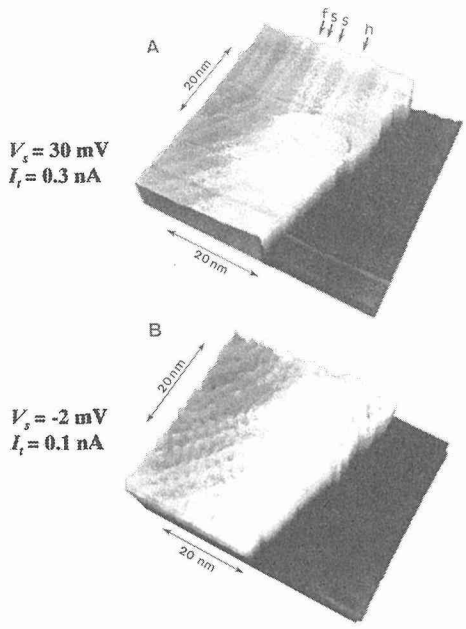


図 4 Au（111）-（23 ×√3）表面において 30K における 2 次元電子波のつくる定在波の STM 像

より、フェルミ面近傍の状態密度が強調される。言い換えれば 2 次元電子ガスの基底状態の電子状態がみられることになる。この周期構造から波数を求めると～ 1.7nm^{-1} となり、Avouris[2] らが求めたフェルミレベルの波数 k_f = 1.73nm^{-1} にほぼ一致する。

ここでコヒーレンス長について考えてみる。不確定性原理からコヒーレンス長は以下のように表される。

$$\lambda c \sim 1/\Delta k \qquad (1)$$

ここでΔ k はフェルミエネルギーにおける 2 次元電子ガスの波数ベクトルの分散である。また、そのエネルギーは自由電子であるので

$$E = \hbar^2 k^2 / 2m^* \qquad (2)$$

となる。ここで m* は表面電子における有効質量である。この式から

$$\Delta k = m^* \Delta E / \hbar^2 k \qquad (3)$$

となり、フェルミ分布関数を仮定するとΔ E ～ 3.5k_BT となるので、これらの式から

$$\lambda c \sim \hbar^2 k / 3.5 m^* k_B T \qquad (4)$$

と求められる。ここで m*（= 0.28m）と k（= 1.73nm^{-1}）を用いるとフェルミエネルギーにおけるコヒーレンス長は 298K において約 5nm、30K において約 50nm となる。この数字は再構成表面の典型的なドメインサイズ 15nm より十分大きく、このような再構成表面の影響を実際受けている[3]。

図 5 は島上のテラス構造近辺の定在波の構造である。この STM 像をフーリエ変換することにより**図 6** を得ることができる[4]。我々は定在波の振る舞いを詳しく調べる方法として、STM 像を 2 次元フーリエ変換することにより波数空間において解析した。この方法により我々は非等方な 2 次元フェルミ面を確認することができた。これは表面のナノスケールオーダーの局所的なフェルミ電子状態を反映していると思われる。表面に再構成された構造によりこのような振る舞いが起きていると考えられる。

この STM 像をフーリエ変換により波数空間に変換し評価する方法は角度分解紫外光電子分光法（ARUPS）といった波数空間において表面電子状態を評価する方法と比較して非常に興味深いものである。両者の違いは ARUPS 法が

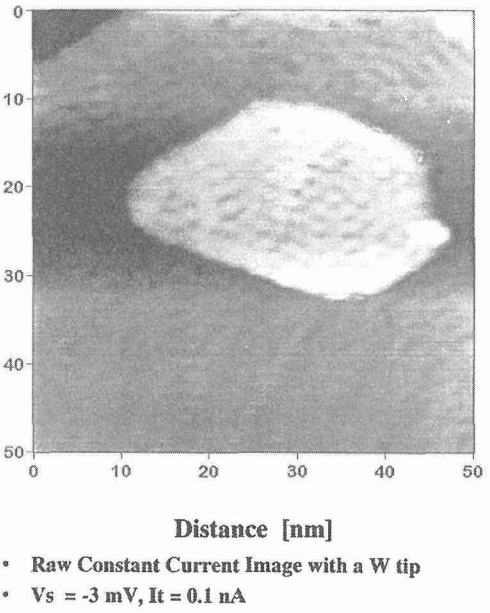


図5 Au（111）-（23 ×√3）表面アイランド付近の定在波のSTM像

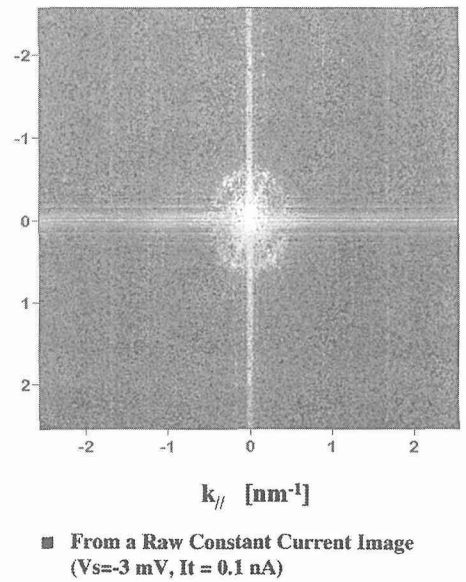


図6 Au（111）表面の定在波STM像からの2次元FFTイメージング

サンプル面に対して照射した紫外光を用いるため、ビーム径の広がりにより非常に広い範囲（ミリメーターオーダー）を平均化したものになるのに対して、STM像をフーリエ変換する方法は非常に小さな範囲（ナノメーターからマイクロメーター）のサイズでの評価ができることである。

3　人工的ナノ構造体の創製

自己組織的なナノ構造体創製手法としては、我々は既に金（111）面の長距離表面再構成構造を利用したナノ構造（フラーレン）の2次元配列の創製[5]やSi（100）-（2 × 1）面におけるインジウムなどの吸着金属原子の一次元的原子鎖成長[6),7)]などを実現している。一方、メゾスコピック領域の極微構造創製の人工的な手法としては、電子ビームリソグラフィーをベースにしたものが従来は主流であったが、近年、走査プローブ顕微鏡（SPM）を利用した様々な手法が開発されてきている。SPMベースのナノ創製技術の例としては、清浄表面上の単原子操作、有機金属ガスを用いた局所的CVD、局所的選択酸化、ナノリソグラフィー、チップからの選択的原子移動等が挙げられる[8)]。ナノ構造体としては単一電子トンネル効果（Single Electron Tunneling, SET）を利用した素子として、大気中SPMナノ酸化技術によるSET素子作製が報告されたが[9)]、超高真空中において一貫してナノデバイスの創製と計測を行った例はまだ報告されていない。自己組織化的な手法と人工原子操作的な手法を用いてナノデバイスを超高真空中にて創製し、一貫して電気特性を評価することができれば大変興味深い。人工的なナノ構造創製手法としては、STMチップから原子を表面に移動させる方法を採用することにした。この方法によれば、原理的には所定の位置に様々な大きさのナノドットを形成できる。これまでに我々は金被覆もしくは金そのものから成るSTMチップを用いて、Si（111）-（7 × 7）再構成表面上に数ナノメートルクラスの金のドットおよびラインを超高真空中において創製できた[8),10)]。この方法によれば、電子ビームリソグラフィー法等によりあらかじめ蒸着させた電極ギャップ間に金ナノドットを並べることも可能である[11)]。単一電子トンネル効果を利用したナノデバイスの例としてSETトランジスターの模式図を**図7**に示す。単一電子トンネリングはクーロンブロッケイド現象により生じる。クーロンブロッケイドとは1つの電子がソース電極から中心電極にトンネルすることにより微小接合の静電エネルギーが上昇し、これが電子のトンネル効果を阻害する現象である。このような現象が観察されるためには2つの条件を満足しなければならない。第一に、中心電極に存在する1個の過剰な電子が有する静電エネルギー E_c は電子の熱エネルギーよりも十分に大きくなければ

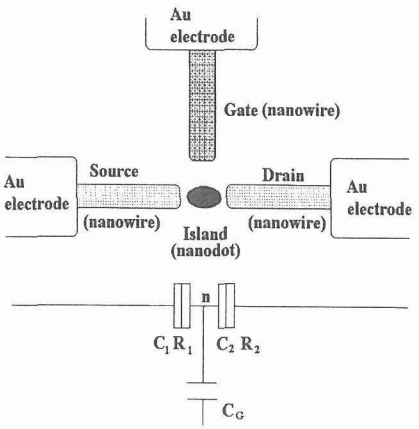


図7 ナノスケールSETトランジスターの模式的構造図

ならない。即ち、

$$E_c = \frac{e^2}{2C} >> k_B T \qquad (5)$$

ここで、k_B はボルツマン定数、Tは絶対温度、eは電子電荷、Cは接合の静電容量である。第2に、接合バリヤのトンネル抵抗 R_T が量子抵抗 R_K よりも十分に大きいことが必要である。即ち、

$$R_T >> R_K = \frac{h}{e^2} \cong 25.8k\Omega \qquad (6)$$

ここで h はプランク定数である。静電容量 C は接合面積 A 及びギャップ距離 d により決定されるが、d はトンネル確率を考えると 1nm 程度以上にはできない。通常の電子ビームリソグラフィーで作製される接合面積は 0.1 × 0.1 μ m^2 程度であり、その場合の C は約 10^{-16}F である。これに相当する温度は約 10K であり、SET 現象は～ 1K オーダーでなければ観察できない。SPM ナノテクノロジーを用いた場合、10nm クラスの電極を作ることはすでに実証されている。この場合の接合の静電容量は容易に 10^{-19}F 程度まで小さくすることができ、室温動作が可能な SET デバイスを作製することも可能となる。

ナノデバイスの創製評価のために開発した超高真空一貫装置の概観を**図 8** に示す。本装置は到達真空度 10^{-9}Pa 以下の超高真空装置であり、試料調製室、表面解析室、STM 室、精密マスク蒸着機構を備えた低温 4 端子電気特性測定室の 4 室より構成される。試料調製室では試料加熱、Ar イオンエッチング、各種ガス導入、水素終端化処理等が行える。表面解析室では低速電子線回折等の表面解析が行える。STM 室では温度可変型 STM により 35K から 1100K の範囲での STM 観察・加工が行える。4 端子測定室では精密マスク蒸着および低温での 4 端子電気特性評価が行える。現在までは STM をナノ加工に用いているので、室温で導電

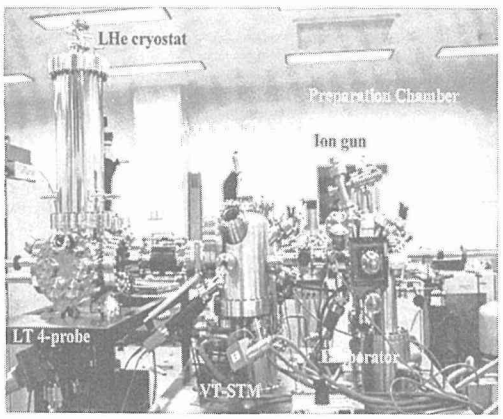


図 8　STM ナノ創製及び 4 端子電気特性評価装置

性のある材料を基板とする。たとえば、Si（111）表面における 7 × 7 再構成表面のような原子レベルで清浄かつ平坦な表面をナノ構造創製用の基板として準備する。現在、STM 機構に非接触 AFM 機能を追加する改造を行っており、近い将来には原子レベルで平坦な絶縁体基板を用いることも可能になる。

清浄な基板表面上に電極パターンを作り込む第 1 の方法は、マスクを通してその場蒸着する方法である。マスクパターンを正確に基板状に転写蒸着するためには、蒸着システムの幾何学的配置を最適化し、蒸着パターンのぼけを最小限にしなければならない。現在までに、ミクロンオーダーの線幅とギャップ間距離を有するマスクを開発した。まず、超精密放電加工機を用いて 20 μ m 線幅、50 μ m ギャップの金属マスクを 10 μ m 厚のステンレス箔を用いて作製する。次に集束ガリウムイオンビーム（FIB）法を用いてギャップ間にサブミクロン級の超微細加工を行う。電極を超高真空中でその場デポしない方法も開発中である。これは Ta や W などの高融点金属をデポした場合、超高真空中フラッシュにより容易に Si の清浄表面が得られることを利用している。**図 9** は Ta をマスクデポした後に FIB により W をガスデポしたものである。サブミクロン電極が容易に作り込める。

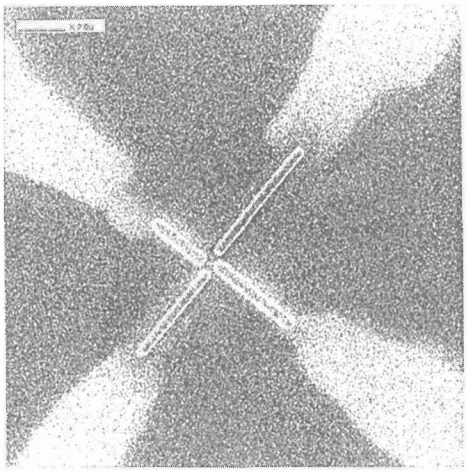


図 9　FIB を用いたタングステンガス分解蒸着による極微電極構造の創製（SEM 像）

電極蒸着後の清浄表面に STM によりナノ構造を作製する。電解研磨により作製した純金の STM チップもしくはタングステンチップに金被覆したものを用い、チップに対して電圧パルスもしくはピエゾの z 方向にパルスを印加すること（z-パルス法）により表面に金のナノドットを形成することができる。前者の電圧パルス法により作製した金ナノドットを**図 10** に示す。これは金被覆タングステンチップに対して負バイアスパルス（-5.5V, 5ms）を印加した後に測定した STM イメージである。直径 10nm, 高さ 1nm 程度の金のナノドットが原子レベルで分解された Si

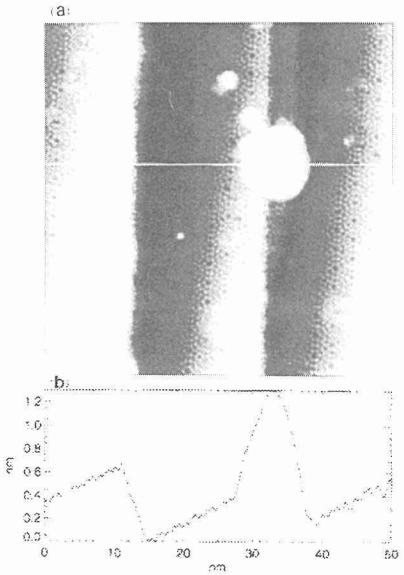


図 10　Si（111）-（7 × 7）表面において電圧パルス法によって創製した金ナノドットの STM 像

（111）-（7 × 7）表面上に得られている。

この手法では STM 制御ソフトウェアにより手動もしくは既定デザインに従って任意の位置にパルスを印加することができる。計算機制御により一直線上に電圧パルスを連続的に印加して金のナノラインを形成することもできる。その結果を**図 11** に示す。これはチップに対して負バイアスパルス（-6.0V, 5ms）を 100 個連続して直線上に印加したものである。長さ 500nm 程度のナノライン（正確にはナノドットの 1 次元列）が得られている。チップから表面への金原子移動のメカニズムについては電界蒸発とナノコンタクトを組み合わせたモデルで説明できる[8]。

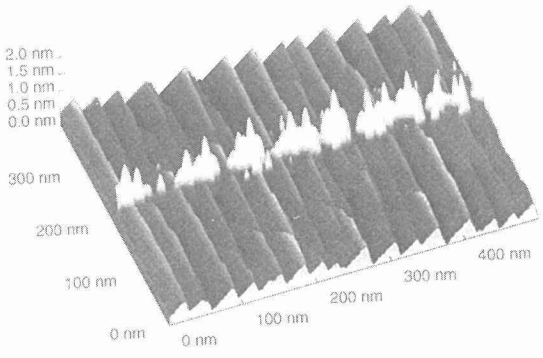


図 11　Si（111）-（7 × 7）表面において電圧パルス法によって創製した金ナノワイヤの STM 像

後者の z-パルス法は我々が開発した手法である。トンネル領域にある金チップに対してトンネルギャップ距離程度の移動を z ピエゾの伸びる方向にパルス的に与えるとある条件下では表面にナノスケールの金ドットが形成されることを我々は見出した[10]。**図 12** は 1 個の z-パルス

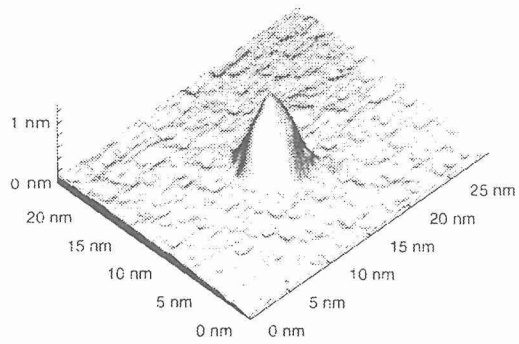


図 12　Si（111）-（7 × 7）表面において z-パルス法によって創製した金ナノドットの STM 像

（-0.25nm, 1ms）によって形成された金ナノドットの STM 像である。直径約 6nm 高さ約 0.9nm のナノドットが原子レベルで清浄な Si（111）-（7 × 7）表面上に形成されている。ギャップ距離を小さくしながらチップ表面間の電流を測定する実験結果から、ナノドットの形成はチップが表面とポイントコンタクトを形成することによると考えられる。**図 13** は 50K において金のチップを Si（111）-（7 × 7）表面に近づけた場合の電流-ピエゾ z 位置（*I*-*z* 曲線）の関係を示したものである。チップを近づけるとトンネル電流は指数関数的に増加するが、ポイントコンタクトを形成すると電流はトンネル領域の指数関数的な距離依存性を喪失し、一定値にジャンプする。この一定値は原子レベルの伝導路形成にともなってコンダクタンスが量子化されたことに起因するとも考えられるが、実際に測定される抵抗値は量子化抵抗よりはかなり大きいことから、シリコン基板でのナノショットキー障壁の形成に起因したものと推定できる。このようなポイントコンタクトの形成後には例外なくナノドットが形成されている。これは金原子と表面シリコン原子との結合が強く、チップを引き離した後も金原子が表面に取り残されることによる。この *I*-*z* 測定は z-パルス法によるナノドット形成がポイントコンタクトによること

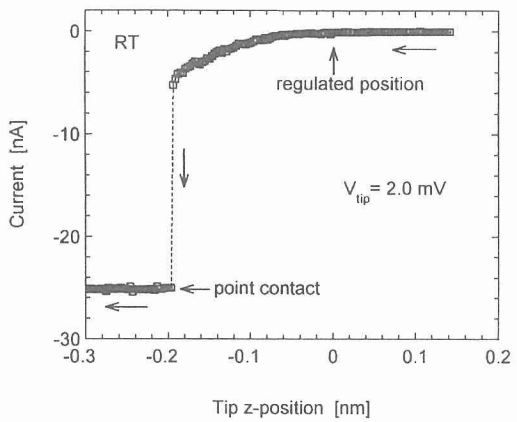


図 13　Si（111）-（7 × 7）表面（50K）において金チップによって得られた電流-探針距離との関係

を示している。また、z-パルス法は前記の電圧パルス法（ドット形成確率 50 %以下）に比べてはるかに安定にドットを形成できる点（確率約 90 %以上）で優れていることが判明したが、これは上記のようなドット形成機構からも容易に説明できる。このような z-パルス法のナノドット形成における安定性を利用して、ドットを連続的に形成させることにより**図 14** に示すように連続した 1 本のナノラインを形成することもできる。これは**図 12** の場合と同一条件で位置を変えながら z-パルスを与えたもので、長さ約 50nm 幅約 5nm 高さ約 0.7nm のナノラインが Si（111）-（7 × 7）表面上に形成されている。**図 14** において特徴的な点は、前記の電圧パルス法によって形成したナノライン（1 次元ナノドット列）の場合と異なり、ドットを連続的に繋げることができる点である。このような方法でナノスケールのドット（Island）及びライン（Source, Drain, Gate）を清浄表面上に形成することにより、極微 SET トランジスタ構造を創製することが可能となる。

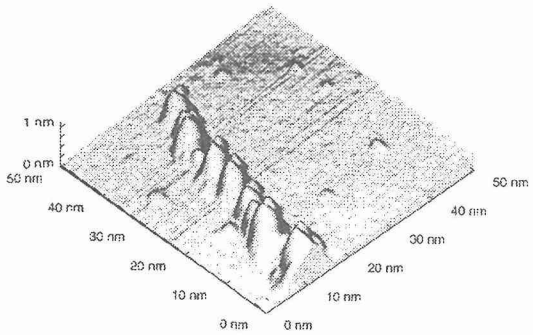


図 14　Si（111）-（7 × 7）表面において z-パルス法によって創製した金ナノワイヤの STM 像

前節において極微構造の創製に関する様々な技術開発について述べたが、最終的にはその電気特性を測定しなければデバイスとしての適性を評価することはできない。しかしながら、ナノデバイスは大気中での移動及び測定には耐えられないと予測されるので、本システムでは超高真空中でナノデバイス創製と電気特性測定を一貫して行えるようにした。ナノデバイスを表面上に創製した試料はクライオスタット直下に設置される。微小な 4 端子電極をあらかじめマスク蒸着により形成した試料上の金電極に接触させる。接触過程は CCD カメラにより監視し、最終的には抵抗測定により電気的接触を確認する。試料は液体ヘリウムクライオスタットにより室温から 12K まで冷却することができる。測定系としては、電流電圧特性、ゲート電圧依存性、抵抗測定などが行えるように既に計算機制御システムを構築した。Preliminary な実験として、電極パターンを蒸着した n 型 Si 基板の *I-V* 特性を低温において測定しており、開発した測定系が正常に動作していることを確認している。これまではドープしたシリコン基板を用いていたが、電気特性測定の段階では基板の伝導性を除去しなければならない。測定のためには高抵抗半導体基板もしくは intrinsic な基板を用い、低温にすることによってバルク抵抗をナノ構造のそれよりも著しく小さくすることが必要となる。しかしながら、この問題を完全にクリアするためには絶縁性基板を用い、ナノ構造の創製は AFM を用いることが必要である。

今後は、これまでに開発した要素技術・評価技術を総合化し、実際のナノ構造体創製と特性評価を行うことになる。

4　表面磁気構造と磁気抵抗効果に関する研究

磁気構造が STM 像に反映するのではないかという指摘（スピン偏極 STM）は 1990 年に Wiesendanger らによって行われた。彼らは強磁性体の探針である CrO_2 を用いて、Cr（001）表面の STM 観察を行った。彼らはクロム表面のステップごとに上向きと下向きが交互に現れると考えられる構造を STM により示した[12]。この像が実際に表面の局所的なスピンを本当に反映したものかどうかはわからないが、そのアイディアは非常におもしろい。その原理を**図 15-16** において示す。**図 15** は強磁性体探針と強磁性体サンプル表面上の局所的な電子密度を模式的に示したものである。探針及びサンプルはお互いに強磁性体であるためにその電子構造はスピンの上向き下向きにそれぞれに違ったものとなる。例えば**図 15** において探針側（Tip）ではフェルミ面近傍で下向きスピンが多くを占めており、下向きに偏極していることに対応する。一方でサンプル表面上（Sample）側では A と B では異なっており、A では下向きに B では上向きに偏極している状態である。このような場合 STM におけるトンネル電流がどのようになるか考えて

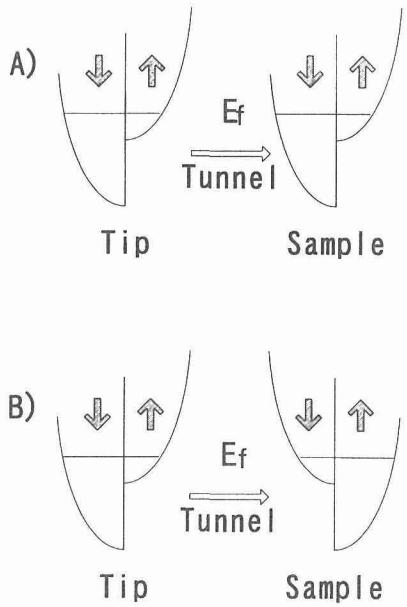


図 15　探針と表面の局所状態密度

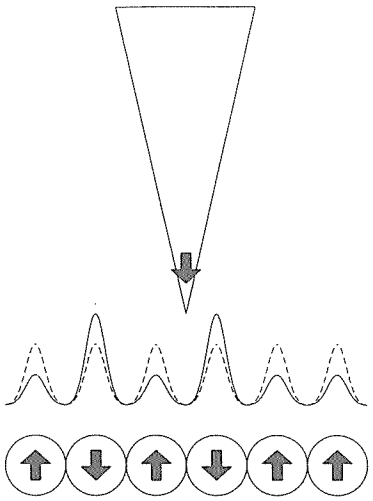


図 16　スピン偏極 STM の模式図。実線：磁性イメージ
波線：トポイメージ

みると、トンネル中においてスピンの向きは保存されるという仮定の下で、

$$G \propto \sum_{\sigma=\pm 1} D_{A\sigma}(E_F)\, D_{B\sigma}(E_F + eV) \qquad (7)$$

となる。ここで G は探針とサンプル間の局所的な電気伝導度、A 及び B は探針またはサンプル側を示し、σ はピンの向きを示し、D（E）はエネルギー E における局所的な電子密度、V は探針とサンプル間にかかるバイアス電圧をそれぞれ示す。このようにトンネル電流はバイアス電圧間に含まれる局所的な電子密度の積に比例すると考えられる。このようなモデルが正しいとすると**図 15** におけるトンネル電流は A の場合多くなり、B の場合少なくなると考えられ、磁気構造が STM 像に反映することになる。(1) 式のようなアイディアは元来巨大磁気抵抗効果（GMR）やトンネル磁気抵抗効果（TMR）において発展した考え方であり、基本的な部分は同じである。TMR でもわかっているように、トンネルする際に界面構造の“荒れ”にこの TMR の値は大きく影響を受けることが知られており、スピン偏極 STM においても同様に、探針の形状やサンプル表面上の構造に影響することが考えられる。

実際に我々は強磁性体の探針（Fe, Ni, Co, パーマロイ、スチールなどのワイヤー）を用いて、様々な強磁性薄膜、GdCo5 単結晶を研磨したものなどをサンプルとして STM 観察を行った。これらのサンプルは磁区と呼ばれる磁化方向がそろったドメインを持ち、これらのドメイン間は磁壁と呼ばれる緩衝領域からなる。一般に薄膜のドメインは面内に平行にそろっているため、垂直方向に磁化した探針では磁化方向を決めることは不可能である。一方で GdCo5 は垂直磁化を持つものとして知られており、このようなスピン偏極 STM を検証するにはよいサンプルと考えられる。しかし残念ながらこれらの実験の結果、ドメイン構造をスピン偏極 STM において観測するには至らなかった。サンプル表面上の物理的な構造があまりにも大きく、仮にトンネル電流に磁気抵抗の寄与部分があったとしても相対的にかなり小さなものになっていると考えられる。

上記の研究に関連し、磁壁を越えることにより抵抗の変化がどのように変化するかについて興味をもつに至った。これらとほぼ同時期に磁性の分野において微細加工と磁性の関連が興味を持たれるようになっていた。その中でも磁性細線が磁化反転中において負の磁気抵抗が観測されたという興味深い報告がなされていた[13]。ステップ端に作られた 200 ～ 400 オングストローム径のニッケル細線に細線の長手方向に磁場を変化させ磁気抵抗を測定すると負の磁気抵抗が観測され、磁化反転における磁壁の移動に伴って起こると考えられる磁気抵抗の飛びが観測されるというものである。この負の磁気抵抗効果は前述した GMR、TMR、スピン偏極 STM などで用いられるモデルでは説明の付かないものである。なぜなら磁性細線の磁化反転過程において磁壁が侵入する様子は**図 17** のように考えられる。実際磁壁が無い状態と一つはいった状態を考えると、無い状態は前述の**図 15** における磁化の向きが同じものが隣接しており、一つはいった状態では磁壁という緩衝領域を通して、磁化の向きが反対のものが隣接していると考えられる。このような場合前述のモデルに照らし合わせると、磁壁が存在する場合抵抗が大きくなる、すなわち正の磁気抵抗ができるはずである。しかし実際の実験においては負の磁気抵抗が観測されるのである。このような負の磁気抵抗効果の原因は様々な要因が提案されており、異方性磁気抵抗効果（AMR）や磁壁における弱局在の消失といった様々なモデルが提案されており、様々な実験が行われている。

我々はコバルトの磁性細線中に複数のくびれを入れたサンプルをリソグラフィーにより作成した。磁性細線中のくびれは磁壁をとどめるトラップサイトになることが知られ

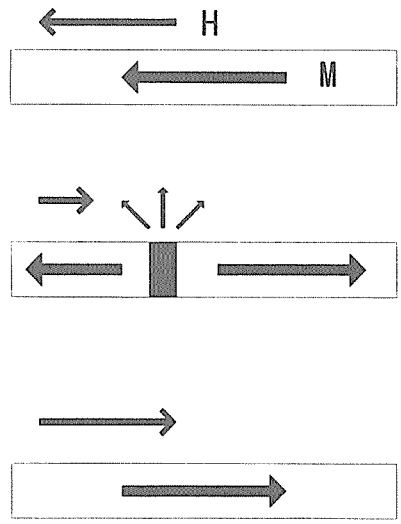
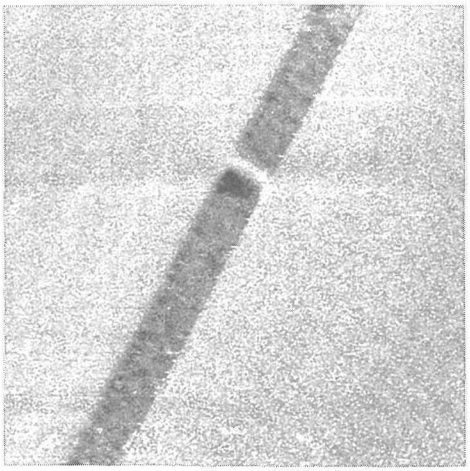


図 17　磁性ワイヤにおける磁気反転



6.7μ mx6.7μ m

図 18　コバルトワイヤの MFM 像

ており[14]、このように磁壁のトラップサイトをいくつか作ることにより、磁性細線の磁化反転過程における磁壁のダイナミックスを議論することを目的としている。**図 18** が磁性細線のくびれ付近における磁気力顕微鏡（MFM）像である。残留磁化状態において磁壁がくびれにトラップされているのが観測されている。このように磁化反転過程において細線中のくびれは磁壁のトラップサイトとして働くと期待される。

図 19 にくびれのない細線と複数のくびれを作った細線の様々な 280K ～ 180K における磁気抵抗曲線を示す。黒丸の点はくびれのない細線を示し、白抜きの点はくびれのある細線を示す。あらゆる温度で共通しているのはくびれのない細線の磁気抵抗の飛びが起こる近辺にくびれのあるものが磁気抵抗曲線が平坦になってくることである。これはくびれのない磁気抵抗の飛びすなわち磁化反転（磁壁の移動）が起こる際に、くびれがあるサンプルにおいては途中のくびれに磁壁がトラップされることにより、磁気抵抗がほぼ一定の状態として観測されると考えられる。また、180K におけるくびれのある磁気抵抗曲線をみると正の磁場において階段状になっているのがみられる。これはさらに磁壁がもう一つはいった状態ではないかと考えている。それを模式的に示したのが**図 20** である。**図 20** 左側の Single wall model では細線が磁化反転する際に左からまず磁壁が侵入する、そして一番端のトラップサイトに捕まえられる。くびれのトラップ力がある程度の場合はすぐに次のトラップサイトに飛び移り、以後次々と動いていくことになる。一方でくびれのトラップ力がかなり強い場合はどうなるかというと、いったんとらえられた磁壁は動くことができずに、ある程度以上の磁場がかかってくると反対側からもう一つの磁壁が侵入して反対側から磁壁が移動してくることになる。そして磁壁同士が衝突したときにすべての磁化反転が完了してしまうことになる。

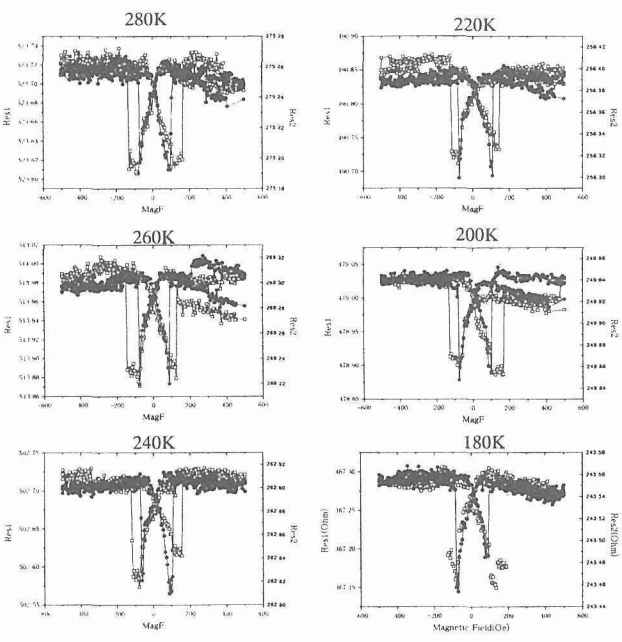


図 19　いろいろな温度における単一ワイヤ（青色ドット）と多重ネックワイヤ（黒色ドット）の磁気抵抗

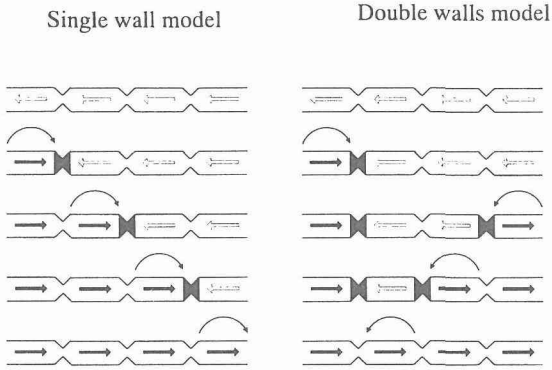


図 20　多重ネックワイヤにおける磁気ドメインの移動

4　まとめ

本研究において、金（111）の清浄表面上の 2 次元電子ガスと見なせる系において定在波を観測し、その特異な表面構造に依存することを見いだした。また、ナノメートル級の極微構造を創製し、その電気特性を測定するための超高真空一貫システムを開発した。極微構造創製のために必要な様々な技術開発を紹介した。マクロな電極構造を基板表面上に作り込むためのマスク蒸着システムに必要な超精密金属マスクの試作を FIB 加工等により行った。また、STM チップからの原子移動による新しいナノ構造創製手法（電圧パルス法、z-パルス法）を開発し、ナノスケールの金ドット及び連続ラインを原子レベルで清浄な Si 表面上に創製できることを実証した。また、開発した低温 4 端子電気

特性測定系の基本的性能を示した。また微細加工技術を用いて数100nmサイズの磁性細線を作製し、磁化反転ダイナミックスを観測した。

参考文献

1) M.F. Crommie et al. *Natute*, 363, (1993)524
2) Ph. Avouris et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*, 12, (1994)1447
3) D.Fujita, K. Amemiya, T. Yakabe, H. Nejoh, T. Sato and M. Iwatsuki, *Phys.Rev.Lett.*, 78, (1997) 3904
4) D. Fujita, K.Amemiya, T.Yakabe, H.Nejoh, T.Sato and M.Iwatsuki, *Surf.Sci.*, 423 (1999) 160
5) D.Fujita, T. Yakabe, H.Nejoh, T.Sato and M. Iwatsuki, *Surf.Sci.*, 366, (1996) 93
6) Z. Dong, T.Yakabe, D.Fujita, Q.-D.Jiang and H. Nejoh, *Surf.Sci.*, 380, (1997) 23
7) Z. Dong, T.Yakabe, D.Fujita, T.Ohgi, D.Rogers and H.Nejoh, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 37, (1997) 807
8) D. Fujita, Q.-D.Jiang and H.Nejoh, *J.Vac.Sci. Technol. B* 14, (1996) 3413
9) K. Matsumoto, M.Ishii, K.Segawa, and Y.Oka, *Appl.Phys.Lett.* 68, (1996) 34
10) D. Fujita, Q.-D.Jiang, Z.-C.Dong, H.-Y.Sheng and H.Nejoh, *Appl.Phys. A*, 66, (1998) 753
11) D. Fujita, Q.-D.Jiang, Z.-C.Dong, H.-Y.Sheng and H.Nejoh, *Nanotechnology*, 8, (1997) A14
12) R. Wisendanger et al. *Phy.Rev.Lett.* 65, (1990) 247
13) K. Hong et al. *J.Phys.：Condens. Matter*, 8, (1996) L301
14) Y. Otani et al. *MRS Proc.* 475, (1997) 215

研究発表

(口頭)

1) Strong effect of herringbone reconstruction on interference of two-dimensional electron gas on Au(111) surface, D.Fujita, T.Yakabe, H.Nejoh, T.Sato, M.Iwatsuki, American Vacuum Society 43rd National Symposium, October 14-18, 1996, Philadelphia, USA
2) Combined liquid metal ion source and scanning tunneling microscope for fabricating nano-scale structures with electrical leads, T.Uchihashi, D.Fujita and H.Nejo, International Symposium on Surface Nano-Control of Environmental Catalysts and Related materials (6th Iketani Conference), Nov 1996, Tokyo
3) Atomic-scale tunneling junctions, H.Nejo, D.Fujita and Z.C.Dong, ATI International Forum Tsukuba workshop on Scanning Probe-based Nanoelectronics, Dec 1996, Tsukuba
4) Peiers distortion of fullerene molecule, H.Nejo, D.Fujita and T.Yakabe, International Conference on Electron Localization and Quanum Transport in Solid, Aug. 1996, Poland
5) Propagating electrons along domain walls of Au(111) observed by interference, H.Nejo, International conference on low temperature physics, Aug. 1996, Chech.
6) Interference caused by one-dimension-like wave propagation on an Au(111)-23x $\sqrt{3}$ reconstructed surface, D.Fujita, T.Yakabe, H.Nejoh, T.Sato, M.Iwatsuki, International Conference on Surface Nano Control of Environmental Catalysis and Related Materials November 25-27, 1996, Tokyo, Japan
7) Observation 0.5negative differential resistance on Ag/Si(100) surface using STM, T.Yakabe, International Symposium on Surface Nano-Control of Environmental Catalysis and Related Materials, November 25-27, 1996, Tokyo, Japan
8) Nanostructure fabrication on a Si(111)-7x7 surface using atom transfer from STM tips, D.Fujita, Q.-D.Jiang, Z.-C.Dong, H.-Y. Sheng and H.Nejoh, ATI International Forum (Tsukuba Workshop on Scanning Probe-based electronics), December 19-20, 1996, Tsukuba, Japan
9) Nanostructure fabrication on Si(111) surfaces in ultrahigh vacuum, D.Fujita, Z.-C.Dong, H.-Y.Sheng and H.Nejoh, 44th International Field Emission Symposium, July 7-11,1997, Tsukuba, Japan
10) Metallic nanostructure fabrication on silicon surfaces by tip-atom transfer, D.Fujita, Z.-C.Dong, H.Y.Sheng, and H.Nejoh1, 9th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy / Spectroscopy, July 21-25, Hamburg, Germany
11) Fabrication and measurement of metallic nanostructures on Si(111) surface using a STM-based nanotechnology, D.Fujita, Z.-C.Dong, H.-Y.Sheng, and H.Nejoh, The Fourth International Symposium on Atomically Controlled Surfaces and Interfaces, October.27-30, Tokyo, Japan
12) Fabrication of nanodots and nanowires on Si(111)-7x7 surfaces in ultrahigh vacuum, D.Fujita, Z.-C.Dong, H.-Y.Sheng and H.Nejoh, 3rd International Symposium on Advanced Physical Fields (APF-3), February 18-20, 1998, Tsukuba, Japan
13) Surface structure of intial Ag depositon on Si(100) and its local density of state, T.Yakabe, 3rd International Symposium on Advanced Physical Fields (APF-3), February 18-20, 1998, Tsukuba, Japan
14) Anisotropic local two-dimensional fermi surface observed on a reconstructed Au(111) surface, D.Fujita, T.Yakabe, K.Amemiya, H.Nejoh, T.Sato and M.Iwatsuki, American Physical Society March Meeting, (APS March98), March 16-20, 1998, Los Angeles, USA

15) Development of a nanofabrication and transport measurement system with SPM-based nanotechnology, D.Fujita, Z.-C.Dong, H.-Y.Sheng and H.Nejoh, 14th International Vacuum Congress/ 10th International conference on Solid surfaces (IVC14/ICSS), August 31-September 4, 1998, Birmingham, UK
16) 低温 STM/STS における金表面の状態密度測定　矢ヶ部太郎、藤田大介、根城均、中村、佐藤　日本金属学会　96年3月
17) Metal/Si(100)における吸着金属原子の構造と電子構造　矢ヶ部太郎、Z.-C.Dong、根城均　日本物理学会　96年10月
18) Herringbone Driven Long Range Standing Wave on Au(111) Surface at Low Temperature, D. Fujita, H.Nejo, T.Yakabe, K.Amemiya, Satoh, Iwatsuki, The 10th TOYOTA conference,　96年11月
19) 金(111)再構成表面における表面状態電子の疑一次元定在波　藤田大介、矢ヶ部太郎、雨宮克樹、根城均　電気学会電子材料研究会　96年12月
20) Au(111)再構成表面における表面電子状態電子波干渉と2次元フェルミ面の抽出　藤田大介、雨宮克樹、矢ヶ部太郎、根城均　応用物理学会　97年10月
21) 表面定在波観測による2次元フェルミ面の可視化　藤田大介、矢ヶ部太郎、雨宮克樹、根城均　日本物理学会　98年9月
22) スピン STM の試作　矢ヶ部太郎、根城均　日本物理学会　97年3月
23) GdCo5 表面磁化の SPM による評価　矢ヶ部太郎、谷山、上原、出村、中谷、根城均　日本物理学会　98年9月
24) 磁性細線中のマルチトラップサイトによる磁壁の移動への影響　矢ヶ部太郎、間宮、谷山、藤田大介　日本物理学会　99年9月
25) A making of sub-micron magnetic wire devices, their surface structures and electric　transport phenomena, T.Yakabe, K. Mamiya, Taniyama, D. Fujita, 3rd International Symposium on Surface Science for Micro- and Nano-Device Fabrication 99年11月
26) 磁性細線における表面磁気構造と磁気抵抗　矢ヶ部太郎、間宮、谷山、藤田大介　表面科学会　99年12月
27) Surface Magnetic Structures of Magnetic Wires and Their Electric Transport Phenomena, T.Yakabe, K.Mamiya, Taniyama, D.Fujita, 5th International Symposium on Advanced Physical Fields 2000年3月

(誌上)

1) Observation of Negative Differential Resistance on Ag/Si(100) using STM, T.Yakabe, Z.-C.Dong, H.Nejo, Appl. Surf. Sci.121/122 ('97) 3832
2) Surface Structure of Initial Ag Deposition on Si(100) and Its Local Density of State, T.Yakabe, Z.-C.Dong, H.Nejo, J. Surf. Anal. 4 ('98) 346
3) Surface Magnetic Structures of Magnetic Wires and Their Electric Transport Phenomena, T. Yakabe, K.Mamiya, Taniyama, D.Fujita, Proceeding of the 5th International Symposium on Advanced Physical Fields
4) Scanning tunneling microscopy study on the initial absorption behavior of C_{60} molecules on a reconstructed Au(111)-(23 × $\sqrt{3}$) surface at various temperatures, D.Fujita, T.Yakabe, H.Nejoh, T.Sato and M.Iwatsuki., Surface Science, 366 (1996) 93-98
5) Fabrication of gold nanostructures on a vicinal Si(111)-(7 × 7) surface using ultra-high vacuum scanning tunneling microscope and a gold-coated tungsten tip, D.Fujita, Q.-D.Jiang and H.Nejoh., Journal of Vacuum Science and Technology, B14 (1996) 3413
6) Anisotropic standing-wave formation on an Au(111)-(23 × $\sqrt{3}$) reconstructed surface, D.Fujita, K.Amemiya, T.Yakabe, H.Nejoh, T.Sato and M.Iwatsuki., Physical Review Letters, 78 (1997) 3904-3907
7) Effect of herringbone reconstruction on interference of two-dimensional electron gas on Au(111) surfaces, D.Fujita, K.Amemiya, T.Yakabe, H.Nejoh, T.Sato and M.Iwatsuki., Journal of Vacuum Science and Technology A, 15 (1997) 1613-1618
8) Possible existence of quasi one-dimensional propagation of electron waves on a reconstructed Au(111) surface, D.Fujita, K.Amemiya, T.Yakabe, H.Nejoh, T.Sato and M.Iwatsuki., Surface Science, 386 (1997) 315-321
9) Nanostructure fabrication on silicon surfaces by atom transfer from a gold tip using an ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope, D.Fujita, Q-D.Jiang, Z.-C.Dong, H.-Y.Sheng and H.Nejoh., Nanotechnology, 8 (1997) A10-A14
10) Development of STM-based nanofabrication and measurement system for nano devices, D.Fujita, Q-D.Jiang, Z-C.Dong, H.-Y.Sheng and H.Nejoh., Surface Science Journal of Japan, 18 (1997) 460-465
11) Surface structure of initial Ag deposition on Si(100) and its local density of state, T.Yakabe, Z.-C.Dong and H.Nejoh., Appl. Surf. Sci. 121/122 (1997) 187
12) Nanostructure fabrication with a point contact formation between a gold tip and a Si(111)-(7x7) surface with an ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope, D.Fujita, H.-Y.Sheng, Z.-C.Dong, and H.Nejoh., Appl. Phys. A, 66 (1998) S753-S756
13) Artificial nanostructure formed on a Si(111)-(7x7) surface with ultrahigh vacuum scanning tunneling microscopy and their electron transport characteristics,

D.Fujita, H.-Y.Sheng, Z.-C.Dong, and H.Nejoh., J.Surface Analysis, 4 (1998) 340-345

14) Fabrication of nanometer to atomic-scale structures using STM and AFM, H.Nejo, D.Fujita, H. Sheng, T.Uchihashi, U.Ramsperger, S.Odasso, D.Rogers, H.Okamoto, Z.C.-Dong, T.Yakabe, T.Ohgi, K.Amemiya, Y.Sozu, Journal of Surface Science Society of Japan, Vol.19 No.11(1998)

15) Electron wave amplitude oscillation during tunneling due to interference, H.Nejo, H.Hori, D. Baksheyev, Proceedings of International Symposium on Foundation of Quantum Mechanics,Journal of Surface Analysis, 4(1998)

16) Observation of two-dimensional Fermi surface of a reconstructed Au(111) surface using fourier transform scanning tunneling microscopey, D.Fujita, K.Amemiya, T.Yakabe, H.Nejo, T.Sato and M.Iwatsuki, Surface Science, 423 (1999)

17) Au particle deposition onto self-assembled monolayers of thiol and dithiol molecules, T. Ohgi, H.-Y. Shend, and H .Nejo, Appl. Surface Sci. ,130-132 (1998)

固体表面における熱的反応過程に関する理論的研究

計算材料研究
計算材料研究部
大野隆央、佐々木泰造、奈良　純、宮　崎剛、館山佳尚、楠　克之、胡　　暁、
桧貝信一 *1、加藤信行 *2
物性解析研究部
下田正彦
平成7年度～平成11年度

要約

新しい物性・機能をもつ新素材を探索するために、原子レベルでの表面加工（例えば、原子層成長、原子層剥離など）が注目されている今日、表面現象のミクロなレベルでの理解は不可欠なものであり、表面物性の原子レベルでの研究は極めて重要な意義を持つ。しかし、固体表面における物性は、固体と外界の境界である表面を特徴づける最も重要な材料特性の一つであるにも拘わらず、その研究は非常に遅れている。本研究では、固体表面における原子・分子の動的挙動や反応過程を第一原理的な計算手法により明らかにし、得られた知見を基にして結晶成長、表面腐食などのマクロな表面反応の機構に対する原子レベルでの理解を進めた。

1　はじめに

最近、固体表面を原子レベルで制御して原子スケール構造のデバイスを作製しようとする試みが精力的に行われている。分子線エピタキシー（MBE）法は半導体材料を1原子層づつ成長させる単原子層制御技術であり、逆に1原子層づつ剥離させる原子層エッチング法も研究されている。よりミクロな技術として、走査トンネル顕微鏡（STM）を用いた1原子制御も試みられている。このような原子レベルでの究極の制御技術を実現するためには、表面における原子過程、反応素過程の理解が不可欠なものである。また表面反応素過程の研究は表面の新しい物性、新しい機能を探究する表面科学の重要な課題でもある。このような状況のもと、近年の電子計算機の急速な性能向上と電子状態計算手法の進展[1)-5)]により、表面反応素過程の量子力学に基づく精密な第一原理的解析が可能なものとなりつつある。

本研究では、固体表面における原子・分子の動的挙動や反応過程を第一原理的な計算手法により明らかにし、得られた知見を基にして結晶成長、表面腐食などのマクロな表面反応の機構について原子レベルでの理解を図った。また、これらの研究アプローチに必要な方法論、数値解析手法などの開発も同時に試みた。

具体的な研究項目は次のようなものである。

(1) GaAs表面、GaN表面の再構成構造
(2) GaAs表面の塩素分子によるエッチング機構
(3) 水素終端Si表面におけるエピタキシャル成長機構
(4) 水素終端Si表面におけるシリサイド形成機構
(5) Al表面への酸素分子吸着と初期酸化過程

以下に研究内容を詳細に述べる。

2　化合物半導体表面の電子状態・表面構造の解析予測

2. 1　緒言

固体表面での様々な物性・化学反応の舞台であり最も基本的な清浄表面について、その電子状態の理論計算を行うとともに、その結果に基づき、清浄表面の表面構造の理論的解析予測を行い、その安定な構造・物性を定量的に調べた。半導体表面は特徴的な再構成構造を示す。理想的な半導体切断表面には多数のダングリングボンドが存在して表面エネルギーが高く不安定である。その表面エネルギーを減少させるために、ダイマーを形成したり、ダイマー欠損を形成したりして表面が再構成する。半導体再構成表面の微視的な原子構造は、表面における反応過程に大きな影響を与える。

2. 2　GaAs(001) 表面

III-V族化合物半導体は，元素の組み合わせと組成により幅広い自由度を持ち，諸物性を広範囲に制御することができる。特に，GaAsは，高速電子デバイスや光デバイス等の材料として，最もよく用いられている。GaAs表面に，金属膜や絶縁膜を形成したり，他のIII-V族やII-VI族半導体をエピタキシャル成長することは，デバイス製作の基礎である。従って，GaAs表面・界面の果たす役割はバルク以上に本質的なものとなる。GaAs表面は，Ga原子とAs原子の化学的組成，温度，作製法に応じて，多様な表面原子構造を示す。

GaAsデバイスのMBE成長表面で最も重要な表面である(001) 表面の再構成構造は実験的にも理論的にも詳しく研

---

*1　科学技術特別研究員（平成9年10月～平成12年3月）
*2　科学技術特別研究員（平成9年10月～平成11年1月）

究されている。GaAs(001)表面には、表面がGa原子で終端されたGa過剰な表面と、As原子で終端されたAs過剰な表面がある。**図1**、**図2**に示すように、Ga過剰表面、As過剰表面各々に対して、様々な再構成構造モデルが提案されている[6)-9)]。

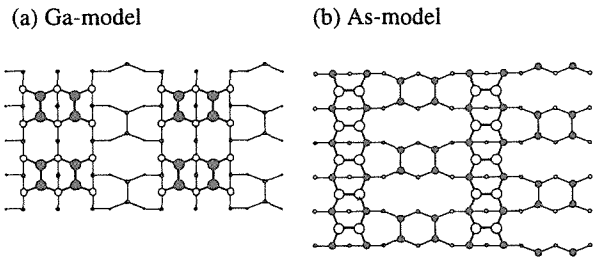


図1　GaAs(001)表面Ga過剰(4x2)構造モデル

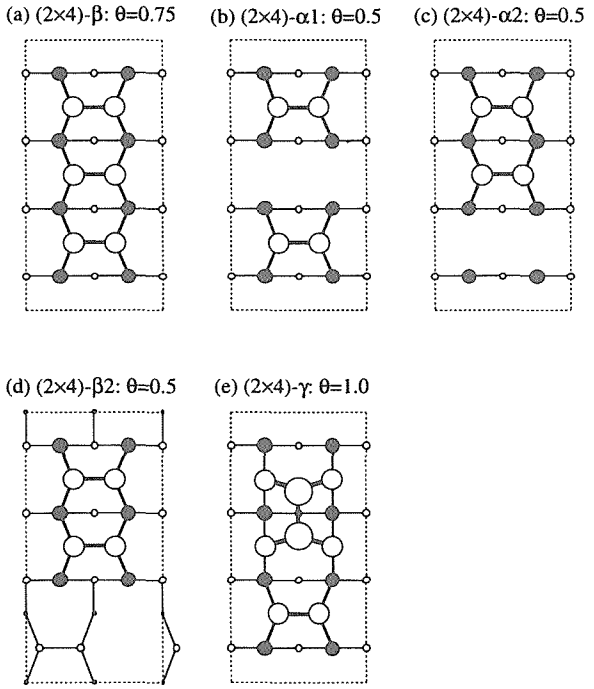


図2　GaAs(001)表面As過剰(2x4)構造モデル

このような再構成構造モデルの安定性を調べるためには、その表面形成エネルギーを計算することが必要である。表面形成エネルギーは電荷密度汎関数法に基づいた第一原理計算手法を用いて高精度に計算することができる。我々の計算では、交換相関エネルギーに関しては局所密度近似を用いた。Ga原子およびAs原子のイオン核からのポテンシャルは第一原理的擬ポテンシャル法を用いて表わした。GaAs表面に現れる様々な再構成構造は異なるGa原子数およびAs原子数をもっており、従って、その表面形成エネルギーはGa原子およびAs原子の化学ポテンシャルに依存することになる。Ga原子の化学ポテンシャルの許される最大値は、バルクGa金属の原子当たりのエネルギー、E(bulk Ga)、に等しい。もしこれより大きくなれば、バルクGa金属が形成されることになる。同様に、As原子の化学ポテンシャルはバルクAsの原子当たりのエネルギーより大きくなれない。さらに、Ga原子とAs原子の化学ポテンシャルは独立に変化するのではなく、エピタキシャル成長条件の下では、その和はバルクGaAsのエネルギーに等しいと考えられる。このような条件をまとめると、Ga原子の化学ポテンシャル、μ(Ga)、の熱力学的に許容される範囲は、E(bulk Ga) - Δ H< μ(Ga) < E(bulk Ga)、となる。ここで、Δ HはバルクGaAsの形成エネルギーを表し、Δ H= E(bulk Ga) + E(bulk As) - E(bulk GaAs)、で与えられる。

GaAs(001)表面の様々な再構成構造モデルに対して、第一原理計算手法を用いて得られた表面形成エネルギーを**図3**に示す。As原子の化学ポテンシャルが大きい領域、即ち、As被覆度が大きい表面では、As過剰C(4x4)構造がエネルギー的に最も安定である。少しAs被覆度が減少すると、As過剰（2x4）β 2表面が安定な表面となる。この（2x4）β 2表面は次のように形成される：(1) 理想的な切断表面において、表面第1層のAs原子が全てダイマーを形成する、(2) Asダイマー4本毎に2本のダイマーが欠損し、さらにその下にある表面第2層のGa原子が2個欠損する、(3) 以上の表面原子欠損により表面に現れた表面第3層のAs原子がダイマーを形成する。その結果、（2x4）β 2表面の表面単位胞の中には、2個の表面第1層Asダイマーと1個の表面第3層Asダイマーが存在する。各Asダイマーの As原子は1本のダングリングボンドをもつ。欠損Asダイマーに隣接する表面第2層Ga原子は3配位となり、やはり1本のダングリングボンドをもつ。（2x4）表面単位胞には、6本のAs原子ダングリングボンドと4本のGa原子ダングリングボンドがある。Ga原子ダングリングボンドからAs原子ダングリングボンドへと電子が移動する結果、Ga原子ダングリングボンドは空になり、As原子ダングリングボンドは完全に占有されて、表面は半導体的になる。この（2x4）β 2構造モデルはSTM観察[7)]とも良く一致しており、安定なAs過剰表面と考えられている。一般に、III-V族化合物半導体表面では、「III族原子のダングリングボンドを空にし、V族原子のダングリングボンドに満たして、表面を半導体的にする再構成構造が安定である。」という“電子数カウンティング規則”が良く成り立つ。As過剰（2x4）β 2表面も電子数カウンティング規則を満足する構造である。

一方、**図3**に示すように、As原子の化学ポテンシャルが小さい領域では、Ga過剰（4x2）β 2構造モデル（**図1**（a）のGa構造モデル）が最も安定な表面構造である。このGa過剰（4x2）β 2表面は、As過剰（2x4）β 2表面構造のGa原子とAs原子を置き換えた構造である[8)]。しかし、（4x2）β 2構造モデルの表面原子配置とSTM観察像との間には1対1の対応関係が見られない。そのため、STM観

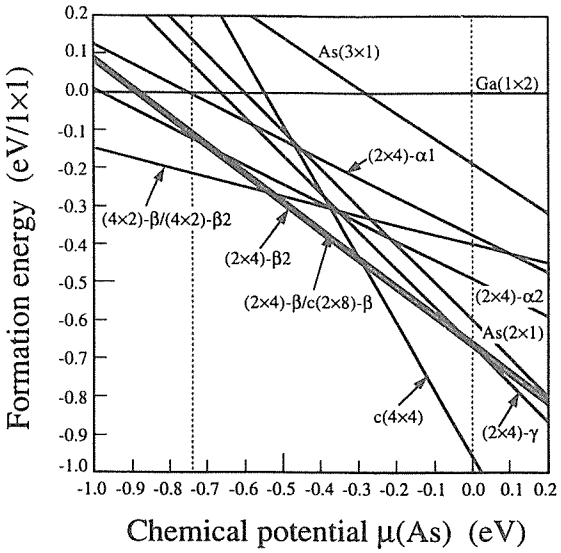


図 3　GaAs(001)表面の表面形成エネルギー

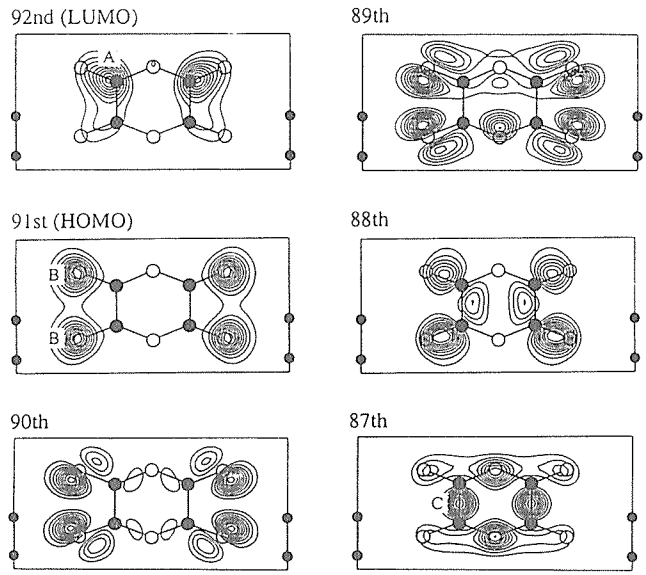


図 4　GaAs(001)表面(4x2)Ga 構造モデルの各電子準位の表面電荷分布

察像との対応を考慮して、As 構造モデル（**図 1** (b)）が提案された[9]。As 構造モデルでは、Ga 過剰の条件でありながら、2 個の表面第 1 層 As ダイマーと 2 個の表面第 2 層 Ga ダイマーが存在する。STM 観察像は単に表面原子配列をマップしているのではなく、フェルミ準位付近の表面局所状態密度を見ているものである。従って、STM 像を正しく解釈するためには、フェルミ準位付近の表面局所状態密度の知識が必要である。Ga 構造モデルと As 構造モデルの論争を解決するために、第一原理計算は大きな力を発揮できる。

まず、As 構造モデルは Ga 構造モデルと比較してエネルギー的に非常に不利であり、この一点で構造モデルから除外する十分な根拠となる。そこで、Ga 構造モデルが STM 像を説明できるかが問題となる。Ga 構造モデルでの各電子準位の表面電荷分布を**図 4** に示す。91 番目のバンドは最高占有準位（HOMO）状態であり、表面第 2 層の As 原子に局在した電荷分布を持つ（図の B ピーク）。表面第 1 層の Ga ダイマーは 87 番目のバンドのみから電荷分布に寄与し、その電荷分布は Ga ダイマーの中心にピークを持つ（図の C ピーク）。87 番目から 91 番目に電子準位が上がると、Ga ダイマーからの寄与は徐々に減少し、As 原子に起因する電荷が支配的になる。90 番目、89 番目、88 番目のバンドの電荷分布は 91 番目の HOMO バンドの電荷分布と基本的に重なっている。92 番目のバンドは Ga ダングリングボンドに起因する最低非占有準位（LUMO）状態であり、理想的な半導体状態の（4x2）表面では基本的には空である。
表面電子準位の計算と約-2V での占有状態 STM 観察条件を考慮すると、87 番目から 92 番目までのバンドの局所状態密度が全て（4x2）表面の STM 像のトンネル電流に寄与している。91 番目の HOMO バンドは他のバンドと比べてトンネル障壁が低いため、トンネル電流に最も大きく寄与する。従って、表面第 2 層の As 原子が独立した明るい隆起として STM 像で観察され、表面第 1 層の Ga ダイマーは対的な構造ではなく単一の弱い隆起として観察される。さらに、MBE 成長した（4x2）表面上には吸着原子や原子空孔等の表面欠陥が多数存在しているため、92 番目の LUMO バンドもこれら表面欠陥からの電荷移動により部分的に占有され、トンネル電流に寄与する。この 92 番目のバンドの電荷分布は、表面第 3 層の Ga ダイマーの存在により、Ga ダングリングボンド位置の片方に局在している（図の A ピーク）。このため表面第 1 層の Ga ダイマー原子からの STM 像への寄与は非対称なものとなる。

87 番目から 92 番目までのバンドの局所状態密度を積分したものを**図 5** に示す。これはトンネル電流密度に比例するものである。この図から明らかなように、局所状態密度（STM 像）は単に Ga 構造モデルの表面原子配列に対応するものではない。占有状態 STM 像への LUMO バンドからの寄与は Ga ダイマーへの表面欠陥からの電荷移動の量に依存する。また、**図 4** の状態密度は表面から 0.9 Å離れた

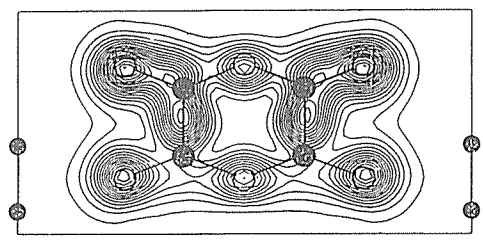


図 5　GaAs(001)表面(4x2)Ga 構造モデルの 87 番目から 92 番目までのバンドの積分した局所状態密度

面で計算されたものであり、STM 像は約 10 Å離れた電荷分布を反映しているので、ピーク A、B は原子位置から幾分移動すると考えられる。これらを考慮すると、(4x2) 表面の STM 観察像は Ga 構造モデルで十分説明でき、エネルギー的な安定性の観点からも、Ga 構造モデルが妥当な構造であると結論される。

2. 3 GaN(0001)表面

GaN や他の III 族窒化物半導体は、高輝度青色・緑色・白色発光ダイオードの実用化や青紫色レーザーダイオードの実現により、多くの研究者の関心を集めている[10]。さらに、III 族窒化物半導体はワイドバンドギャップ半導体として非常に魅力的な物性値をもち、高耐圧、高周波、高温動作のパワー電子デバイスとしても重要な材料である。III 族窒化物半導体は、原子半径、電気陰性度、凝集エネルギーなどが大きく異なる原子種から構成されている。そのため、立方晶構造（zinc blende）と六方晶構造（wurtzite）の両方が存在する、大きいバンドギャップをもつ、共有結合性とイオン結合性をもつなど、GaAs などの従来の III-V 族化合物半導体と比べて多くの興味ある特徴を持っている。その表面構造に関しても、従来の III-V 族化合物半導体とは異なる特徴的な再構成構造を示すことが明らかになってきた[11]。

wurtzite 構造 GaN 表面の重要な特徴は、その極性である。すなわち、最表面 Ga-N 二重原子層が Ga 原子層で終端された(0001)表面（Ga 面）と N 原子層で終端された(000-1)表面（N 面）の 2 種類の極性表面が存在する。GaN(0001)表面（Ga 面）に関しては、2x2、4x4、5x5 などの再構成構造が観測されている。第一原理計算と STM 観察は、このような GaN(0001)表面上に観測される表面再構成の原子的構造を調べる強力な手段である。我々は、GaN(0001)表面に関する第一原理計算を行い、STM 観察と比較することにより、2x2、4x4 再構成の構造モデルを提案した。

表面形成エネルギーは電荷密度汎関数法に基づいた第一原理計算手法を用いて高精度に計算した。我々の計算では、交換相関エネルギーに関しては局所密度近似を用いた。Ga 原子および N 原子のイオン核からのポテンシャルは第一原理的擬ポテンシャル法を用いて表わした。この時、Ga 原子の 3d 電子は内殻電子として取り扱うが、4s、4p 価電子状態との重なりが大きいため、交換相関エネルギーの計算では Ga 3d 電子の効果を部分内殻電荷補正により考慮した。電子の波動関数は、運動エネルギーが 20.25Ry までの平面波を基底関数として展開した。計算により得られた wurtzite 構造 GaN における Ga-N 結合長は 1.99 Å であり、1.95 Å の実験値をよく再現している。また、体積弾性率も 174GPa と計算され、195GPa の実験値との一致は良い。結合長と体積弾性率は、結晶の構造と硬さを表すもので第一原理計算の精度の指標となっており、本計算の信頼性を裏付けている。また、Ga 原子の化学ポテンシャル、μ(Ga)、の熱力学的に許容される範囲は、E(bulk Ga) - Δ H < μ(Ga) < E(bulk Ga)、となる。ここで、Δ H はバルク GaN の形成エネルギーを表し、Δ H = E(bulk Ga)+E(N_2)-E(bulk GaN)、で与えられる。我々の計算では、バルク GaN の形成エネルギーは 1.4eV と計算され、1.14eV の実験値とよく一致している。

まず、GaN(0001)表面の 2x2 再構成構造について考える。**図 6**（a）に 2x2 構造の占有状態に対する典型的な STM 像を示す。明るいスポットが三角格子状に 6.4 Å の間隔で規則的に並んでおり、明らかな 2x2 の対称性を持っている。この 2x2 再構成に関しては、**図 7** に示す 3 種類の構造モデル、すなわち、Ga 吸着構造、N 吸着構造、Ga 空孔構造、が考えられる。**図 8** に、2x2 再構成構造の表面形成エネルギーを Ga 原子の化学ポテンシャルの関数として示す。図から分るように、Ga 過剰の条件下では Ga 吸着構造が、N 過剰の条件下では N 吸着構造が、それぞれ最も安定な表面

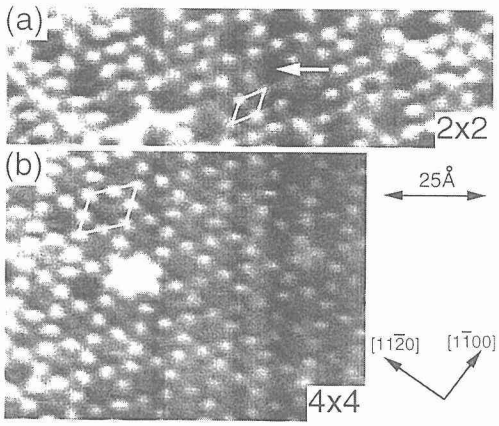


図 6 GaN(0001)表面の占有状態 STM 像
：(a)2x2 表面、(b) 4x4 表面

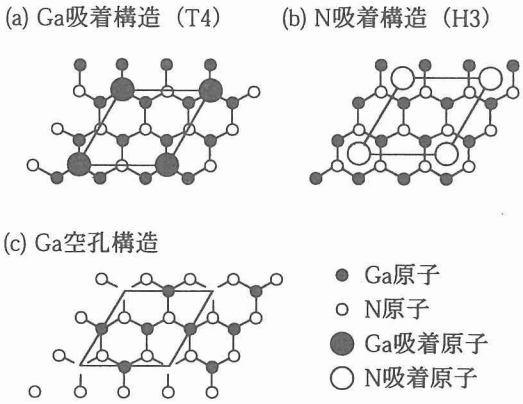


図 7 GaN(0001)表面の 2x2 再構成構造モデルの上面図。
(a) Ga 吸着構造モデル（Ga 吸着原子は表面第 2 原子層 N 原子の真上の T4 位置を占める）、
(b) N 吸着構造モデル（N 吸着原子は H3 ホロー位置を占める）、
(c) Ga 空孔構造モデル。

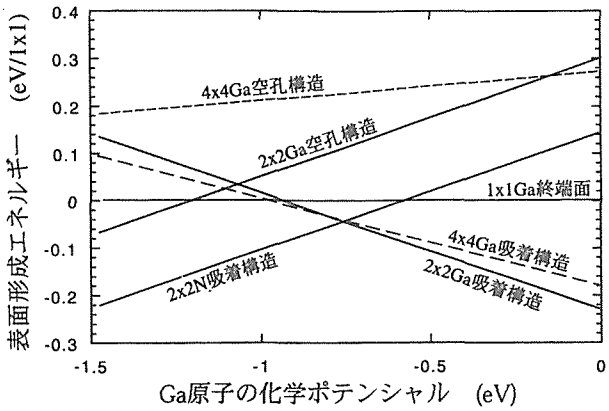


図 8 GaN(0001)再構成表面の表面形成エネルギー。1x1Ga 終端表面をエネルギーの原点として、Ga 原子の化学ポテンシャルの関数として表している。

構造である。しかし、我々の GaN 表面は Ga 過剰条件下で作製されており、表面が N 過剰になることは考えにくく、N 吸着構造はモデル構造から除外される。一方、Ga 空孔構造は N 吸着構造よりエネルギー的に不安定であり、また STM 像の一致も良くない。従って、Ga 吸着構造が最も妥当な 2x2 構造モデルであると考えられる。

次に、4x4 再構成構造を考える。**図 6** (b) に示す STM 観察像から分るように、4x4 構造は 2x2 構造（**図 6** (a)）の明るいスポットが消失することにより得られる。200 ℃から 300 ℃にアニールする間、2x2 構造と 4x4 構造は常に共存している。温度を上げるに従って 4x4 構造に変化することから、4x4 構造は 2x2 構造から Ga 原子が脱離することにより形成されると考えられる。そこで、我々は 4x4 構造に対して Ga 吸着原子が欠損した構造モデル、4x4Ga 吸着構造（**図 9** (a)）を提案した。この構造モデルは、「III 族原子のダングリングボンドを空にし、V 族原子のダングリングボンドを満たし、表面を半導体的にする」という、従来の III-V 族化合物半導体の表面再構成を探る指導原理である電子数カウンティング規則を満足していない。しかし、4x4Ga 吸着構造モデルに対する電荷密度分布と STM 観測像（**図 9** (b) と**図 6** (b)）は良く一致している。また、

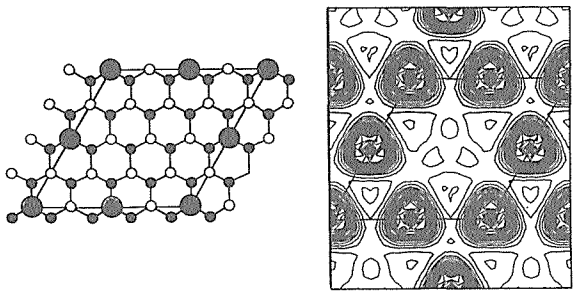


図 9 GaN(0001)表面 4x4 Ga 吸着構造モデルの (a) 原子構造と (b) 表面電荷密度分布。

図 8 から分るように、4x4Ga 吸着構造は Ga 原子の化学ポテンシャルの広い範囲（$0.72\text{eV} < \mu(\text{Ga}) < 0.0\text{eV}$）で、2x2Ga 吸着構造を除く他の全ての構造モデルよりエネルギー的に安定である。さらに、4x4Ga 吸着構造は、2x2Ga 吸着構造と 1x1Ga 終端構造への相分離に対して 0.13eV／(4x4 単位胞) だけ安定である。4x4Ga 吸着構造では最表面の Ga 吸着原子層に現れる Ga 空孔が三角格子状に配列している。負に帯電した Ga 吸着原子の間の静電的な斥力が Ga 空孔の三角格子的配置、すなわち、4x4Ga 吸着構造を安定化していると考えられる。

2x2 再構成における Ga 空孔構造モデルに対する Ga 吸着構造モデルの優位性は、4x4 構造の研究により一層確かなものとなる。2x2 構造から 4x4 構造へと変化する時、STM 観察像では各 4x4 単位胞から 2x スポットが一つ消え暗くなる。仮に 2x2Ga 空孔構造モデルが正しいと仮定する。すると、STM 像の 4x4 構造への変化を説明するためには、Ga 原子や N 原子を表面から削除、表面に付加したり、Ga 原子と N 原子を置換するなどにより、占有された N 原子のダングリングボンドから電子を取り去ることが必要である。2x2Ga 空孔構造から出発して、我々は 4x4 再構成に対する多数の可能な構造モデルを考察した。このような 4x4Ga 空孔構造モデルの典型的な 1 例を**図 10** (a) に示す。この 4x4Ga 空孔構造モデルでは、4x4 単位胞の中心にある Ga 空孔周囲の 3 個の表面第 2 層 N 原子が欠損しており、さらにその周囲の 6 個の表面 Ga 原子がダイマーを形成している。この構造の電荷密度分布（**図 10** (b)）は 4x4 単位胞の中心付近で最大を示し、STM 観察とは逆の結果となっている。また、表面形成エネルギーの計算（**図 8**）から、Ga 原子の化学ポテンシャルの許容範囲全体で、この構造は不安定であることが分る。考察した全ての 4x4Ga 空孔構造モデルは同様の結果を示す。従って、2x2Ga 空孔構造モデルの可能性はやはり低いと考えられる。

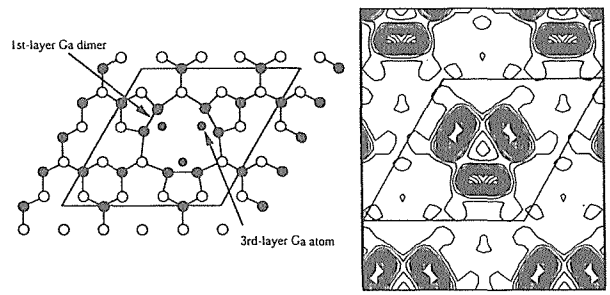


図 10 GaN(0001)表面 4x4 Ga 空孔構造モデルの (a) 原子構造と (b) 表面電荷密度分布。

2. 4 小括

様々な物性・化学反応の舞台である半導体表面の微視的原子構造を決定する上で、第一原理計算と STM 観察を相

補的に組み合わせ協力することは非常に強力な手段となる。このような共同研究の基で、GaAs 表面、GaN 表面の再構成構造が調べられた。その結果、III-V 族化合物半導体の表面再構成を探る指導原理である電子数カウンティング規則が、GaAs 表面では満足されるが、GaN 表面では満足されないことが明らかとなった。

3　半導体エッチング過程

3. 1　緒言

半導体とハロゲンの反応過程は、反応性イオンエッチングなどの多くの工業的に重要なプロセスにおいて鍵となる役割を演じている。塩素などのハロゲンを用いた反応性イオンエッチングは、単なる物理的スパッタリングに比べて高いエッチング率が得られることが知られている。このようなハロゲンの効果に対する定性的な説明の一つは、ハロゲンが半導体表面と強く結合しバックボンドが弱まり切断され易くなる、というものである。最近、半導体表面における単原子層で制御された layer-by-layer エッチングが報告された。layer-by-layer エッチングは layer-by-layer 成長の逆過程と考えられ、エッチングにおける原子脱離により誘起される原子空孔と島形成は、エピタキシャル成長における吸着原子と島形成に対応するものであろう。エピタキシャル成長に関する基礎的研究は実験的にも理論的にも非常に進んでいるが、それに比べて、エッチングの微視的機構の研究は大きく立ち遅れている。

本研究では、量子力学に基づく精密な第一原理的解析により、半導体表面とハロゲンの相互作用を詳細に探った。半導体表面へのハロゲンの吸着過程、表面構造の変化、吸着構造の安定性、反応物の脱離過程などを調べ、ハロゲンによる半導体エッチング機構を議論する。ハロゲンとしては、GaAs などの III-V 族化合物半導体のドライエッチングによく用いられる塩素分子を取り上げ、GaAs 表面における振る舞いを第一原理的に解析する。

3. 2　計算手法

GaAs 表面と塩素分子との反応素過程を調べるためには、様々な微視的原子配置に対する全系のエネルギーや各原子に働く力を計算することが必要である。全エネルギー計算には、第一原理的な擬ポテンシャルを用いた局所密度汎関数法を採用する。この手法は現在最も進んだ計算手法の一つであり、量子力学に基づき近似なしに高精度な全エネルギー計算が実行できる。また、表面系には結晶のような周期的対称性がないため、スラブ模型を採用し計算を行う。

3. 3　塩素分子の解離吸着

GaAs(001)表面への塩素分子（Cl_2）の解離吸着過程を調べる。GaAs(001)表面上の様々な位置、高さに塩素分子を置き、塩素分子の Cl-Cl 結合長を変化させて、第一原理的解析手法による全エネルギーの計算を行う。これにより、塩素分子の解離吸着過程に対する反応ポテンシャル面が得られる。この反応ポテンシャル面から、解離吸着過程の反応経路、活性化障壁などの反応の詳細を知ることができる。塩素分子の吸着位置として、表面第 1 層の単一ダイマー上／隣接ダイマー間／ダイマー列間、表面第 3 層の単一ダイマー上／ダイマー間、欠損ダイマーに隣接する表面第 2 層原子上などの様々な位置が考えられる。

(a) Ga 過剰表面での解離吸着

第一原理計算の結果、Ga 過剰（4x2）β 2 表面では、上記の全ての吸着位置で塩素分子はエネルギー障壁なしに解離吸着することが分かった。しかし、その吸着エネルギーは吸着位置に大きく依存しており、単一 Ga ダイマー上での解離吸着が最もエネルギー的な利得が大きい。**図 11** に、表面第 1 層の単一 Ga ダイマー上での塩素分子の解離吸着の反応ポテンシャル面と吸着構造を示す。塩素分子は単一 Ga ダイマー上でエネルギー障壁なしに解離し、その結果、塩素原子が各 Ga ダイマー原子に吸着して Ga-Cl 結合が形成される。これと同時に Ga ダイマーは切断される。これは、Ga ダイマー原子のダングリングボンドが非占有であり、塩素原子と結合するために必要な電子をダイマー結合から奪い取ってくるためである。また、単一 Ga ダイマー上への塩素分子の解離吸着は、表面構造の電子数カウンティング規則を破らない。すなわち、残りの Ga 原子ダングリングボンドは空、As 原子ダングリングボンドは満たされたままの状態である。従って、単一 Ga ダイマー上への解離吸着は、他の Ga ダイマーの化学的活性に影響を及ぼさないと考えられる。実際、1 個の塩素分子が単一 Ga ダイマー上へ解離吸着した後も、他の単一 Ga ダイマー上への塩素分子の解離吸着に対する活性化障壁、吸着エネルギーは変わらないことが計算から確かめられている。

従って、Ga 過剰（4x2）β 2 表面に塩素分子を反応させると、単一 Ga ダイマー上でのエネルギー障壁なしの解離吸着が進行すると考えられる。その結果、最終的には 2 個の Ga-As バックボンドを持つ GaCl 分子に覆われた表面（**図 12**）が形成される。この GaCl 終端表面への塩素分子の解

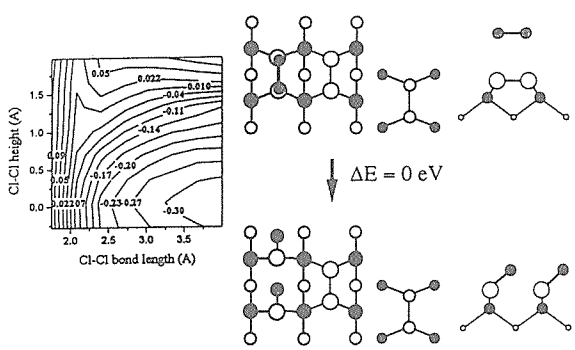


図 11　Ga 過剰（4x2）β 2 表面上での塩素分子の解離吸着

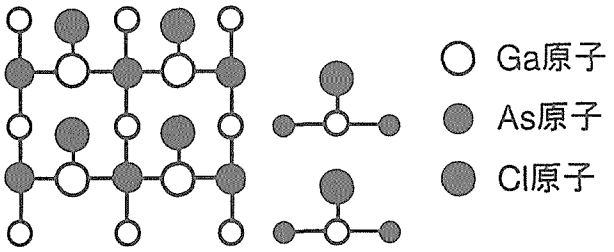


図 12　塩素分子が飽和吸着した Ga 過剰 GaAs(001)表面

離吸着には活性化障壁があり、また吸着エネルギーも Ga ダイマー上への吸着と比べて非常に小さくなる。従って、Ga 過剰 GaAs(001)表面への塩素分子の解離吸着は、GaCl 終端表面の形成により、自己停止するものと思われる。実験的にも、Ga 過剰の GaAs(001)表面に室温で塩素分子を反応させると良く秩序化した安定な Ga-Cl 層が形成されることが報告されている[12]。

(b) As 過剰表面での解離吸着

次に、As 過剰（2x4）β 2 表面への塩素分子の解離吸着を考えてみる。第一原理計算から、As 過剰表面では、活性化障壁、吸着エネルギーが吸着位置に大きく依存していることが分かった（**図 13**）。単一 As ダイマー上への塩素分子の解離吸着は、上で述べた Ga 過剰表面の場合とは異なり、活性型の反応過程となる。また、塩素分子の解離吸着後も As ダイマーは切断されず、その吸着エネルギーは Ga 過剰表面と比べると非常に小さくなっている。これは、As 原子のダングリングボンドが占有されているためである。一方、ダイマー欠損に隣接する表面第 2 層 Ga 原子には、塩素分子はエネルギー障壁なしに解離吸着し、その吸着エネルギーは As ダイマー上への吸着より大きい。塩素原子が表面第 1 層 As 原子よりも表面第 2 層 Ga 原子と結合した方が安定であることは、注目すべきことである。最近、As 過剰

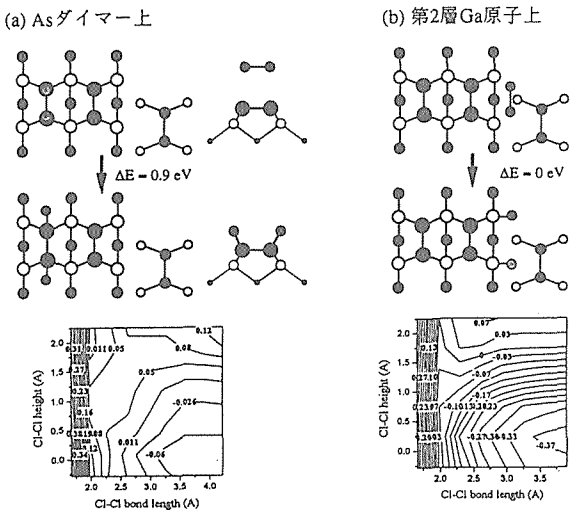


図 13　As 過剰（2x4）β 2 表面上での塩素分子の解離吸着

GaAs(001)表面への臭素分子の吸着反応に対する STM 観察[13]により、低吸着量の臭素原子は表面第 2 層 Ga 原子とのみ選択的に結合していることが明らかとなり、この理論的な予測が初めて実証された。

As 過剰表面への塩素分子の解離吸着に対する活性化障壁、吸着エネルギーは、表面における Cl 原子吸着量（結果としての Ga 原子／As 原子ダングリングボンドの電子占有率）に強く依存している。これは、As 過剰表面では、塩素分子の解離吸着が表面構造の電子数カウンティング規則を破ることに起因している。例えば、塩素分子が表面第 2 層 Ga 原子に吸着した場合には、この Ga-Cl 結合を形成するために As 原子ダングリングボンドから電子が奪い取られる。その結果、電子数カウンティング規則は破れて、As 原子ダングリングボンドが部分占有状態に変わり、反応活性が強まる。実際、塩素分子がまだ吸着していない表面と比べて、塩素分子が表面第 2 層 Ga 原子に吸着した表面では、As ダイマー上への解離吸着の活性化障壁が小さくなり、吸着エネルギーが大きくなることが第一原理計算から確かめられる。このように、GaAs(001)表面への塩素分子の解離吸着過程は、GaAs 表面の電子数カウンティング規則からのズレ、すなわち、Ga 原子／As 原子ダングリングボンドの電子占有率に強く依存している。特に、As 過剰 GaAs 表面では、塩素分子の解離吸着とともに表面の電子数カウンティング規則からのズレが変わり、それに従って表面反応活性が変化する、という複雑な様相を示すことが予想される。

As 過剰表面への塩素分子の解離吸着が進むと、吸着の順序に従って様々な吸着構造が形成され、あまり秩序化していない表面構造が得られると考えられる。そのような塩素化した As 過剰表面の 1 例を**図 14** に示す。この表面は、(2x4) 表面単位胞当たり 4 個の塩素分子が、エネルギー障壁なしに解離吸着することにより形成されることが示される。この表面単位胞当たり 8 個の塩素原子の内、2 個の塩素原子は表面第 1 層 As 原子と、6 個の塩素原子は表面第 2 層 Ga 原子と結合している。また、表面 Ga-As バックボンドが 2 本の切断されており、それに代わり、表面第 1 層 As 原子－第 3 層 As 原子間に結合が形成されている。この塩素化した GaAs 表面はエッチングの前駆状態構造の一つと考えられる。

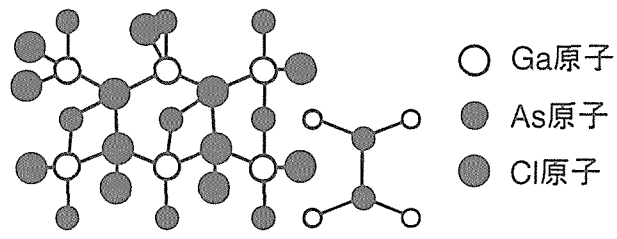


図 14　塩素分子が吸着した As 過剰 GaAs(001)表面の例

3．4　塩化物の脱離過程

今まで議論してきたような過程を経て形成される塩素化したGaAs(001)表面からの塩化物の脱離過程を考える。塩素化したGa過剰表面はGaCl分子に覆われた構造である（図12）。この塩素化したGa過剰表面からのGaCl分子とCl原子の脱離過程のエネルギー曲線を図15に示す。図15には、清浄なGa過剰表面からのGa原子の脱離過程のエネルギー曲線も示してある。GaCl分子の脱離過程のエネルギー曲線は、例えば、GaCl分子の重心を表面から徐々に離していく時の全エネルギー計算から求めることができる。GaCl分子の全エネルギーは、表面から離れるとともに単調に増加し、従って、GaCl分子の脱離エネルギーは脱離の活性化エネルギーと同じ値となる。Cl原子はGa過剰表面の近くでは必ず表面Ga原子を伴ってGa-Cl結合を形成しており、表面から遠く離れて初めて単独で存在することができる。そのため、Cl原子の脱離過程のエネルギー曲線は表面から遠方でのみ与えられている。塩素化したGa過剰表面からのGaCl分子の脱離には2個のGa-Asバックボンドを切断する必要があるが、Cl原子の脱離にはただ1個のGa-Cl結合を切断するだけ十分である。しかし、図15から分かるように、GaCl分子の脱離エネルギーはCl原子に比べてかなり小さい。さらに、清浄なGa過剰表面からのGa原子の脱離エネルギーに比べても小さい。これはGa-Cl結合の強さとCl原子吸着によるGa-Asバックボンドの弱体化の結果であると考えられる。

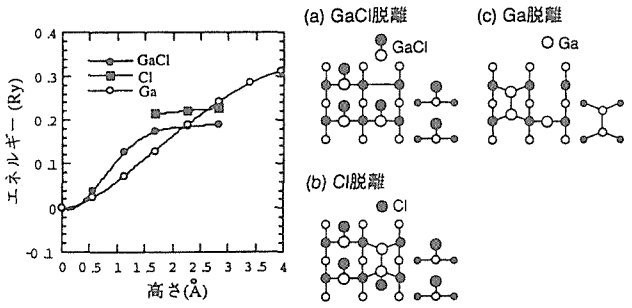


図15　塩素化したGa過剰GaAs(001)表面からの脱離エネルギー曲線

塩素化したAs過剰表面では、図15に示すように、塩素原子は表面第1層As原子や表面第2層Ga原子と結合している。Ga-Cl結合に関しては、Ga過剰表面と同様に、Ga-Cl結合が一度形成されるとそのGa-Cl結合を切断してCl原子が単独で脱離することはできない。一方、As-Cl結合に関しては逆であり、Cl原子はAsCl分子より小さい脱離エネルギーを持ち、As-Cl結合を切断してCl原子が単独で遊離されることが分かった。従って、塩素化したAs過剰表面を昇温すると、Cl原子がAsCl部分から離れて活性となり、表面の他のAsCl部やGaCl部と反応し、揮発性の塩化物（$GaCl_3$ や $AsCl_3$）を形成して脱離すると考えられる。

実験的には、As過剰のGaAs(001)表面に室温で塩素分子を反応させると連続的なエッチングが起こり表面が無秩序化するが、一方、Ga過剰表面では安定なGaCl層が形成されてエッチングは起こらないことが報告されている[12]。InAs(001)表面とヨウ素分子の室温での反応に関しても同様に、In過剰表面はエッチングされずに安定化され、As過剰表面は無秩序化されることが報告されている[14]。また、昇温脱離実験では、80Kで塩素分子と反応させ塩素化したGa過剰表面からはGaCl分子のみが脱離してくるが、同様に塩素化したAs過剰表面からは $AsCl_3$、$GaCl_2$、GaClが脱離することが報告されている[15]。我々の第一原理計算結果はこのような実験結果とよく一致している。

3．5　小括

本研究では、GaAs表面への塩素分子の吸着過程と塩化物の脱離過程を第一原理的解析手法を用いて議論した。原子層制御を実現するlayer-by-layerエッチングでは、塩化物の脱離により形成される原子空孔の表面拡散と集合なども重要な過程の一つとなる。原子空孔や吸着原子のカイネティクスまで含んだ議論は今後の課題である。

4　半導体エピタキシャル成長

4．1　緒言

シリコンを中心とした半導体ナノテクノロジーは、現在の情報化社会の基盤を強く支えているものである。シリコン・デバイスは、シリコン基板の表面・界面の特性を巧みに利用しており、そのサイズを小さく薄くすることにより驚異的な発展を遂げてきた。しかし、さらなる高度情報化への社会的要請により、シリコン・デバイスの極限的な高微細化が要求されており、シリコン表面・界面での現象やプロセスを原子スケールで理解・予言することが不可欠となってきている。

シリコン・デバイスはシリコン表面に様々な反応プロセスを施して作成される。表面反応プロセスとしては、エピタキシャル成長、エッチング、酸化膜形成、シリサイド膜形成、窒化膜形成などが挙げられる。このような表面反応プロセスにより表面・界面を原子スケールで制御することが求められる。そうした要求の中で、最近、水素原子をシリコン表面に吸着させる（水素終端化）ことにより、表面の性質を変化させ表面反応プロセスを制御しようという試みが注目を集めている。光・電子デバイスとして重要なGe/Si系に関して、水素終端化によりGe/Si薄膜が平坦化されることが報告されている。また、表面水素は酸化膜形成やシリサイド膜形成にも影響を与えることが分かってきた。本研究では、シリコン表面の水素終端化が様々な表面反応プロセスに及ぼす効果を、第一原理的な計算手法を用いて理論的に解析した。

4．2　水素終端 Si(001)表面でのエピタキシャル成長

Si(001)表面における吸着 Si 原子の拡散は Si 薄膜成長に関連して非常に興味がもたれ実験的にも理論的にも様々な研究がなされている。この Si(001)表面の成長様式は表面水素原子の有無によって大きく影響されることが報告されている。その影響については、実験的手法により、巨視的には非常によく調べられている。Copel らによる表面水素濃度と成長温度の違いによる成長の様式に関する実験によると、その被覆率が 1 を越えると突如エピタキシャル成長に必要な温度が高くなることが示されている[16]。また最初に表面を覆っていた水素原子の多くが表面に析出してきていることも報告している。しかしながら最近までこれらが原子レベルでのどのような素過程に基づいて起こっているかわかっていなかった。これは原子レベルの分解能を持つ STM のような実験技術では水素が観測しにくいことと関係している。そのような状況では理論的な解析が非常に有用である。我々は、水素終端 Si 表面上における吸着・成長過程について第一原理計算を用いて解析した。

計算には LDA に基づいた Vanderbilt タイプの超ソフト擬ポテンシャル法を用いた。電子状態計算、原子配置の緩和の両方に共役勾配法を用いている。運動学的な効果を考えるために原子移動のエネルギー障壁をリッジ法を用いて計算した。スラブモデルを用いていて、表面と垂直方向の大きさは Si12 層に相当する。スラブは表面水素、Si 層が 5 層、下端の dangling bond を終端する水素からなっている。表面方向の大きさについては(2x1)表面の計算には c(4x4)の大きさを用いた。

(a) Si 原子吸着

水素終端 Si(001)-(2x1)表面上では Si 原子が吸着する過程で、水素原子を表面から引き抜いて SiH を形成し、水素を奪われた表面 Si 原子と吸着 Si 原子が結合して、表面に吸着 SiH が形成される（**図 16**）。この過程にはエネルギー障壁はなく、また表面のどの位置に吸着しても起こる。従来、水素終端 Si 表面は反応性の高い dangling bond がなくなっているため、清浄表面にくらべ反応性が低くなる（Si 原子吸着の場合、吸着しにくい）と考えられていたが、Si 原子の吸着に関してはそのような効果はないことが分かった。吸着 SiH に対しては 3 つの安定なサイト（**図 17**(a)～(c)）がある。この吸着 SiH にさらに表面 Si から水素が移動すると吸着 SiH2 になる（**図 17**(d)～(e)）。これらは吸着 SiH よりも Si 原子間の結合手の数が一本多いためエネルギー的に非常に安定である。このときの水素の移動に対してはエネルギー障壁がある。(d)になるパスに対してエネルギー障壁を計算したところ、その値は 0.2eV であった。この値は非常に低く、室温程度でもこの障壁は容易に越えられると考えられる。一方もう一つの安定状態(e)になるパスに関するエネルギー障壁は 0.6eV であった。これは先程の(d)になる場合と比べて著しく高い。このことから吸着 Si 原子は室温では(d)の構造をとっているのではないかと考えられる。

次にテラスでの Si 原子の拡散について考える。**図 17**(d)、(e)の安定構造から吸着 Si 原子が水素を伴ったまま拡散するのは非常に拡散障壁が高く 2.5eV 以上であった。これは Si-Si ボンドを切るためである。一方、表面 Si 原子と吸着 Si 原子の間で水素原子をやりとりしながら拡散するパス（水素支援型拡散）を考えたところ、こちらのほうが拡散障壁が低いことが分かった。従って、吸着 Si 原子は水素終端表面では清浄表面と著しく異なる特異な拡散形態を示すことが明かとなった。その拡散障壁はダイマー列方向では 1.2eV（**図 18** を参照）、それに垂直な方向に対しては 1.5eV であった。この値は清浄 Si 表面での拡散障壁 0.6eV、1.0eV と比べると非常に大きく、水素終端により Si 原子の拡散が極めて抑制されていることが分かった。Copel らは水素終端処理を施すことによって Si のエピタキシャル成長に必要な温度が高くなることを報告しているが、それはこの拡散障壁の増大のためだと考えられる。

一般的に実際の成長に際しては、テラスでの振る舞いとともにステップが大きな役割を果たしていることが知られ

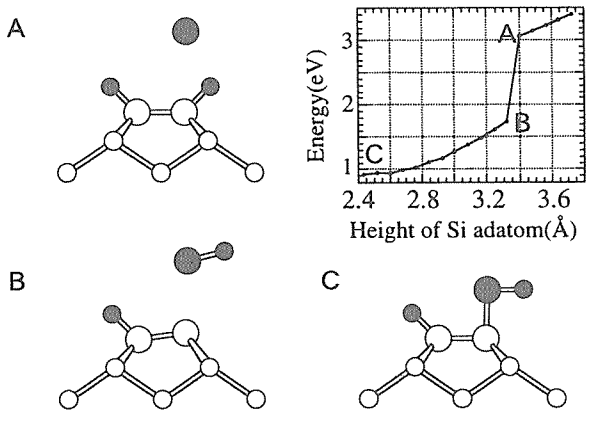


図 16　Si 原子の吸着過程のエネルギーの変化とその時の構造。白丸、黒丸、灰色の丸はそれぞれ、表面 Si 原子、H 原子、吸着 Si 原子である。

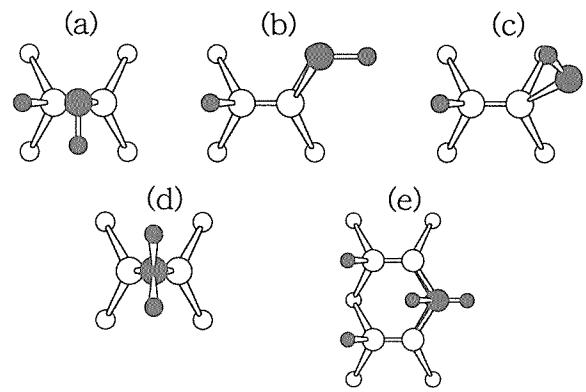


図 17　Si 吸着構造。(a)～(c)は吸着 SiH 構造、(d),(e)は吸着 SiH2 構造を示す。

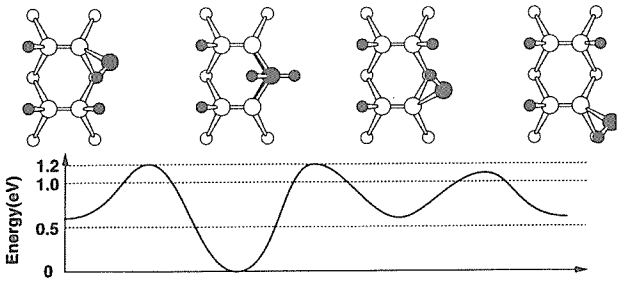


図 18　吸着 Si 原子のダイマー列方向の拡散経路とエネルギー変化。吸着 Si 原子は表面 Si 原子との間で水素原子をやり取りし、SH 構造と SH2 構造を交互にとりながら拡散する。

ており、Si(001)清浄表面に関してはそのような報告がある。そこで水素終端 Si(001)-(2x1)表面の単原子層ステップでの吸着 Si 原子の振る舞いについても調べた。

単原子層ステップにはダイマー列の方向やステップ端の構造の違いにより SA、rebonded S_B、nonrebonded S_B の 3 種類がある（**図 19**）。平衡状態でのステップ端の構造などを論じるためにそれらの形成エネルギーについて計算した。これらの 3 つのステップでは水素原子の個数が異なるので単純にエネルギーを比較する事は難しい。そこで水素原子の化学ポテンシャルの関数として形成エネルギーを評価した（**図 20**）。この形成エネルギーは平坦な (2x1)表面上

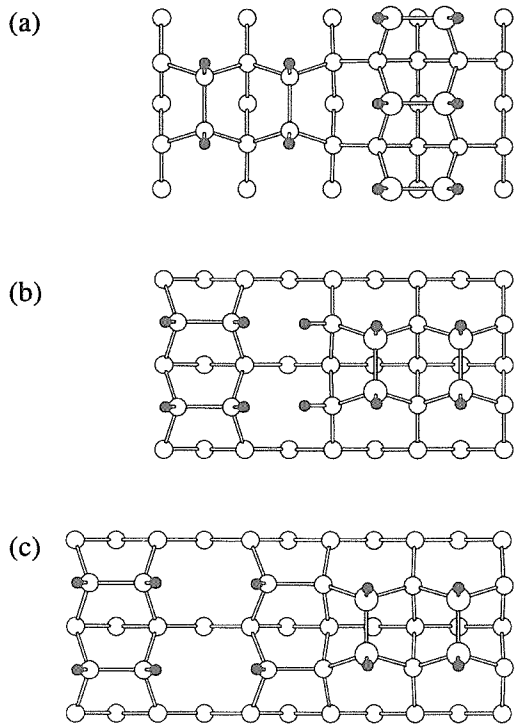


図 19　ステップ端の原子構造：(a)SA, (b)nonrebonded SB, (c) rebonded SB

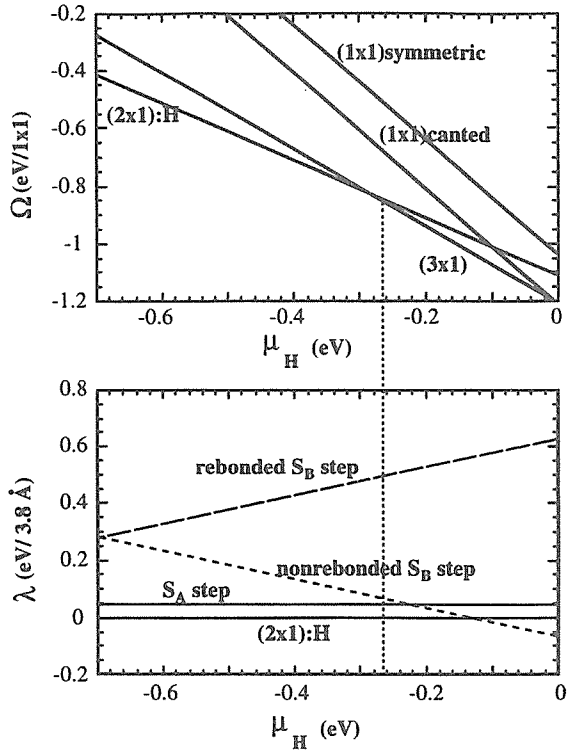


図 20　ステップ端の形成エネルギー。横軸は水素原子の化学ポテンシャル、縦軸は形成エネルギーである。上のグラフは参考のために表面の形成エネルギーを示す。

にステップを形成するのに必要なエネルギーを 3.84 Å あたりであらわしたものである。その結果、S_A ステップが最も形成エネルギーが低いことが分かった。このことから平衡状態では S_A ステップは直線的に、S_B ステップはラフな形状になるのではないかと予想される。これは清浄表面と同様の傾向である。島の形状に関しても清浄表面のように S_A ステップ端が伸びた長方形になると考えられる。しかしその形成エネルギーの比は清浄表面の場合とは違って、水素の化学ポテンシャルに依存している。それは 2 ～ 7 程度と広い範囲にわたって変化できるので、それによる島の形状のコントロールが可能かもしれない。また両 S_B ステップの間では nonrebonded S_B の方が形成エネルギーが小さく、平衡状態ではこちらの方が出来やすいと考えられる。清浄表面の場合は逆で、rebonded S_B との方が形成エネルギーが小さい。この違いはストレスの大きさと dangling bond の有無による。清浄表面ではステップ端で rebond することにより dangling bond を減らすためエネルギー的に得である。このときにストレスがかかる損があるが、得の方が大きいため rebonded S_B ステップがエネルギー的に安定になっていると考えられる。一方、水素終端面ではもともと水素により dangling bond を終端されているため、rebond することによるエネルギー的な得はなく、ストレスがかかることによるエネルギーの損のみがきく。その結果 nonre-

bonded S_B ステップの方がエネルギー的に安定になったのだと考えられる。

次にステップ端へのSi原子の流入に関して考える。これは島成長にも関連する問題である。S_A ステップ端にはテラスと比べてエネルギー的に安定な吸着サイトはなく、成長は期待されない。両 S_B ステップ端には非常に安定な吸着サイトがあることから S_B ステップ端の方が成長しやすいことが分かった。これにより清浄表面と同様に1次元的な島が成長しやすいと期待され、その成長端は S_B ステップ端の構造をしている。両 S_B ステップ端への吸着を比較すると、rebond端は1原子吸着に対しては安定な吸着サイトではなく、2原子吸着（ダイマー吸着）に対しては安定な吸着サイトになっている。一方nonrebond端は1原子吸着、2原子吸着のどちらに対しても安定な吸着サイトである。このことからnonrebond端の方が成長しやすい、つまりrebond端の方が成長しにくく残りやすいということが予想される。これらの結果は最近の梶山らによる成長初期に関する実験と非常によい一致を示している。

この結果はステップの形成エネルギーから予想される結果とは逆である。つまりエネルギー的にはnonrebond端の方が多いのに対してキネティクス的にはrebond端の方が多い。後者が梶山らの実験とよい一致を示したことは、成長中の島の形状はエネルギー的よりもキネティクス的に決まっていることを示唆する。

(b) Ge原子吸着

次に水素終端Si表面へのGe原子の吸着について論ずる。清浄表面上へのGeの成長はSK成長による3D的な大きな島成長をすることにより非常に粗い表面が出来あがる。また $Ge_{1-x}Si_x$ の成長の際にはGeの表面への析出により界面がぼやけてしまい、急峻な界面が出来ない。これらの系に対して表面水素原子がサーファクタントと働くことが知られている。Geの大きな島成長を抑制することにより、平坦な成長へとそのモードを変える。またGe原子の表面偏析を抑制し、界面の急峻性をよくすることが知られている。これらの表面水素原子の効果がどういうメカニズムになっているかはわかっていない。これに関する理解を深めていくためには水素終端Si表面でのGe原子の挙動を調べることは非常に重要である。

Ge原子の水素終端Si表面への吸着の挙動は同じIV族のためSi原子吸着によく似ている部分があるが、Si吸着の場合と異なってGe吸着では表面Si原子との置換が非常に重要な役割をしている。Ge原子はエネルギー障壁なしに水素原子を引き抜き、表面のSi原子と結合し、吸着GeHを形成する。その後すぐにもう一つの水素原子と結合し、吸着 GeH_2 を形成する。その後のGe原子の挙動は温度に依存して拡散のプロセスが変わる（**図21**）。これは温度により越えられるエネルギー障壁が異なるため、低温では最安定な構造に到達する事が出来ないことによる。比較的低温では Ge原子は0.75eVの拡散バリアで表面のSi原子と置換しながらダイマー列方向に拡散する。この拡散過程で吸着原子はダイマー毎にGeとSiが入れ替わる。しかし、そのエネルギー差が0.29eVもあるため、主にGe原子が吸着原子になっている。この拡散の末に形成されるダイマーはほとんどGe-Geダイマーではないかと考えられる。一方、十分高温になるとGe原子は表面のSi原子と置換して最安定構造を形成することができるようになる。エネルギー障壁が大きいため低温ではこの構造に達することができない。この最安定構造ではGe原子は元々のダイマー列の中に組み込まれて、Ge-Siダイマーを形成している。代わりにGe原子と入れ替わったSi原子が吸着 SiH_2 となっている。Ge原子は再び吸着Si原子と入れ替わることにより吸着Ge原子に戻り、表面を拡散することが出来る。その拡散障壁は1.30eVである。この拡散過程で吸着Si原子がGe原子から離れて拡散することも出来る。このときGe原子はダイマー列の中に残され、拡散することは出来なくなる。その後のSi原子の拡散は前述してある。その拡散障壁は1.20eVとなっている。このような温度ではどちらの拡散種も清浄表面に比べて拡散が極めて抑制されている。この拡散の減少は成長核の数を増大させる。これは3D島の形成を押さえて、成長モードをSK成長から層状成長に変える大きな要因かもしれない。Geを堆積させているのにもかかわらずこのような温度ではGe原子だけでなくSiも拡散しているので成長初期に形成される吸着ダイマーはGeのみで出来ているとは限らず、Ge-SiやSi-Siダイマーもあるのではないかと考えられる。またこのような拡散種の変化はGe原子がダイマーを形成せずに拡散する距離が長いほど顕著になるので、Ge原子の堆積速度が十分遅ければ、Ge堆積にもかかわらず吸着ダイマーが全てSi-Siダイマーというようなこともありうるのではないかと考えられる。STMではGe原子とSi原子はほとんど区別がつかないが、STS測定

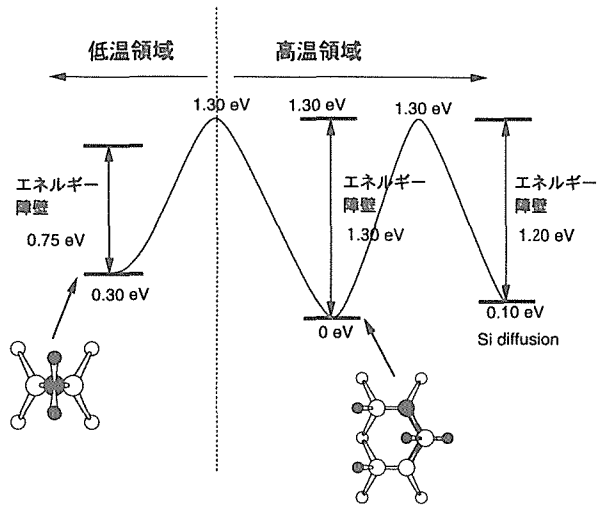


図21：Ge吸着構造と拡散障壁。構造はそれぞれの拡散過程のなかでの安定構造。

によって吸着ダイマーや吸着原子についてギャップがどのぐらい開いているかを測定することにより確かめることが出来るのではないかと考えられる。

4．3　水素終端 Si(001)表面でのシリサイド膜形成

3d 遷移金属の Ni 原子について、H 終端化 Si(001)-(2X1)表面における吸着、表面上の拡散、および表面下への侵入等の初期反応過程を調べた。その結果について説明する。

まず**図 22** に、Ni 原子のこの表面上における安定な吸着サイトを示す。最安定サイトは、Si ダイマー列間のオフ・センタード・ブリッジ・サイト(B)である。この B サイトにおける Ni の配位数は 6 である。ぞして、2 番目に安定なサイトは、サイド・オン・サイト(M)で、B サイトとのエネルギー差は 0.50eV である。3 番目と 4 番目に安定なサイトは、ペデスタル・サイト(P)とオン・トップ・サイト(T)で、B サイトとのエネルギー差は、それぞれ 0.54、0.96eV である。

次に、この表面上に投下された Ni 原子が、最安定な B サイトに到るまでの吸着の過程について説明する。この表面における Ni の吸着には、H 原子が関与するのもとそうでないものの 2 種類が見い出された。まず、H が関与するのは、Ni が Si ダイマー列上に降下したときで、その様子を**図 23** に示す。Ni は、Si 原子から H を奪い、Si へ置換吸着する。ところが、吸着後、H を元の Si に返し、その降下した位置により、T サイト、もしくは M サイトのいずれかに到る。この一連の過程に、エネルギー・バリアは存在しない。そして次に、T サイトか M サイトに到った Ni が、B サイトまで到る経路とその経路上における全エネルギーの変化を、**図 24** に示す。Ni が、T サイトから B サイトまで到る経路上には、3 つのエネルギー・バリアが存在する。これらを越えるために要する最大の活性化エネルギー(Ea)は、P-M 間における 0.65eV である。M サイトから B サイトに到るには、0.16eV の Ea しか必要ではない。一方、H が関与しないのは、Ni が Si ダイマー列間に降下したとき

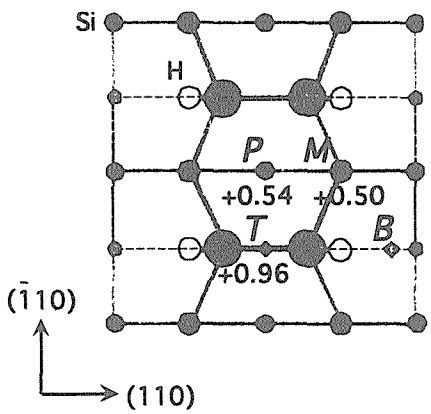


図 22　H 終端化 Si(001)-(2X1)表面上の Ni 原子の安定サイト。数値は、最安定サイト(B)とのエネルギー差。単位は eV。破線は、p(2X1)ユニット・セル。

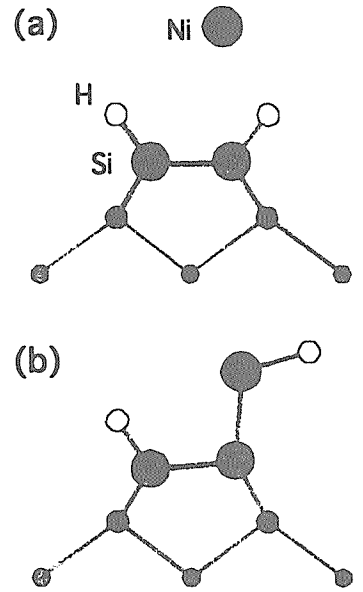


図 23　Si ダイマー列上における Ni 原子の置換吸着の様子。

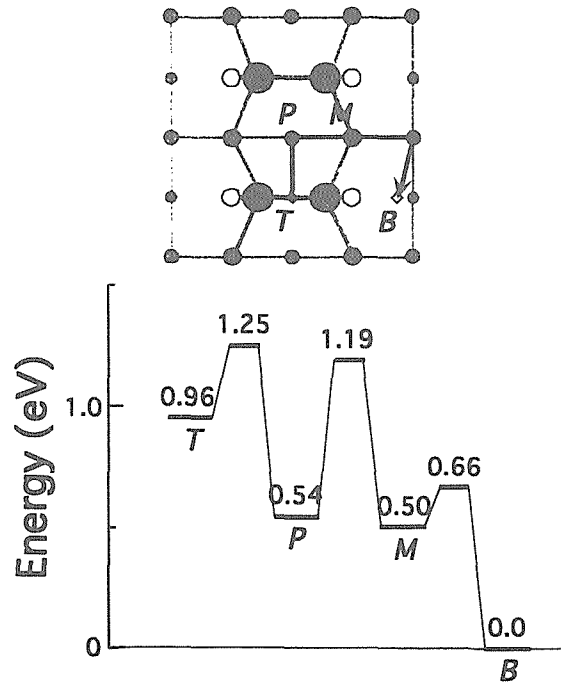


図 24　吸着した Ni 原子が最安定サイト(B)へ到る経路とその経路上における全エネルギーの変化。

で、Ni は H を Si から奪うことなく、そしてエネルギー・バリアを経ることもなく、B サイトまで到達する。以上の結果より、室温付近においては、この表面上に吸着した Ni 原子は、必ず最安定な B サイトにまで到達すると考えられる。

続いて、Ni のこの表面上における拡散について説明する。**図 25** に、B サイトから Si ダイマー列に対して平行な方向、および垂直な方向への拡散の経路とその経路上におけるエ

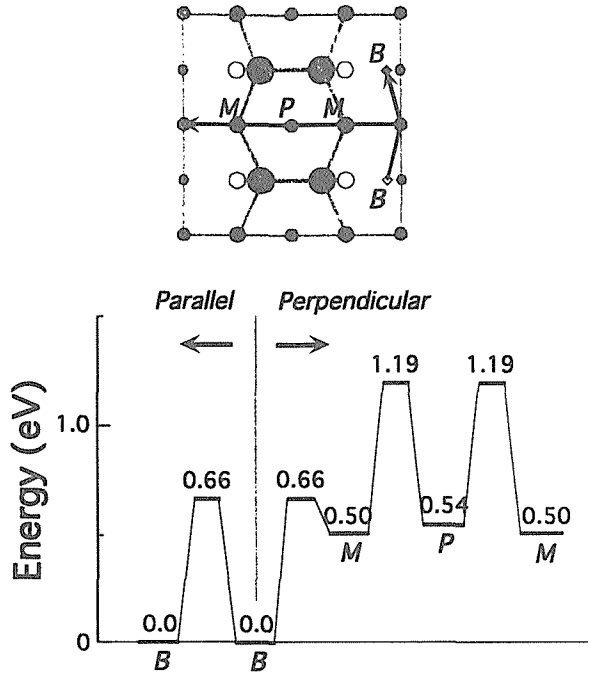


図 25 Ni 原子の最安定サイト(B)から Si ダイマー列方向に対して平行方向、および垂直方向への表面拡散の経路とその経路上における全エネルギーの変化。

ネルギー変化を示す。平行方向への拡散に必要な Ea は、0.66eV である。一方、垂直方向については、これよりも大きな 1.19eV の Ea が必要である。この結果から、Ni の表面上の拡散は、室温ではダイマー列間のバレー領域に限られると考えられる。

さらに、Ni のこの表面下への侵入について説明する。表面下の Ni の安定サイトは、テトラヘドラル・サイト(Th)である。**図 26** に、Ni の、表面上のサイトから、表面下の第

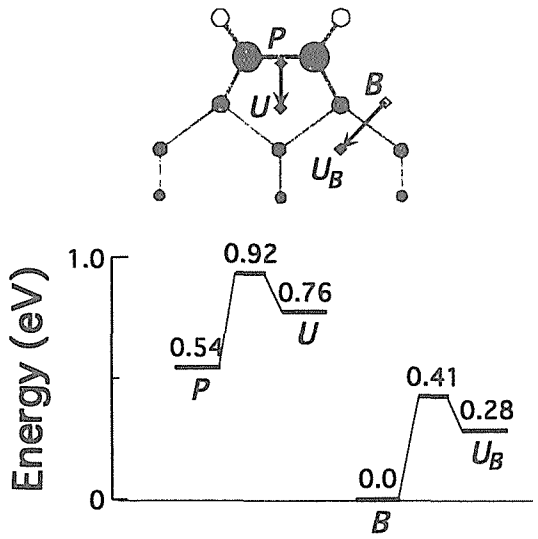


図 26 Ni 原子の表面上のサイトから表面下のサイトへの侵入の経路とその経路上における全エネルギーの変化。

2、第 3 番目の Si 層の Th サイト(U、UB)への侵入の経路とその経路上における全エネルギーの変化を示す。侵入に要する Ea は、P-U 上では 0.38eV、B-UB 上では 0.41eV と小さいものの、U サイト、および UB サイトは、表面上の最安定な B サイトよりも不安定である。そのため、Ni はこれら表面下のサイトへは侵入することが出来ないと結論される。

ここで、Si 表面の H 終端化による Ni 原子の初期反応過程への効果を明らかにするため、Ni のベアーな Si(001)表面における初期反応過程と比較しつつ議論を行う。両表面についての結果を、**表 1** にまとめて示す。まず、吸着については、H 終端化により、Ni の Si 表面上の最安定な吸着サイトが、Si ダイマー列上の P サイトから、ダイマー列間の B サイトへと変化する。そして、Ni の吸着エネルギーは、0.57eV 低減される。次に、表面拡散については、ベアー Si 表面においては、P サイトからダイマー列に対して平行、垂直方向への拡散に必要な Ea は、それぞれ 0.32、0.86eV である。これらが、H 終端化によりそれぞれ 0.66、1.19eV と大きくなることから、Ni の表面拡散は、H 終端化により低減される。最後に、侵入については、ベアー Si 表面下の最安定サイト UH は、バックルしている Si ダイマーの高い方の Si の下方のヘキサゴナル・サイト(H)で、P サイトに対して 0.40eV より安定である。そして、表面上のサイトから UH サイトへの侵入に必要な Ea は 0.40eV で、吸着した Ni は、表面上の拡散と同様、容易に表面下のサイトにも侵入し、そこで安定化すると考えられる。これに対して、H 終端化 Si 表面では、表面下の最安定サイト UB でも、表面上の最安定サイト B よりも 0.28eV 不安定である。このことから、表面の H 終端化は、Ni の侵入をブロックすると考えられる。この Ni 原子のベアー Si 表面下での安定化については、表面の Si 原子のダングリング・ボンドの電荷の存在が重要な寄与をしている。金属原子の侵入過程は、こ

表 1 Si(001)表面と H 終端化 Si(001)-(2X1)表面における Ni 原子の最安定な表面吸着サイト、吸着エネルギー、最安定表面サイトから Si ダイマー列方向に対して平行、垂直方向への表面拡散に必要な活性化エネルギー、最安定な表面下のサイト、そして表面下の最安定サイトの表面上の最安定サイトに対するエネルギー差。ただし、吸着エネルギーは、Si(001)表面における値を 0 とする。

	Si(001)	H/Si(001)-(2×1)
Most stable surface site	*P*	*B*
Adsorption energy (eV)	0.0	−0.57
Activation energy (eV)		
∥	0.32	0.66
⊥	0.86	1.19
Most stable subsurface site	U_H	U_B
Energy difference (eV)	−0.40	+0.28

れらの特徴的かつ重要な過程である。それは、侵入がSiと金属との化合物であるシリサイドの形成に到る前駆状態となるためである。H終端化された表面では、Niの侵入がブロックされるため、シリサイド形成の前駆状態が見い出されない。従って、H終端化は、シリサイド形成を抑制すると結論付けられる。吉村らは、ベアーSi(001)表面とH終端化Si(001)-(2X1)表面におけるNiの初期成長をSTMにより調べた[17]。我々の計算結果は、彼等の実験結果を適切に説明することが出来る。

さらに、我々の計算結果より、H終端化による非常に興味深いもう1つの効果が予測される。ベアーSi(001)表面では、表面下のサイトが表面上のサイトよりも安定であったが、H終端化Si表面では、その逆で、表面下のサイトが表面上のサイトより不安定になる。このことから、ベアーSi(001)表面下に不純物として潜んでいるNiを、H終端下により表面上に析出させることが出来ると考えられる。Si(001)表面において見られるダイマー空乏欠陥の主な原因は、金属不純物による汚染、特にNiによるものであると考えられている。この効果を応用することにより、Si表面の高純度化、さらには高平坦化が実現出来るものと期待される（**図27**を参照）。ごく最近、松浦らにより、この効果が実験的に観察された[18]。我々は、Niと同じ3d遷移金属のTiについても、H終端化Si(001)-(2X1)表面における初期反応過程を調べた。この結果とベアーSi表面における結果との比較より、H終端化によるTiの初期反応過程への効果は、定性的にはNiと同じ傾向のものであることが分かった。

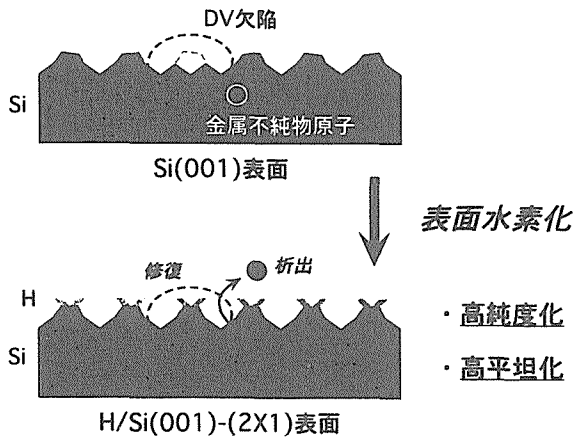


図27 表面水素化によるSi表面の高純度化、高平坦化の概念図。Si(001)表面におけるダイマー空乏（DV）欠陥の主な原因は、金属不純物（特にNi）による汚染であると考えられる。表面水素化によりNi原子が表面上に析出し、DV欠陥が減少すると期待される。

5 単純金属表面上での酸素の解離吸着

5. 1 緒言

Al(111)表面系では，O_2が解離吸着することが実験的に知られているがその機構は未知である[19)-22)]。走査トンネル顕微鏡を用いた実験では，表面上に原子状のOが観測されている。室温ではO原子の吸着位置は，時間をおいて撮られた像でも変化しておらず，表面拡散が殆ど起こらないことを示している[19),20)]。しかし，観測されたO原子は表面上でランダムに分布しており，O_2は分子解離した後，少なくとも4nmは運動していると解析されている（熱拡散から期待される以上の運動が見られることから，「熱い原子」と呼ばれている）。これに対し，これまでに行われた理論計算[21)]では，観測された吸着位置の安定性が説明され，また表面拡散の拡散障壁の高さも0.7eVと高く室温での表面拡散が起こりにくいことも説明されている。また，この計算ではO_2の吸着エネルギーも導出されている。しかし，分子動力学計算[22)]では，吸着エネルギーのO原子への分配が通常考えられるように各原子に均等に行われるとすると，先の理論計算により得られた吸着エネルギーでは観測されているランダム分布が再現されないことが示されている。このようにO_2のAl表面上での解離吸着過程は，単純な系であるにも関わらず未知である。そこで本研究では，O_2がどのような過程により解離し，それがどのような機構で実現されるかを明らかにすることを目指した。

5. 2 計算方法

表面を含む系の電子状態計算及び力・エネルギー計算は，多くの計算量を必要とする。これらの計算を効率よく行うために表題の第1原理分子動力学計算手法を用いた。具体的には，原子核の座標に加えて電子の波動関数に対しても分子動力学手法を応用し，実現される波動関数を共役勾配法により決定した。なお，原子核と電子の相互作用の計算には，波動関数を平面波基底を用いて表した計算が可能となるよう擬ポテンシャル法を用いた。ただし，切断エネルギーをO原子を含む場合には35Ryに取った。これにより平衡格子定数などの量を十分な精度により導くことができ，反応の舞台となる固体表面の安定構造を準備した。なお，電子間の交換相関エネルギーは，分子系の解離を扱うこと，そして磁性を持ったO_2を扱うことから，スピン分極を取り入れた「一般化された密度勾配近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)」を用いた。
効率的に表面系の電子状態計算を行うために周期的スラブモデルにより系に周期性を持たせる（表面及び結晶は5原子層程度の薄膜で表し，同程度の厚みの真空領域とともに表面に垂直方向に周期的に配列した）とともに表面に平行な方向へも2x2の超周期を持つよう分子を周期的に配置した。

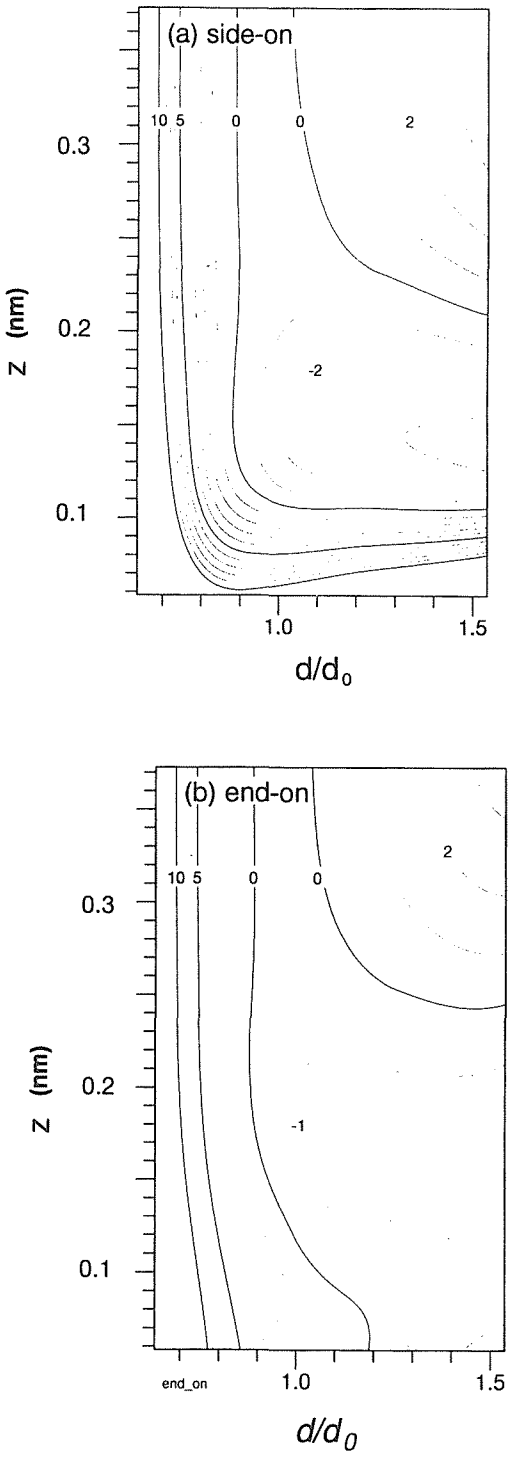


図 28 Al(111)表面上の O_2 分子のポテンシャルエネルギー面等高線図。z は O_2 分子の重心位置と Al 第 1 層の間の距離で，d は O 原子間の距離，d0 は，O_2 分子が真空中に孤立している時の d。(a)side-on 配置 (b)end-on 配置。実線は，1eV/分子ごとに引いてあり，(b)図の破線は，-0.5eV/分子及び-1.5eV/分子。O_2 分子が表面から無限遠方にある時のエネルギーを 0eV/分子にとってある。

5. 3 結果と考察

図 28 は，O 原子間の結合距離 d と Al 第 1 層から分子の重心までの距離 z の関数として計算されたポテンシャルエネルギー面(PES)である。本計算では，酸素分子は 2 種類の配置，すなわち side-on 配置と end-on 配置を考慮した。前者は，分子軸を表面に平行で[1) -10)]方向にしたものであり，後者は表面に垂直方向にしたものである。いずれの場合も分子の重心位置は fcc ホロー位置の直上に置いてある。Al 原子位置は，緩和させなかった。このとき Al 原子が受けるヘルマン-ファインマン力は，z>0.15nm に対しては 25eV/nm を越えることはなかった。また，side-on 配置の時，分子軸に垂直で表面に平行方向に O 原子が受ける力は，3eV/nm よりも小さかった。

図から何れの分子配置でも，最低エネルギー経路にそって見ると z>0.15nm では常に表面に対し引力が働いていることがわかる。そして，エネルギー障壁なしに d がもとの値 d0 の 1.5 倍になることがわかる。このことに対応して，吸着の前駆状態に相当する状態は，見出されない。以前に行われた実験では，分子状化学吸着状態は観測されておら

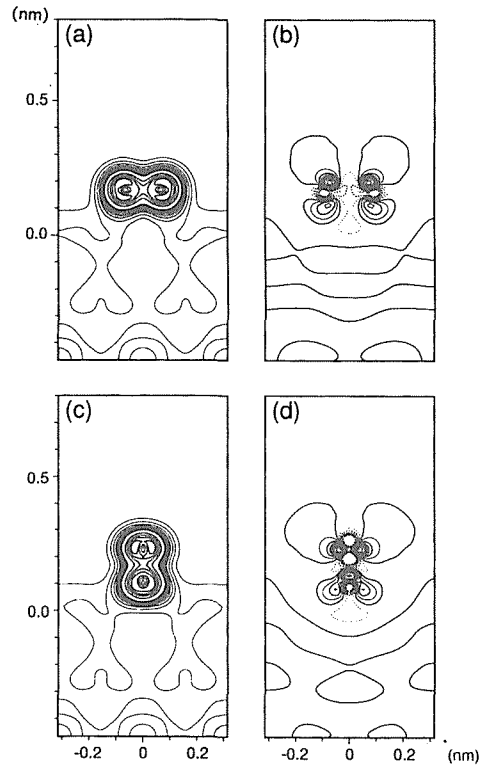


図 29 (112)面上での電子密度分布の等高線図。(a)及び(b)はそれぞれ side-on 配置の時の全擬電子密度分布と分子及び清浄 Al 表面の電子密度分布の和からの差。(c)及び(d)は end-on 配置の場合の同様な図。(a)及び(b)での太い線の等高線間隔は 500 electrons/nm^3 で，細線では 100 electrons/nm^3。(c)(d)では，それぞれ 100 electrons/nm^3 及び 50 electrons/nm^3。破線は，負値。

ず，初期吸着確率 S0 の測定[23]では，直接型の吸着を示している。本計算は，これらの実験結果と矛盾していない。なお，PES 上の谷部分は，z が約 0.2nm で広がっており，この高さで分子解離が可能となっている。

z = 0.1631nm の時の計算から得られた電子分布を**図 29** に示す。この図では，Al 表面及び O_2 分子（d=d0）それぞれの電子密度の和からの変化量も併せて示してある。図において Al 表面と O_2 分子との間に共有結合の形成は見ることができない。そのかわり，分子の外側に大きな電子密度の増大が見られており，その形状は反結合 π 結合に対応している。分子の内部に電子密度の減少が見られるものの，電子密度の増大部分の主たる要因は，表面からの電子移動である。分子が表面に接近するにつれて，計算されたスピン磁気モーメントは減少を示しており，z ～ 0.2nm で side-on 配置及び end-on 配置とも消失した。この高さで電子が移動していることから，スピンモーメントの消失は，表面からの minority スピンの供給によるものであって分子内でのスピン反転によるものではない。

2 種類の配置に対する PES の最低エネルギー経路に沿って比較したものを**図 30** に示す。z ～ 0.2nm より上では，end-on 配置は side-on 配置に比べて，より低いエネルギーを持ち z = 0.23nm で，エネルギー差は 0.2eV/分子になる。このエネルギー差は，分子軸方向の分極率がそれに垂直方向に比べて大きいことによるものである。金属表面上吸着した分子一般によく見られる配置である side-on 配置は，0.2nm 以下の高さで安定になる。仮に無限遠方からこの高さまでのエネルギーの減少分，約 1.2eV がすべて運動エネルギーになるとすると，分子の速さは 2.7nm/psec に達する。表面までの残された距離を考えれば，表面に近づく分子は，その軸を表面に垂直方向に向ける傾向があると考えられ，分子解離はその配置で進行すると期待される。

Al(111)表面上の O_2 について測定された初期吸着確率 S0 は，分子解離が活性化型であることも示しており，そのことは，ここでの計算結果と相容れない。特に計算から得られた PES には，O_2 分子が種々の電荷状態を取ることに対応した"seam"も見られていない。密度汎関数理論は，断熱近似のもとでの PES を与えることを考えると，PES の"seamless"な特徴は，中性状態及びイオン化状態それぞれの非断熱 PES が，両者のつなぎ目で非常に近いエネルギー勾配を持っていることが想像される。しかしながら，その場合，分子はその電荷状態に関わらず表面に引き寄せられることになり，S0 は活性化型にはならない。他に考えられる原因としては，O_2 や O_2^-，O_2^{2-} といった状態間の混成が十分に大きいことが考えられる。

Stroemquist ら[24]は，K 表面上の Cl_2 分子では，end-on 配置が引き抜き解離に対して有利であることをモデル計算により示した。実験的には，STM 像の解析をもとに TiO_2（110）面上の Cl_2 の解離においてこの型の分子配置が主であることが提案されている。本研究での計算結果から考えると，Cl_2 分子の分極率が O_2 と同様な大きな異方性を持っているために，Cl_2 においても end-on 配置による表面への接近と引き抜き型の解離が起こっているものと考えられる。

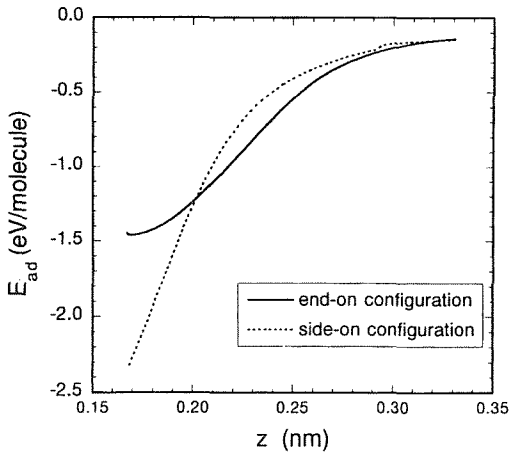


図 30 最低エネルギー経路に沿ったポテンシャルエネルギー面の z 依存性。実線及び破線はそれぞれ，end-on 及び side-on 配置。

5. 4 小括

密度汎関数理論による全エネルギー計算によって，O_2 分子が Al(111)表面へと引き寄せられ，エネルギー障壁なしに解離するという結果を得た。これらは，分子が side-on 配置及び end-on 配置の何れについても同様であった。この時の解離の源は，表面から分子の反結合 π 軌道への電子移動にある。PES の比較によれば end-on 配置の方が side-on 配置よりも選択されやすいことが示された。電子移動は，side-on 配置をより安定にしうるものの，解離時の配置はもとの end-on 配置であり，引き抜きにより解離が起こるものと期待される。

6 まとめ

本研究では、物質・材料の表面の電子状態や物性を第一原理に立脚した理論的計算手法により予測し、その起源を解明することを目的とした。固体表面での様々な物性・化学反応の舞台であり最も基本的な清浄表面について、その電子状態の理論計算を行うとともに、その結果に基づき、清浄表面の表面構造の理論的解析予測を行い、その安定な構造・物性を定量的に調べた。さらに、固体表面に吸着した各種原子・分子の原子スケールでの吸着位置や吸着子のもたらす物性の起源の理論的解明、物性の理論予測を行った。表面再構成のある表面上の低被覆度の吸着系を考慮し、その上での原子・分子などの吸着子の吸着・分解・移動・結合・脱離反応などをエネルギー論的に解析し、吸着子の準安定構造、反応経路、遷移構造等を調べた。得られた知見を基にして結晶成長、表面腐食などのマクロな表面反応

の機構について原子レベルでの理解を図った。このような研究の結果、各研究項目に関して、

(1) GaAs 表面、GaN 表面の再構成構造
STM 実験家との協力により再構成構造を決定

(2) GaAs 表面の塩素分子によるエッチング機構
塩素分子の解離吸着、塩化物の脱離過程の吸着位置・吸着量依存性を予言し、エッチング機構を提案

(3) 水素終端 Si 表面におけるエピタキシャル成長機構
吸着原子の全く新しい表面拡散形態（水素支援拡散）を提案

(4) 水素終端 Si 表面におけるシリサイド形成機構
水素終端化による Si 表面清浄化の方法を提案

(5) Al 表面への酸素分子吸着と初期酸化過程
反結合軌道への電荷移動による分子解離吸着の機構を提案

等のように、その物性・現象の理解と幾つかの理論的予測・提案を行うことが出来た。本研究は、表面科学に対する第一原理計算手法の有効性を明示し、今後さらに、表面のより動的な過程を研究するための基礎となるものである。

参考文献

1) P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136, 664 (1964).
2) J. Ihm, A. Zunger, and M.L. Cohen, J. Phys. C12, 4409 (1979).
3) R.O. Jones, O. Gunnarsson: Rev. Mod. Phys. 61, 689 (1989).
4) G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schluter: Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
5) D. Vanderbilt: Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
6) M.D. Pashley, K.W. Haberern, W. Friday, J.M. Woodall, P.D. Kirchner: Phys. Rev. Lett. 60, 2176 (1988).
7) T. Hashizume, Q.K. Xue, J. Zhou, A. Ichimiya, T. Sakurai: Phys. Rev. Lett. 73, 2208 (1994).
8) D.K. Biegelsen, R.D. Bringans, J.E. Northrup, L.E. Swartz: Phys. Rev. B 41, 5701 (1990).
9) S.L. Skala, J.S. Hubacek, J.R. Tucker, J.W. Lyding, S.T. Chou, K.Y. Cheng: Phys. Rev. B 48, 9138 (1993).
10) S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: Appl. Phys. Lett. 64, 1687 (1994).
11) A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve, J. Neugebauer and J.E. Northrup: Phys. Rev. Lett. 79, 3934 (1997).
12) D.J. D. Sullivan, H.C. Flaum, and A.C. Kummel, J. Chem. Phys. 101, 1582 (1994).
13) Y.Liu, A.J. Komrowski, and A.C. Kummel, Phys. Rev. Lett. 81, 413 (1998).
14) W.K. Wang, W.C. Simpson, and J.A. Yarmoff, Phys. Rev. Lett. 81, 1465 (1998).
15) A. Ludviksson, M. Xu, and R.M. Martin, Surface Science 277, 282 (1992).
16) M. Copel, R.M. Tromp: Phys. Rev. Lett. 72, 1236 (1994).
17) M. Yoshimura, I. Ono, and K. Ueda, Appl. Surf. Sci. A130, 276 (1998).
18) S. Matsuura, T. Hitosugi, S. Heike, A. Kida, Y. Suwa S. Watanabe, K. Kitazawa, and T. Hashizume, to be published in Trans. of Mater. Res. Soc. Jpn.
19) H. Brune et al., Phys. Rev. Lett. 68, 624 (1992).
20) H. Brune et al., J. Chem. Phys. 99, 2128 (1993).
21) J. Jacobsen et al., Phys. Rev. B 52, 14954 (1995).
22) C. Engdahl and G. Wahnstroem, Surf. Sci. 312, 429 (1994).
23) L. Oesterlund, I. Zoric, and B. Kasemo: Phys. Rev. B 55, 15452 (1997).
24) J. Stroemquist, L. Hellberg, B. Kasemo, and B.I. Lundqvist: Surf. Sci. 352-354, 435 (1996).

研究発表

（口頭）

1) 大野隆央：「GaAs(001)-Ga(4x2)再構成表面の原子構造」，物理学会 1995 年第 50 回年会（1995 年 3 月，神奈川大学）．
2) 大野隆央：半導体、表面・界面合同シンポジウム講演（半導体表面構造のダイナミックス），「半導体表面エッチング理論」，物理学会 1996 年第 51 回年会（1996 年 3 月，金沢大学）．
3) 大野隆央：計算機シミュレーションの最近の進展，Rump Session 「材料科学における計算機シミュレーション」，第 15 回電子材料シンポジウム（1996 年 7 月，伊豆長岡）．
4) 大野隆央，佐々木泰造，田口明仁：「GaAs 中のハロゲン原子の拡散過程」，物理学会 1997 年第 52 回年会（1997 年 3 月，名城大学）．
5) 大野隆央：結晶成長シンポジウム講演（結晶成長の量子論的アプローチ），「半導体プロセス反応の量子論」，物理学会 1998 年秋の分科会（1998 年 9 月，琉球大学）．
6) 大野隆央：薄膜・表面物理分科会シンポジウム講演（表面反応・エピタキシにおける水素の役割と挙動），「水素化 Si 表面における反応過程の量子論的考察」，1999 年第 46 回応用物理学関係連合講演会（1999 年 3 月，東京理科大学）．
7) 大野隆央：「GaAs(001)表面と塩素分子の反応過程の量子論」，1999 年秋季第 60 回応用物理学会学術講演会（1999 年 9 月，甲南大学）．
8) T. Ohno: "First-Principles Approach to Epitaxy and Etching of Semiconductor Surfaces", JRCAT Int. Workshop on Atomically Controlled Surface Processes, Tsukuba, Japan, September 1995.
9) T. Ohno: "Theoretical Study of Atomic Structures and

Dynamics on Semiconductor Surfaces", Int. Workshop on Computer Modeling and Simulation for Materials Design, Tsukuba, Japan, January 1996.
10) T. Ohno: "Effect of Hydrogen Termination on Migration of Si Adatoms on Si(001) Surfaces", Symposium 1998 on Theoretical Solid State Physics, Taejon, Korea, January 1998.
11) T. Ohno: "First-Principles Simulations on Semiconductor Surfaces", 1999 Institute for Materials Research Workshop on "Prospects for STM-related sciences in coming decades", Sendai, March 13, 1999.
12) T. Ohno and J. Nara: "First-Principles Study on Interaction of Silane with a Si(001) Surface", 5th Int. Conf. on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, Aix en Provence, France, July 6-9, 1999.
13) T. Ohno and J. Nara: "Theoretical Investigation of Diffusion of Ge Adatoms on H/Si(100) Surface", 9th Int. Conf. on Production Engineering (ICPE-9), Osaka, Japan, August 29 - September 1, 1999.
14) T. Ohno, Y. Tateyama, and T. Miyazaki: "Hydrogen at Interstitial Sites and Vacancies in Iron: First-Principles Study", 2nd Korea-Japan Joint Workshop on Electronic Structure Calculations, Seoul, Korea, November 1-3, 1999.
15) T. Ohno and J. Nara: "Ab-Initio Study on Reaction of Silane with Si(001)", MRS Fall Meeting, Boston, November 29 - December 2, 1999.
16) 奈良純、佐々木泰造、大野隆央：「Se δ ドープ GaAs の電子構造」、日本物理学会第 51 回年会、金沢大学、平成 8 年 3/31-4/3.
17) 奈良純、佐々木泰造、大野隆央：「Se δ ドープ GaAs の電子構造 II - Ga 空孔の効果」、日本物理学会 1996 年秋の分科会、山口大学、1996 年 10/1-4.
18) 奈良純、佐々木泰造、大野隆央：「Electronic Structures of Se delta-doped GaAs」、文部省科学研究費報告会「エピタキシャル成長の量子論と構造のダイナミクス」、神戸大学、平成 9 年 1/22-23.
19) 奈良純、佐々木泰造、大野隆央：「水素終端 Si(100)表面上の Si 原子拡散の第一原理計算」、日本物理学会第 52 回年会、名城大学（名古屋）、平成 9 年 3/28-31.
20) 奈良純、佐々木泰造、大野隆央：「水素終端 Si(100)表面上の Si 原子拡散の第一原理計算 II ー水素原子の及ぼす効果」、日本物理学会 1997 年秋の分科会、神戸大学、1997 年 10/5-10/8.
21) 奈良純、佐々木泰造、大野隆央：「水素終端 Si(100)ステップ表面における Si 原子拡散」、日本物理学会第 53 回年会、日本大学（習志野）、1998 年 3/30-4/3.
22) 奈良純、大野隆央：「水素終端 Si(100)表面における Ge 原子拡散」、日本物理学会 1998 年秋の分科会、琉球大学、1998 年 9/25 ～ 9/28.
23) 奈良純、大野隆央、梶山博司、橘詰富博：「水素終端 Si(100)表面上での Si island 形成に関する理論的研究」、日本物理学会第 54 回年会、広島大学、1999 年 3/28 ～ 3/31.
24) 奈良純、大野隆央：「水素終端 Si(100)表面における Ge 原子拡散・吸着」、第 60 回応用物理学会学術講演会、甲南大学（神戸）、1999 年 9/1 ～ 9/4.
25) 奈良純、大野隆央、梶山博司、橘詰富博：「水素終端 Si(100)表面上での Si island 形成」、第 60 回応用物理学会学術講演会、甲南大学（神戸）、1999 年 9/1 ～ 9/4.
26) 奈良純、大野隆央：「水素終端 Si(100)表面における Ge 原子吸着ー Ge-Si ダイマーの形成」、日本物理学会 1999 年秋の分科会、岩手大学（岩手）、1999 年 9/24 ～ 9/27.
27) 奈良純、大野隆央：「表面反応への計算化学的アプローチの現状」、文部省科学研究費研究会「エピタキシャル成長の原子スケール制御：理解の現状と今後の展望」、秋保リゾート　ホテルクレセント（宮城県）、2000 年 7/13-14.
28) 奈良純、大野隆央：「水素終端 Si(100)表面上での Ge 原子拡散のシミュレーション」、日本物理学会第 55 回年会、新潟大学、2000 年 9/22-25.
29) J. Nara, T. Sasaki, and T. Ohno: "First-principles calculation on diffusion of Si adatoms on H/Si(001)-(2 × 1) surface", 4th International Symposium on Atomically Controlled Surfaces and Interfaces (ACSI-4), 早稲田大学、1997 年 10/27 ～ 10/30.
30) J. Nara, T. Sasaki, and T. Ohno: "Si Adatom Migration Assisted by H mobility on the H-terminated Si(001) surface", International Workshop on Large-Scale Quantum Simulation : Total Energy and Force Method, 工業技術院、1998 年 1/12 ～ 1/14.
31) J. Nara, and T. Ohno: "Exotic Effects of Hydrogen Termination During Silicon Epitaxial Growth", 24th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS 24), エルサレム（イスラエル）、1998 年 8/2 ～ 8/7.
32) J. Nara, T. Sasaki, and T. Ohno: "Theory of adsorption and diffusion of Si adatoms on H/Si(1 0 0) stepped surface", 10th International Conference on Molecular Beam Epiraxy (MBE-X), カンヌ（フランス）、1998 年 8/31 ～ 9/4.
33) J. Nara, T. Sasaki, and T. Ohno: "Theoretical Investigation of the Effects of Hydrogen Termination of the Single-Height Stepped Si(100) Surface", Materials Research Society(MRS) 1998 FALL MEETING, ボストン（米国）、1998 年 11/30 ～ 12/4.
34) J. Nara and T. Ohno: "First-Principles Calculation on Diffusion of Ge Adatoms on H/Si(001)-(2x1) Surface",

Japan-Korea Joint Meeting on First-Principles Electronic Structure Calculations, 工業技術院、1998年11/2～11/4.

35) J. Nara and T. Ohno : "Theoretical Investigation of the Island Formation on a Hydrogen-Terminated Si(001) Surface", 5th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-5), エクサンプロヴァンス（フランス)、1999年7/6～7/9.

36) J. Nara and T. Ohno: "Diffusion Mechanism of Ge atoms on H/Si(100)-(2x1) Surface (invited)", International Joint Conference on Silicon epitaxy and Heterostructures(IJC-Si), 蔵王ロイヤルホテル（宮城)、1999年9/12～9/17.

37) J. Nara, and T. Ohno: "Mechanism of 1D island Formation on H/Si(100) Surface", 3rd International Symposium on Controk of Semiconductor Interfaces(ISCSI-3), 軽井沢プリンスホテル、1999年10/25～10/29.

38) J. Nara and T. Ohno: "First-Principles Study of Ge adsorption on H/Si(001) surface", 25th International Conference of the Physics of Semiconductors (ICPS-25), 大阪国際コンヴェンションセンター、2000年9/17-22.

39) 佐々木泰造，大野隆央：「Al(111)表面への酸素の吸着過程」，物理学会, 1996/10.

40) 佐々木泰造：「第1原理計算によるNiOの圧力誘起構造変化の理論予測」，日本応用磁気学会　特別専門研究会，1997/3.

41) 佐々木泰造，大野隆央：「Al(111)表面への酸素の吸着過程II」，物理学会，1997/10.

42) 佐々木泰造，大野隆央：「Al(111)表面上への酸素の解離吸着過程III」，物理学会，1998/9.

43) 佐々木泰造，大野隆央：「Al(111)表面におけるO2の解離過程の理論計算」，第22回表面科学研究会，1999/2.

44) T. Sasaki: "*Ab initio* Calculation of the Structural Change of NiO under Pressure", Int. Workshop on Computer Modeling and Simulation for Materials Design, Tsukuba, 1996/1.

45) T. Sasaki: "*Ab initio* Study on the structural change of NiO under high pressure", Int. Conf. on Modelling and Simulation in Metal. Eng. and Mat. Sci., Beijing, 1996/6.

46) T. Sasaki and T. Ohno: "*Ab Initio* Study of Dissociation of O2 on Al(111)", APS 1998 March meeting, Los Angeles, 1998/3.

47) T. Sasaki and T. Ohno: "Dissociation Process of O2 on the Al(111) Surface", 10th Int. Conf. Solid Surf., 1998/8.

48) T. Sasaki and T. Ohno: "Potential Energy Surface Calculations for O2 on the Al(111) Surface", 第1原理電子構造計算に関する日韓共同会議，1998/11.

49) T. Sasaki and T. Ohno: "First-Principles Calculations for the dissociation Process of Oxygen on the Al(111) Surface", IUMRS-ICAM '99, Beijing, 1999/6.

50) T. Sasaki and T. Ohno: "Density-Functional Study on the Dissociation Process of Oxygen on the Al(111) Surface", ECOSS-18,Wien, 1999/9.

51) 檜貝信一、大野隆央：「H終端Si(001)-(2x1)表面へのTi原子吸着の第一原理的研究」、日本物理学会、1998年秋の分科会、琉球大学／沖縄国際大学、1998年9/25-28.

52) 檜貝信一、大野隆央：「Ni原子のSi(001)およびH終端化Si(001)表面における吸着と拡散の第一原理的研究」、応用物理学会、1999年春季応用物理学関係連合講演会、東京理科大学野田キャンパス、1999年3/28-31.

53) 檜貝信一、大野隆央：「Ti原子のH終端化Si(001)-(2x1)表面における初期過程の第一原理的研究」、応用物理学会、1999年秋季応用物理学関係連合講演会、甲南大学、1999年9/1-4.

54) 檜貝信一、大野隆央：「Si表面下の金属不純物の析出によるSi表面の高純度化、高平坦化の方法」応用物理学会、2000年春季応用物理学関係連合講演会、青山学院大学、2000年3/28-31.

55) 檜貝信一、大野隆央：「Si表面の水素化による遷移金属原子の初期反応過程への効果」、応用物理学会、2000年秋季応用物理学関係連合講演会、北海道工業大学、2000年9/3-7.

56) 檜貝信一、大野隆央：「Si表面の水素化による金属原子の初期反応過程への効果」、第20回表面科学講演大会、早稲田大学、2000年11/28-12/1（予定）.

57) S. Higai and T. Ohno: "Initial processes of a Ni adatom on the Si(001) surface: a first-principles study", 7th International Conference on Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI-7), Goteborg, Sweden, 1999年6/21-25.

58) S. Higai, T. Ohno, and T. Hashizume: "Adsorption of a Ti atom on the H-terminated Si(001)-(2x1) surface", 7th International Conference on Chemical Beam Epitaxy and Related Growth Techniques (ICCBE-7), Tsukuba International Convention Center, Tsukuba, Japan, 1999年7/27-30.

59) S. Higai and T. Ohno: "A first-principles study on initial processes of a Ni adatom on the Si(001) surface", 9th International Conference on Production Engineering (ICPE-9), Senri Life Science Center, Osaka, Japan, 1999年8/30-9/1.

60) S. Higai, T. Ohno, and T. Sasaki: "A first-principles study on initial processes of a Ni adatom on the H-terminated Si(001)-(2x1) surface", 1st Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-1), Tokyo Big Sight, Tokyo, Japan, 1999年9/8-10.

61) S. Higai and T. Ohno: "A first-principles study on initial

processes of a Ni atom on the Si(001) and H-terminated Si(001)-(2x1) surfaces", 3rd International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (ISCSI-3), Karuizawa prince hotel, Karuizawa, Japan, 1999年 10/25-29.

62) S. Higai and T. Ohno: "A firt-principles study on initial processes of Ti and Ni atoms on the H-terminated Si(001)-(2x1) surface", 3rd International Symposium on Surface Science for Micro- and Nano-Device Fabrication (ISSS-3), Waseda University, Tokyo, Japan, 1999年 11/29-12/1.

63) S. Higai and T. Ohno: "Effects of surface hydrogenation on initial reaction processes of transition-metal adatoms on Si surface", 25th International Conference on Physics of Semiconductors (ICPS-25), Osaka International Convention Center/ RIHGA Royal Hotel, Osaka, Japan, 2000年 9/17-22.

64) S. Higai and T. Ohno: "Effects of silicon surface hydrogenation on initial reaction processes of transition-metal adatoms", Materials Research Society (MRS), 2000 Fall Meeting, Boston, Massachusetts, USA, 2000年 11/27-12/1 (予定).

65) 宮崎剛、大野隆央:「$(CH_3)_4N[M(dmit)_2]_2$ (M = Ni, Pd)に対する第一原理電子状態計算」、日本物理学会、名城大学、1997年 3/31.

66) 宮崎剛:「第一原理計算プログラムの NEC-SX4 (共有メモリー) における並列化について」、物性研短期研究会「物性研究における計算物理学ー並列計算の現状と今後の展開」、東京大学物性研究所、1997年 6/10.

67) 宮崎剛、大野隆央:「第一原理計算による beta-$(CH_3)_4N[Pd(dmit)_2]_2$ の圧力下の構造と電子状態」、日本物理学会、神戸大学、1997年 9/31.

68) 宮崎剛:「第一原理計算による有機固体 (DCNQI 系、dmit 系) の圧力効果に対する研究」、分子研研究会「有機～無機化合物にわたる強相関電子相と次元クロスオーバー」 岡崎コンファレンスセンター, 1997年 12/12.

69) 宮崎剛、大野隆央:「第一原理計算による beta-$(CH_3)_4N[Pd(dmit)_2]_2$ の圧力下の構造と電子状態 II」、日本物理学会、日本大学、1998年 3/31.

70) 宮崎剛:「DCNQI 錯体の物性予測」、日本物理学会、日本大学、1998年 4/1.

71) 宮崎剛:「分子性導体 dmit 系と無機 spin-Peierls 物質の第一原理計算」、理研シンポジウム「スーパーコンピュータと専用計算機による計算科学」、理化学研究所、1999年 3/17.

72) 宮崎剛、大野隆央:「第一原理計算による $M(dmit)_2$ 塩 (M = Ni, Pd) におけるダイマー構造の圧力変化」日本物理学会、広島大学、1999年 3/28.

73) T. Miyazaki and T. Ohno: "First-principles Study of $(CH_3)_4N[M(dmit)_2]_2$ (M = Ni, Pd)", APS 1997 march meeting, Kansas City, 1997年 3/20.

74) T. Miyazaki: "First-principles electronic structure calculation on organic conductors", 日英高度計算科学技術ワークショップ、RIST 中目黒、1997年 7/8.

75) T. Miyazaki and T. Ohno: "First-principles theoretical study of the electronic structure of beta-$(CH_3)_4N[Pd(dmit)_2]_2$ under pressure", APS 1998 march meeting, Los Angeles, 1998年 3/16.

76) T. Miyazaki and T. Ohno: "First-principles study of the electronic structure of organic solids $(CH_3)_4N[M(dmit)_2]_2$ (M=Ni and Pd)", Japan-Korea Joint Meeting on First-Principles Electronic Structure Calculations, Tsukuba AIST, 1998年 11/2.

77) T. Miyazaki and T. Ohno: "First-principles study of the electronic structure of organic solids $(CH_3)_4N[M(dmit)_2]_2$ (M=Ni and Pd)": 9th Int. Workshop on Computational Materials Science: Electronic Structure Theory and Simulations, Trieste (Italy), 1999年 1/14.

78) T. Miyazaki, D. R. Bowler and M. J. Gillan: "CONQUEST: Computational Details and Performance of the linear scaling DFT code", *Psi-k 2000 Conference*, Shwabish-Gmund(Germany),8/22-26(2000).

79) D. R. Bowler, T. Miyazaki and M. J. Gillan: "CONQUEST: Codes and Applications", Psi-k 2000 Conference, Shwabish-Gmund(Germany), 8/22-26(2000).

80) 木野日織、宮崎剛、森道康、米満賢治:「強く二量体化した2バンド系の軌道、磁気秩序」日本物理学会、日本大学、1998年 4/1.

81) 加藤信行、宮崎剛、大野隆央:「第一原理計算による NaV_2O_5 の電子状態の研究」、日本物理学会琉球大学、沖縄国際大学、1998年 9/25.

82) N. Katoh, T. Miyazaki and T. Ohno: "First-principles calculation for electronic structure of alpha'-NaV_2O_5 as quarter filled system", Japan-Korea Joint Meeting on First-Principles Electronic Structure Calculations, Tsukuba AIST, 1998年 11/2.

83) 館山佳尚、常行真司:「第一原理計算による BCN ヘテロダイヤモンドの物質設計」、第39回高圧討論会、岐阜未来会館、1998年 11/11-11/13.

84) 館山佳尚、宮崎剛、大野隆央:「第一原理計算からみた bcc 金属中の水素の存在状態」、第54回日本物理学会年会、広島大学、1999年 3/28-3/31.

85) 館山佳尚、宮崎剛、大野隆央:「bcc Fe 中の格子間水素の量子状態」、日本物理学会 1999年秋の分科会、岩手大学、1999年 9/24-9/27.

86) 館山佳尚、宮崎剛、大野隆央:「第一原理計算からみた bcc Fe 中の原子空孔に対する水素効果」、日本物理学会 1999年秋の分科会、岩手大学、1999年 9/24-9/27.

87) 館山佳尚、中山敦子：「第一原理計算からみた高圧下におけるヨウ素を含む芳香族化合物の構造及び電子状態」第40回高圧討論会、福岡ももちパレス・早良市民センター、1999年11/10-11/12.
88) 館山佳尚、宮崎剛、大野隆央：「第一原理計算からみたbcc Fe中の格子間水素と水素一原子空孔相互作用」、日本金属学会1999年秋期大会、金沢工業大学・金沢工業高等専門学校、1999年11/20-11/22.
89) 館山佳尚：「第一原理計算によるBCN化合物の物質設計」、第7回Frontier Carbon Technologyセミナー、工業技術院物質工学工業技術研究所（つくば）、2000年2/3.
90) 館山佳尚、宮崎剛、大野隆央：「第一原理計算からみたbcc Fe中ボイ・クラック形成に対する水素効果」、日本金属学会2000年春期大会、横浜国立大学、2000年3/29-3/31.
91) Y. Tateyama, T. Miyazaki, T. Ohno: "Hydrogen at Interstitial Sites and Vacancies in Iron : First-Principles Study", 1999 Fall Materials Research Society (MRS) Meeting, Hynes Convention Center abd Boston Marriott/Copley Place (Boston, MA), 1999年 11/29-12/3.
92) Y. Tateyama, T. Miyazaki, T. Ohno: "First-principles study on hydrogen-induced void formation in bcc iron", 2000 March American Physical Society (APS) Meeting, Minneapolis Convention Center (Minneapolis, MN), 2000年3/20-3/24.

(誌上)

原著論文による発表

1) T. Ohno: "Theoretical Study of Atomic Structures and Dynamics on Semiconductor Surfaces", Thin Solid Films 272, 331-344 (1996).
2) T. Ohno: "First-principles Study on the Ga-rich GaAs(001)-(4x2) Surface", Surf. Sci. 357/358, 256-269 (1996).
3) T. Ohno: "Theory of Adsorption of Cl2 Molecules on GaAs(001) Surfaces", Surf. Sci. 357/358, 322-326 (1996).
4) Q. Xue, T. Hashizume, J.M. Zhou, T. Sakata, T. Ohno, and T. Sakurai: "Structures of the Ga-rich 4x2 and 4x6 Reconstructions of the GaAs(001) Surface", Phy. Rev. Lett. 74, 3177-3180 (1995).
5) Q. Xue, T. Hashizume, T. Sakata, Y. Hasegawa, A. Ichimiya, T. Ohno, and T. Sakurai: "Surface Geometry of MBE-Grown GaAs(001) Surface Phases", Thin Solid Films 281/282, 556-561 (1996).
6) Q.K. Xue, Q.Z. Xue, R.Z. Bakhtizin, Y. Hasegawa, I.S.T. Tsong, T. Sakurai, and T. Ohno: "Structures of GaN(0001) 2x2, 4x4 and 5x5 Surface Reconstructions", Phys. Rev. Lett. 82, 3074-3077 (1999).
7) Q.Z. Xue, Q.K. Xue, R.Z. Bakhtizin, Y. Hasegawa, I.S.T. Tsong, T. Sakurai, and T. Ohno: "Atomistic Investigation of Various GaN(0001) Phases on the 6H-SiC(0001) Surface", Phys. Rev. B 59, 12604-12611 (1999).
8) Q.K. Xue, Q.Z. Xue, S. Kuwano, T. Sakurai, T. Ohno, I.S.T. Tsong, X.G. Qiu, and Y. Segawa: "Imaging Wurtzite GaN Surfaces by Molecular Beam Epitaxy-Scanning Tunneling Microscopy", Thin Solid Films 367, 149-158 (2000).
9) A. Taguchi and T. Ohno: "Erbium in GaAs: Coupling with Native Defects", Phy. Rev. B 56, 9477-9487 (1997).
10) A. Taguchi, T. Ohno and T. Sasaki: "Fluorine Atoms in AlAs, GaAs, and InAs: Stable State, Diffusion, and Carrier Passivation", Phy. Rev. B 62, 1821-1827 (2000).
11) S. Suzuki, F. Maeda, Y. Watanabe, and T. Ohno: "Work Function Changes of GaAs Surfaces Induces by Se Treatment", Jpn. J. Appl. Phys. 38, 5847-5850 (1999).
12) S. Tsukamoto, T. Ohno, and N. Koguchi: "Scanning Tunneling Microscopy and First-Principles Investigation on GaAs(001)(2x6)-S Surface formed by Molecular Beam Epitaxy", J. Crystal Growth 175, 1303-1308 (1997).
13) M. Shimoda, S. Tsukamoto, T. Ohno, N. Koguchi, M. Sugiyama, S. Maeyama, and Y. Watanabe: "Stoichiometry Study of S-Terminated GaAs(001)-(2x6) Surface with Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy", Jpn. J. Appl. Phys. 39, 3943-3946 (2000).
14) J. Nara, T. Sasaki, and T. Ohno: "Theoretical Investigation on δ-doping of Se atoms in GaAs", Appl. Phys. Lett. 70, 3534-3536 (1997).
15) J. Nara, T. Sasaki, and T. Ohno: "Adsorption and Diffusion of Si Atoms on the H-Terminated Si(001) Surface: Si Migration Assisted by H Mobility", Phys. Rev. Lett. 79, 4421-4424 (1997).
16) J. Nara, T. Sasaki, and T. Ohno: "First-Principles Calculations on Diffusion of Si Adatoms on H/Si(001)-(2x1) Surfaces", Appl. Surf. Sci. 130-132, 254-259 (1998).
17) J. Nara, T. Sasaki, and T. Ohno:" Theory of Adsorption and Diffusion of Si Adatoms on H/Si(100) Stepped Surfaces", J. Crystal Growth 201/202, 77-88 (1999).
18) J. Nara, T. Ohno, H. Kajiyama and T. Hashizume: "Theoretical Investigation of the Island Formation on a Hydrogen-Terminated Si(001) Surface", Appl. Surf. Sci. 162/163, 152-155 (2000).
19) B.D. Yu, Y. Miyamoto, O. Sugino, T. Sasaki, and T. Ohno: "Favorable Formation of the C49-TiSi2 Phase on Si(001) Determined by First-Principles Calculations", Appl. Phys. Lett. 72, 1176-1178 (1998).
20) B.D. Yu, Y. Miyamoto, O. Sugino, T. Sasaki, and T. Ohno:

"Unusual Ti-Adsorption and Activation of Si-Ejection on Si(001)", Phys. Rev. B 58, 3549-3552 (1998).
21) T. Ezaki and T. Ohno: "Theoretical Investigations of Adsorption of Fluorine Atoms on the Si(001) Surface", Surf. Sci. 444, 79-86 (2000).
22) T. Sasaki and T. Ohno: "Adsorption of the Oxygen to the Al(111) Surface", Comp. Mat. Sci. 14, 8 (1999).
23) T. Sasaki and T. Ohno: "Dissociation process of O2 on the Al(111) surface", Surf. Sci. 433-435, 172 (1999).
24) T. Sasaki and T. Ohno, "Calculations of the potential-energy surface for dissociation process of O2 on the Al(111) surface", Phys. Rev. B 60; 7824 (1999).
25) T. Sasaki and T. Ohno: "Density functional study on the dissociation process of oxygen on the Al(111) surface", Surf. Sci. 454-456, 337 (2000).
26) S. Higai and T. Ohno: "A first-principles study on initial processes of a Ni adatom on the Si(001) surface", Proceedings of 9th International Conference on Production Engineering (ICPE-9), 947-952 (1999).
27) S. Higai and T. Ohno: "Initial processes of a Ni adatom on the Si(001) surface: a first-principles study", Appl. Surf. Sci., Proceedings of 7th International Conference on Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI-7) (to be published).
28) S. Higai, T. Ohno, and T. Sasaki: "A first-principles study on initial processes of a Ni adatom on the H-terminated Si(001)-(2x1) surface", Appl. Surf. Sci., Proceedings of 1st Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-1) (to be published).
29) S. Higai and T. Ohno: "Effects of surface hydrogenation on initial reaction processes of transition-metal Ni and Ti adatomson Si(001) surface", Phys. Rev. B 62, R7711-7714 (2000).
30) T. Miyazaki and T. Ohno: "First-principles study of the electronic structure of organic solids $(CH_3)_4N[M(dmit)_2]_2$ (M=Ni and Pd): Role of dimerization and the stability of the formation of a dimer", Phys. Rev. B 59, R5269 (1999).
31) N. Katoh, T. Miyazaki, and T. Ohno: "First-principles study on the insulating state of α'-NaV_2O_5", Phys. Rev. B 59, R12723 (1999).
32) D. R. Bowler, T. Miyazaki and M. J. Gillan, "Parallel Sparse Matrix Multiplication for Linear Scaling Electronic Structure Calculations", submitted to Comp. Phys.(2000).
33) T. Ogitsu, T. M. Briere, K. Kusakabe, S. Tsuneyuki, and Y. Tateyama: "First-principles study of the ortho-KC60 polymer", Physical Review B 58, 13925-13930 (1998).

(原著論文以外の誌上発表)

(著書)

1) 大野隆央：表面科学シリーズ第4巻『表面・界面の電子状態』(丸善, 1997年) 第2章「表面の電子状態の理論」
2) 大野隆央：『量子工学ハンドブック』(朝倉, 1999年) 第2章「量子工学材料」の第5節「量子工学材料としての表面」
3) T. Ohno and T. Oguchi: Computational Materials Design, "Electronic Structure Theory for Condensed Matter Systems" (Springer-Verlag) 1999.

(解説記事)

1) 大野隆央：「化合物半導体中のフッ素の挙動」、応用物理 Vol.67, p.155-159 (1997).
2) 大野隆央、Qi-Kun Xue、桜井利夫：「GaN(0001)表面の再構成構造-第一原理計算とSTMによるアプローチ」、表面科学 Vol.21, p.10-17 (2000).
3) 大野隆央：「半導体エッチング過程の第一原理的解析」、応用物理学会第28回薄膜・表面物理基礎講座「半導体表面のエッチング技術」(JSAP Catalog Number: AP992341)、p.12-21 (1999).
4) 宮崎 剛: 固体物理 Vol.33 No.6 の表紙 (1998).
5) 常行真司、館山佳尚：「BCNヘテロダイヤモンドの理論設計」、高圧力の科学と技術第8巻第4号, 268-272 (1998).
6) 館山佳尚、常行真司：「理論計算によるBCN化合物の設計」、NEW DIAMOND, No. 53, 6-12 (1999).
7) 館山佳尚：「第一原理計算を用いた高圧下の未知構造及び物性探索」、高圧力の科学と技術第10巻第2号, 134-140 (1998).

(特許)

1) 檜貝信一、大野隆央：「Si表面高純度化方法およびSi表面平坦化方法」、特願2000-50265.

原子配置計算による極超耐熱合金の設計

第3研究グループ（先進耐熱材料）第1サブグループ
原田広史[1)]、御手洗容子[2)]、村上秀之[2)]、中沢静夫[2)]、呂　芳一[2)]、
小泉　裕[2)]、赤岩哲夫、山縣敏博（計算材料より併任）、横川忠晴（同左）[2)]、
小林敏治（同左）[2)]、谷　月峰（STAフェロー）[2)]
客員研究官：田中千秋（宇宙開発事業団）、吉岡洋明（東芝重電技研）
外来研究員：于　熙泓（北京航空材料研究院）[2)]、丸子智宏（フルヤ金属）
平成7年～11年度

要約

エネルギー資源の有効利用、地球温暖化防止のためのCO_2排出削減等の観点から、ジェットエンジンや発電用ガスタービン、さらには宇宙ロケットなど各種パワーエンジニアリング機器の出力、効率の向上は極めて重要である。本研究では、タービン動静翼、ロケットノズルなどに用いるための、従来の耐熱材料とは全く異なる新しい合金“高融点超合金”を設計開発した。すなわち、Ni基超合金の持つ耐熱合金として理想的な結晶構造・ミクロ組織を、Ir（イリジウム）などの高融点の金属をベースとして構成することによって、耐用温度が飛躍的に向上することを示した。

1　研究目的

ジェットエンジンや発電用ガスタービン、さらには宇宙ロケットなど各種パワーエンジニアリング機器の出力、効率の向上は、単にこれらの機器の性能向上のみならず、限られたエネルギー資源の有効利用、地球温暖化防止のためのCO_2排出削減という観点からも、極めて重要である。本研究は、従来のNi基超合金に比べて耐用温度の格段に優れた超高温材料を設計・開発し、タービン動静翼、ロケットノズルなどの高性能化に資すことを目的としたものである。

すなわち、本研究ではNi基超合金の代替材料として多くの研究がなされてきたNiAl、Ni_3Al、Nb_3Alなどの金属間化合物、Nb合金などの高融点合金、各種セラミックスなどとは全く異なる新しい合金“高融点超合金”を設計開発する。これは、Ni基超合金の持つ耐熱合金として理想的な結晶構造・ミクロ組織を、Ir（イリジウム）などの高融点の金属をベースとして構成することによって、耐用温度の飛躍的向上を図る著者らの独自のコンセプトに基づいたものである。

2　研究の基本方針

従来用いられてきたNi基超合金の優れた高温強度は、Niを主体とするFCC固溶体（γ相）と、Ni_3Alを基本とする$L1_2$規則相（γ’相）との整合2相構造に起因する。これら2相の量比の最適化、それぞれの相の固溶強化、整合界面のミスフィットの調整など、種々の組織制御によって耐用温度は年々向上し、1100℃に近づきつつある。しかし、ベースとなるNiの融点が1453℃にあるため、今後大幅な耐用温度向上は困難になりつつある。そこで本研究では、Ir（融点2440℃）など高融点の面心立方金属に着目し、これら金属中にIr_3X型などの$L1_2$規則相を析出させて整合2相組織を形成させた高融点の超合金、すなわち高融点超合金を開発する。

研究には、従来研究担当者らがNi基超合金の材料設計、開発にて蓄積した研究ポテンシャルを活用する。すなわち、高温の平衡計算にはNi基超合金の設計に有用性が実証されたクラスター変分法計算などを用いる。組織構造の解析には、透過型電子顕微鏡、高温X線回折計などを用いる。高温特性評価には、圧縮、クリープ強度、耐酸化性・高温腐食性を調べ、ミクロ組織との関係を解明すると共に、開発材の実用性を検討する。以下、具体的研究内容と得られた成果について述べる。

3　材料設計

Ni基超合金に用いたクラスター変分法計算プログラムを拡張して、高融点超合金中のFCC固溶体（以下γ相）と$L1_2$規則相（以下γ’相）の組成、原子配置、格子定数ミスフィットなど、平衡状態の計算を行った。**図1**に計算のフローを示す。

必要な2体間原子間ポテンシャルにはレナードジョーンズポテンシャルを用いた。そのために、Ir、Rh、Nb、V、Ti、Ta、Zr、Hfなどの合金元素の相互の2体原子間ポテンシャルを、2元合金の生成エネルギーなど熱力学データと、格子定数データをもとに設定した。これらのポテンシャルを用いて、Ir-Nb、V、Ti、Ta、Zr、Hf、及びRh- Nb、Ti、Taの各2元系、Ir-Ni-Nb、Ir-Ni-Al、Ir-Nb-Ti、Ir-Al-Nbなど10数組の3元系、さらに、Ir-Nb-Ni-Al、Ir-Ta-Ni-

---

1)　現在、特別研究官、新世紀耐熱材料プロジェクトディレクター
2)　現在、新世紀耐熱材料プロジェクト併任

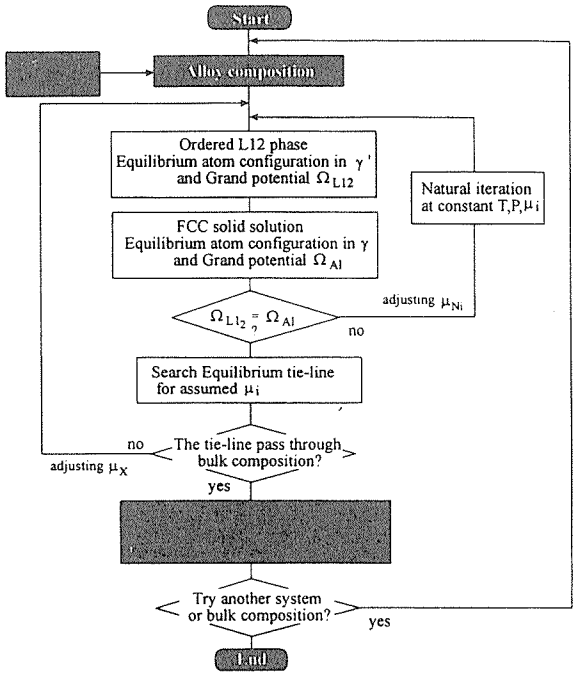


図 1　クラスター変分法計算のフロー。

Al、などの 4 元系のγ／γ’平衡計算が可能となった。

図 2 に、Ir-Nb 系 2 元状態図の CVM 計算値を示す。実験により得られた状態図と良い一致を示している。**図 3** は、格子定数ミスフィットについて、同様に計算値と実験値を比較したもので、両者よく一致していることがわかる。整合析出合金の場合、格子定数ミスフィットによる歪み場が

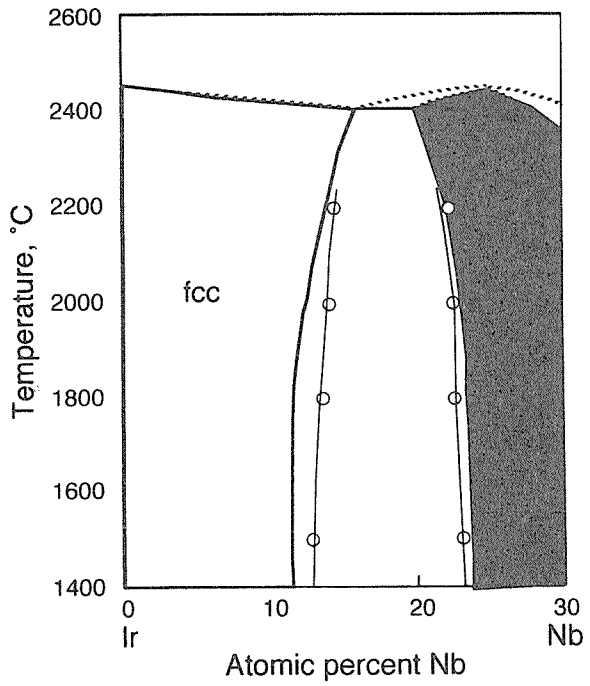


図 2　Ir-Nb 系 2 元状態図の CVM 計算値（-○-）。実験状態図とほぼ一致している。

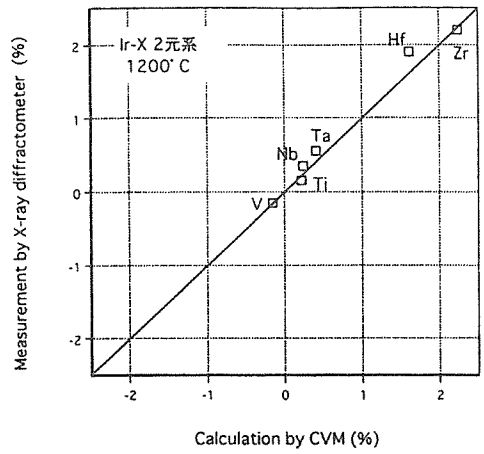


図 3　格子定数ミスフィットの計算値と実験値の比較。

析出物形状やひいては高温強度に大きな影響を与える。CVM は平衡組成と格子定数を同時にセルフコンシスタントに予測することができる点で、有用である。

表 1 は Ir-Nb-Ni-Al 4 元系のγ／γ’平衡計算の一例である。この計算結果は、Ir-Nb 2 元系のγ／γ’平衡領域が、Ir に Ni が、また、Nb に Al が置換する方向に拡大し得ることを示している。逆に、Ni-Al 2 元系から Ir-Nb 2 元系に向かっても同様のγ／γ’平衡領域の可能性が予測された。これらの結果と、**図 4** に示すように Ni と Ir が全率

表 1　Ir-Nb-Ni-Al 4 元系のγ／γ’平衡計算のアウトプットの一例。

ALLOY: 48Ir-12Nb-32Ni-8Al　　(PROGRAM=mod.out DATA=xxcoef.test)

TEMPERATURE: 1000.0 DEGC　PRESSURE:　1.0ATM

ELEMENT	BULK	GP	G	GP/G	AL-SITE	NI-SITE	3N/(A+3N)	FRAGP
IR AT%	48.00	50.01	41.40	1.21	.41	66.53	99.80	76.7
NB AT%	12.00	15.13	1.46	10.38	60.46	.02	.08	77.1
NI AT%	32.00	25.07	55.27	.00	1.08	33.06	98.92	77.1
AL AT%	8.00	9.80	1.87	5.24	38.05	.39	2.98	77.3

LATTICE PARAMETER HOT: 3.8138　3.6984　MISFIT(%):　3.027

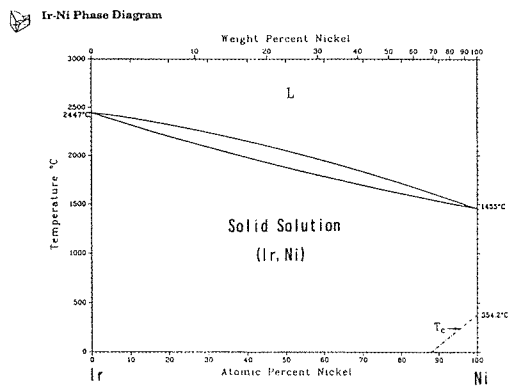


図 4　Ni-Ir_2 元状態図。Ni と Ir は FCC の固溶体として相互に全率固溶する。

固溶することを考え合わせると、Ni と Ir の固溶体をベースとして、Ni-Ir 基高融点超合金を開発することも可能であることが示唆されている。

4　ミクロ組織と高温特性の評価

4．1　ミクロ組織解析

アーク溶解により Ir をベースに 15at% の添加元素を含む 2 元系合金を作成し、走査型電子顕微鏡（SEM）、透過形電子顕微鏡（TEM）などによる析出組織の観察、X 線回折による結晶構造、格子定数、同ミスフィットの解析を行った。その結果、1200 ℃で熱処理した Ir-Nb、Ta、Hf、Ti、Zr、V の各 2 元系合金中に、状態図から予測される γ’ 相が析出していることがわかった。析出形態は、主として合金中の 2 相の格子定数ミスフィットに関連して、大きく変化することが明らかになった。**図 5** に示すように、ミスフィットの大きい Ir-Hf、Ir-Zr 系では析出物が板状・迷路状に形成された。一方、ミスフィットの小さい Ir-V、Nb、Ta 系では、析出物は球状あるいは立方体状であった。ミスフィットの大きい二つの合金系では、1200 ℃で 168h 加熱すると、**図 6** に示すように結晶粒界からの二次析出・粗大化を生じることがわかった。これは、整合あるいは準整合状態の界面の歪みエネルギーを小さくしようとする組織変化であり、Ni 基超合金においてもミスフィットが大きくなると観察されるものである。これらのことから、Ni 基超合金と同様に、格子定数ミスフィットの合金組織に及ぼす影響が大きいことが確認された。

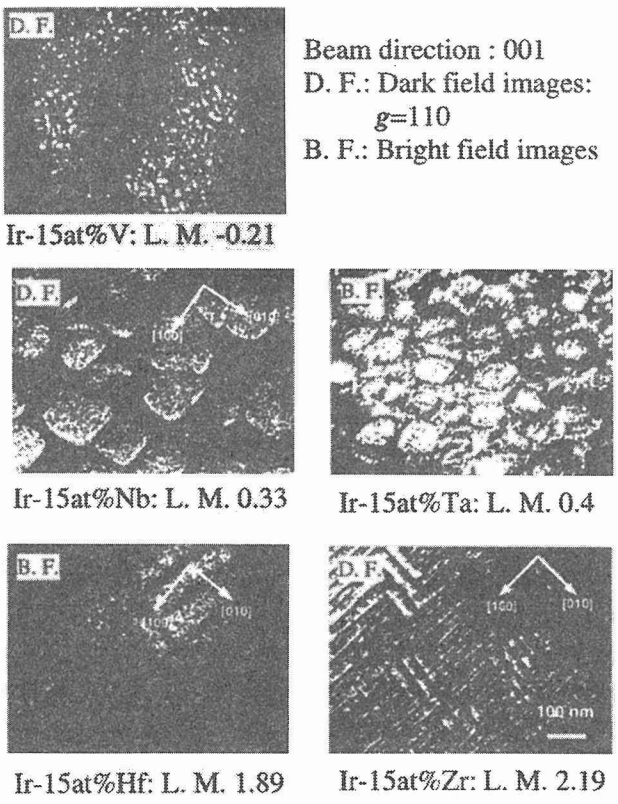


図 5　Ir-15at%X2 元合金の透過形電子顕微鏡によるミクロ組織。格子定数ミスフィット（L.M.）により析出形状が異なる。

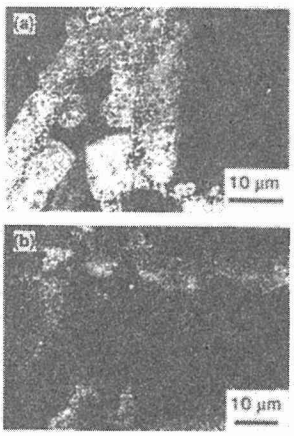


図 6　Ir-15at%Hf(a)、および Ir-15at%Zr 合金(b)に生成した再結晶二次析出組織。

4．2　ミクロ組織と高温特性

まず**図 5** に示した 6 種の Ir-15at%X 系 2 元合金について、常温から 1800 ℃までの温度域で、短時間の圧縮試験による強度評価を行った。その結果を**図 7** に示す。Ir-Hf、Zr、Nb、Ta の 4 合金系は、常温から 1800 ℃まで優れた強度を示している。特に、Ni 基超合金が強度を失う 1200 ℃でもこれらの合金は 750-1000MPa の高強度を有し、また、1800 ℃では HfC 強化 W と同程度以上の 200-400Mpa の強度を示している。別途作成した Rh-X 系の合金も、強度は

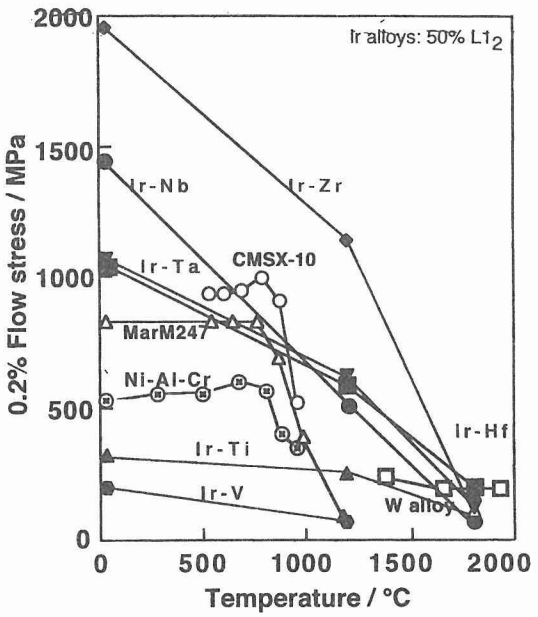


図 7　Ir-15at%X 系 2 元合金の 0.2 %圧縮強度。

全体に Ir 系よりも低下するが、1200 ℃以上の高温で十分な強度を有することがわかった。

図 8 は Zr 添加量を変化させた Ir-Zr 系合金の試験結果である。このように、2 相整合組織がγ相あるいはγ’相の単相組織に比べて強いことが確認された。このことは、Ni 基超合金と同様に、整合界面の存在が転位の運動の障壁となって強度が向上するものとして理解される。

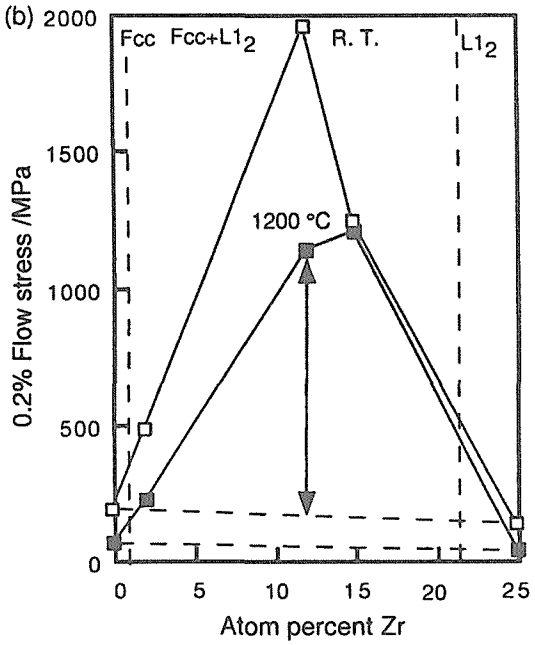


図 8　Zr 添加量を変化させた Ir-Zr 系合金の圧縮試験結果。2 相整合組織がγ相あるいはγ’相の単相組織に比べて強度が高いことを示す。

さらに、短時間圧縮強度への整合 2 相組織の寄与は、微細な板状・迷路状の組織を有する Ir-Zr 系が、立方体状の Ir-Nb 系に比べて大きいことが示された。これらのことから、整合 2 相組織を形成させるとともに、格子定数ミスフィットを介して析出形態を制御し、転位の運動をより効果的に止めることが、合金の高温強度発現の重要なポイントとなることが判明した。

一方、圧縮クリープ強度については、短時間の圧縮強度とは異なり、ミスフィットの小さい Ir-Nb 系が Ir-Zr 系に比べて高強度であった。Ir-15at%Nb 合金では、1500 ℃、137MPa、300h にてクリープ歪が 1.2% であるのに対し、Ir-15at%Zr 合金では同じ条件でより大きなクリープ歪みを生じる。すでに**図 6** に示したように、ミスフィットの大きい Ir-Zr 系では、高温での加熱中に結晶粒界からの二次析出・粗大化を生じる。このため、クリープ中に転位が容易に移動できる軟化域が生じて、材料全体の強度低下を招くものと考えられる。従って、ジェットエンジンやガスタービンのタービン翼としての長時間使用を考えた場合、Ni 基超合金の場合と同様に、格子定数ミスフィットの最適化が重要な材料設計要素となると考えられる。

高温機器に使用する際に、延性の確保は重要である。以上に述べてきた Ir-X2 元系高融点超合金は、高温強度に優れているが、室温から高温での延性が不十分である。そこで、第 3 元素の添加による延性向上を試みた。**図 9** に Ni 添加の効果を示す。Ni 添加量 20at% までは、γ／γ’2 相組織を保ち、この範囲では Ni 量の増加に伴って圧縮延性は漸増する。また、室温強度は Ni 添加量 10at% で大きく増加する。添加量が 20at% を超えると斜方晶のδ相などを生じ強度、延性とも低下の傾向を示す。Ni 添加はこのように圧縮特性に影響は与えるものの、延性向上という観点からは十分な効果が得られているとはいえない。

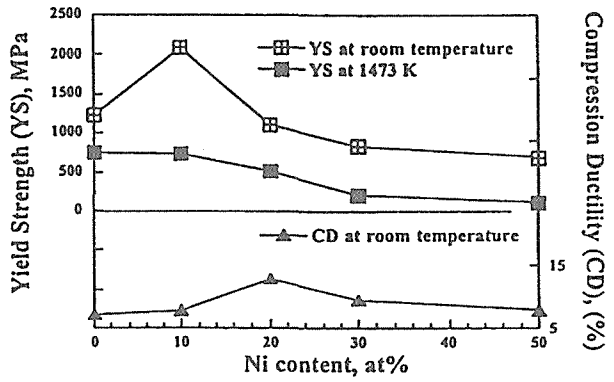


図 9　Ir-Nb 系合金の高温特性に及ぼす Ni 添加の効果。

このほか、B（ボロン）、C（炭素）など粒界強化元素として働く可能性のある元素の添加も試みているが、今のところ延性向上には十分な効果を示していない。このことは Ir 基合金の延性が不十分な原因が Ir の劈開破壊に起因することを示すものと考えられる。従って、劈開型から延性破壊へ結晶そのものの性質を変える効果的な添加元素の探索が重要であると考えられる。

また、延性を正しく評価するには、引張り試験を行う必要がある。その目的で、小型の板状引張り試験片での評価技術を確立し、上記観点から新しい第 3 元素を加えた材料の引張り試験を行っている。

4. 3　Ir-Ni 基高融点超合金への展開

Ir 基高融点超合金の実用化のためには、前項で述べた延性向上に併せて、材料のコストを低減することも重要な要因となる。そこで、材料設計指針で示された Ir-Ni 基高融点超合金の可能性を実験検討した。その際、Ni の単純添加ではなく、Ni-Al 合金、すなわち Ni 基超合金の原形となるγ／γ’2 相合金を添加することにより、前項に述べたような第 3 相を生成せず、γ／γ’平衡を保ったまま Ir 基から Ni 基までの一連の超合金を得る可能性があると考えた。

図 10 に材料設計の概念図を示す。Ni-Al 2 元系の合金 N と、Ir-Nb 2 元系の合金 I を混合した合金 A、B、C を作成

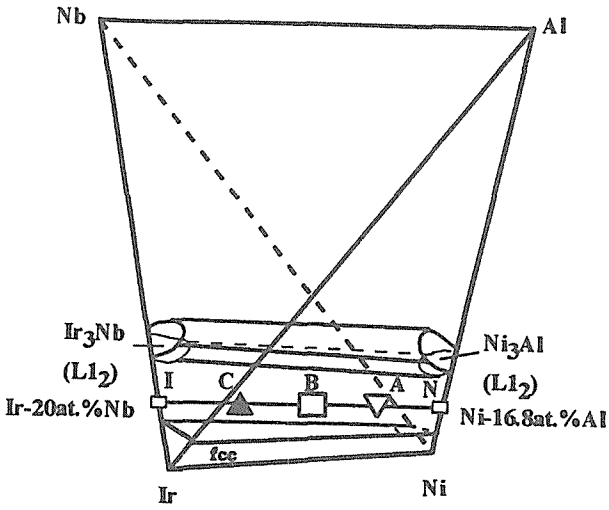


図 10 Ir-Ni 基高融点超合金の設計の概念図。Ni-Al 2 元系の合金 N と、Ir-Nb 2 元系の合金 I を混合した合金 A、B、C を作成した。

し、組織と高温特性を検討した。**図 11** はこれらの合金の高温圧縮試験結果を示したもので、Ir 基高融点超合金側から Ni 基超合金側へ高温強度は順次低下することがわかる。一方、室温延性は Ni 基超合金側に近づくにつれて大幅に増加し、Ir 基では 5-10 %であったものが、alloy C では 18%、さらに Ni-Al 側の合金は 90% 以上の圧縮延性を示した。このことから、Ni-Ir 基高融点超合金の考え方は、強度、延性、コストをバランスさせて使用条件に最適な材料を設計する手段として有効であると判断される。

ただし、ミクロ組織観察の結果、γ 相は Ni 基から Ir 基まで連続的に組成変化し、Ir-Ni 2 元状態図と同様に連続固溶体を作っているとみられるのに対し、γ' 相は Ni_3Al あるいはそれに近い組成のものと、Ir_3Nb あるいはそれに近い組成のものに相分離する領域があることが判明した。その結果、alloy A、B、C は、γ 相と 2 種類の γ' 相との 3 相平衡状態となり、当初予想した組織とはやや異なることがわかった。この組織を制御することによる特性向上の可能性も期待されるが、今後の課題である。

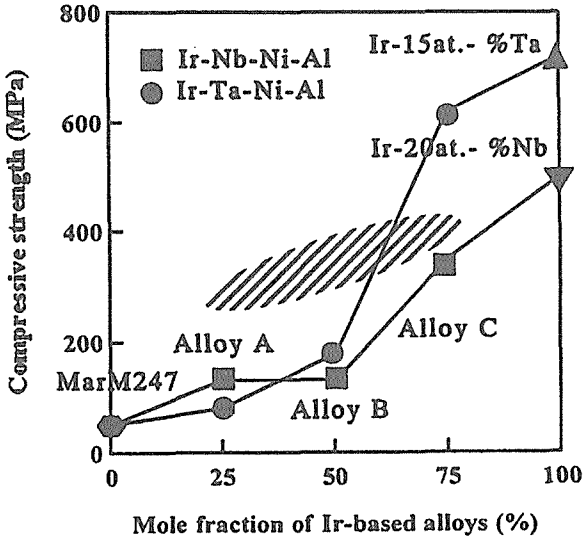


図 11 Ir-Ni 基高融点超合金の高温圧縮試験結果。

4. 4 耐環境性

1800 ℃にて 1h の大気中での酸化試験では Ir 合金はほぼ完全な形状を保ち、完全に酸化蒸発した W や、Nb 合金に比べてはるかに耐酸化性がよいことが証明された。また、25%NaCl+75%Na_2SO_4 の溶融塩を用いた高温腐食試験では、Ni 基超合金が完全に腐食し尽くしたのに対して、形状変化はなく表面は金属光沢を保った。このように、Ir 基高融点超合金は、高温強度、耐酸化・高温腐食性とも優れており、新しい超耐熱合金として極めて有望であることがわかった。ただし耐酸化性については、長時間では酸化物の昇華により消耗するものと考えられ、特に高速気流中ではその速度が大きくなると考えられるので、今後コーティングのような対策が必要であろう。

5 まとめと今後の展望

本研究において我々は、高融点の白金族金属特に Ir をベースとして、1800 ℃でも高強度を有する高融点超合金という全く新しい合金が設計できることを示した。原子配置を考慮した材料設計が可能であり、Ni 基超合金との混合により、高温強度、延性、コストなどのバランスの最適化など、新たな展開も可能であることがわかった。これらは Ni 基超合金を超える新しい高温材料としての可能性を示すものとして期待される。

この研究成果は、1999 年 6 月に著者らを中心に開始された「新世紀耐熱材料プロジェクト」の研究テーマの一つとして引き継がれ、1800 ℃、137MPa にて 1000h のクリープ強度を目標に研究が進められている。また、我々の研究が契機となって、国内外で Ir など白金族金属に関する研究が活発化し、2000 年 1 月には白金族金属及びその合金に関して金属学会分科会セミナーが、また 3 月には、イリジウムに関する国際シンポジウム（米国 TMS）も開催された。ともに本研究メンバーがコ・オーガナイザーとして、新しい研究の流れをリードする立場に立っている。これらも本研究の成果として位置づけることができよう。

研究発表

(誌上)

1) Y.Yamabe, Y.Koizumi, H.Murayama, Y.Ro, T.Maruko and H.Harada, Development of Ir-base Refractory Superalloys, Scripta Materialia, 35, 2, 1996, 211-215.

2) Y.Yamabe-Mitarai, Y.Koizumi, H.Murakami, Y.Ro, T.Maruko and H.Harada, Platinum Metals Base Refractory Superalloys, Mat.Res.Soc.Sympo.Proc. 460,

1997, 701-706.

3) Y.Yamabe-Mitarai, Y.Koizumi, H.Murakami, Y.Ro, T.Maruko (Furuya Metals), H.Harada: Rh-base Refractory Superalloys for Ultra-high Temperature Use, Scripta Materialia, 36, 4, pp.393-398 (1997)

4) Y.Yamabe-Mitarai, Y.Ro, T.Yokokawa, T.Maruko(Furuya Metals), H.Harada: Growth of $L1_2$ Precipitates in FCC Matrix in Ir Binary Alloys, The Asian Science Seminar, pp.277-281 (1997)

5) Y.Yamabe-Mitarai, Y.Koizumi, H.Murakami, Y.Ro, T.Maruko(Furuya Metals), H.Harada: Platinum Group Metals Base Refractory Superalloys, Mat. Res. Soc. Sympo, 460, pp.701-706 (1997)

6) Y.Yamabe-Mitarai, Y.Ro, T.Maruko(Furuya Metals), T.Yokokawa, H.Harada: Platinum Group Metals-base Refractory Superalloys for Ultra-high Temperature Use, Structural Intermetallics 1997, p.805-814 (1997)

7) Yuefeng Gu, Y.Yamabe-Mitarai, Y.Ro, T.Yokokawa, H.Harada: Microstructures and Compressive Properties of Ir-15Nb Refractory Superalloys Containing Nickel, Scripta Materialia, Vol. 39, No.6, pp.723-728 (1998)

8) Yuefeng Gu, Y Yamabe-Mitarai, Xihong Yu, Y.Ro, H.Harada: Effects of Nickel Addition on Strength and Fracture Behavior of Ir-15Nb Two Phase Refractory Superalloy, Oxford-Kobe Materials Seminar 1998, Poster paper,pp.1-7 (1998)

9) Yuefeng Gu, Y.Yamabe-Mitarai, Y.Ro, T.Yokokawa, H.Harada: Effects of Nickel Content on Microstructures and Compressive Properties of Ir- 15Nb Refractory Superalloy, JSPS 123rd Committee Research Report, Vol. 39, No.2, pp.137-144 (1998)

10) Yuefeng Gu, Y.Yamabe-Mitarai, Y.Ro, H.Harada: Microstructures and Deformation Behavior of Ir-Nb Two Phase Refractory Superalloys for Various Nb Content, Scripta Materialia, Vol. 40, No.11, pp.1313-1319 (1999)

11) Yuefeng Gu, Y. Yamabe-Mitarai, Y. Ro, and H. Harada, Microstructures and Mechanical Properties of Ir-Nb-Ni fcc-$L1_2$ Two-phase Refractory Superalloys, IUMRS-ICAM'99, in press.

12) H.Sato(National Aerospace Laboratory), K.Itoh(NAL), M.Shimizu(NAL), Y.Yamabe-Mitarai, H.Harada, T.Maruko (Furuya Metals), Y.Nakamura (Hosei University): Solar Thermal Thruster Made of Iridium, 21st International Symposium on Space Technology and Science, 98-a-2-02, pp.1-6, Omiya, Japan, May (1998)

13) Y.Yamaba-Mitarai, Y.Ro, T.Maruko(Furuya Metals), H.Harada: Ir-base Refractory Superalloys for Ultra-high Temperature Use, Met.Mat.Trans. A, 29A, pp.537-549 (1998)

14) Y.Yamabe-Mitarai, Y.Ro, T.Maruko(Furuya Metals), T.Yokokawa, H.Harada: Precipitate Shape Dependence of Strength in Ir-base Refractory Superalloys, 6th Liege Conference on "Materials for Advanced Power Engineering 1998", pp.1147-1154 (1998)

15) Y.Yamabe-Mitarai, Y.Ro, T.Maruko(Furuya Metals), H.Harada: Microstructure Dependence of Strength of Ir-base Refractory Superalloys, Intermetallics, 7, p.49-58 (1999)

16) Y.Yamabe-Mitarai, H.Harada: Design of Refractory Superalloys Based on Ir and Rh, U.S.-Japan Workshop on Very High Temperature Structural Materials, pp.117-121, Hawaii, December 9-11 (1998)

17) Y.Yamabe-Mitarai, Y.Ro, T.Maruko(Furuya Metals), and H. Harada: Precipitation hardening of Ir-Nb and Ir-Zr alloys, Scripta Mat., 40, 1, 1999, 109-115.

18) Y. Yamabe-Mitarai, Y. Ro, T. Maruko, and H. Harada, Microstructure dependence of strength of I-base refractory superalloys: Intermetallics, 7, 1999, 49-58.

19) Y. Yamabe-Mitarai, Y. Ro, T. Maruko, and H. Harada: Precipitation hardening of Ir-Nb and Ir-Zr alloys, Scripta Mat., 40, 1, 1999, 109-115.

20) Yuefeng Gu, Y. Yamabe-Mitarai, Y. Ro, and H. Harada, Microstructure and Deformation behavior of Ir-Nb two phase refractory superalloys for various Nb content, Scripta Mat., 40, 11, 1999, 1313-1319.

21) Yuefeng Gu, Y. Yamabe-Mitarai, Y. Ro, T. Yokokawa, and H. Harada, Superior Mechanical properties and Fracture behavior of Ir-15at% Nb Two-phase Refractory Superalloys with Nickel Additions, Met. Trans., 30A, 1998, 2696-2639.

22) Yuefeng Gu, Y. Yamabe-Mitarai, Y. Ro, Y. Yokokawa, and H. Harada, Influence of Nickel Addition on strength and Fracture behavior of Ir-15Nb Two-phase alloy, Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 552, 1999, KK7.10.1-6.

23) Xihong Yu, Y. Yamabe-Mitarai, Y. Ro, Yuefeng Gu and H. Harada, Development of Quaternary Ir-Ta-Ni-Al Refractory supersIloys, Scripta Mat., 41, 6, 1999, 651-657.

24) Xihong Yu, Y. Yamabe-Mitarai, and H. Harada, Phase Separation in Two kinds of $L1_2$-Ni3Al and Ir3Nb of Refractory Superalloys, Scripta Mat., 41, 11, 1999, 1153-1159.

25) Xihong Yu, Y. Yamabe-Mitarai, Y. Ro, and H. Harada, Design of Quaternary Ir-Nb-Ni-Al Refractory Superalloys, Met. Trans.A, 31A, 2000, 173-178.

26) Xihong Yu, Y. Yamabe-Mitarai, Y. Ro, and H. Harada, New Developed quaternary refractory superalloys,

IUMRS-ICAM'99l submitting
27) Y. Yamabe-Mitarai, Yuefeng Gu, Y. Ro, S. Nakazawa, T. Maruko, and H. Harada, Effect of precipitate morphology on strength of Ir-Nb alloys with two-pahse coherent structures, Scripta Mat., 41, 3, 1999, 305-311.
28) Y. Yamabe-Mitarai, M-H. Hong, Y. Ro, and H. Harada, Temperature dependence of the flow stress in Ir_3Nb with the $L1_2$ structure, Phil. Mag. Lett., 79, 9, 1999, 673-682.
29) Yuefeng Gu, Y. Yamabe-Mitarai, Xihong Yu, and H. Harada, Microstructures and Compressive Properties of Ni-doped Rh-15Nb Two-phase Refractory Superalloys, Materials Letters,41, 1999, 45-51.
30) Yuefeng Gu, Y. Yamabe-Mitarai, and H. Harada, Compression Properties of B-doped Ir-15Nb Two-phase Refractory Superalloys, Scripta Materialia, 41, 10, 1999, 1079-1083.
31) Y. Yamabe-Mitarai, Xihong Yu, Yuefeng Gu, Y. Ro, S. Nakazawa, T. Maruko, and H. Harada, Microstructures and High temperature strengths of Ir-based and Rh-based Refractory Superalloys, International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics '99 ATEM'99, 1999, 543-548.
32) Yuefeng Gu, Y. Yamabe-Mitarai, Y. Ro, T. Yokokawa, T. Maruko and H. Harada, Microstructures and Fracture Behaviors of Ir-15Nb-XNi and Rh-15Nb-XNi Two-phase Refractory Superalloys, International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics '99 ATEM'99, 1999, 549-554.
33) Y. Yamabe-Mitarai, Xihong Yu, Yuefeng Gu, Y. Ro, S. Nakazawa, T. Maruko, and H. Harada, High Temperature Strengths of Ir-based Refractory Superalloys, Key Engineering Materials, 171-174, 2000, 625-632.
34) Yuefeng Gu, Y. Yamabe-Mitarai, Y. Ro, and H. Harada, Microstructures and Fracture Behaviors of Ir-Nb Two-phase Refractory Superalloys Containing Various Amounts of Nb, Ni, Mo, C and B, Key Engineering Materials,171-174, 2000, 669-676.
35) Xihong Yu, Y. Yamabe-Mitarai, Y. Ro, and H. Harada, Investigation on Microstructure and Fracture of Quaternary Ir-based alloys, Key Engineering Materials,171-174, 2000, 677-684.
36) H.Harada, Y.Yamabe-Mitarai: Superalloys for Gas Turbines; Present and Future (Review paper), Zairyo Kagaku (Journal of Japan Institute of Materials Science), Vol.34, No.2, pp.63-70 (1997) [in Japanese].
37) H.Harada: Design of Ni-base and Ir-base Superalloys, Oxford-Kobe Materials Seminar 1998, pp.131-134 (1998).
38) H.Harada, High Temperature Materials for High Efficiency Power Generations: Present and Future, M&E, 2 (2000), 114-119[in Japanese].
39) H.Harada, The Present Status of Ni-base Superalloys and Possibilities with New Materials, Gas Turbine Seminar 28, "00-1, 65-73[in Japanese].

(特許出願)
1) 高融点超合金 (国内)
2) 高融点超合金 (国内、米国、ヨーロッパ主要各国)

材料強度特性予測モデル構築に関する研究

計算材料科学研究
計算材料研究部
二瓶正俊、坂本正雄
平成7年度～平成11年度

要約

本研究においては、これまで実験や経験則が主体であった材料の変形や損傷などのマクロな材料強度特性評価に計算科学を適用し、これらを解析的に取り扱うための手法開発を目指した。このため、材料強度に関わる現象の計算によるシミュレーション手法開発を行うとともに、現象のモデリングそのものが難しい領域については、従来の経験的知見を組み合わせ、情報ベースから得られる種々のデータを駆使して精度の高い材料強度特性を予測する手法開発も並行して進めた。さらに本研究では、現状の技術の積み重ねである経験的手法による高精度な強度予測に不可欠と考えられる材料強度データベースについて、そのインターネット利用環境での次世代型データベースシステムとしてインターネット分散型統合化システムの開発と試作も行った。

1 緒言

コンピュータを用いて材料の各種物性・機能・特性をシミュレーション予測する計算科学は、理論、実験に次ぐ第3の科学として、また科学技術全般にわたる基盤技術として期待されている。一方、材料を安全に使用するためには、材料強度特性を精度良く評価する必要があるが、これまでは長時間にわたる材料試験等による評価が主体であり、近年の研究開発にもコスト・パフォーマンスが要求される情勢では大きな難点としてクローズアップされてきている。

本研究においては、これまで実験や経験則が主体であった材料の変形や損傷などのマクロな材料強度特性評価に計算科学を適用し、これらを解析的に取り扱うための手法開発を目指すことにした。しかし、この分野では、単に定性的な傾向の予測では不十分であり、予測値そのものの定量的な精度も要求されている。そこで、本研究では計算科学技術と情報ベースから得られる経験的知見とを有効に活用する情報処理技術とを組み合わせた新しい材料評価技術の確立を目指した。このため、材料強度に関わる現象の計算によるシミュレーションとともに、現象のモデリングそのものが難しい領域については、従来の経験的知見を組み合わせ、情報ベースから得られる種々のデータを駆使して精度の高い材料強度特性を予測する手法開発も並行して目指した。さらに、本研究では、材料強度分野においては、ここ10年くらいのスコープでは、純然たる計算科学の積み重ねでの、実用に耐える予測値そのものの精度が保証された計算シミュレーションは難しいであろうとの認識の下、そのような場合でも現状の技術の積み重ねである経験的手法による高精度な強度予測に不可欠と考えられる材料強度データベースについて、そのインターネット利用環境での次世代型データベースシステムとしてインターネット分散型統合化システムの開発と試作も行った。

2 経験則に基づくクリープ破断強度特性の予測

2.1 はじめに

クリープ破断強度特性は、通常経験的手法を用いたTTP（時間・温度・パラメータ）法による強度予測が行われており、火力プラントなど各種高温機器・構造物の設計指針の中でもその手法が取り入れられている。しかし、このTTP法による予測を行うにはクリープ破断試験による実験データの取得を必要としている。例えば、現実のニーズとしては、火力プラントなどの設計寿命が30年に設定されており、そのために必要なクリープ試験データとしては30万時間を超える必要がある。しかし、現実にはこのような長時間にわたる実験データは存在せず、設計段階で高温機器・構造物の安全性をいかに担保するかが、現在も含めて大きな研究課題として残っている。本研究では、現在までに得られているクリープ強度に関する多くの経験的知見を組み合わせ、材料試験によらないクリープ破断強度特性の経験的予測手法開発を試みた。

2.2 経験則の導出

クリープ破断強度特性の予測のために経験則の導出を試みた。この経験則導出のために用いたデータは、金属材料技術研究所クリープデータシート[1]のフェライト系耐熱鋼18鋼種179ヒートである。フェライト系耐熱鋼では高温強度特性を向上させるために、固溶強化、析出・分散強化、結晶粒微細化、規則化、加工硬化等の強化法が用いられ、CrやMo等の元素を添加して組成を調整している。本研究では、クリープ破断強度特性を(1)式のように、基準材のクリープ強度と各種強化要因による強度の増分の和としてモデル化した。

［クリープ破断強度］＝
　［基準材の破断強度］＋
　［固溶強化による強度の増加分］＋

［調質による強度の増加分］＋
［析出強化による強度の増加分］　　(1)

ただし、本研究では基準材として 2.25Cr-1Mo 鋼を用い、このクリープ破断強度データを基準データとして用いた。強化要因としては、(1)式に示したように、固溶強化、析出強化及び熱処理等の調質による強化要因に分類し、これらの強化要因ごとに、クリープ破断強度への寄与の度合いを求めた。**図 1** に固溶強化要因として Mo による強化の例を示した。これは、クリープ破断試験データについて、ある時間強度における Mo 量とクリープ破断強度の関係を示したものであり、クリープ破断強度が Mo の含有量と直線関係にあることがわかる。この縦軸を基準材の破断強度からの増分として整理し直し、その勾配を求めたものが、**図 2** の縦軸になっており、基準材のクリープ破断強度からの増分の度合いが試験温度と破断時間の関数になっているのがわかる。調質による強度の増加分については、熱処理による結晶粒の幾何学的要因（結晶粒のサイズや方位など）による変形拘束をその主因と考え、それらがその試験温度における引張り特性に反映されていることと仮定して、それを引張り強さで代表させ、引張り強さの関数として求めた。析出強化による破断強度の増分についても同様に、その析出強化の度合いが炭化物の析出量に比例するであろうと仮定し、同じく引張り強さの関数として求めた。

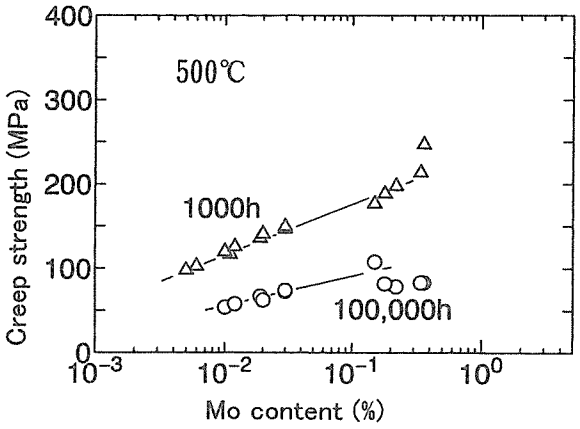


図 1　Relationship between Mo content and creep rupture strength for carbon steels at 500 ℃

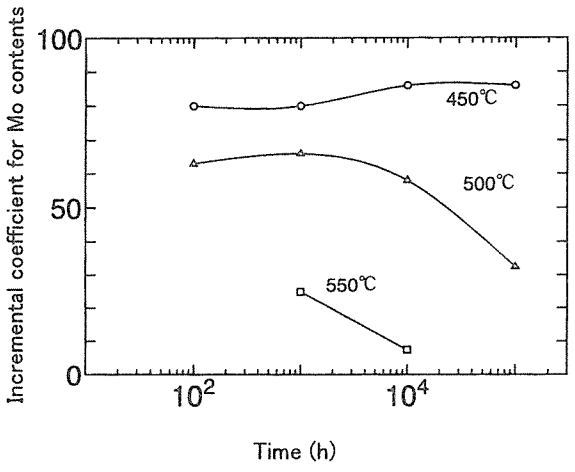


図 2　Incremental coefficient for Mo contents versus creep rupture time for carbon steels

2.3　クリープ破断強度特性の予測

基準材からの破断強度の増分を各要因ごとに求め、(1)式に従ってクリープ破断強度を予測した結果を縦軸に、横軸にはその時の実測値をとって**図 3** にプロットした。図は、フェライト系耐熱鋼である 1Mo 鋼、1Mo-V 鋼、12Cr 鋼及び 12Cr-Mo-V-W 鋼について、試験温度が 500 ℃、10,000 時間におけるクリープ破断強度の予測例である。この例の場合は、析出強化要因がなく、固溶強化と調質による強化要因のみで予測値を求めている。しかし、同じフェライト系であっても、例えば、W 添加鋼は WC 型の析出物の析出効果が考えられるため、W による析出強化要因を考える必要がある。このように、フェライト系耐熱鋼の各鋼種に対してその強化機構に基づいた予測モデルの(1)式を用いることにより高い精度でクリープ破断強度特性を予測することが可能であった。ただし、本手法によるクリープ破断強度特性の予測は経験的手法であり、その予測適用範囲は、経験則を導き出した該当データの範囲内に制限されるべきと考えられる。

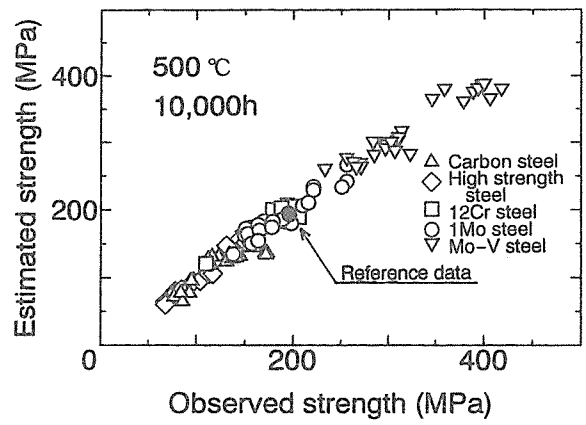


図 3　Comparison of creep-rupture strength at 10,000h between estimation and observed.

2.4　小括

フェライト系耐熱鋼のクリープ破断強度特性について系統的に蓄積された金材技研クリープデータシートを用い、これまでに得られた経験的知見に基づくクリープ破断強度の予測を試みた。その結果から以下のことが分かった。

1) クリープ破断強度特性は、その強化機構を考慮し、基準材のデータからの各種強化要因の寄与による増分の和としてモデル化した経験的手法により、高精度な予測が可能であった。
2) 各種強化要因の増分は、固溶強化要因についてはMo量で、調質による強化要因については引張り強さで代表させることができた。ただし、析出強化要因など、材料ごとにそれを個別に考慮する必要がある。

3. 計算シミュレーションに基づく応力－ひずみ特性の予測

3.1 はじめに

構造用材料の変形特性の評価、特に応力－ひずみ特性は連続体力学の概念に基づき、均質、一様な材料であると仮定して行われている。この応力－ひずみ特性は純金属単結晶材料についてそのメカニズムからの検討が進められているが[2]、これら単結晶材料から得られた成果をそのまま構造材料に適用することはできない。これは構造材料の応力－ひずみ特性は結晶粒サイズ、結晶粒界、結晶粒相互の幾何学的関係等の多くの因子が複雑に影響しているためと考えられる。一般に実用の金属材料は多結晶体であり、種々の大きさや方位を持った多くの結晶粒からなっている。このような材料に一様な巨視的変形を与えても、微視的な局所領域における変形は一様にはならず[3]、結晶粒単位で異なり、また荷重の種類や材料の組織によっても異なることが知られている[4),5]。微視的変形についての研究は、結晶モデルに基づいた計算による定性的考察[6)-12)]はみられるものの、実験的観察によるものはすべりの発生の有無や発生箇所の確認などが多く、西谷[13),14)]らは実用材料の局所ひずみについて定量的な評価の重要性を指摘している。本研究では、結晶粒とバルクな材料の変形挙動との関係を局所の変形ひずみに注目して実験と計算シミュレーションとを対比させながら明らかにしていくことを目指した。

3.2 解析モデル

局所ひずみの解析は有限要素法（FEM）を用い、多結晶材料の個々の結晶粒を異方性均質材として取り扱った。構成要素は四辺形要素を用い、平面応力場を仮定した。結晶粒の応力－ひずみ曲線は次式のようなRamberg-Osgoodの指数式を用いた。

$$\varepsilon = \sigma/E + 3\sigma_{0.7}/7E\,(\sigma/\sigma_{0.7})^{n} \quad (2)$$

ここでεはひずみ、σは応力、Eは縦弾性係数、$\sigma_{0.7}$は0.7Eの割線の交点における単軸応力、nは硬化指数である。**図4**に結晶方位と結晶粒の応力－ひずみ関係の取り扱いを示す。結晶方位の取り扱いは、銅がfcc金属であることから、各結晶粒について12のすべり系が考えらるが、本研究では、このうち最大せん断応力を有する主すべり系に沿ってのみ変形すると仮定した。また、結晶粒の応力－ひずみ曲線については、[111]や[101]など主たる結晶方位を引張軸とした単結晶材料の応力－ひずみ曲線群[2]を基準にした。

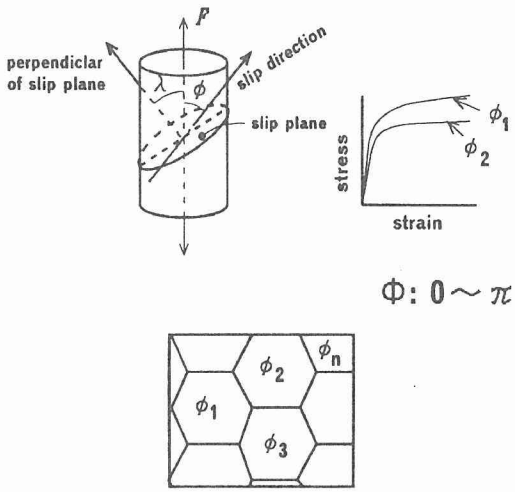


図4 Effect of orientation used for the FEM stress analysis

他の結晶方位における結晶粒の応力－ひずみ曲線はこれらの曲線群を内挿することにより求めた。各結晶粒には、**図4**に示すようにすべり面および応力軸と、すべり面上のすべり方向との角度をそれぞれパラメータとして0からπまで一様乱数を用いて与えた。従って、式(1)の縦弾性係数、$\sigma_{0.7}$、硬化指数の値を、このパラメータを変化させることにより、それぞれの結晶方位に対応する結晶粒の応力－ひずみ曲線を求めた。

結晶粒の計算モデルとしては、結晶粒の大きさが等しいと仮定した一様寸法結晶粒モデルと実材料の結晶粒を模擬したモデルの2種類を用いて検討した。一様寸法結晶粒モデルでは、一つの結晶粒は24および80の四辺形要素に分割してFEM計算を行った。実材料模擬結晶粒を用いたモデルでは**図5**に示す結晶粒界に沿ってモデリングを行った。図中のA,B,C...は結晶粒の番号を示している。この場合の計算シミュレーションには、各結晶粒ごとに実測した結晶方位をそれぞれ適用した。**表1**には、図中の各結晶粒ごとの応力軸とすべり面の法線方向、およびすべり方向の角度の実測値を示した。

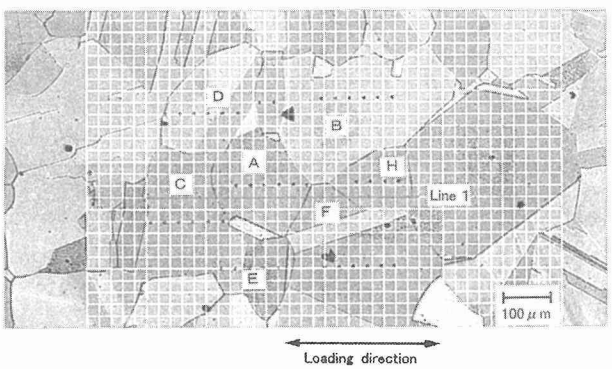


図5 Optical micrograph of surface for Cu

3.3 局所領域における不均一変形と計算シミュレーション

単結晶材料の場合、異なった結晶方位で引張試験を行うと結晶方位により異なった応力－ひずみ挙動を示すことが知られている[2)]。多結晶材料にこの関係を適用し、結晶粒の方位と結晶粒相互の力学的な作用による局所の変形ひずみへの影響について FEM を用いて検討した。この際、結晶粒界は結晶方位の異なる粒の間の境界とし、粒界の厚さは無限に薄く機械的強度を持たないと仮定した。**図 6** に一つの結晶粒を 80 個の要素に分割した結晶粒モデルを示す。太線で囲まれた中は同一の結晶粒であり、同一の結晶方位を与えている。**図 7** は結晶粒 A の周りが均質材料の場合と、結晶粒 A の周りに結晶方位が異なる結晶粒を配置した場合の応力－ひずみ曲線である。曲線 A は均質材料としたときの結晶粒 A の応力－ひずみ曲線であり、この結晶粒の周辺に結晶方位の異なる結晶粒が配置されると応力－ひずみ曲線は A'のようになる。曲線 A'は周辺結晶粒の配置関係によって異なった結果を示すが、曲線 A と A'とのひずみの差 PQ は周辺結晶粒による変形拘束の影響量を示していると考えられる。そこで結晶粒 A の変形に対して周辺結晶粒がどれだけ影響を及ぼすかについて次に調べた。**図 8** にその

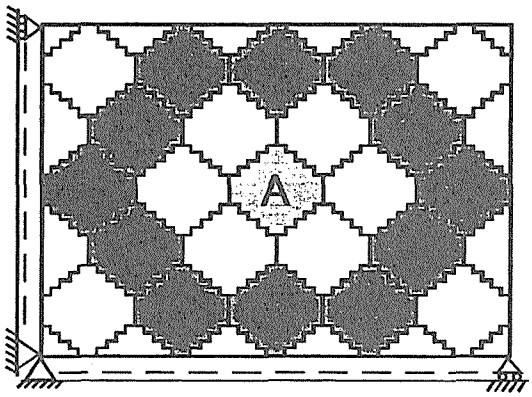


図 6 Finite element meshes used for polycrystals

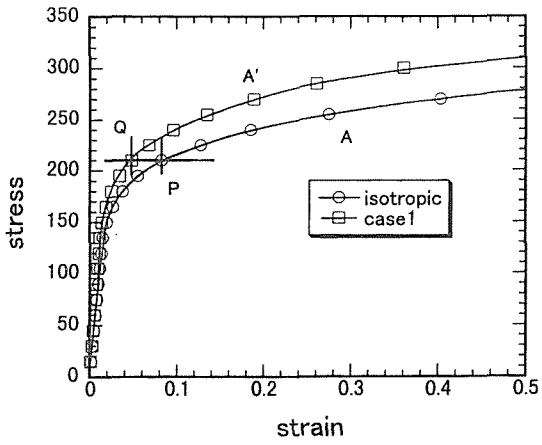


図 7 Comparison of stress-strain curves between isotropic material and polycrystals

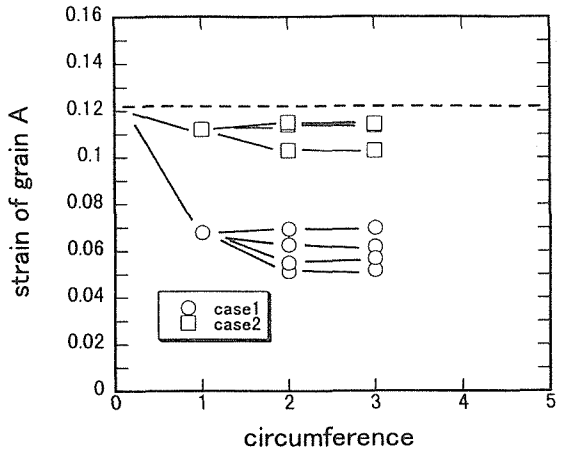


図 8 Effect of constraint from circumferential grains

結果を示す。縦軸は結晶粒 A のひずみを示し、横軸は結晶粒 A の周りに何層の結晶粒を配置したかを示している。横軸が 0 のときの結晶粒 A のひずみは均質材の場合である。横軸が 1 における結晶粒 A のひずみは 1 層目の周辺結晶粒だけ結晶方位を乱数により変化させた場合のひずみである。横軸が 0 の場合と 1 の場合におけるひずみの差は、結晶粒 A が 1 層目の周辺結晶粒により受けた変形拘束の影響量を示している。横軸 2 のひずみは 1 層目の周辺結晶粒の結晶方位の配置状態を保ったまま 2 層目の結晶粒についてのみ結晶方位を与えた場合である。横軸が 1 の場合と 2 の場合におけるひずみの差は 2 層目の周辺結晶粒によって受けた変形拘束の影響量を示している。横軸 3 におけるひずみも同様にして求めた結晶粒 A のひずみである。このように、結晶粒 A のひずみは、1 層目の周辺結晶粒の結晶方位の配置関係に大きく影響され、2 層目以上の周辺結晶粒からの影響は小さくなっているのがわかる。結晶粒内の変形挙動について、**図 5** に示す組織をモデル化し、局所領域の変形分布を計算により求めた。各結晶粒の方位は実験によって得られた**表 1** の値を用いている。ひずみを求める際の標点距離は要素サイズの長さで規定し、25 μ m とした。Line 1 に沿ったひずみの計算結果を**図 9** に示す。巨視的に

図 18

grain	angle λ (rad)	angle ϕ (rad)
A	1.132	0.459
B	1.213	0.588
C	0.553	1.031
D	1.144	0.617
E	1.068	0.518
F	1.092	0.493
H	1.092	0.311

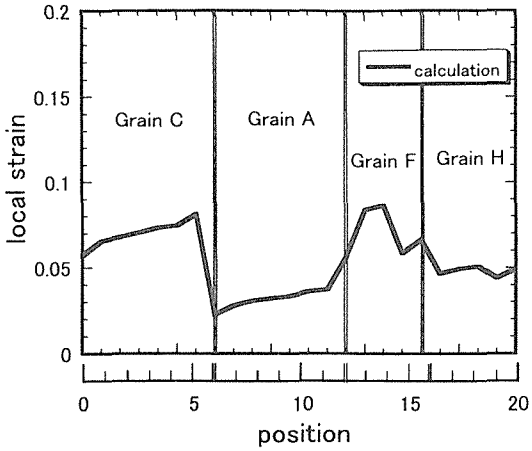


図 9 Distribution of local strain along Line 1 in Fig.5 (simularion)

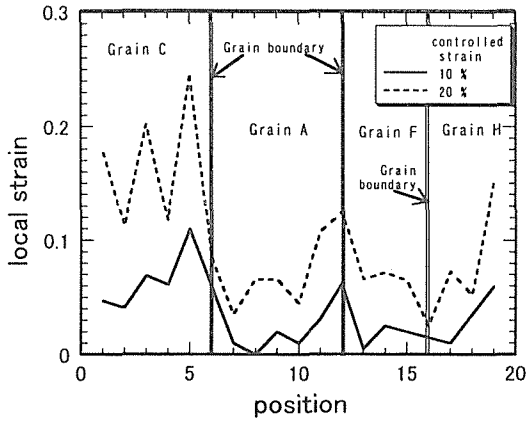


図 10 Distribution of local strain along Line 1 in Fig.5 (experiments)

は均一にみえるひずみも局所的にみると大きく異なっている。Line 1 に沿った引張軸方向のひずみは粒界と粒内では異なり、また、結晶粒の結晶方位によってもそのひずみは異なっていることが分かる。

この計算シミュレーションの有効性を検証するために実験による検討を並行して行った。用いた試験片は板厚 2mm、平行部幅 3mm の純銅（99.99%）の角状試験片である。この試験片を 800 ℃で真空焼きなまし処理を行い、さらに試験片表面を 20 μ m 程度電解研磨により除去した後、超微小硬さ計により表面にひずみ測定用の圧痕をつけた。圧痕の間隔は最短間隔を 20 μ m とし、局所ひずみは圧痕の間隔を標点距離とし、その間の変位を評点距離により除することで求めた。圧痕による表面ひずみへの影響を最小限にするため、圧痕の大きさは深さ 1 μ m 以下、幅 3 μ m 程度とした。この試験片を走査型電子顕微鏡（SEM）内にて引張試験を行い、試験中の試験片表面のひずみをインサイトで測定した。引張試験は変位制御で行い、試験機の DTF の変位から求めた制御ひずみ（巨視ひずみと呼ぶ）で 30 %まで行った。この実験により、**図 5** 中の Line1 に沿ったひずみの分布を計測した。**図 10** は Line1 に沿った各位置における局所ひずみ値である。実線は巨視ひずみが 10% の場合、破線は 20% の場合を示している。各位置における局所ひずみは標点距離 30 μ m と固定して求めた。この図から結晶粒内の変形は均一ではなく、結晶粒界近傍と結晶粒中心部付近など、位置によって変形量が大きく異なっていることがわかる。この傾向は巨視ひずみが 20% の場合も同様であった。

結晶粒は周辺結晶粒の変形拘束を受けるため、結晶粒内の局所領域もその影響を受けながら変形する。計算シミュレーション結果からもは、結晶粒 C のように比較的変形量の大きな結晶粒と、A のような変形量の少ない結晶粒とがあり、結晶方位および周辺結晶粒の拘束の影響が反映されているのがわかる。**図 10** の実験結果と比較しても、シミュレーション結果は、結晶粒 C および A の粒界や A と F の粒界など Line 1 の変形分布の特徴を良く再現しているのがわかる。

3.4 標点距離の異なった応力－ひずみ挙動の計算シミュレーション

結晶粒内あるいは小さな標点距離間では、局所的には不均一なひずみが生じている。このため、実材料の変形特性をひずみで評価する場合、ひずみを計算する基礎となる標点距離をどのように設定するかということが重要となる。ここでは、局所ひずみと標点距離の関係について計算シミュレーションにより検討した。

局所ひずみの解析には、一様寸法の結晶粒モデルを用い結晶粒の数を 16, 51 及び 266 個とした。各結晶粒には一様乱数により異なった結晶方位を与えている。そのため各結晶粒の方位の配置状態が異なっており、1 つの長さの標点距離に対して各 10 回の計算を試みた。

図 11 および**図 12** は各結晶粒に異なった結晶方位を与えたときの応力－ひずみ曲線のシミュレーション結果である。

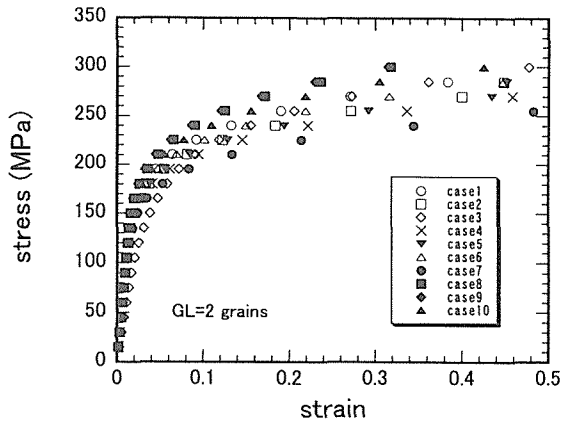


図 11 Stress-strain curves which used a gauge length of 2 grains (simulation)

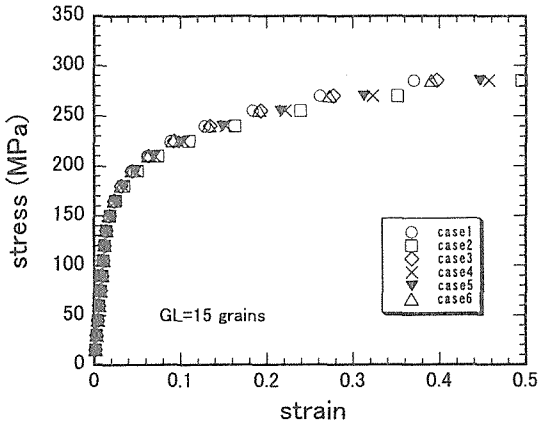


図 12 Strees-strain cuvers which used a gauge length of 15 grains (simuration)

それぞれ、標点距離を 2 結晶粒間とした場合と、標点距離を 15 結晶粒間とした場合の応力－ひずみ曲線である。標点距離を 2 結晶粒間とした場合の応力－ひずみ曲線はそれぞれのケースによって大きくばらつくのに対し、標点距離を 15 結晶粒間として計算を行った場合では、各ケースとも同じような値の応力－ひずみ曲線を示している。**図 13** は標点距離を 15 結晶粒間から 1/6 結晶粒まで変化させ、得られた応力－ひずみ曲線から応力 210MPa におけるひずみを標点距離との関係で示したものである。

一方、**図 14** は局所ひずみを測定したときの実験結果である。横軸は標点距離であり縦軸はその標点距離のときの局所ひずみを示している。標点距離は工学的に用いられている長さの 20mm から結晶粒径オーダーの 20 μ mm まで変化させた。標点距離とひずみとの関係をみてみると、標点距離が短くなるほど、その標点距離における局所ひずみのばらつきは大きくなる傾向にある。**図 14** の実験結果と対比してみてみると、計算における標点距離と局所ひずみのばらつきの関係は標点距離が長くなるほどばらつきは小

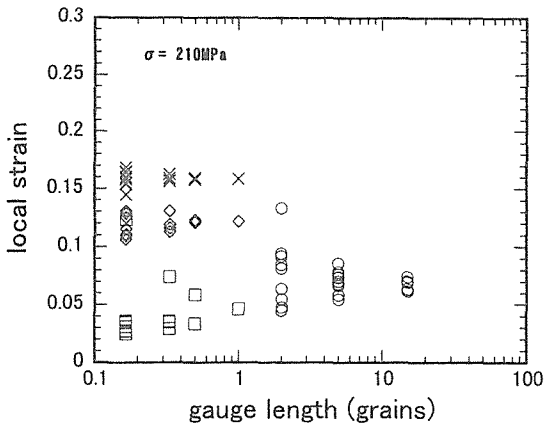


図 13 Relationship between local strain and gauge length (simulation)

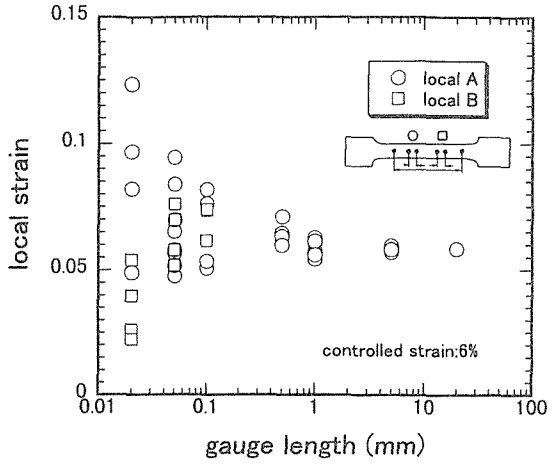


図 14 Relationship between local strain and gauge length (experiments)

さくなっており、実験結果と一致した傾向を示している。また、標点距離が 2 結晶粒間の場合と標点距離が 15 結晶粒間の場合とでは、ひずみのばらつきは 1/4 程度と小さくなっている。この局所ひずみにばらつきが生じるのは、多結晶体を構成する結晶粒の結晶方位の配置関係に影響を受けたためと考えられ,前節までに議論したことを反映している。標点距離が 15 結晶粒間におけるひずみのばらつきが 2 結晶粒間のひずみのばらつきに比較して小さいのは、局所的に生じている変形量は変わらないが、標点距離を長くしたため単位長さあたりの変形量が平均化され、相対的にばらつきが小さく示されたものと考えられる。

以上のことから、標点距離が数結晶粒間程度の場合、応力－ひずみ挙動は多結晶体を構成する結晶粒の結晶方位の配置関係により大きく影響を受けており、標点距離が長くなるほどこの影響は小さくなることがわかる。結晶粒は周辺結晶粒の影響を受け、さらに、自身の結晶方位により変形挙動が異なってくることを考えると、工学的に材料を評価する場合の標点距離は、少なくとも結晶粒の 10 倍程度以上の長さをもって評価しないと局所ひずみのばらつきによる影響が大きく、バルクの材料としての材料特性を適切に評価できないと考えられる。

4 小括

多結晶材料の応力－ひずみ挙動と局所的変形について FEM を用いた計算シミュレーションによる検討と、並行して行った実験とにより、以下の知見が得られた。

1) 多結晶材料の局所的変形挙動は、結晶粒ごとに、さらには結晶粒内でも中心部と結晶粒界付近とでは異なった応力－ひずみ挙動を示す。
2) 局所的変形挙動は周辺結晶粒による変形拘束を受ける。特に、隣接する周辺結晶粒の結晶方位の配置関係に大きく左右されていると考えられる。このことは、結晶方位と周辺結晶粒による拘束の影響を考慮することに

よって実験における変形分布をよく表現する計算シミュレーション結果からも明らかであった。

3) 材料の変形特性を局所ひずみで評価する場合、標点距離が短くなると局所ひずみに大きなばらつきが生じる。材料の変形特性を工学的に評価する場合、少なくとも結晶粒の10倍程度以上の標点距離をもって評価しないと局所ひずみのばらつきによる影響が大きく適切に評価できないと考えられる。

5 分散型材料情報の統合化システムの開発

5.1 はじめに

これまでにも、著者らはデータベースを用いた材料強度特性の予測手法開発に取り組んできた[15)-17)]。その過程で著者らが経験した最大の問題点は、構築したデータベースを如何に更新し、維持していくかということであった。データベースのメンテナンスに関わる問題はその解決が非常に難しいことが知られている。そのため、これまで多くの研究機関が構築したデータベースが世の中に埋もれてしまう例が多い。国内におけるデータベース構築の中核機関であるJST（旧JICST）でさえも、その維持に汲々としている現状にある。本研究では、そのような国内における現状を鑑み、大規模なデータベースを一極集中的に構築し、それを管理・維持するのではなく、小規模なデータベースを多機関で共有・維持・相互利用する分散環境でのデータベースシステムの開発を目指した。これにより、多機関・多種類・小規模なデータベースをインターネット環境下で共有し、そのメンテナンスの容易さから常に新しい情報がデータベースの中にあることを目的にしている。また、データの共有を前提にしていることから、そのような分散環境にあるデータベースの利用形態は、「ユーザ・イコール・データソーサ」であることが想定される。つまり、このようなシステムは自己増殖的にそのデータ容量が増えていくことが期待される。インターネット利用技術のひとつとして始めた本研究は、分散環境下でのデータベース統合化システムのプロトタイプ開発に成功し、DIMNET[18)-20)]としてインターネットに公開している。

このような分散型データベースシステムは前述のJSTにおいても注目され、平成13年度からJSTでの新たな取り組みとして分散型データベースシステムの開発がスタートする予定である。

5.2 材料情報統合化システムの開発

インターネットを介して情報を共有し、その相互利用を目指すための分散型材料情報統合化システムの開発を目指した。このシステムは、インターネット上に分散している存在する材料情報を統合化し、すべての情報を透過的に扱うためのシステムである。本システムでは、材料強度データ等のファクト情報、解析結果等を数式化した数式情報、組織写真や破面写真等の画像情報、さらに知識情報などの材料情報がインターネット上に分散して存在することを想定している。これら個々の情報は、データベースあるいはデータファイルの形で、インターネットに接続された別個のコンピュータにおかれている。開発対象の統合化システムでは、これらのインターネット上に分散している材料情報を、ユーザの立場からは適当なWWWブラウザ上で、あたかも一つのコンピュータにある情報ベースから取得した情報を見ているように、同一の手順でアクセスし、得られた結果を解析することができることを目指している。そのため、本システムでは共通のインタフェースとして、WWWサーバを用いており、ユーザは、WWWブラウザを用いてインターネット上の各機関にある材料情報データベースにアクセスし、材料情報の検索、整理、解析、評価等を行うことが可能である。

本研究では、既存の資源を有効に利用するため、以前に開発した材料強度評価システム[15-17)]のデータを別々の情報ファイルに再構築し、研究室内で複数のワークステーション上に分散配置して、仮想のインターネット環境を構築した。これらのワークステーションはそれぞれ別個のデータベースサーバとして働かせ、それらをhttpd通信を介した接続を行った。これにより、仮想インターネット環境ではあるものの、そのまま現実のインターネット環境に移行できる開発環境でシステム開発を進めた。

試作した分散型材料情報統合化システムのプロトタイプDIMNET（Integrated System of Distributed Materials Information using Network）は、前述したようにWWWサーバ環境を用いて、複数の材料情報データベースに対してネットワークを経由してデータの転送を行っている。システムの構成にはJAVA言語を用いており、複数の材料情報データベース（データファイル）への検索、検索結果の表示を行うことが可能である。各材料情報データベース（またはデータファイル）ではデータベース・マネージメント・システムとしてPostgresqlを用いており、このアクセスにはWWWサーバのCGI機能およびSQLを用いて実現している。情報検索システムは新たに開発し、この検索システムをJAVAアプレットで操作することとした。この検索プログラムはそのため、基本的コマンドも共通化されており、それにより異なったタイプの材料情報へのアクセスも可能なようになっている。

5.3 統合化システムの使用例

図15に統合化システムのメインメニュー画面を示す。この画面には統合化されている材料情報ベースの材料特性情報が表示されており、ユーザーは目的とする特性を選択する。**図16**は解析の対象とする材料名の選択画面である。また、複数のデータベースから検索されたデータは、統合化システムのCGI機能を用いて、複数の材料特性相互間として表示することができる。**図17**は機械構造用鋼の引張り強さと硬さの関係をプロットしたものである。このほか

各種疲労特性などの主要な材料特性の関係についても同様に得ることができる。

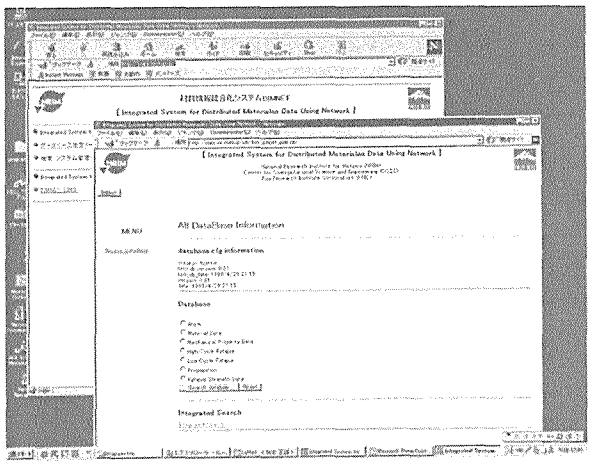


図 15 Image of main menu

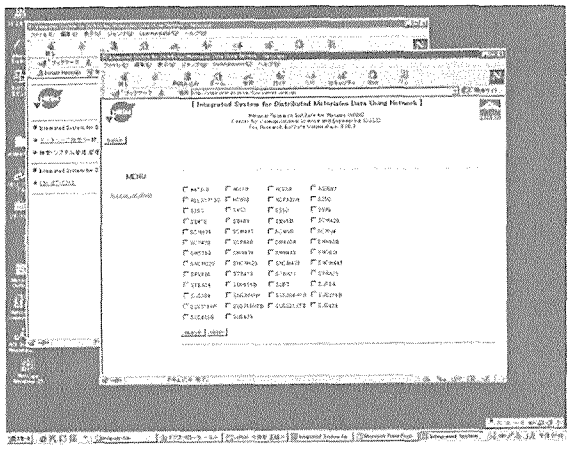


図 16 View of material menu

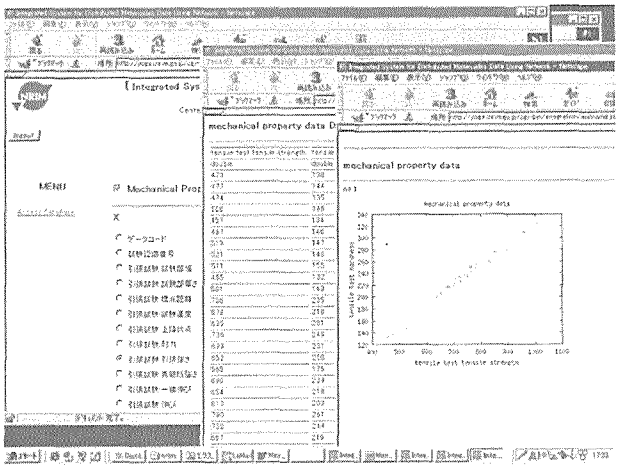


図 17 Illustraion of the relationship between tensile strength and hardness for carbon steels obtained from DIMENT

5.4 小括

インターネット上に分散しているデータベースなどの種々の材料情報を利用して、統合的に材料強度特性を予測するための材料情報統合化システムのプロトタイプシステムを開発した。本システムは、従来の一極集中型の大規模データベースシステムに代わり、小規模なデータベースをインターネット上で多数運用し、そのメンテナンス性能の向上を介して、常に新しい情報に更新され得るシステムであることを目指した。開発したプロトタイプシステム (DIMNET) は URL アドレス http://yogiri.nrim.go.jp/からインターネットに公開している。

6 結言

計算科学を用いて、材料強度特性を評価する手法開発をめざした。そのため、本研究では 2 つのアプローチをとった。ひとつは材料強度の物理的モデリングによる計算科学を用いた計算科学的手法開発と従来から行われている経験則ベースの予測手法開発である。研究の主体は前者の方に重きを置いたが、材料強度については、計算科学的に取り扱える領域は極めてせまく、実用上のニーズを考えた場合、経験則ベースの高精度な予測手法もここ当分の間は重要な技術と考えられる。今後は経験則ベースのアプローチと計算科学的アプローチを融合させた手法開発が材料強度評価技術向上のためには重要と思われる。また、本研究では、並行して、分散型材料情報統合化システムの開発試作を行った。これは、前述したように、材料強度特性を対象としたときには、どうしても数多くのブラックボックスの存在を意識せざるをえず、そのブレークスルーのためにはまだ、多大の開発期間と多大な研究開発コストが要求されると思われる。そのため、現実的な対応として計算科学と経験則ベースのアプローチの融合を提言したが、その際のキーテクノロジーとして材料情報の有効活用があげられる。本研究では、その点も鑑み、将来の材料情報の利用のあり方を想定した次世代型のデータベースシステムと考えられるインターネット環境での分散型材料情報統合化システムを提案し、その実現のためのシステム開発と試作を行った。プロトタイプシステムは以下の URL アドレスでインターネットに公開している。http://yogiri.nrim.go.jp/

参考文献

1) 金材技研クリープデータシート、No.1A, No.2A, No.3B, No.7A, No.8A, No.9A, No.10A, No.11A, No.12A, No.13A, No.17A, No.18A, No.20A, No.21A, No.25A, No.31A, No.35, No.36
2) T.Takeuchi,J.Phys.Soc.Japan,40(1976),741
3) R.A.Carolan,M.Egashira,S.Kishimoto,N.Shinya, Mat. Trans. JIM,32(1991),66
4) 平修二, 阿部武治, 材料 14-147(1965),992
5) 宮本博, 白鳥正樹, 三好俊郎, 大藤誠, 日本機械学会誌,

74-624(1971),53
6) Hill,R., J. Mech. Phys. & Solids,13-2(1965),89
7) Lin, T.H. and Ito,M., Int. J. Engng. Sci., 4-7 (1966),543
8) 阿部武治, 日本機械学会論文集,34-264(1968),1387
9) 阿部武治, 日本機械学会論文集,37-296(1971),633
10) 神馬敬, 室田忠雄, 一柳高時, 日本機械学会誌, 75-639(1972),602
11) 後藤学, 日本機械学会論文集,43-374(1977),3723
12) 徳田正孝, J.Kratochvil,大橋義夫, 日本機械学会論文集A,48-426(1982), 239
13) 西谷弘信, 福田孝之, 藤村顕世, 堀尾英明, 日本機械学会論文集 A,60-569(1994),98
14) 西谷弘信, 福田孝之, 藤村顕世, 日本機械学会論文集A,61-583(1995),600
15) 二瓶、今野, 日本機械学会論文集 A, 58-552 (1992),1287
16) 二瓶、今野, 日本機械学会論文集 A,59-561 (1993),1390
17) 二瓶、今野, 日本機械学会論文集 A,60-576(1994),1768
18) 二瓶、坂本, 西川、井, 情報処理学会第 54 回全国大会講演集
19) 松原、西川、二瓶、坂本、情報処理学会第 57 回全国大会講演集
20) 坂本、二瓶、ばね論文集, No.44(1999),31

研究発表

(原著論文による発表)

1) 小野寺潤、尾上二郎、二瓶正俊：「ねじ S-N 線図の推定と新しいねじ設計資料の提案」、日本機械学会論文集 A 編、63-605(1997),207
2) 坂本正雄、二瓶正俊：「多結晶材料の局所領域における応力－ひずみ挙動」、材料、48-1(1999),44
3) 坂本正雄、二瓶正俊：「ばね材料強度情報ベースの構築」、ばね論文集、No.44(1999),31

(口頭)

1) 坂本正雄、二瓶正俊：「データベースを用いた耐熱鋼のクリープ破断強度特性の予測」、日本機械学会材料力学部門講演会、(1995.8)
2) M.Sakamoto and M. Nihei ： Prediction of Creep-Rupture Strength for Ferritic Heat-Resisting Steels Using Material Database,5th Int.Symposium on Computerrization and Networking of Materials Property Data (ASTM/NRIM) ,6-8 Nov., 1995
3) 二瓶正俊、坂本正雄、西川宣孝、井 信之、「WWW を用いた材料情報統合化システム DIMNET の構築」、情報処理学会第 54 回全国大会、(1997.4)
4) 坂本正雄、二瓶正俊：「多結晶体の応力－ひずみ挙動に及ぼすゲージ長さの影響」、日本鉄鋼協会第 133 回春期講演大会、(1996.4)
5) 坂本正雄、二瓶正俊：「多結晶材料の局所領域における応力－ひずみ挙動」、日本鉄鋼協会第 134 回秋季講演大会、(1997.9)
6) 坂本正雄、二瓶正俊：「多結晶材料の局所領域における応力－ひずみ挙動」、日本機械学会材料非線形研究会、(1997.12)
7) 坂本正雄、二瓶正俊：「多結晶材料の応力－ひずみ挙動と変形シミュレーション」、第 3 回物質・材料設計のための仮想実験技術シンポジウム、(1997.8)
8) 松原、西川、二瓶正俊、坂本正雄：「材料情報統合化システム DIMNET の構築」、情報処理学会第 57 回全国大会、(1997.9)
9) 坂本正雄、二瓶正俊：「分散環境におけるばね材料情報ベースの構築」、ばね技術研究会 1998 年秋季講演会、(1998.11)
10) M.Sakamoto and M.Nihei ： Development of Unification System for Distributed Material Data(DIMNET),The 9th German-Japanese Workshop on Chemical Information in Japan,May 25-26(2000)
11) M.Sakamoto and M.Nihei ： Integrated System for Distributed Material Data using Network,「俯瞰的観点からの工学」シンポジウム、(2000.6)

受賞

ばね技術研究会技術賞 坂本正雄、二瓶正俊 1999 年 11 月

薄膜の自己組成制御機能を利用したインテリジェント電界放出電子源に関する研究

インテリジェント材料研究
極高真空場ステーション
吉武道子，土佐正弘，笠原　章，吉原一紘＊
平成7年度～平成11年度

要約

我々の研究室では、基板金属に別の金属の蒸着膜を作製して真空中で加熱すると、蒸着膜の表面自由エネルギーの低下を駆動力として、基板の金属が蒸着膜上に偏析し表面組成が一定になるという現象を見出し、自己組成制御機能と名づけた。この現象の特徴は、表面組成が常に一定に保たれること、及び、偏析により仕事関数が変化することである。これらの特徴を利用して、電界放出源の材料として望ましい、仕事関数の低い表面を安定に保つという特性を発現させるために、自己組成制御機能発現の条件を検討し、偏析による表面原子の結合状態の変化と仕事関数との関係、および偏析による仕事関数の低下とその再現性について研究を行った。その結果、一定になる表面組成は加熱温度や蒸着膜の膜厚には依存しないが、基板と薄膜の金属の組み合わせに依存することを明らかにした。また、ある基板と薄膜の金属の組み合わせで自己組成制御機能が発現されるかどうかは、基板原子の薄膜金属上への吸着エネルギー E(SonF)と基板原子の基板金属上への吸着エネルギー E(SonS)との大小により決定され、E(SonF)> E(SonS)のときに自己組成制御機能が発現されるという一般的法則を見出し確立した。薄膜の自己組成制御性を担っている過程を速度論的に解析し、一定温度で加熱したときの基板金属の表面濃度の時間変化結果のみから、基板金属の膜中の拡散係数と表面偏析確率（組成回復の速さを支配）の両方を求める方法を確立した。偏析に伴って起こる偏析原子と膜との間の電荷移動により真空側がプラスの電気双極子が生成し、単体ではより仕事関数の高い元素が偏析するにもかかわらず、偏析により仕事関数を低下させることができた。表面偏析と言う表面での特殊な自己構造形成によって仕事関数の低い表面を作製することに成功し、偏析表面を除去しても再加熱により元の仕事関数に戻ることから、仕事関数制御に対して薄膜の持つ自己組成制御性の有効性を立証した。さらに、Cu の Ti 膜上への偏析による仕事関数低下と、Ti の Nb 膜上への偏析による内部拡散型ゲッター作用を組み合わせ、Nb 膜/Ti 膜/Cu 基板という系で、表面偏析による自己組成制御機能を利用して仕事関数が安定で再現性が高く、内部拡散型ゲッター作用により酸素等の吸着に対しても容易に一定の仕事関数が得られるインテリジェント電子源材料を作製することに成功した。

1　緒言

我々の研究所では、清浄な表面の持つ表面自由エネルギーを利用した構造創製を行ってきた。その研究において、基板金属に別の金属の蒸着膜を作製して真空中で加熱すると、蒸着膜の表面自由エネルギーの低下を駆動力として、基板の金属が蒸着膜上に偏析し表面組成が一定になることを見出した。この現象の特徴は、表面組成が常に一定に保たれること、及び、偏析により仕事関数が変化することである。これらの特徴を利用して、電界放出電子源の材料として望ましい仕事関数の低い表面を安定に保つという特性を発現させるのが本研究の目的である。

薄膜上の基板金属の偏析現象を利用した表面組成の制御では、組成が自律的に一定に保たれることと偏析表面が破壊されても自己修復して元の一定組成に繰り返し保たれるという自己組成制御機能が重要である。そこで、自己組成制御機能が発現する条件を見出すこと、自己組成制御機能を支える拡散の速度論を明らかにすること、についてまず研究を行った。

次に、偏析により表面の状態がどのように変化するかをX線光電子分光法(XPS)により測定するとともに、表面組成と仕事関数が同じ試料上で続けて測定できるような装置を組み立て、偏析による表面組成・電子状態の変化と仕事関数の変化を測定し、仕事関数制御のメカニズムを調べた。さらに、偏析現象を利用して仕事関数の低下した表面が作製できるか、自己組成制御機能による表面組成を一定に保つ機構が仕事関数の安定化に役立つかどうかについて検討を行った。

2　自己組成制御機能

2. 1　目的

いくつかの薄膜／基板の組み合わせにおいて、真空中加熱により基板元素が偏析して表面濃度が飽和する挙動を見出したが、この飽和濃度がどのような条件下で一定に保たれるかを検討し、薄膜の自己組成制御機能発現の条件を求めることを目的とした。また、基板元素が偏析して表面濃

＊現　極限場センター長

度が飽和する挙動のメカニズムを考察し、どの薄膜／基板の組み合わせで基板元素の偏析が観測されるかを予測する一般的な法則の確立を目指した。さらに、一度作製された飽和偏析表面が破壊されたときに自己修復する速度の温度依存性をNb膜／Ti基板の系で測定し、自己修復速度を決定する要因を見出し、最初の飽和偏析表面形成時の表面組成変化から自己修復速度を求める一般式を導き出すことを試みた。

2．2　実験方法

基板元素が薄膜表面に偏析する現象がどの薄膜／基板の組み合わせで観測されるかを調べる実験では、基板としては、純度99.95％以上のAl、Ti、Cr、Ni、Cu、Nb、Zr、Feの10mmx10mmx1mmの板を機械研磨したのちアセトン中で超音波洗浄したものを用いた。ターゲットとしてはAl、Ti、Cr、Cu、Nb、Zr、Feを用い、0.53PaのAr中でマグネトロンスパッタ法により基板上に1μm程度の蒸着膜を作製して試料とした。蒸着した試料をオージェ電子分光(AES)装置またはX線光電子分光(XPS)装置内にセットし、超高真空中で加熱しながら表面組成を観測した。表面に基板元素が現れたらその表面濃度の時間変化を観測し、表面濃度が飽和に達したところで加熱を終了した。その後、試料を室温まで自然冷却し、Arイオンスパッタにより表面層を剥ぎ取りながら表面組成を観測し、表面に現れた基板元素の薄膜表面付近での深さ方向の分布を調べた。表面から深くなるにしたがって基板元素の濃度が減少し数nm程度のスパッタリングでほとんど観測されなくなったら基板元素が偏析しているとみなし、表面から数十nmの深さまでスパッタリングしても基板元素の濃度が減少しなかったり増加した場合には基板元素は偏析せずに薄膜金属と反応したとみなした。

一度作製された飽和偏析表面が破壊されたときに自己修復する速度の温度依存性を調べる実験では、Ti基板上にNb膜を約1μm蒸着した試料を用いて実験を行った。スパッタリングによるTi除去速度とTi回復速度（温度に依存）との兼ね合いにより、表面が連続的な破壊作用を受けても組成が一定に保たれる条件を見いだすことで、飽和表面の自己修復速度が求められる。そのため、種々のスパッタリング条件及び温度条件下で表面組成の回復速度を測定した。試料をXPS装置内にセットし、光電子ピークを用いた定量においてTiが約60％で飽和するまで、10^{-7}Paの真空中で820Kに加熱した。次に試料を実験温度に設定して、特定のスパッタリング条件でスパッタリングを開始するとともにXPSにより表面組成の変化を3分おきに測定した。ただし、各測定に要する時間は2分であった。設定温度を室温、640K、690K、735K、775K、810Kとし、5通りのスパッタリング速度において実験を行った。

2．3　結果と考察

2．3．1　自己組成制御機能の特徴とその薄膜／基板の元素の組み合わせ依存性

図1は、Ti基板上にNb膜を蒸着した試料を真空中で820Kに加熱したときの表面Ti濃度の変化（a）、表面組成が飽和した後室温まで試料を冷却しイオンスパッタリングを併用しながら測定したTiの深さ方向の組成分布（b）、Tiが観測されなくなるまでスパッタリングを行った後再度加熱したときの表面Ti濃度の変化（c）、をXPSにより測定した結果である。この結果から、①一定温度で加熱するとある時間の後に基板元素が薄膜表面に現れその濃度が飽和すること、②表面に現れた基板元素は薄膜のごく表面のみに存在している(AESやXPSの検出限界内で)、③基板元素の濃縮している表面層をスパッタリングにより除去しても再加熱により元の飽和組成に戻ることが分かる。

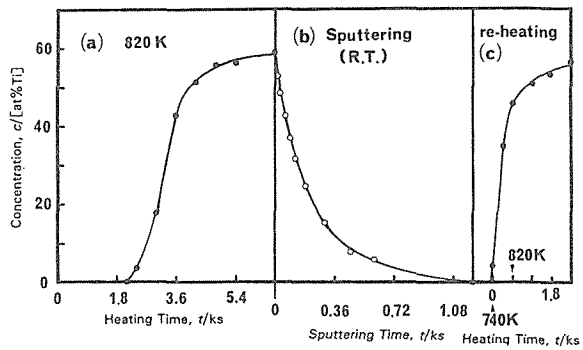


図1　Ti基板上にNb膜を蒸着した試料の表面Ti濃度の変化；(a)真空中で820Kに加熱したとき、(b)(a)を室温まで冷却してスパッタリングを行ったとき、(c)(b)を再加熱したとき

次に、飽和組成が実験条件によって変化するかどうかについて検討を行った。**図2**は、Ti基板上にNb膜を蒸着した試料を真空中で加熱したときのTi偏析飽和濃度の加熱温度依存性を示したものである。加熱温度を変えても飽和濃度は一定であることが分かる。また、Ti基板上にNb膜を蒸着した試料を真空中で加熱したときのTi偏析飽和濃度のNb膜厚依存性を示したものが**図3**である。膜厚が変化しても飽和濃度は一定であることが分かる。また、Ti基板に到達するまで深さ方向分析を行った結果から、TiはNb膜表面付近で表面から膜内部方向に濃度が減少して検出できなくなるだけでなく、Ti基板の深さに達するまで検出されず、Nb膜／Ti基板界面での相互拡散もほとんど起こっていないことが明らかになった。以上の結果から、偏析挙動を**図4**に模式的に表した。Ti膜／Cu基板の系では、加熱温度を低くするとCuの偏析が観測されなくなったが、その時表面の酸素濃度が高いことが判明した。そこで、Cuの偏析が観測される720Kで2×10^{-6}Paの酸素を導入しながら偏析の有無を調べる実験を行ったところ、同じ720K

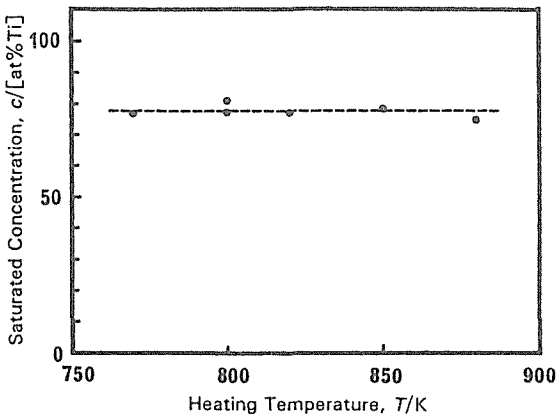


図2　Ti 基板上に Nb 膜を蒸着した試料を真空中で加熱したときの Ti 偏析飽和濃度の加熱温度依存性

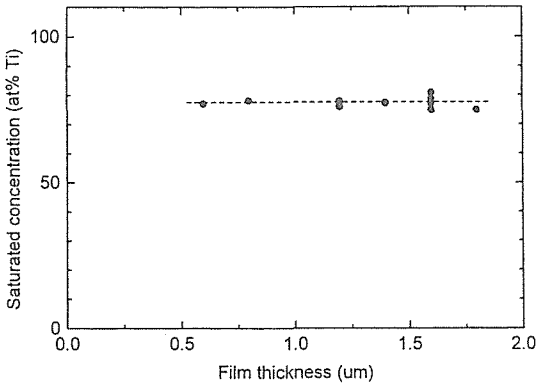


図3　Ti 基板上に Nb 膜を蒸着した試料を真空中で加熱したときの Ti 偏析飽和濃度の Nb 膜厚依存性

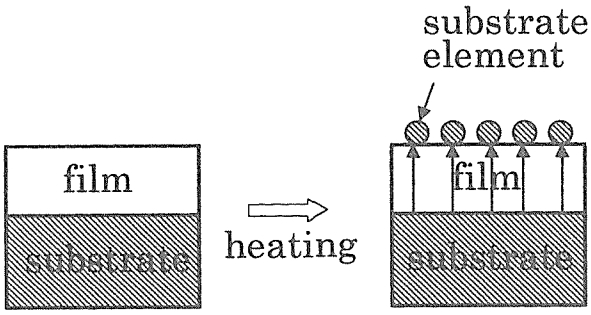


図4　基板元素が蒸着膜上に偏析する挙動の模式図

での加熱でも表面酸素濃度が大きく Cu の偏析が観測されないことが判明した。**図5** は Ti 膜上への Cu の偏析の有無を、試料の加熱温度と表面での酸素濃度との相関として示したものである。この結果から、表面汚染酸素濃度が高いと Cu の偏析が抑制されると考えられる。

一方、基板元素の偏析が起こるかどうかは、薄膜と基板の元素の組み合わせに大きく依存することも判明した。例

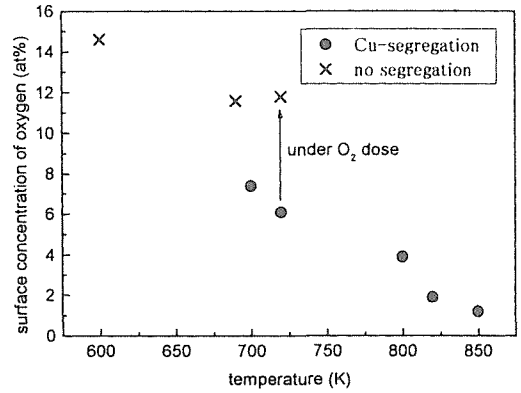


図5　Ti 膜／Cu 基板における Cu の偏析の有無と実験時の表面酸素濃度との関係

えば、先に示した Ti 基板上に Nb 膜を蒸着した系の、薄膜と基板の元素を逆にして、Nb 基板上に Ti 膜を蒸着して真空中で加熱しても、基板元素である Nb の偏析は観測されなかった。**表1** は、基板の薄膜表面への偏析の、薄膜／基板の元素の組み合わせ依存性の実験結果を表にしたものである。○で示した組み合わせでは偏析が観測され、×で示した組み合わせでは偏析が観測されなかったことを示している。また、これらの結果が、対応するバルク2元合金における表面偏析の議論とは異なり、バルクの状態図のタイプ(金属間化合物を形成する系、固溶する系、2相分離する系)と相関が無いことを示すために、**表1** 中では、それぞれの組み合わせがバルク状態図ではどのタイプに相当するかを示してある。また、これらの組み合わせのいくつかでは、基板元素が薄膜表面に現れるまでの時間 t が加熱温度 T によりどのように変化するかを測定した。膜厚を x として、拡散係数 D を次式で計算した。

表1　薄膜／基板の元素の組み合わせによる基板元素の薄膜表面への偏析現象の違いを調べた結果

substrate element \ film element	Al	Ti	Cr	Cu	Nb	Zr	Fe
Al		○	×	×	×	×	
Ti	×		○	○	○	○	
Cr	×	×			×	○	
Ni				×			
Cu	×	○				○	
Nb	×	×					
Zr							
Fe					○	○	

○ segregation
× no segregation
intermetallic compound
alloy
phase separation

$$D = x^2 / 2t \qquad (2\text{-}1)$$

$D = D_0 \times \exp(-E/RT)$ により拡散の活性化エネルギーを求めた。その結果をバルク中の拡散の活性化エネルギーと比較して示したのが**表 2** である。偏析時の活性化エネルギーはバルク中の拡散の活性化エネルギーのほぼ 60 %である。

なお、基板元素の偏析が観測された系で、飽和偏析後も長時間加熱を続けたり加熱温度を上げたりしたらどうなるかを調べた結果、**図 6** に模式的に表したように、薄膜／基板界面で体拡散による界面相（バルク状態図により決定される合金や金属間化合物）形成が起こり、最終的にはバルク状態図上の相が形成されることが判明した。すなわち、基板元素が薄膜表面に偏析した状態は、準安定状態であって熱力学的平衡状態ではないことがわかる。**図 7** は、基板上に薄膜を蒸着した始状態（a）と、偏析が起こる場合の偏析状態（c）、長時間加熱で到達する平衡状態（b）とのエネルギー関係を示した図である。このように、基板元素が薄膜表面に偏析した状態は、薄膜の粒界を通っての拡散が体拡散よりも活性化エネルギーが低く速度論的に有利な過程であるがゆえに実現する熱力学的には準安定な状態である。すなわち、基板元素の薄膜表面への偏析は、体拡散の影響が無視できる条件下での現象である。

表 2　いくつかの系における偏析時の拡散の活性化エネルギーとバルク中の拡散の活性化エネルギーとの比較

film	substrate	segregation	actiavation energy in film kJ/mol	activation energy in bulk kJ/mol
Nb	Ti	Yes	220	370
Ti	Nb	No		146
Cu	Nb	Yes	152	251
Nb	Cu	No		301
Cu	Ti	Yes	127	196
Ti	Cu	Yes	?	183

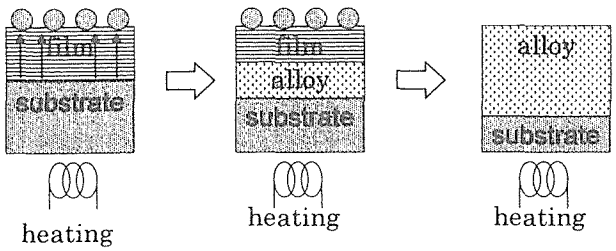


図 6　基板元素の偏析が観測された系で、温度を上げて長時間加熱した時の薄膜-基板反応の模式図

次に、ある薄膜／基板の元素の組み合わせにおいて、基板の薄膜表面への偏析が起こるかどうかを予測する方法について考察する。薄膜と基板が接しているところで原子的

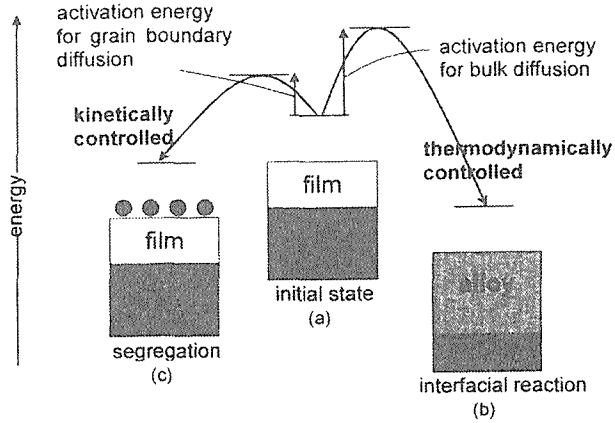


図 7　基板上に薄膜を蒸着した始状態、偏析状態、平衡状態における系のエネルギー模式図

に見て何が起こっているかを考えると（**図 8**）、加熱により基板原子がたまたま薄膜の粒界にマイグレートしたときに、粒界上に吸着した状態の方が基板に存在していた（＝基板に吸着していた）状態よりも系全体のエネルギーが低ければ、結果として基板原子は粒界を通って薄膜表面に輸送されることになる。粒界上に吸着することでエネルギーが安定化する系では、表面上に吸着することでもエネルギーの安定化が得られるので、体拡散の影響が無視できる条件下で最もエネルギーが安定化する状態で基板原子の表面濃度が飽和すると考えられる。以上の考察から、基板元素の薄膜表面への偏析が起こるかどうかは、基板原子の薄膜表面への吸着エネルギーと基板表面への吸着エネルギーの大小で決まると考えられる。ここで扱っているような、バルク状態図上では金属間化合物や合金を形成する系では、吸着エネルギーの実測値はほとんど無い。したがって何らかの方法で推定しなければならないが、我々はすべての金属元素に適用できるという汎用性から、Miedema らの方法[1] を採用した。この方法は**図 9** に示すように、原子を金属の塊として扱い、異種原子間の結合によるエネルギー安定化を異種原子同士が接している面積当たりの界面エネルギ

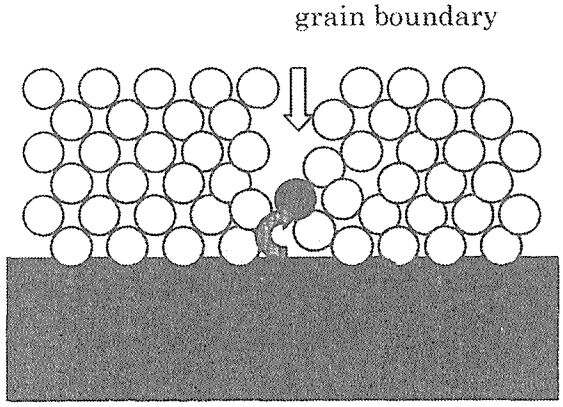


図 8　基板元素が薄膜粒界に吸着して拡散する様子の模式図

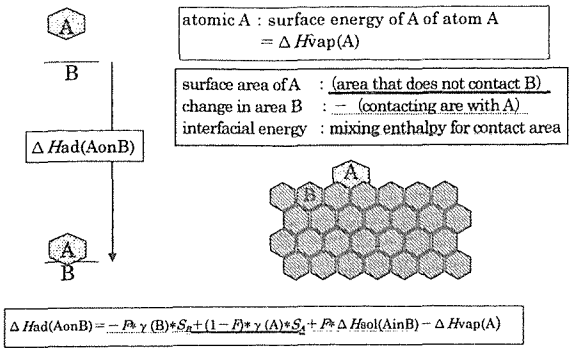


図 9 Miedema らの吸着エネルギー推定方法の概念図

一で置き換えるという方法である。この図で、Δ *H*ad(AonB)は原子 A の B 基板上への吸着エネルギーで、B 基板表面と原子 A が気相中にある状態のエネルギーと原子 A が B 基板表面に吸着した状態とのエネルギー差である。Δ *H*ad(AonB)は次の 4 つの項、気相から原子 A が消滅する効果(-Δ *H*vap(A))、A の表面自由エネルギーの発生(($1-F$)× $\gamma_A \times S_A$)、B の表面自由エネルギーの減少 ($-F \times \gamma_B \times S_A$)、界面エネルギーの発生 ($F \times$ Δ *H*sol(AinB)) からなっている。ここで、Δ *H*vap(A)は金属 A の蒸発エンタルピー、Δ *H*sol(AinB)は金属 A が金属 B 中に固溶するときの混合熱、γ_A と γ_B はそれぞれ A および B のゼロ K における表面エネルギー、S_A は原子 A の 1 モル当たりの平均表面積、*F* は原子 A の表面のうち B と接触している面積の割合で、ここでは吸着による体積変化を考慮して 0.4 の値を使う。

$$\Delta H\mathrm{ad(AonB)} = -F \times \gamma_B \times S_A + (1-F) \times \gamma_A \times S_A + F \times \Delta H\mathrm{sol(AinB)} - \Delta H\mathrm{vap(A)} \quad (2\text{-}2)$$

なおここで、エネルギーは 1 モル当たりのものとして記述してある。Δ *H*sol(AinB)の推定には以下の式[2]を利用した。

$$\Delta H\mathrm{sol(AinB)} = 2V(A)^{2/3}/(n(A)^{-1/3} + n(B)^{-1/3}) \times N_0 \times P\{-e(\Delta\phi)^2 + Q/P(\Delta n^{1/3})^2 - R/P\} \quad (2\text{-}3)$$

表面エネルギー、蒸発エンタルピー、A のモル体積 V(A)、Wigner-Seitz セルの境界における A 及び B の電子密度 n(A)及び n(B)、A と B の仕事関数の差Δ φ、の値は文献[1),2)]からとった。また、3 つのパラメータ P、Q、R は金属の種類により経験的に導入されている[2)]。このようにして推定された吸着エネルギーの値、その値を元に偏析の有無を予測した結果、及び偏析の実験結果を一覧表にしたのが**表 3** である。Al を基板として用いた系では、薄膜を蒸着する前に Al 金属表面に酸化皮膜が生成し、Al の拡散を妨げたために予測と実験結果とが一致しなかった可能性が高い。計算に用いたパラメータの誤差やこの方法では結晶方位の違いが考慮されていないことを考えると、吸着エネルギーの推定値から予測した結果と実験結果の一致はかなり良い。

表 3 吸着エネルギーの推定値とそれから予測される偏析の有無及び偏析の実験結果

		adsorption energy of substrate atom (kJ/mol)			
film	substrate	on film	on substrate	prediction	experiment
Al	Ti	345	365	NO	NO
Ti	Al	384	270	YES	YES
Al	Cr	253	305	NO	NO
Cr	Al	377	270	YES	NO
Ti	Cr	295	305	(NO)	NO
Cr	Ti	410	365	YES	YES
Al	Cu	243	365	NO	NO
Cu	Al	332	270	YES	NO
Ti	Cu	300	265	YES	YES
Cu	Ti	385	365	YES	YES
Cu	Ni	303	340	NO	NO
Al	Nb	494	582	NO	NO
Nb	Al	415	270	YES	NO
Ti	Nb	533	582	NO	NO
Nb	Ti	410	365	YES	YES
Nb	Cr	330	305	YES	NO
Cu	Nb	511	582	NO	YES
Nb	Cu	320	265	YES	NO
Zr	Al	390	270	YES	NO
Zr	Ti	357	365	(NO)	YES
Zr	Cr	290	305	NO	YES
Zr	Cu	310	265	YES	YES
Zr	Nb	527	582	NO	NO
Cu	Fe	250	315	NO	NO
Fe	Cu	285	265	YES	YES
Nb	Fe	345	315	YES	YES
Zr	Fe	310	315	(NO)	YES

2. 3. 2 自己組成制御表面形成の速度論と自己修復速度

図 1 において、試料を最初に 820K に加熱したときの表面 Ti 濃度の変化 (a) と、Ti が観測されなくなるまでスパッタリングを行った後再度加熱したときの表面 Ti 濃度の変化 (c) とでは、Ti 濃度の増加速度が異なっていることがわかる。この実験では (c) の過程で温度が一定に保たれていないので定量的議論はできないが、最初の自己組成制御表面が形成されるときと、一度形成された飽和偏析表面をスパッタした後の自己修復過程とでは、後者の方が速度が速いと推定される。

一度形成された飽和偏析表面をスパッタした後の自己修復過程の速度を定量的に調べるために、Nb 膜／Ti 基板の系で、スパッタリングによる Ti 除去速度と Ti 回復速度(温度に依存) との兼ね合いにより、表面が連続的な破壊作用を受けても組成が一定に保たれる条件を見いだす実験を行った。まず、一定温度に保ったときにそれぞれの温度において、スパッタリング速度の違いにより偏析している Ti 濃度の時間変化がどうなるかを測定した結果が**図 10** である。**図 10** a) に示すように、640K では、スパッタリング速度が遅くなるにつれて同じ時間スパッタリングしたときの Ti 濃度が高く、1.68×10^{-3}nm/s では 1800s のスパッタリング後でもほとんど Ti 濃度の減少が見られない。**図 10** b) に示すように、690K では 4.19×10^{-3}nm/s のスパッタリング速度で 1800s のスパッタリング後も飽和濃度を保ち、

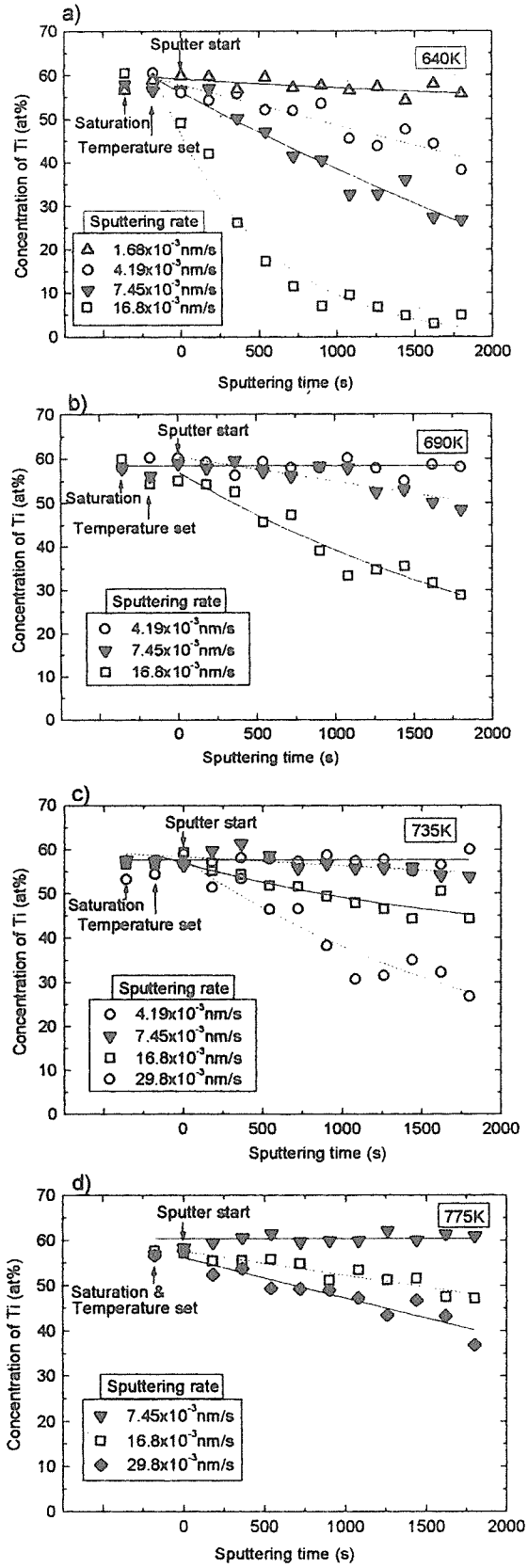


図 10　Nb 膜上に Ti が偏析した系の各温度におけるスパッタリング中の Ti 表面濃度の時間変化

スパッタリングにより除去された Ti 量が基板側から供給されていると考えられる。7.45×10^{-3}nm/s のスパッタリング速度ではスパッタリングにつれてわずかずつ Ti 濃度が減少しているので、690K では、7.45×10^{-3} nm/s のスパッタリングで除去される量の Ti を供給するだけの供給速度はないが、4.19×10^{-3}nm/s のスパッタリング速度で除去される量の Ti を供給するに十分な供給速度（組成回復速度）があることがわかる。同様に**図 10** c）および d）に示すように 735K でのデータ、775K でのデータからそれぞれの温度における組成回復速度の範囲がわかる。次に、スパッタリング速度一定のもとで、温度によりスパッタリング下での偏析 Ti 濃度の時間変化がどう異なっているかを示したのが**図 11** である。一例として、スパッタリング速度 7.45×10^{-3}nm/s の時の Ti 濃度変化の温度依存性（**図 11**(b)）をみると、640K ではスパッタリングにつれて急激に Ti 濃度が減少するのに対し、690K 以上ではかなりの組成回復効果が見られ、1800s のスパッタリング後（13.5nm のスパッタリングに相当）でも表面の Ti 濃度は 10 %程度低下したのみである。775K では、スパッタリング速度に追いつく組成回復が見られ、表面の Ti 濃度は実験誤差内で一定に保たれた。したがって、7.45×10^{-3}nm/s 分の回復速度が得られるかどうかの境界線は 735K と 775K との間にある。このようにして、試料温度とスパッタリング速度のマトリックスを、スパッタリング中でも組成が一定に保たれるかどうかで色分けしたものが**表 4** である。表中、ハッチがついている条件では、スパッタにより除去された分を補うに十分な供給速度が得られ、スパッタリング中でも組成が一定に保たれたことを示す。この色分けの境界線をアレニウスタイプのプロットに置き換えると、組成回復のための Ti 供給過程の活性化エネルギーは 196kJ/mol であることが明らかになった。この値は、最初に飽和表面が形成されるときの拡散過程の活性化エネルギー 220kJ/mol より少し小さい。そこで、**図 12** に示すように、表面における Ti 濃度が、Ti が基板から Nb 膜中を拡散して表面直下まで到達する過程と表面直下に存在する Ti が表面に偏析する過程の 2 つの活性化過程に支配されていると仮定し、Ti 表面濃度(C(t))の時間変化を Nb 膜中の拡散係数 D と表面偏析確率 A の 2 つのパラメータを用いて記述する式を作成した。

$$dC(t)/dt = \mathrm{erfc}(l/(2\times(Dt)^{1/2}))\times A\times(0.6 - C(t)) \quad (2\text{-}4)$$

ここで、erfc は 1-erf で、erf は誤差関数、l は膜厚である。この式を用いて 820K に加熱したときの Ti 表面濃度の時間変化の実験結果をフィッティングしたものが**図 13** である。拡散係数 D と表面偏析確率 A がフィッティングパラメータであり、表面に Ti が現れ始めるまでの時間は主に D の値に、表面に Ti が現れた後の Ti 増加の時間依存性は主に A の値に依存していることが明らかになった。また、この方法で得られた拡散係数は、過去に別の方法で求めた拡散係数と良く一致した。以上の結果より、一般的に、一定温度で加熱したときの基板金属の表面濃度の時間変化実験のみ

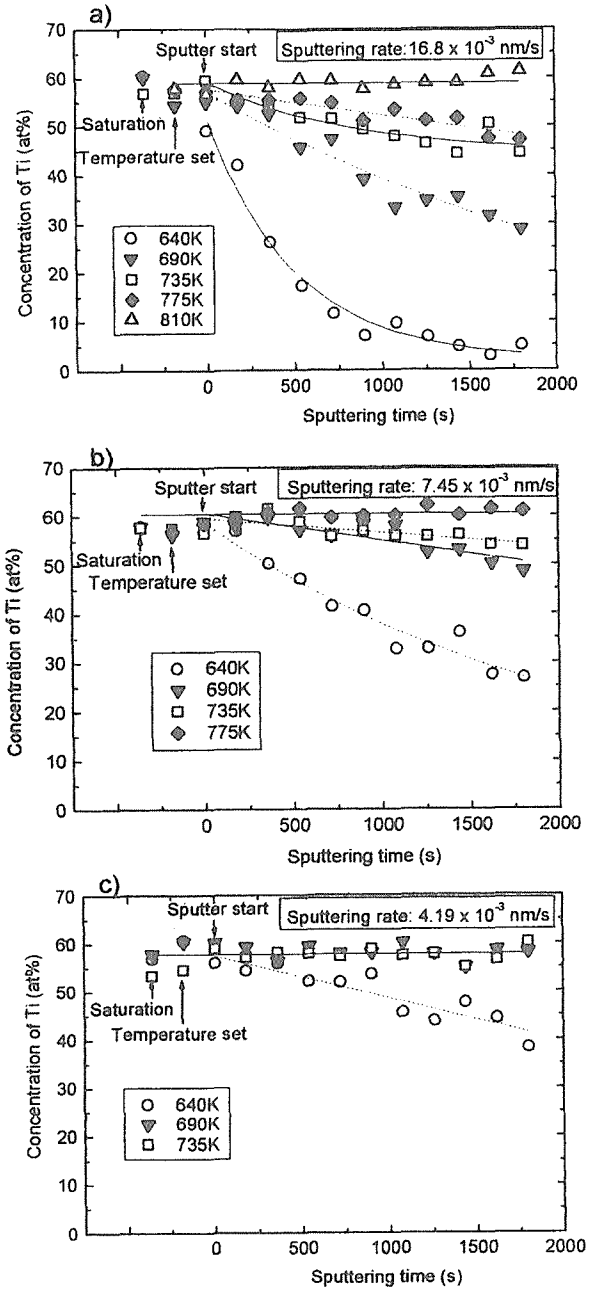


図 11　Nb 膜上に Ti が偏析した系の各スパッタリング速度における Ti 表面濃度の時間変化の試料温度依存性

を用いて、濃度の時間変化を式(2-4)にフィッティングすることで、基板金属の膜中の拡散係数と表面偏析確率（組成回復の速さを支配）の両方を求めることができる。

なお、Nb 膜／Ti 基板の系は真空中の残留ガスに対するゲッター作用があることを見出しており、上記の結果から、この材料がゲッター作用を発現する温度範囲 500 ～ 700K においては、一原子層を 1 分～十数分でスパッタリングする程度のスパッタリング下においても表面の組成は常に一定に保たれることが明らかになった。

表 4　試料温度とスパッタリング速度を変数とする実験条件のマトリックス中に示したスパッタリング下でも Ti 表面濃度が一定に保たれる条件（斜線の領域）

sputtering rate (nm/s)	specimen temperature (K) 640	690	735	775	810
1.68x10^{-3}					
4.19x10^{-3}					
7.45x10^{-3}					
1.68x10^{-2}					
2.98x10^{-2}					

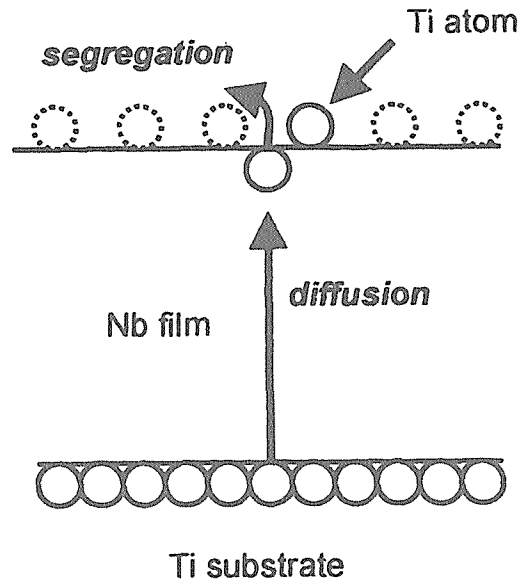


図 12　Nb 膜上への Ti 偏析の活性化過程の模式図：Nb 膜中の拡散と膜表面への偏析の 2 つの活性化過程を考える

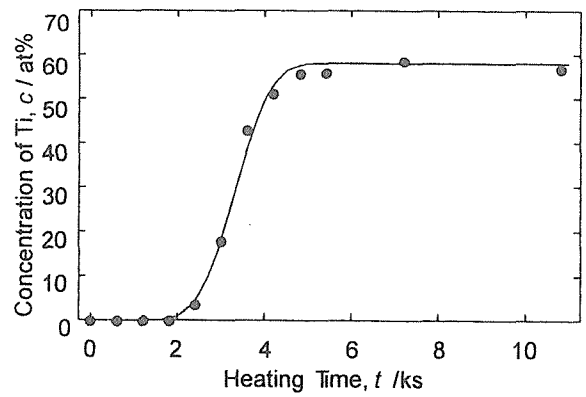


図 13　820K における Nb 膜上への Ti 偏析挙動を式(2-4)でフィッティングした結果

2．4　小括

薄膜／基板の系において真空中加熱により基板元素が偏析して表面濃度が飽和する挙動について、この飽和濃度が加熱温度や薄膜の膜厚によらず一定に保たれることを明らかにするとともに、基板元素の濃縮した表面層をスパッタリングにより除去しても再加熱により元の飽和組成に戻ることを確かめ、薄膜の自己組成制御機能を立証した。次に、基板元素が偏析して表面濃度が飽和する挙動のメカニズムを考察し、どの薄膜／基板の組み合わせで基板元素の偏析が観測されるかを予測する方法として、基板原子の薄膜金属上への吸着エネルギー E(SonF)が基板原子の基板金属上への吸着エネルギー E(SonS)より大きい場合に偏析現象が見られるという一般的法則を確立した。さらに、一度作製された飽和偏析表面が破壊されたときに自己修復する速度の温度依存性を Nb 膜／ Ti 基板の系で測定し、自己修復速度を決定する要因を見出し、基板元素が膜中を拡散して表面直下まで到達する過程と表面直下に存在する基板元素が表面に偏析する過程の 2 つの活性化過程からなる偏析過程を記述する式を導出した。これにより、最初の飽和偏析表面形成時の表面組成変化から自己修復速度を求める一般的方法を確立した。

3　偏析による電子状態・仕事関数の制御

3．1　目的

偏析により表面の状態がどのように変化するかを XPS により測定するとともに、表面組成と仕事関数が同じ試料上で続けて測定できるような装置を組み立て、偏析による表面組成・電子状態の変化と仕事関数の変化の関係を調べた。そして、偏析により仕事関数が低下した表面が作製できること、自己組成制御機能による表面組成を一定に保つ機構が仕事関数の安定化に役立っていることを実証することを目的に実験を行った。

3．2　実験方法

予備実験として、磁気レンズを用いていないオージェ電子分光装置を用いて、試料にバイアス電圧を印可して 2 次電子の立ち上がり位置から仕事関数の相対値を大まかに測定する方法を利用し、Ti 膜上に Cu が偏析すると仕事関数が低下することを見出した。そこで以下の研究では、Ti 膜／ Cu 基板の系において実験を行った。

純度 99.994 %の Cu 板(10mmx10mmx1mm)の板を機械研磨したのちアセトン中で超音波洗浄したものを基板、純度 99.9 %の Ti をターゲットとして、0.53Pa の Ar 中でマグネトロンスパッタ法により基板上に約 1 μ m の蒸着膜を作製して試料とした。**図 14** に模式的に示したように、XPS による表面組成観測とケルビンプローブによる仕事関数測定が同一真空容器内で続けて行える装置を製作し、試料を装置内に導入した。試料表面を Ar スパッタにより清浄化した後、装置内で加熱しながら表面組成を XPS により観察し、

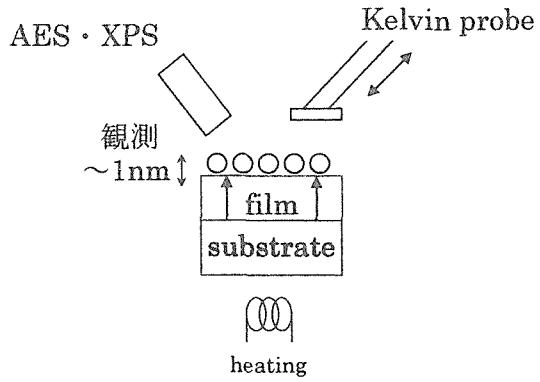


図 14　AES･XPS による組成観測とケルビンプローブによる仕事関数測定の同一表面測定の模式図

Cu の偏析挙動を調べ、加熱温度を変えて偏析挙動の違いを測定した。また、偏析した Cu の $2p_{3/2}$ 結合エネルギーの偏析濃度依存性を測定し、純金属 Cu の結合エネルギーと比較した。

次に、ケルビンプローブによる仕事関数測定についてであるが、この方法は、2 つの導体を少し隙間を空けて置いたときに 2 つの導体の表面ポテンシャル（＝仕事関数）の違いにより、隙間がコンデンサーとなることを利用した測定方法である。試料と参照電極をそれぞれの導体として測定を行うが、参照電極としては自然酸化膜で被覆されたステンレス鋼を用いた。試料と参照電極を平行になるようにセットして、その間の距離が変化するように参照電極を振動させると、試料-参照電極間の電気容量が変化し、試料と参照電極との間のポテンシャル差に比例した交流電流が誘起される。試料－参照電極間距離 d を正弦波で振動させると、

$$d = d_0 + d_1 \sin(\omega t + \phi) \qquad (3\text{-}1)$$

誘起される電流 i は次のように表される。

$$i = -\varepsilon\varepsilon_0 A \Delta V \frac{d_1 \omega \cos(\omega t + \phi)}{\left[d_0 + d_1 \sin(\omega t + \phi)\right]^2} \qquad (3\text{-}2)$$

ここで、ε ε $_0$は誘電率、A は面積、Δ V は試料と参照電極との間のポテンシャル差(CPD)で、参照電極に与えるバイアス電圧と試料-参照電極間の仕事関数差の和である。

Δ V＝CPD＋バイアス電圧

$d_1 \ll d_0$ のとき、式(3-2)は次のように近似できる。

$$i = -\varepsilon\varepsilon_0 A \Delta V \frac{d_1 \omega \cos(\omega t + \phi)}{{d_0}^2} \qquad (3\text{-}3)$$

バイアス電圧を変化させるとΔ V が変化し、信号 i の peak-to-peak 高さはΔ V に比例する。バイアス電圧を横軸に、信号 i の peak-to-peak 高さを縦軸にプロットして、直線が横軸と交わるときのバイアス電圧が、CPD の符号を逆

にした値になる。CPDに電子の電荷の絶対値を掛ければ仕事関数の差が求まる。式(3-3)から明らかなように、この測定方法では、振幅ゼロのときの試料-参照電極間距離d_0を常に一定に保って測定することが信頼性・再現性の高いデータを得るのに重要である。**図15**に示したのが、本方法により測定したいくつかの多結晶金属におけるCPDと、文献から得た仕事関数の値を比較したものである。文献の値は様々な結晶方位を含んでいたり測定誤差が大きかったりしてばらついているが、本CPD測定値と文献の仕事関数値は傾き-1の良い相関関係にあることがわかる。本測定では、同じ試料に対する測定誤差は0.01Vで、試料温度670Kまで測定できることが分かった。

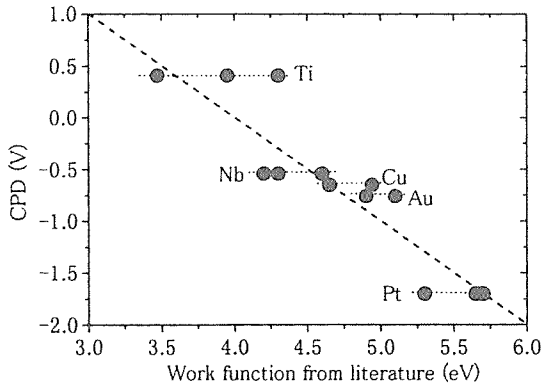


図15 多結晶金属のケルビンプローブによるCPD測定値と文献に見る仕事関数の値との比較

表面組成をXPSにより観察しながら試料を720Kで加熱し、Cuの偏析濃度が増加する過程のいくつかの点で加熱温度を550Kに下げて偏析濃度が仕事関数の測定中は一定に保たれるようにして、ケルビンプローブにより偏析前のTi膜に対して仕事関数の変化をCu偏析濃度の関数として高精度で測定した。なお、ケルビンプローブに取り付けた直線導入機構により、試料を720Kで加熱している最中はケルビンプローブを試料表面から40mm程度離した状態に、加熱温度を550Kに下げて仕事関数の測定を行うときはプローブ-試料間を1mm以下にして実験を行った。

次に、CuのTi膜上への偏析による仕事関数低下と、TiのNb膜上への偏析による内部拡散型ゲッター作用を組み合わせ、仕事関数が低く、酸素雰囲気下でもゲッター作用により仕事関数が安定で、大気暴露した後でも容易に元の仕事関数に戻る材料の開発を目指して、Nb膜上にTiとCuが偏析する材料を作製した。純度99.994％のCu板(10mmx10mmx1mm)の板を機械研磨したのちアセトン中で超音波洗浄したものを基板、純度99.9％のTiをターゲットとして、0.53PaのAr中でマグネトロンスパッタ法により基板上に約1μmの蒸着膜を作製した。このTi膜の上に、純度99.5％のNbをターゲットとして、同様に約1μmのNb蒸着膜を作製した。Nb膜／Ti膜／Cu基板という構造の試料を、XPS装置内で700～800Kに加熱し表面組成を観測した。偏析に伴う仕事関数の変化をケルビンプローブを用いて測定した。

3．3　結果

3．3．1　Ti膜上へのCuの偏析による仕事関数変化

図16に示したのが、Ti膜／Cu基板を超高真空中で720Kに加熱したときのCuの偏析挙動をAESにより観測したものである。720Kに到達後0.2ks程度でCuが観測され始め、1.5ks後には飽和している。加熱温度を変えて飽和Cu濃度を調べたところ、**図17**に示すように広い温度範囲で飽和濃度は約5at％で温度に依らず一定だった。試料をXPS装置内で加熱して、CuがTi膜上に飽和偏析した時の$Cu2p_{3/2}$の結合エネルギーを測定し、純銅やCu-Ti 2元系の金属間化合物における$Cu2p_{3/2}$の結合エネルギーと比較したものが**表5**である。偏析Cuの結合エネルギーは純銅のものより0.24eV高く、Tiとの金属間化合物の値に近い。Cuが＋2価を取るCuF_2の結合エネルギーと比較すると、結合エネルギーが純銅よりも高いということはCuが＋に

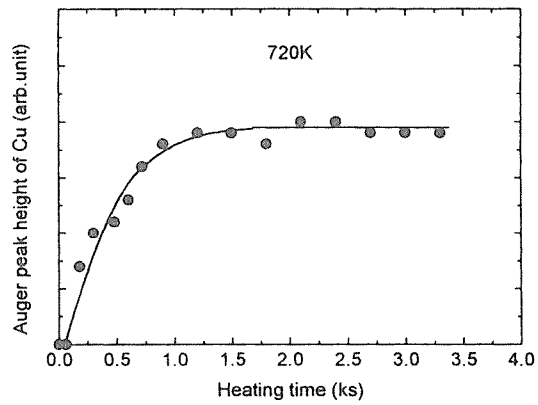


図16 Ti膜／Cu基板を超高真空中で720Kに加熱したときのCuの偏析挙動

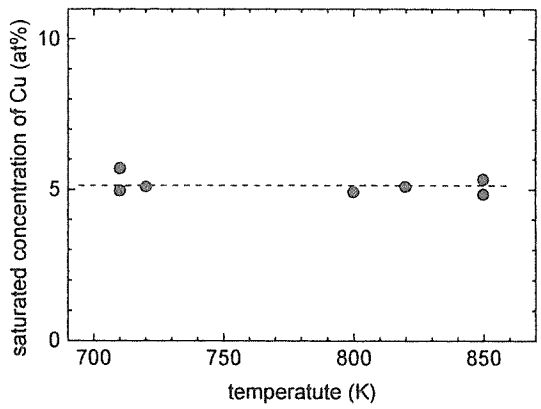


図17 Ti膜／Cu基板における飽和Cu濃度の加熱温度依存性

表 5　Cu が Ti 膜上に飽和偏析した時の Cu2p3/2 結合エネルギーと純銅、Cu 化合物の結合エネルギー

	Cu 2p3/2 (eV)
segregated Cu	932.91
γ-TiCu	932.90
Ti_3Cu_4	932.80
$TiCu_3$	932.81
Cu metal	932.67
CuF_2	937.1

なっていることを示唆し、単純に比例計算すると +0.11 価になっていることになる。次に、$Cu2p_{3/2}$ の結合エネルギーを偏析 Cu 濃度の関数として測定した結果が**図 18** である。Cu 濃度に依らず結合エネルギーは一定で、偏析している Cu 同士の相互作用はあまり無いと推定される。

図 19 には、仕事関数変化の Cu 表面濃度依存性を測定した結果を示す。偏析により表面 Cu 濃度が増加するにつれ

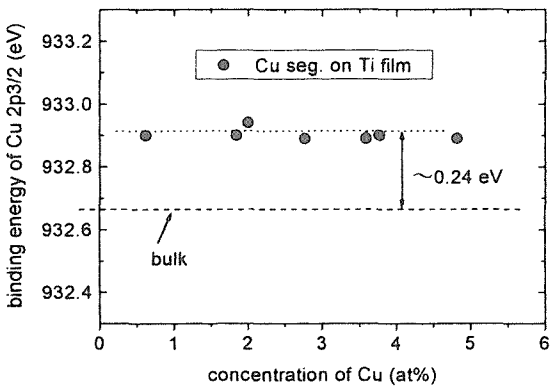


図 18　Cu2p3/2 結合エネルギーの偏析 Cu 濃度依存性

て仕事関数は単調に減少し、Ti 膜上に Cu が飽和偏析した時（Cu の表面濃度が約 5at%）に約 0.3eV の低下を示した。単体の仕事関数を比較すると、Ti よりも Cu の仕事関数のほうが大きいにも関わらず、Cu が Ti 膜上に偏析することにより仕事関数は低下した。XPS による Cu の結合状態の測定結果から、Ti 膜上に Cu が飽和偏析した時、Cu の価電子が部分的に Ti のほうへ流れ込み、Cu の電荷が少しプラスになっていることが判明した。そのため、Ti 膜上に Cu が偏析した時に真空側に正の電気双極子が表面に生成していると考えられる（**図 20**）。真空側に正の電気双極子が存在すると電子が真空中に飛び出すときのポテンシャル障壁が低下する。したがって、偏析による仕事関数変化は、Cu の価電子の Ti への部分的な流れ込みにより説明できるこ

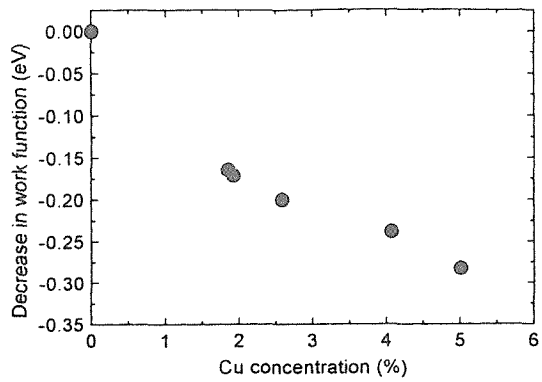


図 19　Ti 膜／Cu 基板における Cu 偏析に伴う仕事関数の変化

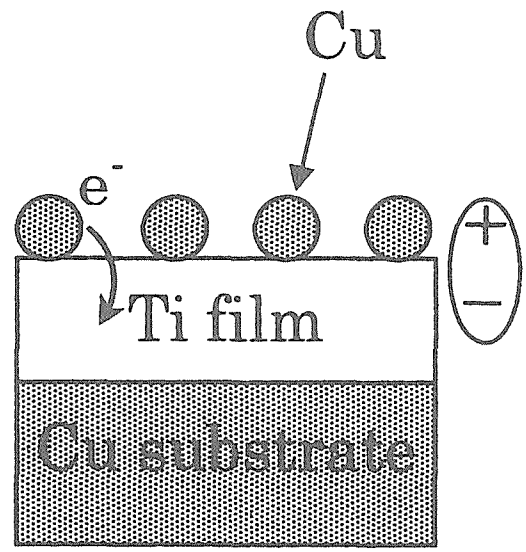


図 20　Cu の偏析に伴う電荷移動と電気双極子生成の模式図

とが明らかになった。これにより、合金の仕事関数とは異なり、表面偏析と言う表面での特殊な自己構造形成によって仕事関数が制御されることが判明した。さらに、Cu 偏析表面を一度スパッタリングにより除去し、再度加熱した場合でも、Cu 表面濃度と仕事関数変化との関係は再現性よく同じ挙動が観測され、最初の飽和偏析表面における仕事関数と同じ値が得られることがわかった。したがって、薄膜が自己組成制御性を持つことが仕事関数の安定化に役立つことが立証された。

3. 3. 2　低仕事関数かつゲッター作用を有する系

Cu の Ti 膜上への偏析による仕事関数低下と、Ti の Nb 膜上への偏析による内部拡散型ゲッター作用を組み合わせ、仕事関数が低く、酸素雰囲気下でもゲッター作用により仕事関数が安定で、大気暴露した後でも容易に元の仕事関数に戻る材料の開発を目指した。そこで、Nb 膜/Ti 膜

/Cu 基板という材料系についてその偏析挙動と仕事関数変化を検討した。

Nb 膜/Ti 膜/Cu 基板の系に関係する 2 元系における偏析の様子と、Nb 膜/Ti 膜/Cu 基板での偏析の様子を模式的に示したのが**図 21** である。Nb 膜/Ti 基板での Nb 膜上への Ti の偏析と Ti 膜/Cu 基板での Ti 膜上への Cu の偏析とが合わさり、Nb 膜中の粒界には Ti が存在しているため、Nb 膜/Cu 基板では Cu は Nb 膜上に現れないが、Nb 膜/Ti 膜/Cu 基板では Nb 膜上に Ti と Cu の両元素が偏析すると考えられる。Nb 膜／Ti 膜／Cu 基板を真空中 720K で加熱したときの偏析挙動を**図 22** に示した。加熱開始後 500s 程度で Ti と Cu が表面に観測され始め、約 2000s 後には Cu の濃度が約 5at% で飽和し（**図 22** の領域Ⅰ）、約 6000s 後には Ti の濃度が約 30at% で飽和した（**図 22** の領域Ⅱ）。Cu 濃度が飽和したときの Ti 濃度は約 20at% であった。**図 23** に示したのが、720K で 350min 加熱した後の試料の深さ方向組成分布である。この図より、Cu のほうがより表面に存在しており、Ti を含めた偏析層の厚さは約 0.3nm と推定される。また、2 元素系と同様に、スパッタリングにより表面偏析層を除去しても再加熱により再び飽和偏析表面が得られることがわかった。

この偏析に伴う仕事関数の変化を測定したところ、Cu が飽和偏析した時点（Cu:5at%、Ti:20at%）で約 0.2eV の低下、Ti が飽和偏析した時点（Cu:5at%、Ti:30at%）で約 0.3eV の低下が観測された。Cu が飽和偏析するまでの過程での仕事関数の変化を表面 Cu 濃度の関数としてプロットしたものが**図 24**、Ti が飽和偏析するまでの過程での仕事関数の変化を表面 Ti 濃度の関数としてプロットしたものが**図 25** である。いずれの場合も、偏析元素の表面組成に対し仕事関数が単調に減少しており、Nb、Ti、Cu の単体金属の仕事関数の値から考えて、Ti 膜／Cu 基板において Cu の偏析により仕事関数が減少した場合と同様に、偏析により真空側に正の電気双極子が表面に生成して仕事関数の低下に寄与しており、かつ電気双極子間の相互作用は少

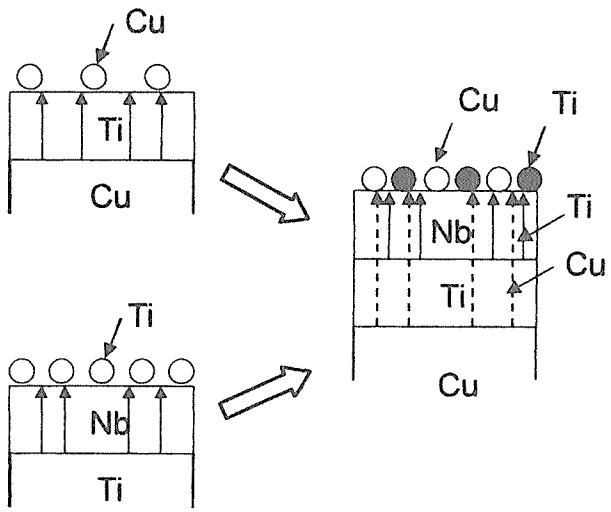


図 21 Ti 膜／Cu 基板、Nb 膜／Ti 基板における偏析と Nb 膜／Ti 膜／Cu 基板 3 元系における偏析挙動の模式図

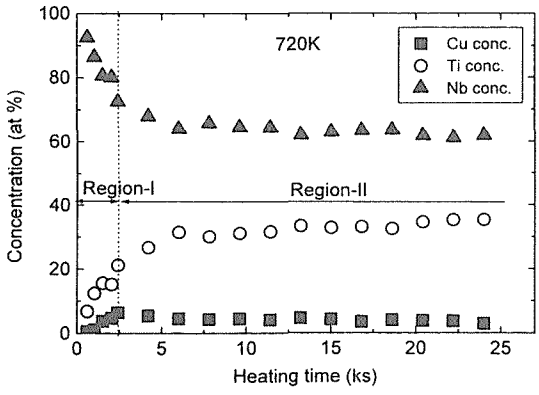


図 22 Nb 膜／Ti 膜／Cu 基板を 720K に加熱したときの表面組成の変化

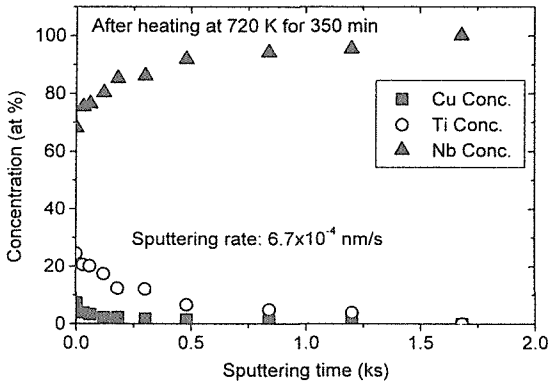


図 23 Nb 膜／Ti 膜／Cu 基板を 720K で 350 分加熱した後の試料の深さ方向の組成分布

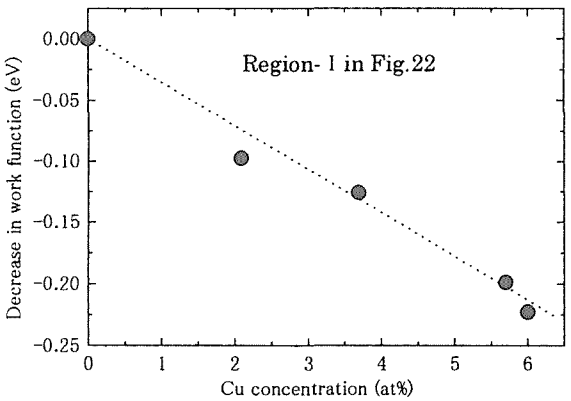


図 24 Nb 膜／Ti 膜／Cu 基板における偏析 Cu 濃度と仕事関数の関係

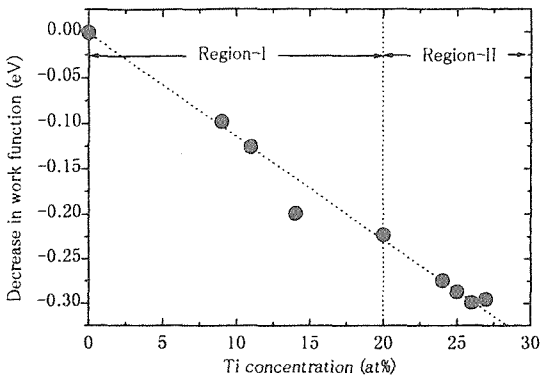


図 25 Nb 膜／Ti 膜／Cu 基板における偏析 Ti 濃度と仕事関数の関係

ないと考えられる。

次に、Ti が飽和偏析するまで加熱した試料を室温に戻し、酸素を 10L 導入して吸着させてから、試料の昇温に伴う表面組成の変化を XPS により観測し、この 3 元系試料が Nb 膜/Ti 基板の系と同様にゲッター作用を有するかどうかを調べた。その結果を**図 26** に示した。(a)が Ti が飽和偏析した時点、(b)が試料を室温に戻した時点で、酸素を 10L 導入すると酸素の表面濃度が約 55at% まで増加した。その後試料を加熱していくと、約 525K で表面の酸素濃度が減少し始め、高温ではある一定値になった。また、酸素濃度の減少が見られた温度範囲では、真空計による真空度の読みも圧力低下を示していた。この挙動は Nb 膜/Ti 基板の系とほぼ同じで、Nb 膜／Ti 膜／Cu 基板の系においても、Nb 膜/Ti 基板の系と同様のゲッター作用を示すことを見出した。また、Nb 膜/Ti 膜/Cu 基板の系においては、飽和偏析表面に酸素を 10L 導入しても仕事関数がほとんど変化せず安定で、大気に暴露すると仕事関数が約 0.1eV 増加するが、その後真空中で再び 770K に加熱することで元の飽和偏析表面の仕事関数に戻ることが明らかになった。

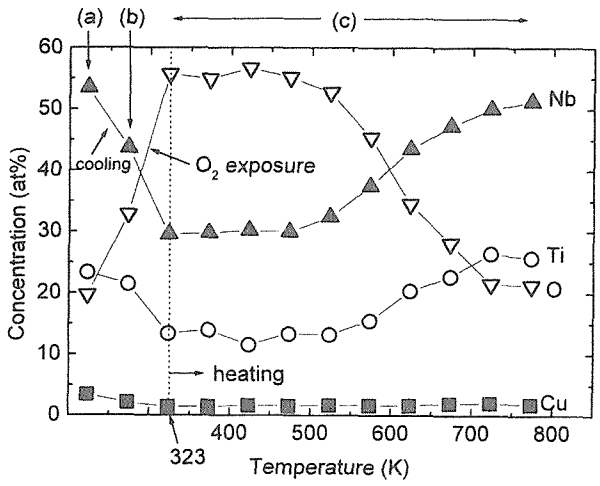


図 26 Cu 及び Ti が偏析した表面に酸素を吸着させて試料を加熱したときの表面組成変化

以上、表面偏析による自己組成制御機能を利用して仕事関数が安定で再現性の高く、内部拡散型ゲッター作用により酸素等の吸着に対しても容易に一定の仕事関数が得られるインテリジェント電子源材料を作製することに成功した。

3. 4 小括

Ti 膜／Cu 基板の系において、Cu の Ti 膜上への偏析により真空側に正の電気双極子が表面に生成して仕事関数が約 0.3eV 低下することを明らかにし、単体の仕事関数を比較すると、Ti よりも Cu の仕事関数のほうが大きいにも関わらず、表面偏析と言う表面での特殊な自己構造形成により仕事関数を低下させることができることを立証した。また、Cu 偏析表面を一度除去しても再加熱により元の仕事関数値が得られることがわかり、薄膜が自己組成制御性を持つことの有効性が立証された。

Cu の Ti 膜上への偏析による仕事関数低下と、Ti の Nb 膜上への偏析による内部拡散型ゲッター作用を組み合わせ、Nb 膜/Ti 膜/Cu 基板において Cu と Ti の両元素を Nb 膜上に偏析させることで、約 0.3eV の仕事関数低下と、酸素等の吸着に対しても容易に一定の仕事関数が得られる表面を得た。

以上、表面偏析による自己組成制御機能を利用して仕事関数が安定で再現性の高く、内部拡散型ゲッター作用により酸素等の吸着に対しても容易に一定の仕事関数が得られるインテリジェント電子源材料を作製することに成功した。

4 結言

当研究所で発見した薄膜の自己組成制御機能は、加熱温度や蒸着膜の膜厚などに依らず表面組成が常に一定に保たれかつ自己修復機能も有するため、表面組成が材料の特性を決定する重要な因子である場合において、非常に有用な材料創製法として利用できると考えられる。そのような一つの例が、仕事関数の安定性が重要な電界放出電子源の材料である。そこで、自己組成制御機能発現の条件を検討し、偏析による表面原子の結合状態の変化と仕事関数との関係、および偏析による仕事関数の低下とその再現性について研究を行い、電界放出電子源の材料として望ましい、仕事関数が低くかつその表面が安定に保たれるという特性の発現について検討した。得られた主な結果は以下の通りである。

①ある基板と薄膜の金属の組み合わせで自己組成制御機能が発現されるかどうかは、基板原子の薄膜金属上への吸着エネルギー E(SonF)と基板原子の基板金属上への吸着エネルギー E(SonS)との大小により決定され、E(SonF)＞E(SonS)のときに自己組成制御機能が発現されるという一般的法則を見出し確立した。

②薄膜の自己組成制御性を担っている過程を速度論的に解

析し、一定温度で加熱したときの基板金属の表面濃度の時間変化結果のみから、基板金属の膜中の拡散係数と表面偏析確率（組成回復の速さを支配）の両方を求める方法を確立した。

③表面偏析と言う表面での特殊な自己構造形成によって、合金化とは異なる方法で仕事関数を制御し、仕事関数の低い表面の作製に成功した。また、表面をスパッタリングにより除去しても再加熱により元の仕事関数に戻り、仕事関数制御に対して薄膜の持つ自己組成制御性の有効性が立証された。

④ Cu の Ti 膜上への偏析による仕事関数低下と、Ti の Nb 膜上への偏析による内部拡散型ゲッター作用を組み合わせ、Nb 膜/Ti 膜/Cu 基板という系で、表面偏析による自己組成制御機能を利用して仕事関数が安定で再現性が高く、内部拡散型ゲッター作用により酸素等の吸着に対しても容易に一定の仕事関数が得られるインテリジェント電子源材料を作製することに成功した。

参考文献

1) A.R.Miedema and J.W.F.Dorleijn, Surface Science, 95, 447(1980).
2) R.Boom, F.R.deDoer and A.R.Miedema, J.Less.Common Metals, 46, 271(1976).

研究発表

（口頭）

1) 偏析を利用した電界放出電子源材料の表面組成の安定性、吉武道子、吉原一紘、日本金属学会春期大会、東京理科大学、1995. 4.
2) The effect of vacuum pressure on the segregation behavior of metal atoms、M.Yoshitake and K.Yoshihara、XHV'95, Tsukuba, Japan、1995. 9.
3) Segregation of substrate metal on thin film in XHV、M.Yoshitake and K.Yoshihara、IVC-13/ICSS-9, Yokohama, Japan、1995. 9.
4) Recovery of Surface Composition of Thin Films、M.Yoshitake and K.Yoshihara、JIM'95, Hawaii, U.S.A.、1995. 12.
5) 機能性 Ti 偏析 Nb 膜表面の組成回復速度の温度依存性、吉武道子、吉原一紘、日本金属学会春期大会、千葉工業大学、1996. 3.
6) 金属薄膜拡散現象を利用した新材料開発、吉武道子、日本金属学会分科会シンポジウム「金属材料の表面機能化の動向」（依頼講演）、1996. 6.
7) 表面組成を自ら制御する機能性薄膜、吉武道子、吉原一紘、日本金属学会秋期大会、北海道大学、1996. 9.
8) インテリジェントゲッター膜の作製、吉武道子、吉原一紘、真空協会、1996. 10.
9) スパッタ条件によるスパッタ速度の変化の定量的評価、吉武道子、吉原一紘、表面科学会、1996. 11.
10) Compositional and chemical state analysis of layered intermetallic compounds by line scanning of an etched crater with scanning XPS、M.Yoshitake and K.Yoshihara、2nd International Symposium on Advanced Physical Fields、1997. 2.
11) XPS 線分析による層状物質の組成・化学状態分析、吉武道子、吉原一紘、金属学会春期大会、東京理科大学、1997. 3.
12) Measurement of composition recovery rate under ion etching by quantitatively controlled sputtering、M.Yoshitake and K.Yoshihara、ECASIA'97 Sweden、1997. 6.
13) ゲッター作用を持つ Ti-Nb 膜の自己組成制御性、吉武道子、吉原一紘、電気学会電子材料研究会、工学院大学、1997. 9.
14) 界面反応生成層の XPS 線分析による組成・化学状態分析、吉武道子、吉原一紘、金属学会秋期大会、東北大学、1997. 9.
15) 偏析表面の加熱下における仕事関数測定、吉武道子、吉原一紘、真空協会、1997. 11.
16) イオン照射下における偏析層再生速度の測定、吉武道子、吉原一紘、日本表面科学会、1997. 12.
17) XPS 線分析による層状界面相の組成・結合エネルギー測定、吉武道子、吉原一紘、日本表面科学会、1997. 12.
18) 表面の自己組成制御とその応用、吉武道子、日本鉄橋協会材料の組織と特性部会「材料システムの界面アーキテクチャー」（依頼講演）、1998. 6.
19) Work function control by surface segregation phenomenon on deposited films、M.Yoshitake and K.Yoshihara、IVESC'98、1998. 7.
20) Work function change of film surface upon segregation of substrate metal、M.Yoshitake and K.Yoshihara、14 th International Vacuum Congress(IVC-14), U.K.、1998. 9.
21) 機能性薄膜表面の自己組成回復カイネティクス、吉武道子、吉原一紘、日本金属学会秋期大会、98. 9.
22) The effect of X-ray scanning on intensity and binding energy of photoelectron peak and the line scanning analysis of an etched crater、M.Yoshitake and K.Yoshihara、International Symposium on Practical Surface Analysis '98、1998. 10.
23) 金属元素の表面偏析による結合状態の変化と仕事関数、吉武道子、吉原一紘、真空協会、1998. 11.
24) 薄膜上への基板元素の偏析予測、吉武道子、吉原一紘、日本金属学会春期大会、1999. 4.
25) Interface modification of coated materials for substrate material recycle、M.Yoshitake and K.Yoshihara、11th

International Conference of Woman Engineers and Scientists(iCwes11)、1999. 7.
26) Tailoring of Work Function by Surface Segregation、M.Yoshitake, Y.Aparna and K.Yoshihara、VASSCAA-1、1999. 9.
27) Prediction of Surface Segregation of Substrate Metal on Deposited Film、M.Yoshitake, Y.Aparna and K.Yoshihara、ECASIA'99、1999. 10.
28) AES/XPS 装置による仕事関数測定および仕事関数によるマッピング、吉武道子、PSA-99 (表面分析研究会)、1999. 11.
29) Ti 膜上での Cu の偏析濃度と仕事関数低下量との相関、吉武道子、Y.Aparna、吉原一紘、真空協会、1999. 11.
30) 薄膜 A/薄膜 B/基板 C における内部金属間化合物(A-C)形成とその基板リサイクルへの可能性、吉武道子、Y.Aparna、吉原一紘、日本金属学会秋期大会、1999. 11.
31) Investigation on segregation behavior of Nb/Ti/Cu multilayer films、Y.Aparna, M.Yoshitake and K.Yoshihara、ISSS-3、1999. 12.
32) Self-control Property of Surface Composition on Films、M.Yoshitake and K.Yoshihara、APF-5、2000. 3.
33) Kinetics of Surface Composition Recovery in Self-composition-control Films、M.Yoshitake and K.Yoshihara、APF-5、2000. 3.
34) Realization of Self-restorative Surface with Low and Stable Work Function、M.Yoshitake, Y.Aparna and K.Yoshihara、APF-5、2000. 3.
35) Stability of Work Function under Gas Exposure and Gas Gettering on the Ternary Self-composition-control Film、M.Yoshitake, Y.Aparna and K.Yoshihara、APF-5、2000. 3.
36) コーティング膜の上から行うコーティング膜／基板界面の改質、吉武道子、Y.Aparna、吉原一紘、金属学会春期大会、2000. 3.

(誌上)

1) Electric states of segregated metal atom on metal surfaces and its potential use for field emitter、Michiko Yoshitake and Kazuhiro Yoshihara, J.Vac.Sci.Tech.A13, 2407(1995).
2) Effect of Gas Adsorption on the Segregation Behavior of Substrate Cu on Ti Film、M.Yoshitake and K.Yoshihara, Appl.Surf.Sci. 100/101, 203(1996).
3) スパッタリング速度の定量的評価とそれを用いた組成回復速度の測定、吉武道子，吉原一紘. J.Surface Analysis, 2,368(1996).
4) Compositional and chemical state analysis of layered intermetallic compounds by line scanning of an etched crater with scanning XPS、Michiko Yoshitake and Kazuhiro Yoshihara, J.Surf.Anal., 3, 478(1997).
5) Ti 表面偏析 Nb インテリジェントゲッター、吉武道子，吉原一紘. 真空，40, 141(1997).
6) ゲッター作用を持つ Ti-Nb 膜の自己組成制御性、吉武道子，吉原一紘、電気学会電子材料研究会資料、FEM-97-7(1997).
7) 下地金属の薄膜表面への偏析による仕事関数変化の測定、吉武道子，吉原一紘. 真空，41, 230(1998).
8) The surface segregation of Ti-Nb composite film and its application to a smart getter material、Michiko Yoshitake and Kazuhiro Yoshihara, Vacuum, 51, 369(1998).
9) Nb 膜上に偏析した Ti 層の再生速度の温度依存性、吉武道子，吉原一紘. 金属学会誌,63, 252(1999).
10) The effect of X-ray scanning on intensity and binding energy of photoelectron peak and the line scanning analysis of an etched crater、Michiko Yoshitake and Kazuhiro Yoshihara, J.Surf.Anal., 5, 258(1999).
11) 金属元素の表面偏析による結合状態の変化と仕事関数、吉武道子，吉原一紘. 真空，42, 290(1999).
12) Work function control by surface segregation phenomenon on deposited films、M.Yoshitake and K.Yoshihara, Appl.Surf.Sci., 146, 97(1999).
13) Interface Modification of Coated Materials for Substrate Materials Recycle、M.Yoshitake and K.Yoshihara, Proceedings of 11th International Conference of Women Engineers and Scientists, p.425.(1999).
14) Self-control Property of Surface Composition on Films、M.Yoshitake and K.Yoshihara, Proceedings of 5th APF, p.613(2000).
15) Kinetics of Surface Composition Recovery in Self-composition-control Films、M.Yoshitake and K.Yoshihara, Proceedings of 5th APF, p.607(2000).
16) Realization of Self-restorative Surface with Low and Stable Work Function、M.Yoshitake, Y.Aparna and K.Yoshihara, Proceedings of 5th APF, p.603(2000).
17) Stability of Work Function under Gas Exposure and Gas Gettering on the Ternary Self-composition-control Film、M.Yoshitake, Y.Aparna and K.Yoshihara, Proceedings of 5th APF, p.599(2000).
18) Composition and work function mapping with electron spectroscopic techniques、M.Yoshitake, Proceedings of EMAS2000, p.175(2000).
19) Work Function and Surface Segregation Study on Nb/Ti/Cu Multi Layer Films、Y.Aparna, M.Yoshitake and K.Yoshihara, Jpn.J.Appl.Phys., 39, 4447(2000).
20) Prediction of Surface Segregation of Substrate Metal on Deposited Film、M.Yoshitake, Y.Aparna and

K.Yoshihara, Surf.Interface Anal., 30, 337(2000).
21) Tailoring of Work Function by Surface Segregation、M.Yoshitake, Y.Aparna and K.Yoshihara, to be published in Appl.Surf.Sci.,
22) A Novel Interface Modification Technique Applied from the Top of a Coated Layer、M.Yoshitake, Y.Aparna and K.Yoshihara、to be published in J.Vac.Sci.Tech.
23) General Rule to Predict Under-layer Segregation on Film Surface、M.Yoshitake, Y.Aparna and K.Yoshihara、to be published in J.Vac.Sci.Tech.

(特許)
1) 被覆金属材料の界面改質法、吉武道子、吉原一紘、特願2000-216689

発光性微結晶構造の創製と電子プローブ励起による評価・制御に関する研究

極限場研究
精密励起場ステーション
古屋一夫 *1，福田芳雄，田中美代子，石川信博 *2，齋藤鐵哉 *3，野田哲二，
吉原一紘 *4，宋　明暉 *5，周　　衛 *6，于　瀛大 *7
平成7年度～平成11年度

要約

シリコン（Si）は間接遷移半導体のため可視発光しないとされていたが，陽極電解法で結晶を微細化して形成される多孔質シリコン（PS）層が室温可視発光を示すことから，Siの発光デバイスとしての新たな可能性が注目されている。本研究では，微結晶構造によって特異な光学的・電気的性質を持つ物質を創製することを目的とし，PS層にいろいろな化学処理を行って表面の化学状態と構造を変化させ，これらと発光特性との関係を電子プローブ励起による局所分析法や赤外分光法などを用いて検討した。

低抵抗p型PS層は，表面のスポンジ状層と内部に広がる樹状構造から成っており，どちらの層にも酸化物が存在していた。発光に寄与するのは非晶質に囲まれた3nm以下のSi微粒子から成るスポンジ状層であり，粗大結晶でできた樹状構造からの発光はみられなかった。生成したままのPS層表面のSi原子は水素終端されており，これを室温エージングすると，表面のSi-H結合よりもバックボンドのSi-Siが容易に空気酸化され，赤色発光が強くなった。PS層の酸化物濃度と発光強度との間に密接な相関があった。NaOH，アンモニア水及び沸騰水で処理した実験では，化学状態は未処理のものとほぼ同じであるが，溶解のため多孔性構造が変化し，発光強度に変化がみられた。アンモニア／過酸化水素混合溶液で処理した実験では，表面Si-Hの脱水素を伴う酸化が起こり，PSは全く発光しなくなった。この消光したPSを塩酸，硫酸あるいは硝酸溶液中に浸せきすると，表面が水素化されるとともに，PSが再び発光するようになった。以上の結果から，PSの可視発光においては結晶微細化による量子閉じ込め効果が支配的要因であろうが，ほかに表面水素終端が必要であり，バックボンドSiの酸化によって発光が強くなることが分かった。

1　緒　言

物質・材料をマクロ機能の発現単位（10nm程度）以下のサイズまで微細化すると，電子の波動性に起因した特異な物性の発現が期待できる。シリコン（Si）やゲルマニウム（Ge）は間接遷移半導体のため可視発光しないとされていたが，この定説を覆す事実が報告され，新たな可能性が出てきた。その代表例が多孔質シリコン（PS）である。PSは，Si単結晶をHF水溶液中で電気化学エッチングして形成される多孔性の層であり，室温で強い（効率1～10%）可視フォトルミネッセンス（PL）を示すことが報告され[1),2)]，新しい発光素子としての可能性が強い関心を集めている。

PSの発光機構に関しては，Siがnmオーダーの微結晶となり量子閉じ込め（量子サイズ）効果が生じ，バンドギャップがバルクSiでの1.1eV（赤外域）から可視域まで拡大するという説が有力である[1)-3)]。しかし，この説だけでは説明できない実験事実も多数報告されている。PSの化学組成や酸化状態がPL特性に大きな影響を与えることから，表面の化合物（SiH_2[4)]，シロキセン[5)]，Si oxyhydrides[6)]）や酸化物欠陥（Si空孔）[7)]などを発光源とする説が提案され，またSi dangling bonds[8)]（非発光性欠陥）の重要性も指摘されている。このようにいろいろな説が提案されていることから，PS発光は一つのメカニズムで起きる現象ではないと考えられる。PSは陽極化成条件[9)]や化成後の環境条件に敏感なため，化学的に安定で再現性の良い発光を得るのが難しいという問題もある。本研究では，特異な光学的・電気的性質を持つ物質を創製することを目的とし，PS層にいろいろな化学処理を行って表面の化学状態と構造を変化させ，これらと発光特性との関係を電子プローブ励起による局所分析法や赤外分光法などを用いて検討した。

2　多孔質シリコンの構造と化学状態

2.1　はじめに

PSの発光が微細構造に起因するものか，あるいは表面化合物によるものかは明確でない。そこで低抵抗p型PS試料を用いて，透過型電子顕微鏡（TEM）により断面構造を観察するとともに，エネルギー分散型X線分光法（EDS）

---

*1　現在：企画室長
*2　現在：物性解析研究部
*3　現在：研究総務官
*4　現在：極限場研究センター長
*5　重点研究支援協力員
*6　清華大学（原子力交流制度招聘研究員）
*7　COEフェロー

により微小領域組成分析を行い，電子エネルギー損失分光法（EELS）により組成及び電子状態（物質の結合状態）を調べた。

2.2 実験方法

試料には比抵抗 0.04-0.06 Ω cm の p 型 Si（100）ウエハ（13 × 13 × 0.5mm）を用い，直径 10mm の表面以外に電解液が触れないようにしたテフロン製試料ホルダーに取付けて陽極とし，陰極として Pt 板を用いた。陽極酸化は 50wt % HF+ エタノール（容量比 1 : 1）混合溶液中で 297K において 100，200 及び 350mA/cm^2 の直流定電流密度で 10 秒間行った。陽極酸化した試料は，脱イオン水とエタノールで洗浄してから空気中で乾燥した。PS 層の厚さはそれぞれ約 800, 1250, 2000nm であった。

PL スペクトルの測定には浜松ホトニクス（株）製の時間分解蛍光寿命測定装置 C4780 を用いた。この装置は，励起光として窒素レーザーパルス（波長 337nm，パルス幅 300ps，周波数 10Hz，強度 70 μJ/pulse）を試料表面に照射して発生する蛍光を，分光器とストリークカメラにより光子計数法で検出する方式である。PL スペクトルは 370 ～ 800nm の波長範囲及び 0 ～ 40 μs の走査時間（励起後 40 μs まで。発光成分の大部分を占める）で室温において測定した。

PS 層の断面観察には日本電子（株）製の透過型電子顕微鏡 JEM-ARM1000（加速電圧 1000kV）を使用した。この顕微鏡には EDS と EELS が取付けてあり，微小領域の組成・状態分析に使用した。断面試料は，PS 層保護のため表面に Cr 蒸着を行ったもの 2 枚を蒸着面でエポキシ樹脂を用いて接着し，両側に無処理のウエハを 2 枚ずつ接合したブロックから切出した。そして，ディンプリング法とイオンミリング法で薄膜とし，観察を行った。

2.3 結果及び考察

PS 作製後測定した PL スペクトルを**図 1** に示す。波長約 640nm にピークを持つ赤色発光は，化成電流密度が高いほど強かった。**図 2** に 100mA/cm^2 で作製した PS 層の断面を[011]方向に沿って観察した TEM 像を示す。**図 2**（a）は

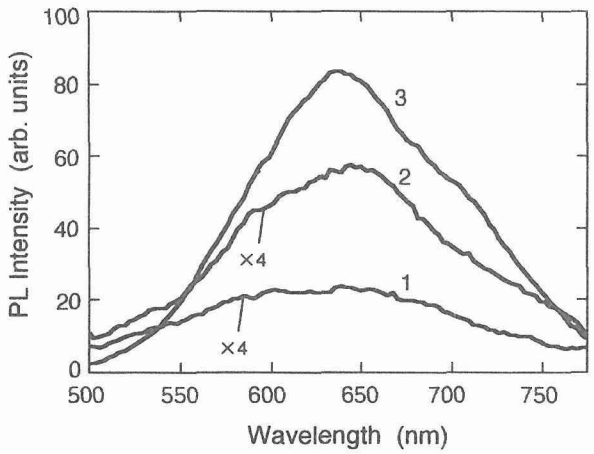


図 1 100-350mA/cm^2 の電流密度で 10s 間化成した低抵抗 p 型 PS の PL スペクトル 1 : 100mA/cm^2, 2 : 200mA/cm^2, 3 : 350mA/cm^2

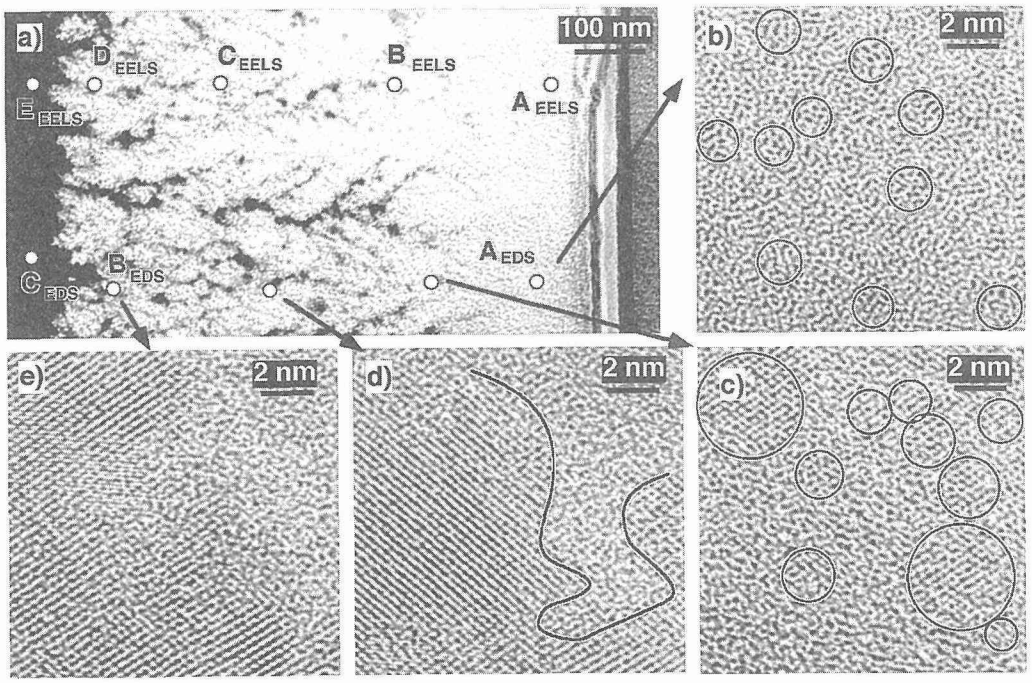


図 2 100mA/cm^2 で 10s 間化成した PS の断面 TEM 写真
a) 低倍率像，b)～ e)表面から内部へ位置を変えて観察した高分解能 TEM 像

PS層全体を示す低倍率像で，表面から深さ方向にわたって構造が不均一である。表面付近は厚さ150～200nmのスポンジ状構造から成っている。**図2**（b）に示す高分解能透過電子顕微鏡（HRTEM）像では非晶質中に直径2～3nmの微結晶が観察される。スポンジ状構造の奥には樹状構造が展開していた。このような2層構造はn型Siの場合にも報告されている[10]。ナノ結晶のサイズは表面から内部に入るにつれて大きくなっており、また化成電流密度が高くなるにつれて，結晶は細かくなった。PS層中央部の結晶サイズは10nmを超えており，これは量子サイズ効果による可視光発光を示す粒子サイズの限界値よりも大きい[11]。

図2（a）のA_{EDS}～C_{EDS}に相当する点を加速電圧1000keVでEDS分析した結果を**図3**に示す。**図3**（a）と（b）にはバックグランドスペクトルも示した。PS層中にかなりの量の酸素と炭素が存在している。O-Kαの強度は表面から内部に入ってもあまり変わらないが，C-Kαは弱くなる。PS層に多量の酸素が含まれていることはこれまでにも観察され，Si酸化物の中に生成した欠陥が発光に寄与しているとの説がある[7]。一方，炭素は電解液中及びその後空気中で吸着した有機物によるものと考えられ，最近これらにともなう青色発光が報告されている[12]。

SiとOの結合状態を調べるため，**図2**のA_{EELS}～E_{EELS}の各点について1000keVでEELSスペクトルを測定し，**図4**に示した。スペクトルはバックグラウンド除去処理を行ってある。Si-$L_{2,3}$エッジのエネルギーロスエッジ近接構造（ELNES）は結合元素の差によりエッジ形状と位置が大きく変化するため，本電子顕微鏡のエネルギー分解能で十分その差を測定できる。PS層表面近傍で得られたELNESでは，Si-O_4四面体（Si^{4+}）の“フィンガープリント”である108eVに大きなピークが観察された。このピーク高さはPS層内部に入るにつれて低下している。Schupplerら[13]は酸化したSi微結晶とPSの近接X線吸収微細構造（NEXAFS）を測定し，微結晶サイズが大きくなるにつれて，108eVのピークが低下し，Si^{0+}（100eV）のエッジとの間にSiO_xを示すブロードなピークが発生すると報告している。本実験でも同様のピーク低下が観察され，PS/Si界面ではSi^{2+}（103eV）と思われるブロードな形状が観察されている。O-Kエッジも同様の傾向を示した。すなわち，表面近傍において高濃度の酸素が検出された。Si素地からのO-Kエッジの弱い信号は自然酸化膜に由来するものであろう。表面近傍でのSiO_xの濃度を求めるため，バルクSiO_2のスペクトルを基準に図4Aのスペクトルから差し引き処理を行ったが，SiO_xと思われるピークは検出されず，発光との関係は明らかでなかった。

PS層中の酸素とシリコンの空間的な分布は発光機構を支

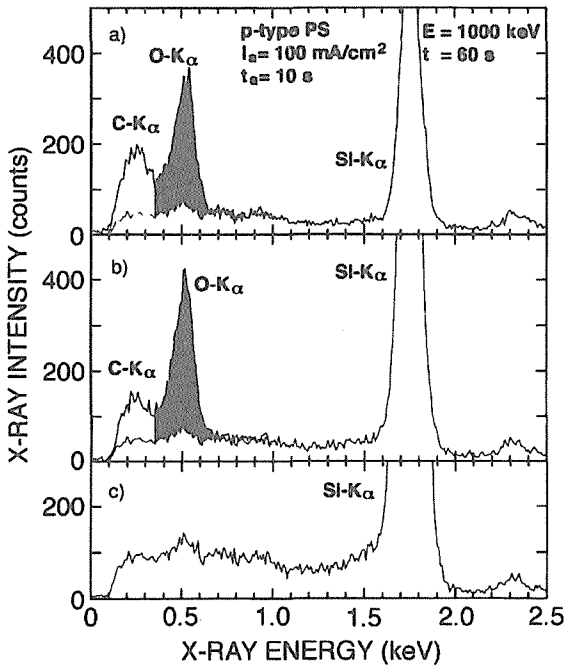


図3 PSのEDS分析結果(1000kV,60s)
a)～c)は図2のA_{EDS}～C_{EDS}位置で測定したスペクトル

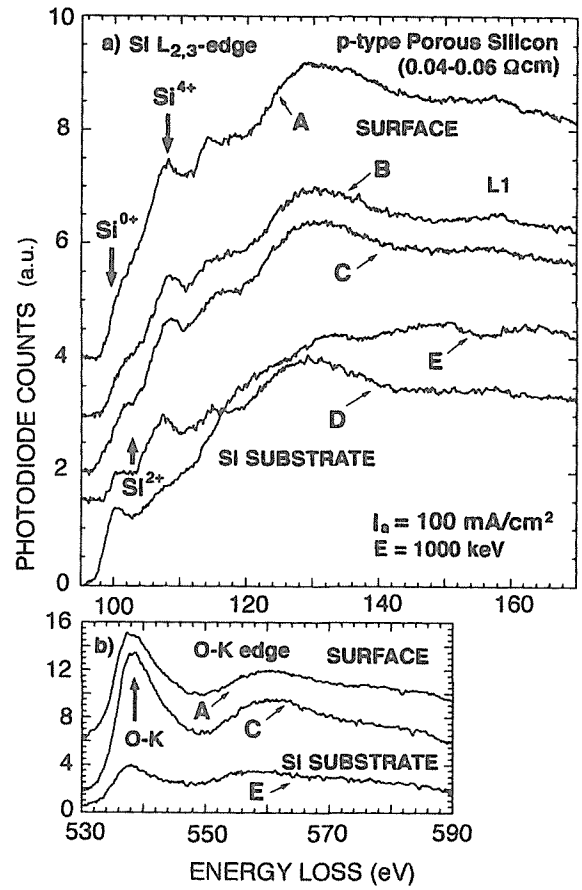


図4 PSのEELS分析の結果(1000kV)
a) Si $L_{2,3}$-edge, b)O K-edge
A～Eは図2のA_{EELS}～E_{EELS}の位置で測定したスペクトル

配するキーファクターであり，エネルギーフィルター透過電子顕微鏡法（EFTEM）によって評価した。スポンジ状構造と樹状構造との境界領域において Si-$L_{2,3}$ エッジ及び O-K エッジについて観察したゼロロスイメージと元素マッピングイメージを**図 5** に示す。形状と元素分布の間に良い一致が見られた。Si 構造は均一な形の結晶を持たず，骨格あるいは枯れた小枝のような形をとっている。Si 濃度は樹状構造において高いが，酸素濃度はスポンジ状構造において高い。ナノ結晶周囲の酸素分布は評価できないが，スポンジ状構造の領域で結晶が 3 nm より小さくなるほど酸素濃度が高くなることが分かる。本研究の結果は，Si ナノ結晶を含む不均一構造だけでなく，PS 層の局所化学状態，特に Si-complex 中の酸素の存在が重要であることを示している。

ナノ結晶中の量子閉じこめ効果による発光は Si あるいは Ge を注入した SiO_2 について研究されている[14),15)]。ナノ結晶のサイズはいろいろな温度での熱処理でコントロールされ，ほとんどの場合狭いガウス分布を示している。ナノ結晶の平均サイズが減少するにつれて，発光ピーク波長は赤から青色の領域にシフトすると報告されている。本研究でのナノ結晶のサイズ分布は表面からの距離によって変化しており Si と Si-O 構造が複雑なため，PL と粒子サイズとの対応関係は得られなかった。しかし，**図 2** においてナノ結晶のイメージが不明瞭であるということは，粒子の内側と外側の結晶構造が不完全であることを意味している。それゆえ，歪みがナノ結晶内の量子閉じ込め効果に影響を及ぼすかもしれない。

PS 層中の酸素がどのようなメカニズムで発光に関与するのか明らかではないが，得られた結果は Si-O 結合状態と Si ナノ構造の相互作用が PS 発光に対して重要であることを示唆している。

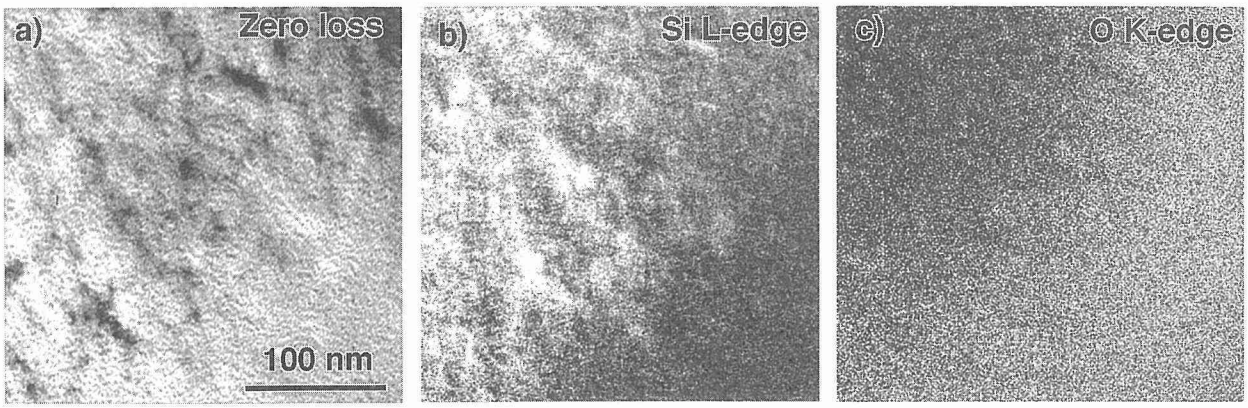


図 5　図 2 のスポンジ状／樹状構造の境界領域を観察したエネルギーフィルター TEM 像　エネルギーウインドウは 20V
a)弾性散乱電子によるゼロロスイメージ，b) Si $L_{2,3}$-edge による元素分布，c) O K-edge による元素分布

2.4　小括

(1) HRTEM 観察によって，PS 層表面付近に Si ナノ結晶が存在していることを確認した。

(2) EDS スペクトルで O-K α 信号を，また EELS スペクトルで 108eV の Si^{4+} フィンガープリントを同定することにより，PS 層中に酸素が酸化物の形で含まれていることを確認した。

(3) 得られた結果は Si-O 結合状態と Si ナノ構造との相互作用が PS 発光に対して重要であることを示唆している。

3　多孔質シリコンの自然酸化と発光

3.1　はじめに

前述のように，PS 層には酸素が酸化物の形で存在していることが電子プローブ励起分析法によって確認された。無数の微細孔を持つ PS 層は表面積が極めて大きい。PS は空気中で酸化しやすく，化学物質を吸着しやすい。また時間が経つにつれて，発光が変化すると報告されている[16)]。本研究では 6 ヶ月余りにわたって PS の室温エージングを行い，PL と化学状態変化の対応関係を詳細に検討した。

3.2　実験方法

試料には比抵抗 5-10 Ω cm の p 型 Si（100）ウエハ（直径 3mm，厚さ 0.5mm）を用い，オーミック接触をとるため背面に Al 蒸着を行い，真空熱処理（723K, 30 分）を行った。これを，直径 2mm の表面以外に電解液が触れないようにしたテフロン製試料ホルダーに取付けて陽極とし，陰極として Pt 板を用いた。陽極酸化は 50wt % HF+ エタノール（容量比 1 ： 2）混合溶液中で 297K において 10, 20, 30 及び 40mA/cm^2 の定電流密度で電気量が 80mA·min/cm^2 となるのに必要な時間行った。

透過赤外分光分析を行うため，PS 試料の表面側をワックスで被覆し，背面から研磨して Al を含む層を除去し，試料全体の厚さを 80 μm とした。付着したワックスはエタノールで十分に溶解除去した。この試料はポリスチレンケースに入れてアクリル製デシケータ中（298K，相対湿度

20-30 %）でエージングし，赤外分光測定と PL 測定の都度取り出し，測定後はデシケータに戻した。

透過フーリエ変換赤外（FTIR）分光法は日本電子（株）製 JIR-7000 を用いて行った。Si によるバックグランドの赤外（IR）吸収を差引くため，レファレンスとして 80 μm 厚さの Si ウエハを使用し，4000-400cm^{-1} の波数範囲で IR スペクトルを測定した。PL 測定，TEM 観察などの方法は 2.2 に記したものと同じである。

3.3 結果及び考察

エージング中のいろいろな時間において測定した PL スペクトルを**図 6** に示す。生成直後の as-prepared PS は弱い赤色発光を示し，エージング時間が経つにつれて発光が強くなった。発光バンドは 650nm（1.9eV）前後にピークを持つ幅広いものである。

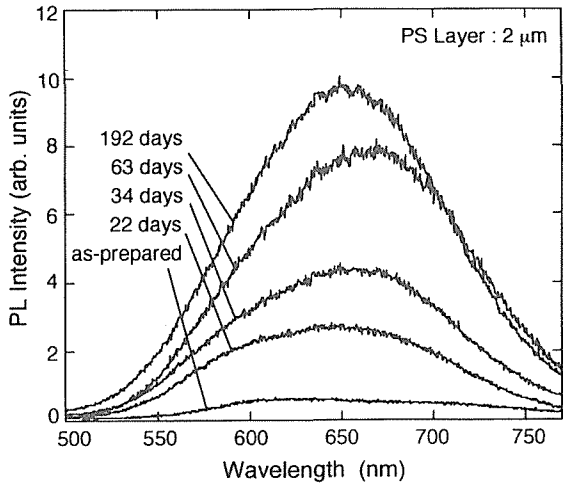


図 6 室温エージングによる PL スペクトルの変化
（高抵抗 PS 層）

エージング中のいろいろな時間において測定した FTIR スペクトルを**図 7** に示す。スペクトルには 10 ～ 11 個の吸収ピークが観察された。これらのピークは従来の研究[17)-19)]に照らして次のように帰属される。すなわち，630, 906, 1070 及び 1720cm^{-1} のピークはそれぞれ，Si-H 変角振動，SiH_2 はさみ振動，Si-O-Si 中の Si-O 伸縮振動，カルボニル基 C=O 伸縮振動とみなせる。2100cm^{-1} のピークは Si-H 伸縮であり，2250cm^{-1} のピークは O_3Si-H の Si-H 伸縮である。2865, 2926, 2975cm^{-1} の三つのピークはそれぞれ炭化水素 CH, CH_2, CH_3 の C-H 伸縮であり，3400cm^{-1} のピークは吸着水 H_2O と SiOH の O-H 伸縮に帰属される。875cm^{-1} 付近のピークは Oy-Si-Hx 変角（O-Si-H と略記）であり[20)]，2250cm^{-1}（O_3Si-H）のピークと同様のエージング挙動を示している。

Si-H や SiH_2 結合が，HF 水溶液でのエッチングによって Si 表面に生成することはよく知られており[21)]，水素終端と

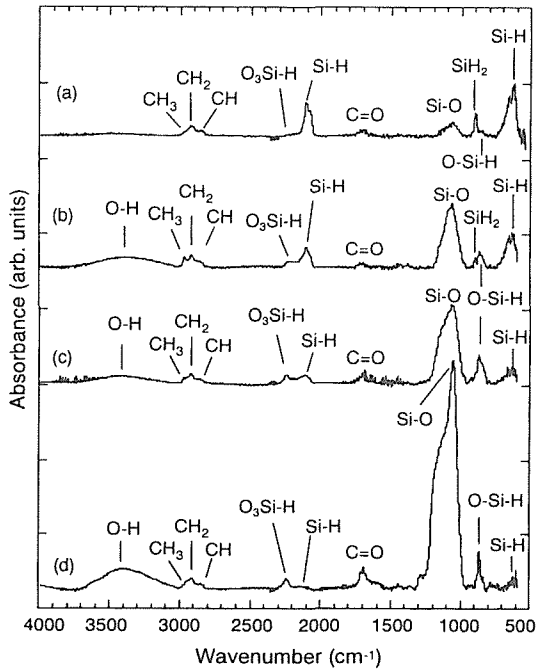


図 7 室温エージングによる PS の FTIR スペクトルの変化 （高抵抗 PS 層，厚さ 2 μm）
(a) 0 日，(b) 6 日，(c) 22 日，(d) 192 日

呼ばれている。Si-O のピークがエージング 0 日のスペクトルにみられたことは，PS が酸化しやすいことを示している。また，2250cm^{-1}（O_3Si-H）のピークは，酸化が表面の Si-H 結合ではなくバックボンドの Si-Si の部位で進むことを意味している[22)]。有機物質は試料作製の段階で吸着するだけでなく，プラスチック容器から揮発した成分や空気中の汚染物質も吸着しうる。

各種化学結合の赤外吸光度と PL 強度のエージング時間による変化を**図 8** に示す。吸光度は濃度と比例関係にある。**図 8** (a) から Si-H (630cm^{-1}) と SiH_2 (906cm^{-1}) の濃度はエージングによって減少するといえる。O_3Si-H (2250cm^{-1}) と O-Si-H (875cm^{-1}) は増加してほぼ飽和している。炭化水素はほとんど変化していない。O-H，C=O（**図 8**a）及び Si-O（**図 8**b）の濃度はエージング時間とともに増加している。一方，PL 強度は初めほとんど変わらないが，15 日を過ぎてから急速に増加し，やがてその増加は緩慢になる。図から O-H，C=O 及び Si-O は PL と関係があるようにみえるが，C=O は汚染によるものと考えられるので，アセトンで洗浄した後の FTIR スペクトルと比較してみた。その結果，アセトン洗浄によって O-H 吸光度は変わらず，Si-O は増加し，C=O は減少し，一方 PL 強度は増加したので，Si-O 結合が PL と関係があることが分かった。両者の間には**図 9** に示すように、密接な相関がみられた。しかし，SiO_2 はバンドギャップが約 9eV であるので，可視光域 (3.10-1.77eV，400-700nm) では発光しない。したがって酸化物自身以外の，酸素に関連した効果が発光に関与してい

ることが考えられる。なお，低抵抗 PS についても同様のエージング効果がみられた（4 章参照）。

PL の減衰挙動を知ることは発光機構を理解する上で重要である。**図 10** に PL 減衰曲線を示す。PL 減衰プロフィルは次の二つの指数関数でフィッティングすることができた。

$$I = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$$

ここで，I は PL 強度，A_1 と A_2 は定数，τ_1 と τ_2 は寿命時間，t は時間である。**図 10**（a）に示すように，τ_1 に比べて寿命の長い τ_2 成分の方が PL の主要成分であることが分かる。τ_2 は 3-40 μs の範囲にあり，エージング時間が経つにつれて，また PS 化成電流密度が増すにつれて長くなることが分かった。これに対し，τ_1 はエージング時間及び電流密度によらず 1-2 μs の範囲にあった。PL 減衰曲線は，いろいろな寿命時間を持った指数関数曲線の集合であり，発光性欠陥周囲の局所構造を反映していると思われる。Nishizawa ら[23]によると，PL 寿命時間 τ は次式で与えられる。

$$\tau = (k_1 + k_2 N_q)^{-1}$$

ここで，N_q は非発光性欠陥の密度，k_1 と k_2 は定数である。それゆえ，エージングによる PL 寿命時間の増加は PS 層中の非発光性欠陥（Si dangling bond）密度が酸化により減少するためかもしれない。したがって，酸素の効果としては，発光性欠陥の生成だけでなく非発光性欠陥の減少も考えられる。

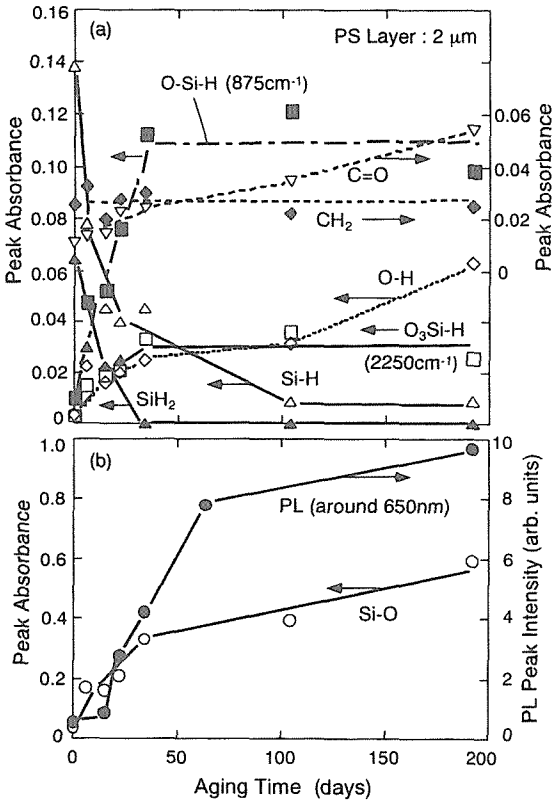


図 8 PS の化学結合赤外吸光度(a)及び PL 強度(b)のエージングによる変化

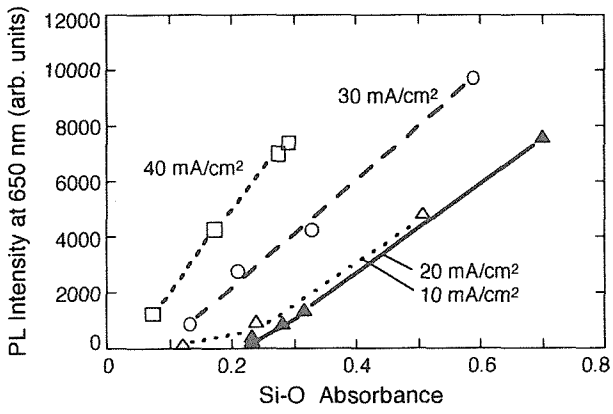


図 9 Si-O 吸光度と PL 強度との関係

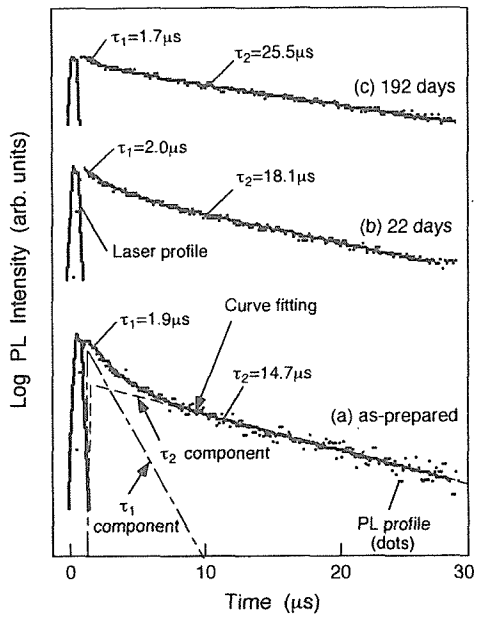


図 10 PL 減衰曲線(波長 650 ± 10nm，走査時間 0-40 μs で測定） 高抵抗 PS 層，厚さ 2 μm

図 11 に断面 HRTEM 観察の結果を示す。高抵抗 Si の場合は PS 層全体がスポンジ状構造から成っていた。10mA/cm^2 で作製した試料では，非晶質の中に直径 2-3nm の微結晶が観察されたが，40mA/cm^2 の試料ではみられなかった。20 及び 30mA/cm^2 の PS 層も非晶質であった。Si 粒子の構造は直径が 3nm 未満の場合，熱力学的に不安定なため非晶質化すると報告されている[24]。

PS の発光が量子サイズ効果によって起こるとすれば，直径 3nm 以下の粒子の場合，発光波長は 510nm 以下（緑～青色）である。また，空気酸化による粒子サイズ減少に伴う PL ピークの青色バンド側への移行（ブルーシフト）もみられるはずである[11]。しかし，そのような結果は本研究では得られなかった。これは次に述べるように酸化の影響

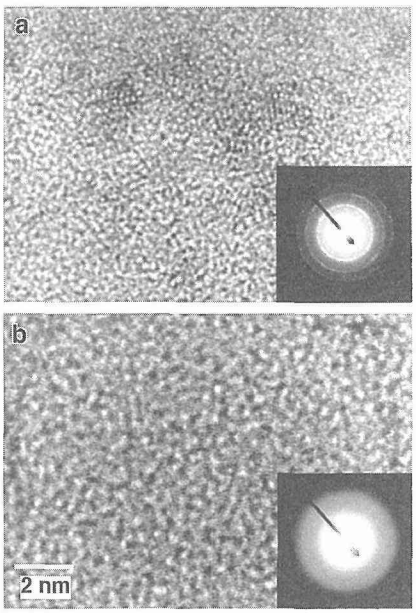


図 11 10(a)及び 40mA/cm^2(b)で化成した PS 層の断面 HRTEM 像

によるものと考えられる。越田ら[25]によると，光照射エッチングで粒子サイズが減少するにつれて真空中での PL は赤色から緑～青色へシフトするが，その試料を空気にさらすと数秒間で酸化が進行し，直ちに PL は赤色側へシフトするという。したがって，本研究においてエージング中にブルーシフトがみられなかったのは，Si 粒子のサイズが減少しなかったためではなく，酸化の影響のためといえる。つまり，本研究の結果は量子サイズ効果を否定するものではない。PS は 200K，1.33×10^{-3}Pa という低温，低酸素分圧でも酸化するといわれている[17]。エージング 0 日（5 時間経過後）の PS は明らかに酸化していた（**図 7**a）。それゆえ，さらに空気酸化が進行し粒子サイズが減少しても，PL ピーク位置は変化しなかったのであろう。このように PS の可視発光は，量子サイズ効果が支配的要因であろうが，そのほかに酸素関連効果が関与していると考えられる。酸素の効果は本研究では特定できていないが，発光性欠陥の生成や非発光性欠陥の減少が考えられる。

3.4 小括

(1) PS の赤色 PL 強度はエージング時間が経つにつれて増加するが，PL ピークの位置はシフトしない。
(2) PS 層中の Si-H，SiH_2，O_3Si-H，O-Si-H，O-H，CH_x（x=1-3）及び C=O の濃度と PL 強度との間に相関はみられない。
(3) Si-O 濃度と PL 強度との間には密接な相関がある。
(4) PS の可視発光は，量子サイズ効果が支配的要因であろうが，そのほかに酸素関連効果として発光性欠陥の生成や非発光性欠陥の減少が考えられる。

4 多孔質シリコンの化学処理と発光

4.1 はじめに

2 章及び 3 章で述べたように，空気中での PS の可視発光は一つのメカニズムで起こる現象ではないと考えられる。基本的には Si の微細化が必要であるが，酸化状態と表面終端が重要と考えられる。本章では，いろいろな化学処理を行った PS 層の PL 特性と構造，化学状態との関係を検討した結果について述べる。

4.2 実験方法

4.2.1 PS 試料の作製

試料には比抵抗 0.04-0.06 Ω cm の p 型 Si（100）ウエハを用い，PS の作製は 2.2 に記した方法により行った。化学処理の方法は次のとおりである。

4.2.2 NaOH 溶液処理

PS 試料を 0.05 % NaOH 水溶液に室温で 10 ～ 450 秒間浸せきした。処理した試料は脱イオン水で洗浄し，ろ紙で表面の水を吸収してから空気中で乾燥した。

4.2.3 沸騰水処理

沸騰した高純度水（17MΩ cm）中に PS 試料を 0 ～ 30min 浸せきした後，取出して空気中で乾燥した。

4.2.4 アンモニア／過酸化水素混合（APM）溶液及びアンモニア水処理

APM（1 % NH_4OH ： 30 % H_2O_2 ： H_2O ＝ 1 ： 1 ： 5，pH9.7）及びアンモニア水（0.00035 %，pH9.6）中に室温で 0 ～ 2700 秒間浸せきし，水洗，乾燥した。

4.2.5 酸溶液処理

APM に 1 分間浸せきしてから水洗乾燥した PS 試料を，1 %の塩酸，硫酸または硝酸溶液中に 0.5 ～ 3 時間浸せきした後，水洗，乾燥した。

4.2.6 測定

PL 測定，FTIR 測定，断面 TEM 観察の方法はこれまでと同じである。このほか PS 層の表面と劈開面の観察は，日本電子（株）製の走査型電子顕微鏡 JSM-6100 を用いて加速電圧 15kV にて行った。観察面には厚さ約 10nm の Au 薄膜を蒸着した。

4.3 結果及び考察

4.3.1 NaOH 処理による PL，構造及び化学状態の変化

NaOH 処理による多孔質シリコンの（a）化学結合赤外吸光度及び（b）PL 強度（波長約 650nm）の変化を**図 12** に示す。生成したままの PS（as-prepared PS）は赤色に発光するが，10 秒以上の NaOH 処理によってほとんど発光

しなくなった。図12（a）に示すようにas-prepared PSでは，化学結合のIR吸収は弱く（吸光度0.05～0.1），PL強度との対応関係は明らかでない。図13はNaOH処理によるPS層の表面及び断面の変化を示している。as-prepared PSの断面には樹状構造がみられるが，10秒間のNaOH処理で，厚さ約100nmの外側の層が消失している。この変化は断面TEMによっても確認されている。処理時間が増すにつれてPS層表面は荒くなり，断面の樹状構造は形が変わり，層の厚さが減少した。したがって，as-prepared PSのNaOH処理で起こるPLの急減はPSの化学変化のためというより表面層（スポンジ状構造）が消失したためといえる。

これに対し15ヶ月間エージングしたPSは，図12（b）に示すようにas-prepared PSの約5倍強度の赤色PLを示した。そしてNaOH処理時間とともにPS層中のSi-O結合が減少し，赤色PLは弱くなった。しかし450秒処理した後でもas-prepared PSより強く発光した。エージングしたPSの構造変化を図14に示す。空気酸化により断面の樹状構造は消えている（図14a, d）が，NaOH処理によって微細孔は拡大した（図14b, c, e, f）。しかし，PS層厚さはほとんど変わらず，表面層は部分的に残っていた。これらの結果は，エージングしたPSの強い発光が酸化した外表面層から発していることを示唆している。

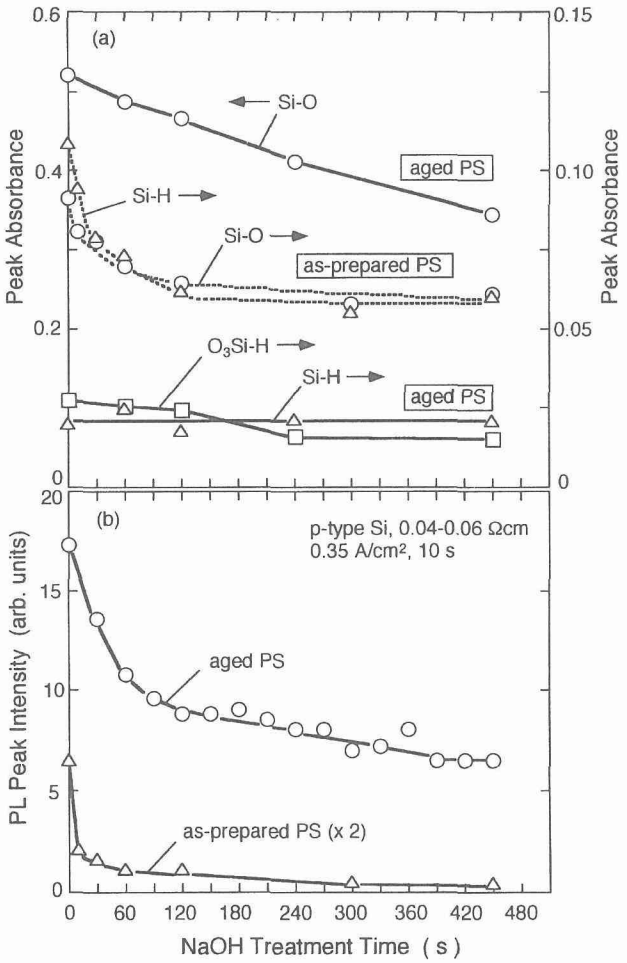


図12 PSの(a)化学結合吸光度と(b)PL強度のNaOH処理時間による変化（0.05 % NaOH，室温）

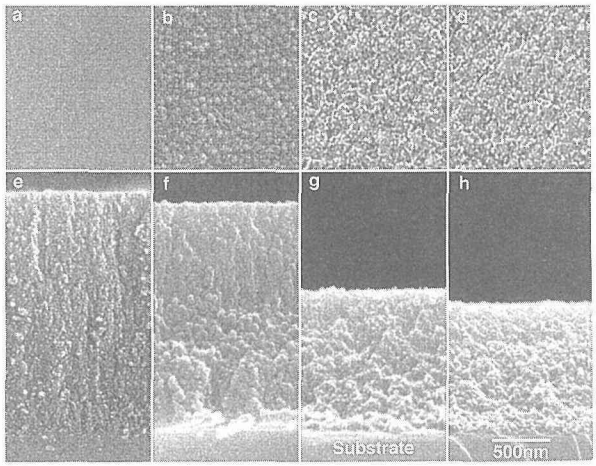


図13 いろいろな時間NaOH処理したas-prepared PSの表面(a-d)と劈開面(e-h)のSEM像　aとe：0s，bとf：10s，cとg：300s，dとh：450s
（PS層は低抵抗Siを0.35A/cm^{2}で10s化成）

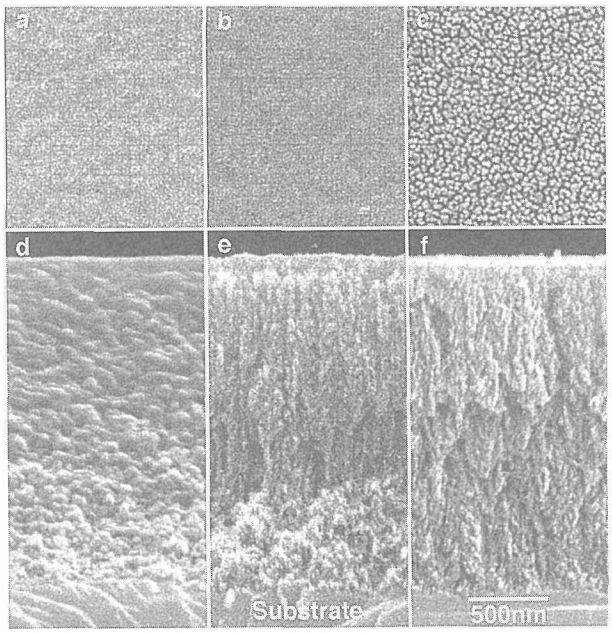


図14 15ヶ月エージングしたPSのNaOH処理による構造変化を示すSEM像（a-cは表面で，d-fは断面），aとd：0s，bとe：120s，cとf：450s
（PS層は低抵抗Siを0.35A/cm^{2}で10s化成）

4.3.2 沸騰水処理によるPL，構造及び化学状態の変化

沸騰水処理によってPS層の表面は荒らされ，厚さは減少したが，化学状態の変化はみられなかった。発光はほとんどの場合，赤色であったが，15分間の処理で部分的に青く発光することがあった。発光の寿命時間は赤色光で10～12μs，青色光で3～4nsであった。しかし，青色発光は再現性が極めて低いため，発光源を究明できなかった。

4.3.3 アンモニア水及びAPM処理によるPL，構造，化学状態の変化

アンモニア水及びAPM処理によるPSの発光スペクトルの変化を図15に示す。生成したままのPS（処理時間0秒）は640及び700nm付近に二つのピークを持つ赤色PLを示す。アンモニア水の実験では，10～60秒の処理でPLはほとんど変わらないが，300秒以上の処理で強くなった。これに対し，APM処理したPSはほとんど発光しなかった。化学処理による構造変化を図16及び図17に示す。アンモニア水処理によって，PS層の孔が拡大し厚さが減少した（図16）。これに対しAPM処理では，エッチング速度が極めて低いので構造変化はあまりみられなかった（図17）。FTIRスペクトル測定の結果を図18及び図19に示す。アンモニア水処理によってPSの化学状態は変わらず、表面のSi原子は主に水素化物を形成（図18），つまり水素終端されていた。しかしAPM処理を行うと，図19に示すようにSi水素化物である発光性のO_3Si-H, Si-H, O-Si-H[26]は減少するが，酸化物のSi-O結合は増加していた。

APM処理は，脱水素によって（i）発光性化合物を分解するか，あるいは（ii）Si dangling bond（非発光性欠陥）を増加することにより消光すると考えられる。本研究では，(i)と(ii)のどちらが支配的であるか決定できないが，いずれにしてもPL消光はPS表面の脱水素によるものと考えられる。

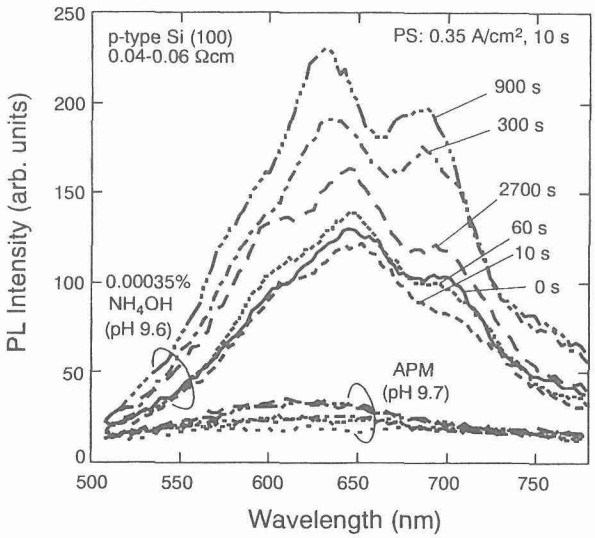


図15 アンモニア水及びAPMで処理したPSのPLスペクトル

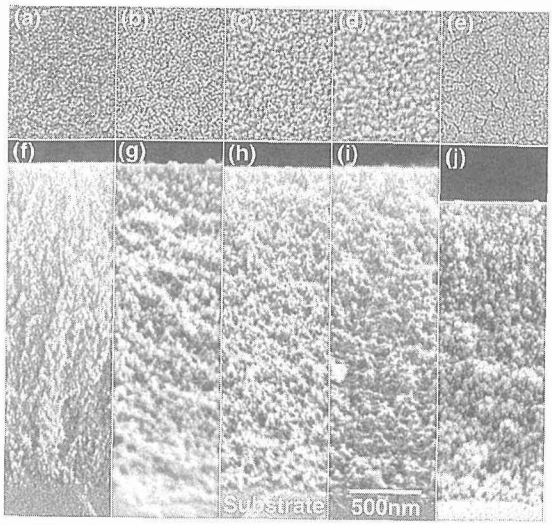


図16 アンモニア水で処理したPS層の構造変化を示すSEM像（a-eは表面で，f-jは断面） aとf：0s，bとg：10s，cとh：60s，dとi：300s，eとj：2700s （PS層は低抵抗Siを0.35A/cm^{2}で10s化成）

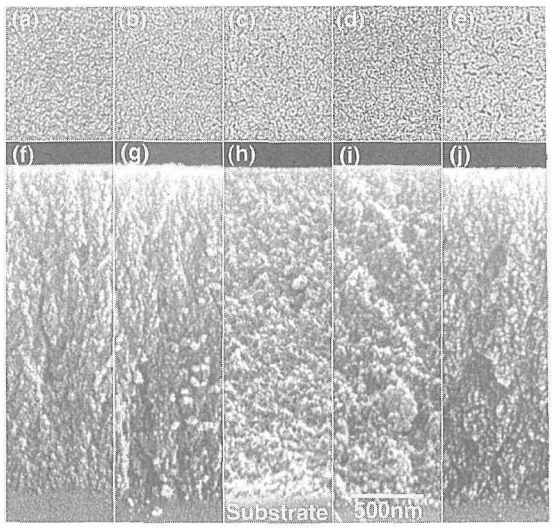


図17 APM処理したPS層の構造変化を示すSEM像（a-eは表面で，f-jは断面） aとf：0s，bとg：10s，cとh：60s，dとi：300s，eとj：2700s （PS層は低抵抗Siを0.35A/cm^{2}で10s化成）

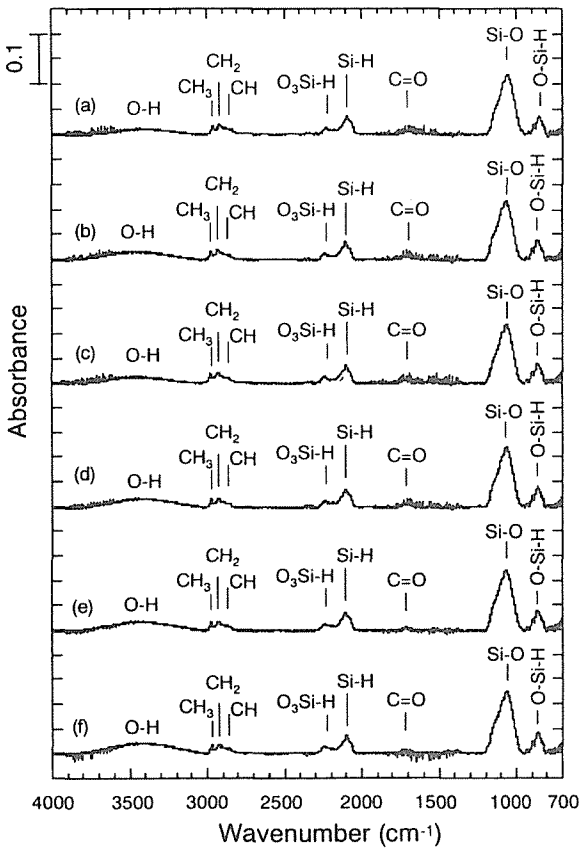


図 18　アンモニア水でいろいろな時間処理した PS 層の FTIR スペクトル
(a)0s，(b)10s，(c)60s，(d)300s，(e)900s，(f)2700s
（PS 層は低抵抗 Si を 0.35A/cm^2 で 10s 化成）

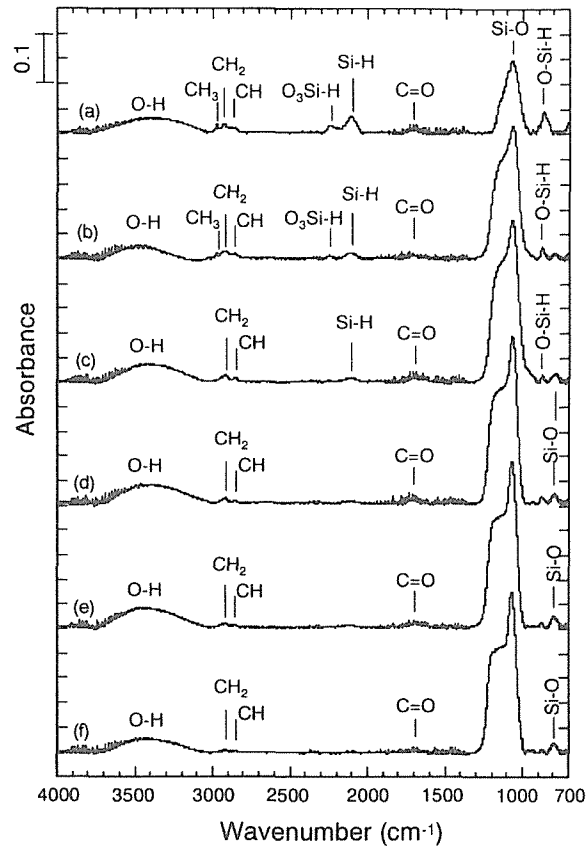


図 19　いろいろな時間 APM 処理した PS 層の FTIR スペクトル
(a) 0s，(b)10s，(c)60s，(d)300s，(e)900s，(f)2700s
（PS 層は低抵抗 Si を 0.35A/cm^2 で 10s 化成）

4.3.4　酸による発光回復

APM 処理で消光した PS を 1 %の塩酸，硫酸あるいは硝酸水溶液中に 30 分～ 3 時間浸せきすると，PS が再び発光するようになることが分かった。塩酸による発光回復の様子を**図 20** に示す。発光強度は PS 層生成直後の 48 ～ 65 %の値まで回復した。酸処理時間の経過とともに PS 層は溶解し，厚さが減少した。一方，酸処理による化学状態変化は**図 21** に示すように，APM 処理で脱水素された表面（b）が水素化され（c, d），発光性化合物である O_3Si-H，Si-H，O-Si-H が現れることが分かった。このほか，水素化の効果として Si dangling bond（非発光性欠陥）の減少が考えられる。

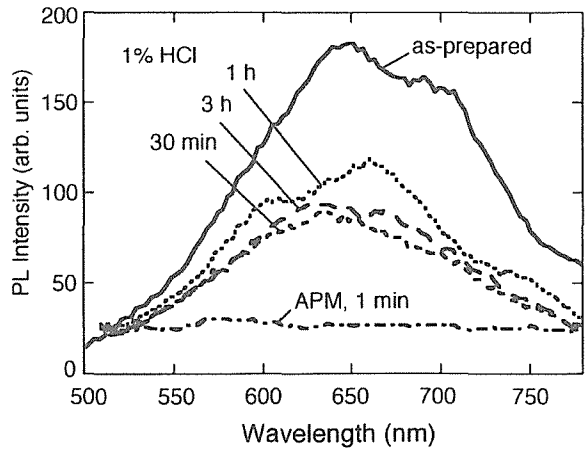


図 20　APM で消光した PS の塩酸による発光回復

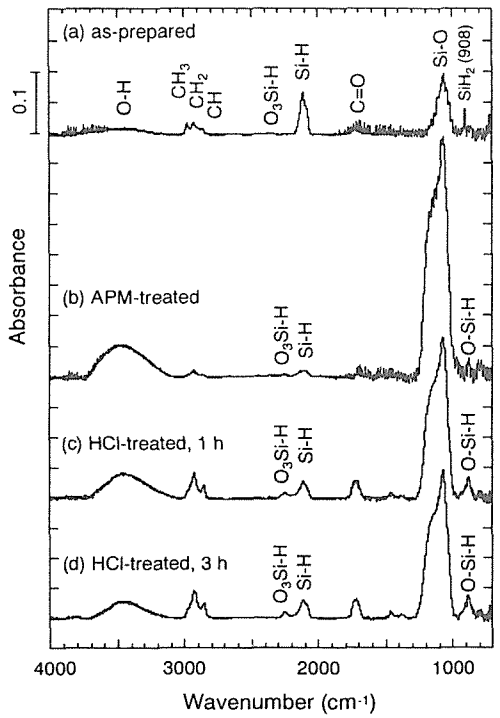


図 21 APM で消光した PS 及び塩酸により発光回復した PS の FTIR スペクトル

4.3.5 小括

(1) 低抵抗 p 型 PS の発光は，0.05 % NaOH で 10 秒間処理するとほとんど発光しなくなった。この PL 消光は，PS の化学状態変化よりも表面スポンジ状層が溶解したためである。15 ヶ月間エージングした PS 層はかなり酸化しているため，NaOH 溶液での溶解は緩慢で，PS 層厚さの変化はみられない。発光は NaOH 処理によって減少するが，450 秒間処理してもなお強い発光を示し，酸化した表面層が部分的に残っていた。これらの結果は，表面のスポンジ状層が発光に寄与することを示唆している。

(2) 沸騰水及びアンモニア水処理によって PS 層は溶解する。これらの処理で化学状態の変化はみられないが，構造は変化し、PL 強度も変化した。

(3) APM 処理による PL 消光は表面の脱水素化によるものと考えられる。

(4) APM 処理後の酸処理による発光回復は，表面水素終端によるものと考えられる。

5 結 言

本研究では，PS 層に対していろいろな化学処理を行って PL 特性，構造及び化学状態の変化を詳細に比較検討した。得られた結果は次のとおりである。

(1) 低抵抗 p 型 PS 層は，表面側の厚さ 150 ～ 200nm のスポンジ状構造と内部に展開する樹状構造とから成っており、どちらの層にも酸化物が存在していた。スポンジ状構造には非晶質に囲まれた直径 2-3nm の Si ナノ結晶が存在しており，内部へ入るにつれて結晶サイズは増加する。樹状構造には 10nm を超える結晶が観察された。

(2) 室温エージングの間，PS 層中の Si-O 結合の濃度が増加し，赤色発光が強くなった。空気酸化は，表面の Si-H 結合よりもバックボンドの Si-Si の部位で容易に起きた。

(3) PS 層を NaOH，アンモニア水及び沸騰水で処理した実験では，化学状態は未処理のものと同じであるが，溶解により多孔性構造が変わり，その結果発光強度が変化した。発光に寄与するのはスポンジ状層であった。

(4) APM 処理実験では，構造変化はあまりみられないが，表面 Si-H 結合部で脱水素を伴う酸化が起こり，発光しなくなった。

(5) この消光した PS を塩酸，硫酸あるいは硝酸溶液中に浸せきすると，表面が水素化されるにつれて，PS が再び発光するようになった。

(6) PS の可視発光においては結晶微細化による量子閉じ込め効果が支配的要因であろうが，ほかに表面水素終端が必要であり，バックボンド Si の酸化が発光を強めた。水素終端の効果として，非発光性欠陥の減少や発光性化合物の生成が考えられる。また，酸素の効果としては発光性欠陥及び化合物の生成や非発光性欠陥の減少が考えられる。

参考文献

1) Canham, L.T. : Appl. Phys. Lett.,**57**(1990),1046.
2) Lockwood, D.J.: Solid State Commun.,**92**(1994),101.
3) Koshida, N.and Koyama, H.: Jpn J. Appl.Phys.,**30**(1991), L1221.
4) Tsai,C.,Li,K.-H.,Sarathy,J.,Shih,S.,Campbell,J.C., Hance,B.K. and White,J.M.: Appl.Phys.Lett.**59**(1991), 2814.
5) Brandt,M.S.,Fuchs,H.D.,Stutzmann,M.,Weber,J. and Cardona,M.,: Solid State Commun.,**93**(1995),473.
6) Steckl,A.J., Xu,J., Mogul, H.C. and Prokes, S.M.: J.Electrochem.Soc., **142**(1995),L69.
7) Prokes,S.M. and Carlos,W.E.: J.Appl.Phys.,**78**(1995), 2671.
8) Tischer,M.A.,Collins,R.T.,Stathis,J.H. and Tsang, J.C.: Appl. Phys. Lett.,**60**(1992),639.
9) 執行和浩，瀬尾眞浩，安住和久，高橋英明：表面技術，**47**(1996),157.
10) Takemoto,K.,Nakamura,Y.and Nittono,O.: Jpn.J.Appl. Phys.Part Ⅰ,**33**(1994),6432.
11) Takagahara,T. and Takeda, K.: Phys. Rev.B,**46**(1992) 15578.
12) Canham, L.T., Loni, A., Calcott, P.D.J., Simons, A.J.,

Reeves, C., Houlton, M.R., Newey, J.P., Nash,K. J. and Cox,T.I: Thin Solid Films,**276**(1996),112.
13) Schuppler,S,Friedman,S.L.,Marcus,M.A.,Adler,D.L., Xie,Y.H.,Ross,F.M.,Chabal,Y.J.,Haris,T.D.,Brus, L.E.,Brown,W.L.,Chaban,E.E.,Szajowski,P.F., Christman,S.B.andCitrin,P.H.: Phys.Rev.B,**52**(1995), 4910.
14) Yang,C.M.,Shcheglov,K.V.,Vahala,K.J.and Atwater,H.A.: Nucl.Instr.MethodsPhys.Rev.B,**106**(1995),433.
15) Min,K.S.,Shcheglov,K.V.,Yang,C.M.,Atwater,H.A., Brongersma,M.L. and Polman,A.: Appl.Phys.Lett.,**69** (1996)2033.
16) Ito,T. and Hiraki,A.: J.Lumin.,**57**(1993),331.
17) Gupta,P.,Colvin,V.L.and George,S.M.: Phys.Rev.B,**37** (1988),8234.
18) Borghesi,A.,Sassella,A.,Pivac,B.and Pavesi,L.: Solid State Commun.,**87**(1993),1.
19) Ogata,Y.,Niki,H.,Sakka,T. and Iwasaki,M.: J.Electrochem.Soc., **142**(1995),195 and 1595.
20) Mawhinney,D.B,Glass,Jr,J.A. and Yates,Jr,J.T.: J.Phys.Chem.B, **101**(1997)1202.
21) 伊藤利道，加藤剛久：応用物理，**57**(1988),1710.
22) Kato,Y.,Ito,T. and Hiraki,A.: Jpn.J.Appl.Phys.Part Ⅱ, **27**(1988), L1406.
23) Nishizawa,H.,Watanabe,E.,Ito,D,Takiyama,M.,Ieki,A. and Ohki,Y.: J. Appl. Phys.,**78**(1995),842.
24) Veprek,S.,Iqbal,Z. and Sarott,F.-A.: Phil. Mag.B,**45** (1982)137.
25) 越田信義：応用物理，**66**(1997),437. Mizuno,H.,Koyama, H. and Koshida,N.: Appl.Phys.Lett.,**69**(1996),3779.
26) Gole,J.L. and Dixon,D.A.: J.Phys.Chem.B,**101**(1997), 8098.
27) Gole,J.L.,Dudel.F.P.,Grantier,D. and Dixon,D.A.: Phys.Rev.B,**56**(1997)2137.

研究発表

(口頭)

1) ポーラス Si の発光特性に及ぼす長時間エージングの効果,福田芳雄，古屋一夫，石川信博，田中美代子，斎藤鉄哉，D.S. Winatapura，応用物理学会,1996. 3，朝霞.
2) シリコン自然酸化皮膜からの青色フォトルミネッセンス，福田芳雄，古屋一夫，石川信博，応用物理学会,1996. 9，福岡.
3) ポーラスシリコンの自然酸化による可視発光バンドの変化，福田芳雄，古屋一夫，石川信博，表面技術協会，1996. 9，堺.
4) 超高圧電顕による EELS と EDS:装置の現状と問題点，古屋一夫，宋　明暉，福田芳雄，日本電子顕微鏡学会第41回シンポジウム, 1996. 10，京都.
5) Correlation Between Photoluminescence and Local Chemical States of Porous Silicon by Means of Electron Energy Loss Spectroscope, Song, M., Fukuda, Y. and Furuya, K., 2nd International Symposium on Advanced Physical Fields (APF-2), 1997. 2, Tsukuba.
6) Chemical Analysis and High Resolution Transmission Electron Microscopy of Porous Silicon with a High-Voltage TEM at 1000 keV, Furuya, K., Song, M. and Fukuda,Y., 2nd International Symposium on Advanced Physical Fields (APF-2), 1997. 2, Tsukuba.
7) ポーラス Si の可視発光強度の基板抵抗依存性に関する一考察，福田芳雄，古屋一夫，宋　明暉，野田哲二，表面技術協会, 1997. 3，東京.
8) 多孔質シリコンの発光と EELS スペクトルの関係，古屋一夫，宋　明暉，福田芳雄，日本金属学会, 1997. 3，東京.
9) エージングしたポーラスシリコンの Si 空孔に関連した発光，福田芳雄，古屋一夫，石川信博，斎藤鉄哉，応用物理学会, 1997. 3，船橋.
10) ポーラスシリコンの赤色発光と EELS による化学状態の比較，宋　明暉，福田芳雄，古屋一夫，日本電子顕微鏡学会, 1997. 5，尼崎.
11) 多孔質シリコン層中の化学結合に及ぼす室温エージングの影響，福田芳雄，古屋一夫，応用物理学会, 1997, 10，秋田.
12) Energy Loss Spectroscopy and Electron Microscopy of Photoluminescent P-type Porous Silicon Treated with NaOH Solution, Song, M., Zhou, W., Fukuda, Y. and Furuya, K., 3rd International Symposium on Advanced Physical Fields (APF-3), 1998. 2, Tsukuba.
13) アルカリ化学溶解による多孔質 Si 発光特性の変化，福田芳雄，古屋一夫，周　衛，日本金属学会, 1998. 3，東京.
14) ポーラスシリコンの赤色発光を消光するアルコール分子 OH 基の吸着，志村美知子，吉田　潔，奥村次徳，福田芳雄，応用物理学会，1998. 3，八王子.
15) EELS と TEM による発光性ポーラスシリコンの NaOH 処理効果の研究，宋　明暉，福田芳雄，古屋一夫，日本電子顕微鏡学会, 1998. 5，仙台.
16) EELS and TEM studies on NaOH solution treated p-type porous silicon after anodization, Song, M., Fukuda, Y. and Furuya, K., 14th International Congress on Electron Microscopy, 1998. 8, Cancun, Mexico.
17) アンモニア処理した多孔質シリコンの黄色発光，福田芳雄，于 瀛大，古屋一夫，日本金属学会, 1998. 9，松山.
18) 沸騰水処理した多孔質シリコンの青色発光，福田芳雄，于 瀛大，古屋一夫，日本金属学会, 1999. 3，東京.
19) アンモニア／過酸化水素溶液による多孔質 Si フォトルミネッセンスの消光，福田芳雄，于 瀛大，古屋一夫，

日本金属学会, 1999. 11, 金沢.
20) Fabrication and Optical Properties of the 2D Photonic Macroporous Silicon Structures, Karachevtseva, L., Litvinenko, O., Fukuda, Y. and Furuya, K., 5th International Symposium on Advanced Physical Fields (APF-5), 2000. 3, Tsukuba.
21) Photoluminescence Change of As-Prepared and Aged Porous Silicon with NaOH Treatment, Fukuda, Y., Zhou, W., Furuya, K. and Suzuki, H.,5th International Symposium on Advanced Physical Fields (APF-5), 2000. 3, Tsukuba.
22) 多孔質 Si フォトルミネッセンスの消光と回復, 福田芳雄, 古屋一夫, 日本金属学会, 2000. 3, 横浜.
23) Photoluminescence in complex microporous-macroporous silicon structures, Karachevtseva, L., Litvinenko, O., Fukuda, Y. and Furuya, K., 5th International Conference "Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics", 2000. 5, Kyiv, Ukraine.
24) Photoluminescence of Micropore-Macropore Silicon Structures, Karachevtseva, L., Litvinenko, O., Fukuda, Y. and Furuya, K., NATO/EC Advanced Research Workshop, "Frontiers of Nano-Optoelectronic System: Molecular-Scale Engineering and Processes", 2000. 5, Kyiv, Ukraine.

(誌上)

1) 超高圧電顕による EELS と EDS: 装置の現状と問題点, 古屋一夫, 宋 明暉, 福田芳雄, 日本電子顕微鏡学会第41回シンポジウム論文集(1996), p.107.
2) Chemical Analysis and High Resolution Transmission Electron Microscopy of Porous Silicon with a High-Voltage TEM at 1000 keV, Furuya, K., Song, M., Fukuda, Y., Noda, T. and Saito, T., J. Surface Analysis, **3**(1997), 233.
3) Correlation Between Photoluminescence and Local Chemical States of Porous Silicon by Means of Electron Energy Loss Spectroscopy, Song, M., Fukuda, Y. and Furuya, K., J. Surface Analysis, **3**(1997), 446.
4) Aging behavior of photoluminescence in porous silicon, Fukuda, Y., Furuya, K., Ishikawa, N. and Saito, T., J. Appl. Phys., **82**(1997), 5718.
5) 多孔質シリコン層中の化学結合に及ぼす室温エージングの影響, 福田芳雄, 古屋一夫, 表面技術, **49**(1998), 63.
6) Energy Loss Spectroscopy and Electron Microscopy of Photoluminescent P-type Porous Silicon Treated with NaOH Solution, Song, M., Zhou, W., Fukuda, Y. and Furuya, K., J. Surface Analysis, **4**(1998), 365.
7) EELS and TEM studies on NaOH solution treated p-type porous silicon after anodization, Song, M., Fukuda, Y. and Furuya, K., Proc. of 14th International Congress on Electron Microscopy, edited by Benavides, H.A.C. and Yacaman, M.J.(Institute of Physics Publishing, Philadelphia), **3**(1998), 621.
8) Photoluminescence Change of As-Prepared and Aged Porous Silicon with NaOH Treatment, Fukuda, Y., Zhou, W., Furuya, K. and Suzuki, H., J. Electrochem. Soc., **146**(1999), 2697.
9) Local chemical states and microstructure of photoluminescent porous silicon studied by means of EELS and TEM, Song, M., Fukuda, Y. and Furuya, K., Micron, **31**(2000),429.
10) Photoluminescence Change of As-Prepared and Aged Porous Silicon with NaOH Treatment, Fukuda, Y., Zhou, W., Furuya, K. and Suzuki, H., Proc. of 5th International Symposium on Advanced Physical Fields (APF-5), edited by Yoshihara, K. (NRIM, Tsukuba), p.107(2000).
11) Fabrication and Optical Properties of the 2D Photonic Macroporous Silicon Structures, Karachevtseva, L., Litvinenko, O., Fukuda, Y. and Furuya, K., Proc. of 5th International Symposium on Advanced Physical Fields (APF-5), edited by Yoshihara, K. (NRIM, Tsukuba), p.115(2000).
12) Quenching of Porous Silicon Photoluminescence by Ammonia Hydrogen Peroxide Mixture, Fukuda, Y., Yu, Y., Zhou, W., Furuya, K. and Suzuki, H., J. Electrochem. Soc., **147**(2000),3917.

強磁場による化学反応の制御

極限場研究
強磁場ステーション
阿部晴雄、高澤　健、橋本伸久 *、木戸義勇 **、西沢　潔 ***
平成 8 年度～平成 11 年度

要約

本研究は、当所の強磁場ステーションに整備されている各種の磁石を使用して、これまでに化学者が使用してきた 2T（テスラ）以下の磁場より一桁大きい強磁場領域で、溶液中の光化学反応の磁場効果、電子励起分子のダイナミクスに対する磁場効果を探索し、強磁場による化学反応の素過程に対する影響を分子論的に解明することを目的としている。これは、強磁場を利用して化学反応を制御しようとする試みのための基礎研究である。

ラジカル対を反応中間体として経由する化学反応が通常磁場により顕著な磁場効果を示すことは、これまでに実験事実としても理論的解釈としても、ほぼ確立した研究分野となっている。本研究では、あらたに反応中間体の消長をナノ秒領域で観測できるレーザー過渡吸収測定装置を製作し、それにビッター型コイルと大型コンデンサバンクを使用したパルス磁石システムを開発して、30T までの強磁場下で反応の動的過程を追跡できる手法を開発することに成功した。これを使って、ベンゾフェノンおよびその置換体のミセル溶液中のでの水素引き抜き反応に、強磁場領域ではじめて観測できる磁場効果を発見した。また、3-メトキシベンゾフェノンのチオフェノールからの水素引き抜き反応にも、新たな磁場効果を観測することに成功した。これらの結果は、前者は従来理論に追加を、後者の結果は理論予測の訂正を迫るものである。

一方、気相中の電子励起分子からの発光収率が磁場によって影響を受けることはよく知られている事実であるが、その分子論的な解釈が一般的に受け入れられているわけではない。これは系統的な研究が少ないことが一因である。しかし、磁場が電子励起分子から起こる無輻射遷移の速度に影響を与えることは間違いない。本研究では、これまでの通常磁場での実験結果を説明する我々が提唱した理論的解釈の正当性を確かめるため、さらに 30T までの強磁場が励起分子の動的過程に及ぼす磁場効果を探索して、その解明を目指している。伝導冷却型の超電導磁石を用いて 10T までの磁場を発生し、これを波長可変パルスレーザーと組み合わせて新たに気相電子励起分子からの発光やイオン電流を検知する分光装置を開発し、常磁性分子である一酸化窒素を試料として実験を行った。その結果、強磁場によるエネルギー準位の複雑な変化を観測し、それを理論計算により完全に解釈することができた。さらに、二台の波長可変パルスレーザを使って、分子の多重共鳴を利用して、イオン化ポテンシャル付近の高励起電子状態を作り、そこから起こる自動イオン化や Rydberg 状態のエネルギー準位に顕著な磁場効果を観測した。さらに、イオン化ポテンシャルより高いエネルギー領域では、強磁場で初めて観測できるランダウレベルを直接観測することに成功した。これはこれまで困難であった分子由来のランダウレベルの世界初の観測例である。さらに水冷銅磁石を用いて 25T までの強磁場で、励起電子準位の変化を観測した。その結果、隣り合う回転準位が磁場によって大きく混合し、ゼロ磁場では光学遷移禁制の準位を観測することができた。このことは、分子の自由回転が磁場によって阻害されたことを意味している。

1. 緒言

最近、日本での研究を中心として、溶液中のラジカル対，ビラジカルの関与する反応や気相電子励起分子の発光や反応に外部磁場が大きな影響を与えることがわかり、磁場によって化学反応を制御することは夢ではなくなりつつある。溶液中の光化学反応の磁場効果はラジカル対機構で系統的に説明され、もはや応用研究の段階にさしかかっている。一方、気相励起分子の発光や反応に対する磁場効果の機構については系統的研究が少なく、まだ問題点が多く残されており、強磁場下での研究が期待されている。また、燃焼反応やプラズマ中での気相反応に対する強磁場の影響・機構解明についての系統的研究は皆無に近い状況である。

このような状況下で、これまでの研究は常伝導磁石を用いて 2T（テスラ）以下の磁場で行われていた。本研究では新材料の創出のための基礎研究として、10T 以上の強磁場による化学反応の制御を試みる。そのために、溶液中の電子励起分子から起こる光化学反応を 40T 級パルス磁場下で、また気相中の燃焼反応やプラズマ中の発光・反応を

* 重点研究特別協力員
** 機能特性研究部
*** 理化学研究所・分子光化学研究室

10T 以下の定常磁場下で観測し、反応中間体の収量や反応速度に及ぼす強磁場の影響およびその機構を分子論的に解明する事により、強磁場による化学反応の制御を目指す。

本研究の課題は以下の２つに大別できる。

① 40T 級パルス磁場下での光化学反応の機構解明

反応開始光としてYAGレーザーの3倍波（355nm）、反応中間体の過渡吸収測定光としてキセノンフラッシュ光を用い、パルス磁石と組み合わせたナノ秒ホトリシス測定装置を開発・製作し、主に溶液中での光化学反応の測定を行うことにより、強磁場下での光化学反応を解明する。

② 20T 級定常磁場下での気相化学反応の機構解明

反応開始光、検出光ともに波長可変の色素レーザーを用い、エネルギー領域で 0.1cm^{-1}、時間領域で 10ns の分解能で反応中間体の生成・消滅を追跡する分光測定装置を開発・製作し、これを用いて気相反応に対する強磁場の影響機構を解明する。

2　40T 級パルス磁場下での光化学反応の機構解明

2. 1　緒言

通常の電磁石が発生できる 2T 以下の磁場が化学反応や生体内反応にどのような影響をあたえるのか、ということは長い間にわたって科学上の謎の一つであると言われてきた。1970 年代以前にも、化学反応に磁場が影響を与えたという多数の報告があったが、再現性に乏しく、また理論的裏付けもなされていなかった。当時の科学者の多くは、通常磁場が化学反応に影響を与えることはない、と信じていたのである。これは、エネルギー面から見ると無理のないことであった。1T の磁場が電子スピンに与えるゼーマンエネルギーは約 3cal/mol であり、核スピンにいたってはさらにその千分の一のエネルギー変化しかおこさないのである。これに対して常温の熱エネルギーは 600cal/mol であり、典型的な化学反応の活性化エネルギーは 10,000cal/mol である。したがって、エネルギーの観点からは、もし磁場が化学に影響を与えるとしても、観測できないくらい小さな影響であろうと考えられていた。

1970 年第の中頃、溶液中の光化学反応によって生じる反応中間体であるラジカル対を経由する反応が通常磁場によって大きな影響を受けることが発見された[1),2)]。それ以来、今日に至るまで、2T 以下の磁場下で多くの反応系で生成物収量や反応速度に顕著な磁場効果が発見され、理論的な研究も著しい進展をみせた。弱い磁場でも、ラジカル対の中の相対的なスピンの向きを変換することができ、これがこの反応中間体に引き続いておこる反応過程の速度に大きな影響を与えることが分かってきたのである。このように、通常磁場下での磁場効果を利用した化学反応の制御や同位体分離は、すでに基礎学問としての時期が終わりつつあり、すでにさまざまな応用研究が行われている。これまでの磁場効果の理論が正しければ、当然、2T以上の強磁場領域における磁場効果も正しく予言できるはずであるが、いまだ、強磁場下における実験はほとんどなかったのである。また、強磁場でなければ顕在化しない現象もあるにちがいない。本研究では、強磁場ステーションで10T以上の強磁場を日常的に使用できることの利点をいかして、これまで化学者が扱ったことがなかった超強磁場下での化学反応の磁場効果を探索し、その分子論的解明を目標として研究を始めた。

2.2　実験と考察

新たに開発したパルス磁石とレーザー閃光過渡吸収測定装置の模式図を**図 1** に示す。パルス磁石は我々が設計した銅銀合金製ビッター型コイルを用い 125kJ のコンデンサバンクによって励磁される。このときの発生磁場の時間変化を**図 2** に示す。磁石自体としては、39T まで発生可能であるが、常用では 29.6T までとして使用している。半値全幅は 1.3ms 程度であるが、通常は、過渡吸収の観測ではピークのところで数マイクロ秒だけ使用するので、観測時間内では磁場の変化は無視できて一定とみなすことができる。直径 23mm のボア内に石英製のセルを設置して試料の溶液をゆっくりと流す。Nd:YAG レーザーの 3 倍波（355nm）を試料にパルス照射して、光反応を開始させ、同時に Xe フラッシュを光源として、反応中間体の過渡吸収を観測する。透過光はオプティカルファイバーを通して分光器を経て任意波長で吸光度の時間変化を観測する。パルス磁石、

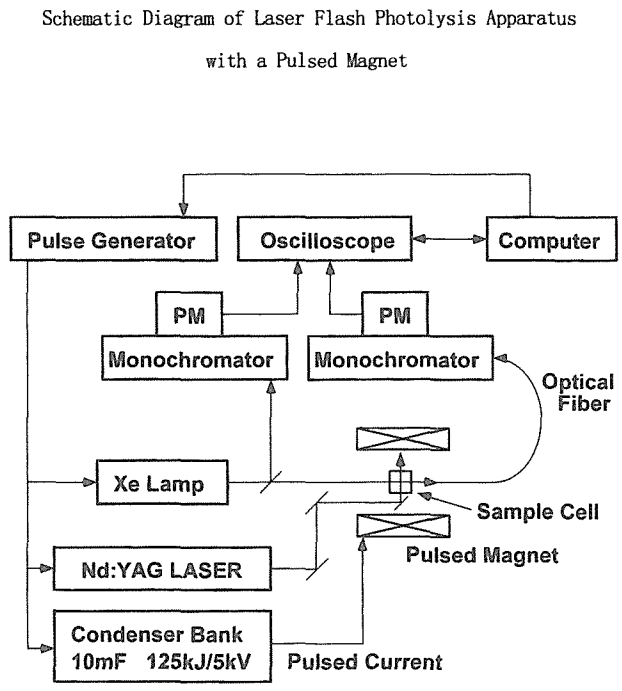


図 1　パルス磁石を用いたレーザー閃光分解過渡吸収測定装置の模式図

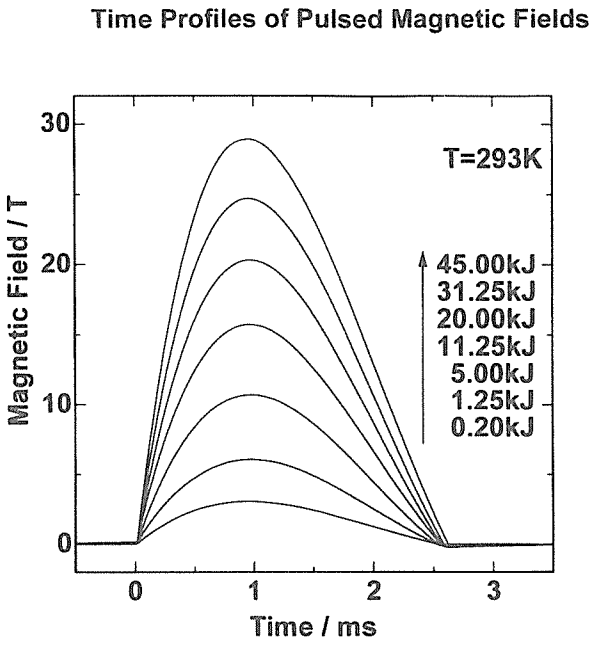


図2　パルス磁石の発生磁場の時間依存性

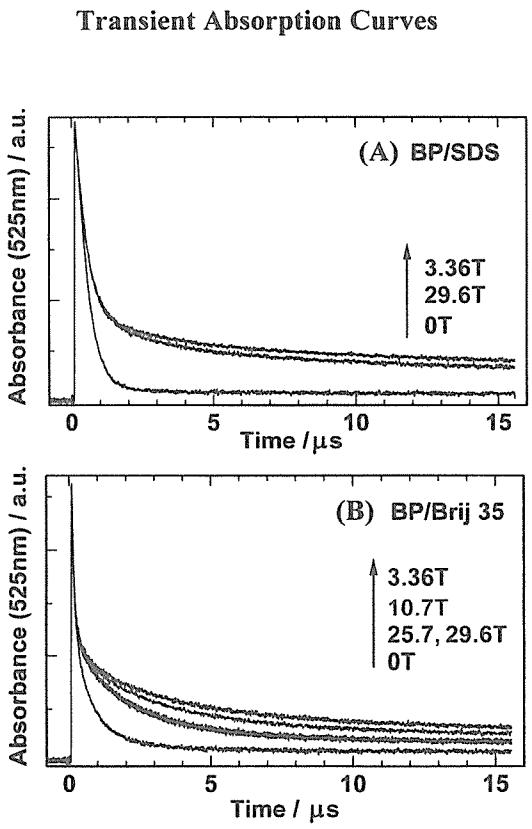


図3　ミセル溶液中のベンゾフェノンケチルラジカルの磁場下における吸収減衰曲線

パルスレーザ、及びXeフラッシュのタイミングを精密に制御している。観測例を図3に示す。(B) のBrij35というミセルを使った場合、ラジカル対の減衰速度は比較的弱い磁場で急速に減速され、それから強磁場領域では徐々に加速される。この強磁場で見つかった磁場効果については現象論的な解釈がなされているがこれから詳細が分かってくるところである。他の例として図4を挙げる。3-メトキシベンゾフェノンの三重項分子がチオフェノールから水素を引き抜いてラジカル対が生成する。時間が経過したところでの吸収強度は、反応に参加しなかったエスケープラジカルの収量である。図5にその収量の磁場依存性を示す。4Tを越えるところから磁場強度に伴うエスケープラジカルの収量の磁場依存性を示す。図中の実線は、従来理論の予測であるが強磁場領域では実測と異なっている。16T以上の磁場で磁場効果が飽和する現象を見つけたのは初めての成果である。従来理論では、このような磁場効果の飽和は

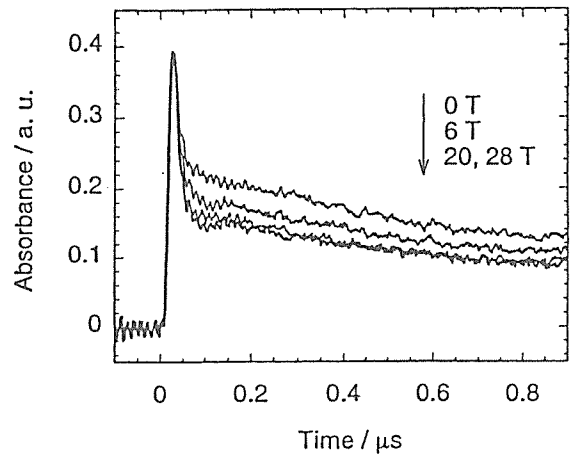


図4　三重項3-メトキシベンゾフェノンケチルラジカルの磁場下における過渡吸収の時間変化

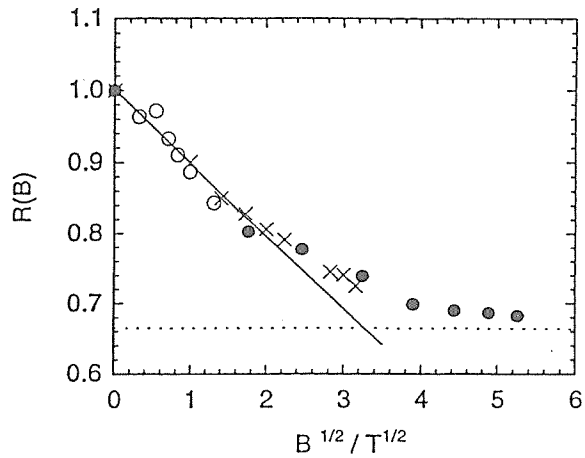


図5　3-メトキシベンゾフェノンケチルエスケープラジカルの収量の磁場変化

1000T 付近で起こるものと予測しているので、この理論に修正を加えるとうまく実験結果を説明できることが分かった。これは強磁場特有の現象である。

2. 3 小括

30T までの強磁場領域で光化学反応の反応中間体の消長を観測できる装置を開発した。幾つかの反応系でこれまで発見されていなかった強磁場領域特有の磁場効果を観測することに成功した。これらの現象は、既存の理論の追加または訂正を加えることにより、うまく説明することができた。この研究で開発した装置は、30T 領域で光化学反応を追跡できる常用の装置としては世界で唯一のものである。

3 20T 級定常磁場下での気相化学反応の機構解明

3. 1 緒言

可視光以上のエネルギーを分子が吸収すると、基底電子状態から励起電子状態に遷移してエネルギー的に高い反応性に富んだ励起分子になる。この状態の分子の一部は光を再放出して、安定な基底電子状態にもどる。ヨウ素分子からの赤い発光が外部磁場により著しく減少する事が発見されたのが、気体分子の動的過程に磁場効果が発見された最初の例である[3]。その後、1974 年に松崎らが二硫化炭素（CS_2）に窒素レーザーを照射し、やはり発光（蛍光）が外部磁場により減少する事を発見した[4]。また彼らは、この現象を説明する一般的な理論を提出した[5]。このことが、近年の励起分子のダイナミクスに対する磁場効果の研究の機運が高まる原因となり、彼らの理論の再評価にもつながった。気体中の励起分子からは、解離反応・自動イオン化・発光・項間交差などの動的過程が起こり、これらの過程にどのような機構で外部磁場が影響を与えるのかを解明することは、燃焼やプラズマプロセスなどの実用面からも興味深い。我々は、10T 以上の強磁場を利用できる環境にいることを活かして、発光だけでなく、広く電子励起分子から起こるあらゆる過程に対する強磁場効果を探索し、その機構を解明することを目指した。

3.2 実験

3.2.1 強磁場分子発光分光装置

燃焼火炎中などに見られる気相における化学反応中間体の多くは、OH や C_2、CH、CN などのような常磁性のラジカル分子である。そこで、気相励起分子ダイナミクスの強磁場効果を調べるための第一歩として、我々は常磁性分子の強磁場中におけるエネルギー準位構造を体系的に調べることから着手した。**図 6** に、そのための実験装置を示した。伝導冷却型の超電導磁石（10T）の 100 ㎜径のボアの中に真空容器を設置し、流量を制御した試料ガスを導入し、圧力を一定に保つ。エキシマーレーザー励起の色素レーザー光を導入し、波長を掃引する。レーザー光のエネルギーが試料分子のエネルギー準位間のエネルギーと一致したとき

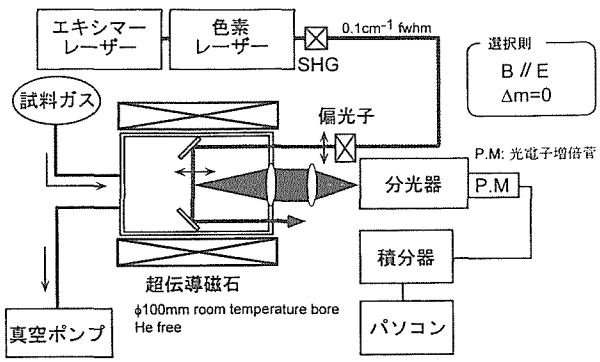


図 6 伝導冷却型超電導磁石を用いた気相分子の蛍光励起スペクトル測定装置の模式図

に、分子はレーザー光を吸収し、励起電子準位に遷移する。励起電子準位にある分子はある一定の割合で発光するので、分子からの発光をモニターしながら、レーザー波長を掃引すると吸収スペクトルに相当するスペクトルが得られる。 発光が蛍光である場合、このスペクトルは蛍光励起スペクトルと呼ばれている。

3.2.2 強磁場内イオン電流測定装置

前項の強磁場内の発光を検出する蛍光励起スペクトルを観測して、その結果から波長可変レーザーを特定波長に固定して、特定の電子励起準位の分子を生成することができるようになった。研究の次の段階の一つは、このようにして生成した特定の励起準位を出発点として、第二の波長可変レーザーを導入して、より高エネルギー準位の分子のダイナミクスに対する強磁場効果を探索することである。特に、分子のイオン化ポテンシャル近辺では、外部磁場が分子に与えるエネルギーと励起電子が感じているクーロンエネルギーが拮抗しており、その動的過程に大きな磁場効果が期待できる。この励起過程を**図 7** に示す。最初のレーザーでゼーマン分裂した特定の電子・回転・磁気準位の一つだけを励起する。第二の班長可変レーザーで、その特定の一つの準位だけを出発点として、2 番目の遷移を起こさせ、分子をイオン化ポテンシャル付近の高励起状態にする。そこから起きる自動イオン化や衝突イオン化によって放出させられた電子をバイアス電圧を印可した電極間の電流として検出する。第二のレーザーの波長を掃引しながら、イオン電流をモニタすると多光子共鳴イオン化スペクトルが得られ、高励起状態のエネルギー準位を観測できる。10T までの磁石内での観測装置の模式図を**図 8** に示す。二つのレーザー光は一台のエキシマーレーザーによって励起された二台の色素レーザー光なので、分子に当たる時間差を考慮しなくても良いように配置できる。レーザー光が分子に当たってから 5 マイクロ秒後に約15Vのバイアス電圧をパルス状に印可して、そのとき電極間に流れる電流を検出する。電子や陽イオンの運動の方向は、磁場に平行とし検出方法

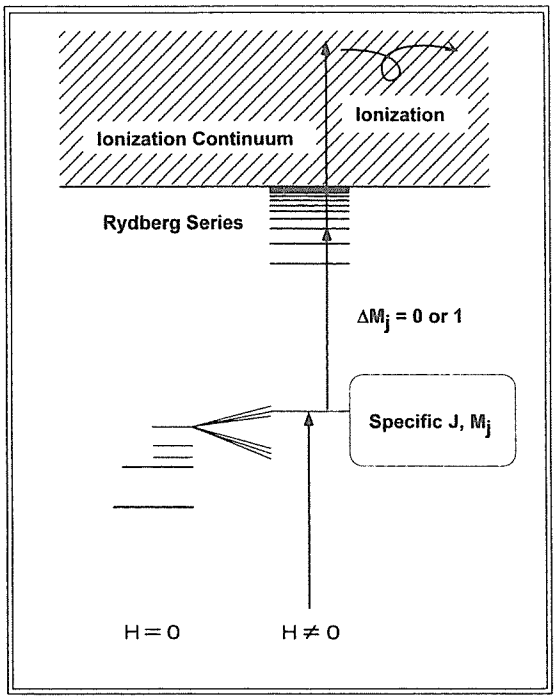


図 7 磁場中での二重共鳴を利用した高励起分子の生成法の概念図

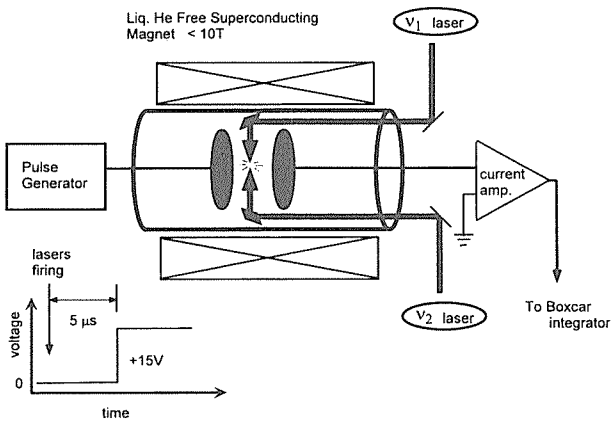


図 8 伝導冷却型超電導磁石を用いた気相分子の多光子共鳴イオン化スペクトル測定装置

そのものが磁場によって大きな影響を受けるのを避けている。

3.2.3 強磁場分子線発生装置

伝導冷却型超電導磁石の 100mm φ ボア内に装着可能な分子線発生装置を設計し，これにレーザーシステム及びナノ秒測光検出システムを組み合わせた実験装置の開発を行った。伝導冷却型超電導磁石を横置きの状態にし，100mm φ のボア内に，超音速自由噴流状態の分子をレーザー光によって分光測定を行うための真空装置の設計をした（**図 9** 参照）。

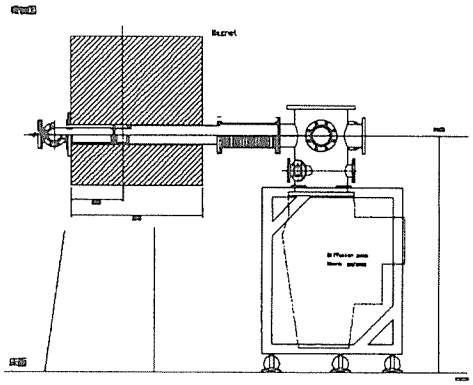


図 9 伝導冷却型超電導磁石を用いた気相分子の超音速ビーム装置の設計

この真空装置は主に二つの部分からなる。メインチャンバーは 2000L/sec の排気量を持つ油拡散ポンプを装着し，蛍光測定用の石英窓（有効径約 60mm φ）をもつ。一方，マグネットに挿入されるサブチャンバー（主要部の概略は**図 10** 参照）には，分子噴射ノズル（オリフィス 80 μm のピンホール，磁場中心からの距離 0~20mm に可変）と，その噴射方向と平行な磁場の軸に対して，直角にレーザー光が照射されるよう外部にミラーを設置した石英窓をもつ。入射レーザー光の偏光を変えることによって，磁場に対して垂直あるいは平行な偏光で分子を励起することができる。励起用のレーザーシステムは波長可変色素レーザーとそれをポンプする XeCl エキシマーレーザーからなる。現時点での試験的な 1 光子の実験に対する調整では，色素レーザーの出力を第二高調波に変換することによって 225 nm，~1mJ/pulse，~10ns FWHM を得ている。繰り返しは 10~15Hz で動作させている。波長分解能は，色素レーザーのキャビティ内にエタロンを導入することによって，約 0.1 cm^{-1} になっている。このレーザー光よって励起された分子から発生する蛍光は，サブチャンバー内で 50mm φ，f=70mm のレンズで集光し平行光にしたあと，約 2.5m 離れたところで再び集光し，光電子増倍管によって電気シグナルに変換する。シグナルはボックスカーゲートによって

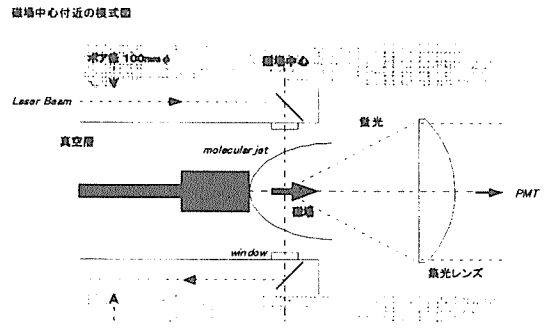


図 10 伝導冷却型超電導磁石を用いた気相分子の超音速ビーム装置の磁場中心付近の模式図

積算し，パルスごとに同時測定している，入射レーザー光強度により規格化し，スペクトルを得る。

3.2.4 水冷銅磁石内分子発光観測装置

波長可変パルスレーザーが設置されている部屋の階下には直径32mmの室温ボアをもち25Tまで定常磁場を発生できる水冷銅磁石が設置されている。そこで、レーザー光をこの磁石に導入するために、床に穴をあけ、**図11**のような発光観測装置を作成し、蛍光励起スペクトルの観測磁場を25Tまで拡張することができた。階上・階下との間のレーザー光のビーム調整や、狭いボアでの発光検出法や漏れ磁場対策などの困難を克服して、スペクトルの観測に成功した。

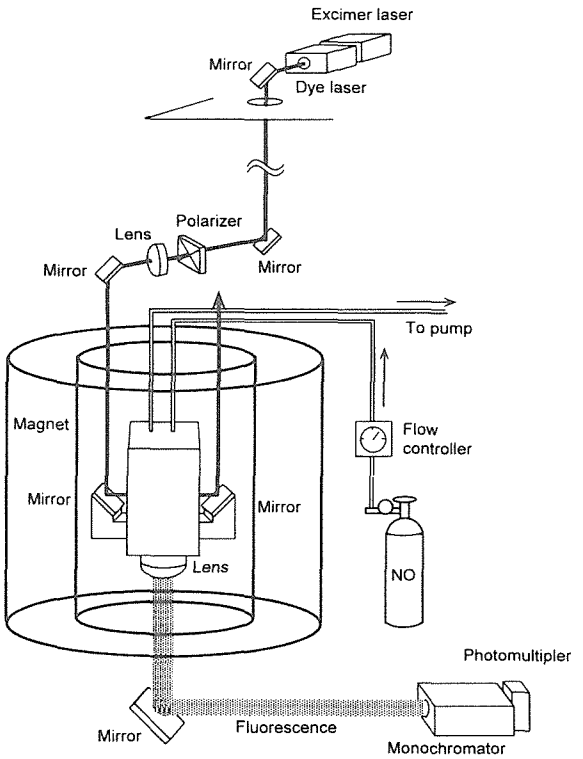


図11 水冷銅磁石を用いた気相分子の蛍光励起スペクトル測定装置の模式図

3.3 結果と考察

3.3.1 強磁場中でのエネルギー準位の変化

試料分子が一酸化窒素である場合に、10Tまでの磁場中で得られた蛍光励起スペクトルを**図12**に示した。横軸はレーザー光のエネルギーであり、縦軸は各磁場強度おける発光強度である。磁場がないときには、図中に示したとおり規則正しい回転構造を示す。図中の数字は、遷移における下の準位の全角運動量の量子数である。NO分子は二重項であるのでスピン量子数が加わって、半整数になってい

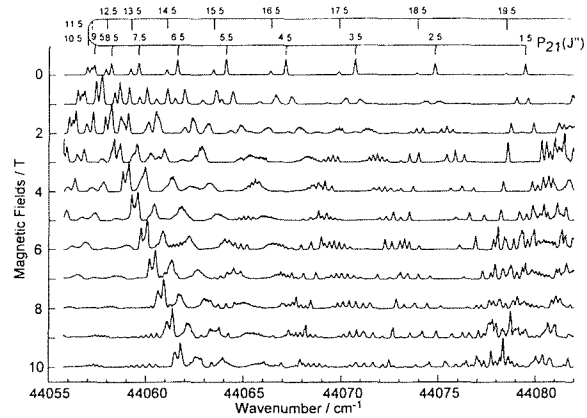


図12 10Tまでの磁場下における NOA←X (0,0) P_{21} 枝の蛍光励起スペクトル

る。磁場が強くなるにしたがって、各スペクトル線が移動するだけでなく、何本かの成分に分裂してゆくのが分かる。測定した強磁場下のスペクトルを定量的に解釈するために、スペクトル遷移の上下の電子状態について、外部摂動としてのZeemanハミルトニアンの行列を組み立てて対角化し、固有値（エネルギー）と固有ベクトル（波動関数）を求めた。得られた値を使って光の吸収に相当する遷移確率を計算し、励起レーザー光のエネルギー分布を0.11cm^{-1}の幅をもつガウス分布と仮定して、各磁場強度におけるスペクトルを計算によって求めた。その結果を**図13**に示す。各磁場強度について上が測定スペクトルであり、下が計算スペクトルである。計算に取り入れた準位間の遷移については、計算結果は測定結果を完全に再現していることが分かる。これにより、強磁場下の常磁性分子のエネルギー構造について系統的に調べる手法が確立された。計算では、2Tを越える磁場中では従来の摂動論の一次項から得られる値は不十分であり、エネルギー準位間の相互作用を考慮しなければならないことが分かった。つまり、Zeemanエネ

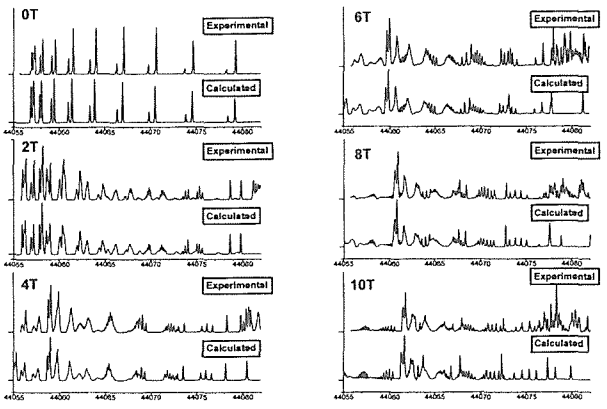


図13 図12に対応する観測スペクトルと計算スペクトル

ルギーは磁場強度の一次に比例するのではなく、強磁場下で準位間の反交差が起こり、このことを考慮しないと実験結果を説明できない。我々の計算方法には、自然な形でこれらのことが取り入れられている。以上の結果から、強磁場中で得られるスペクトルを完全に解釈することができる。**図 14** に、**図 12** の一部を拡大したものと今回得られた各スペクトル線の帰属を示す。図中の N"と M は遷移の上の状態の回転、及び磁気量子数である。このように帰属が完全にできたので、特定の磁場中でレーザーの波長を特定の値に固定すると、我々は特定のスピン回転準位の特定の磁気量子数を持つ励起分子を選択的に生成することができる。

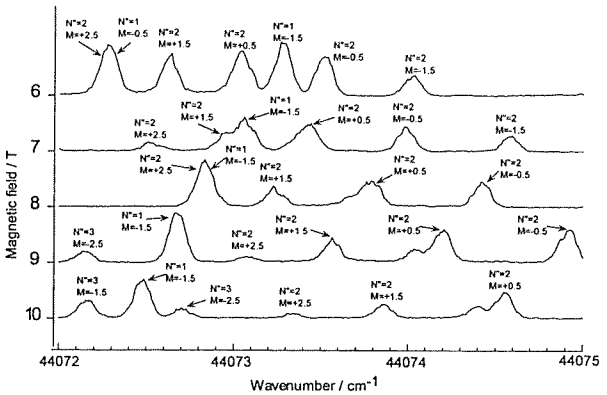


図 14　図 12 の一部拡大図。すべての遷移の帰属ができたことを示す

3.3.2　超音速ビームによる分子冷却

一酸化窒素分子（NO）の吸収遷移に伴う蛍光励起スペクトルを測定した。得られたスペクトルから NO 分子の回転自由度の温度が十数 K まで冷却されていることがわかった。また，背圧の変化に伴い，回転温度も変化していることが観測されてた。さらに，この系に関して，磁場を 0～10T まで変化させてスペクトルの観測をし，そのデータの解析を行った。

3.3.3　強磁場内多光子共鳴イオン化スペクトル

自由空間における電子の運動は、自由運動であり量子化されない。しかし、図 15 に示すように磁場中では、磁場の方向に垂直な面内では電子の運動は周期的円運動となり、調和振動子に似た形式で量子化され、磁場強度に比例する等間隔のエネルギースペクトルを持つようになる。これらの準位をランダウ準位という。ランダウ準位間の遷移エネルギーは、電子のサイクロトロン共鳴周波数と呼ばれている。イオン化ポテンシャルの直ぐ上のエネルギー領域では、電子は分子内のクーロンポテンシャルの拘束から解放され、理論的には上記のサイクロトロン周波数の 3／2 倍のエネルギー間隔の準ランダウ準位が観測される可能性がある。NO 分子について我々が観測した結果を**図 16** に示す。これは二つの波長可変レーザーにより、NO 分子のイオン化ポテンシャル付近に励起して観測されるイオン電流

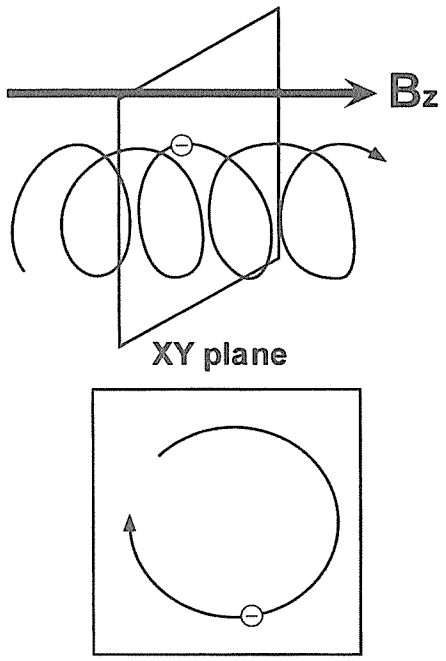


図 15　ランダウ準位の概念図

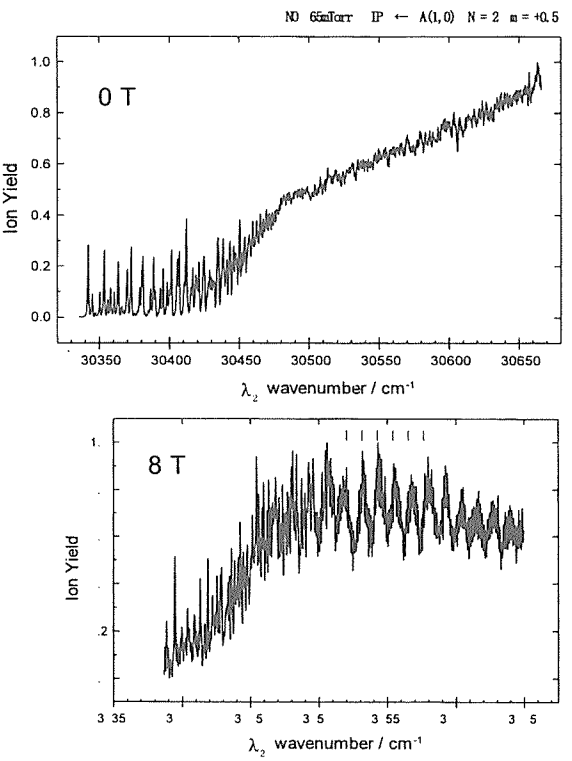


図 16　NO の二光子共鳴イオン化スペクトル

を第二のレーザー波長に対して測定したもので、二波長多光子共鳴イオン化スペクトルである。磁場がないとき（上図）では、30450cm^{-1}付近から急激にイオン電流が立ち上がり、この付近にイオン化ポテンシャルがあることが分かる。8Tの磁場中では、イオン化ポテンシャルの高エネルギー側に周期的な構造が現れているのが分かるだろう。他の磁場強度でも測定した結果、このエネルギー間隔は磁場強度に比例し、上記の準ランダウ準位のエネルギー間隔に非常に近いことが分かった。これは、分子の準ランダウ準位の最初の観測例である。観測されたランダウ準位のエネルギー間隔は、半古典的計算によりほぼ完全に再現することができた。しかし、観測されたスペクトル幅の由来など、まだ明確でない部分も多い。**図16**のイオン化ポテンシャルより低エネルギー側に出現している込み入った線スペクトルはRydberg状態に由来するものである。

3.3.4 水冷銅磁石を使った25Tスラまでの拡張

水冷銅磁石を使って3.3.1の観測を25Tまで拡張することに成功した。3.3.1と同じ蛍光励起スペクトルの観測例を**図17**に示す。スピンの磁気モーメントに由来する2つの分裂がはっきりと見える他に、各々のスピン準位のゼーマン分裂がより明確になっている。同様に、ゼーマンハミルトニアンを対角化して、磁場によるエネルギー変化と波動関数を求めた。得られた結果のうち、磁場によるエネルギー準位の変化を**図18**に示した。基底電子状態の回転準位の低いところでは磁場に互いに混じり合っているのが分かる。計算スペクトルとの比較を**図19**に示した。実験スペクトルをよく再現している。注目すべき点は、最も低エネルギー側に現れている弱い構造が計算でも再現されていることである。これは、磁場なしでは、光学遷移禁制である回転量子数が2だけ変化する遷移が、磁場による回転準位の混合によって現れたものとして解釈できる。古典的な対応を考えると、これは強磁場と分子の磁気モーメントの相互作用により分子の自由回転が阻害された効果であると説明される。

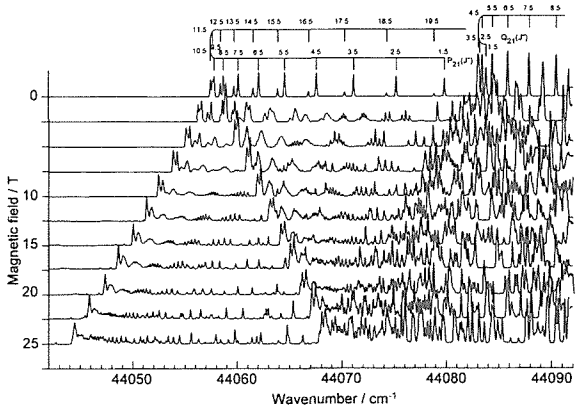


図17 25Tまでの磁場下におけるNOA←X（0,0）P_{21}枝の蛍光励起スペクトル

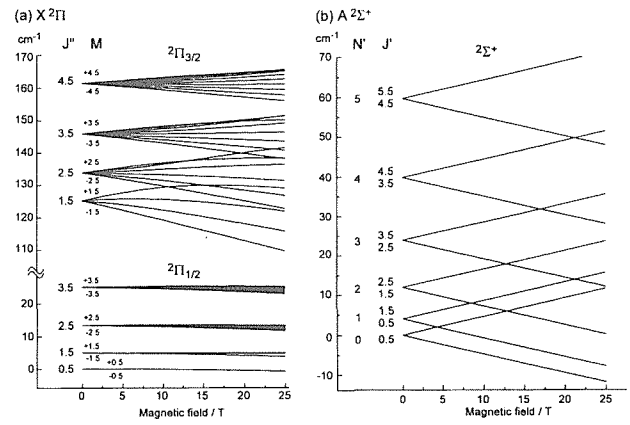


図18 25Tまでの磁場下におけるNOのゼーマンエネルギー変化

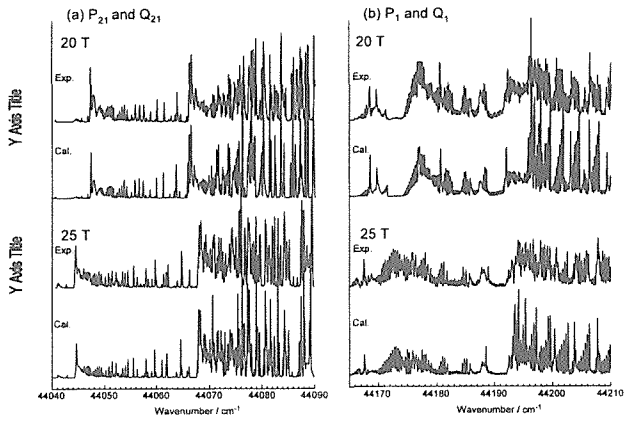


図19 図17に対応する観測スペクトルと計算スペクトル

3.4 小括

気相の電子励起分子が失活する過程には、発光、解離、イオン化、異性化、放熱などさまざまな過程がある。本研究では、励起直後の発光、イオン化、解離などの動的過程にどのようにして強磁場が影響を与えるのかを解明することが目的である。このような研究は世界的に見ても例がなく、装置の開発も測定手法も手探りの状態からはじまった。伝導冷却型超電導磁石のボア内に、二つのレーザー光を導入し、発光やイオン電流を観測することに成功した。狭いボアの中での観測には、光路設計の試行錯誤や漏れ磁場対策など、強磁場特有の難しさがある。これらを克服して、10Tまでと、水冷銅磁石を使った25Tまでの観測に成功したことの意義は大きい。常設設備として、このような強磁場内での分子の分光装置があるのは、我々のところだけである。

観測結果から、強磁場内でのゼーマンエネルギーによる準位の変位（シフト）を系統的に理論計算により再現する

ことができた。さらに、この結果を使って、単一の回転・スピン・磁気準位を生成し、そこを始点とした高励起順位に対する分光法を確立することができた。

4 結語

本研究は極限場研究として実施された。課題の一部は理化学研究所との共同研究として行われた。これまでに類例のない10T以上の強磁場を用いて、光化学反応や電子励起分子の動的挙動に対する強磁場効果を探索し、その解明が目的である。実験手法の策定やそのための装置の開発など、お手本がないため全て自力で行わなければならなかった。そして、以下のような結果を得た。

自作のパルス磁石を用いて30Tまでの強磁場下で光化学反応の反応中間体の消長の時間変化を過渡吸収によって測定することに成功した。幾つかの反応系において、これまでの2T以下の実験から構築された理論の追加や訂正を迫る強磁場領域特有の磁場効果を発見し、解明した。

伝導型超電導磁石を使って、10Tまでの磁場内で電子遷移による発光やイオン化電流を観測することに成功した。また、磁場内に分子線発生装置を設置し、分子間衝突のない極低温の分子を発生することができた。さらに水冷銅磁石を用いて、25Tまでの強磁場内でレーザー励起発光を観測することができた。これらの装置・手法を用いて、強磁場内で気相分子のエネルギー準位がどのように変化するのかを精密に測定し、理論計算によりそれを完全に解明した。この結果を使って、複数のレーザーを使った多重共鳴により、分子のイオン化ポテンシャル付近の高励起状態のエネルギー準位を測定し、その磁場変化を観測することができた。とくに、イオン化ポテンシャルのすぐ上のエネルギー領域には、強磁場でのみ観測可能なランダウ準位を直接観測することができた。これは、分子由来のランダウ準位の観測として世界初のものである。

今後の課題としては、得られたデータから励起分子の動的挙動に結びつくような測定、たとえば、強磁場内での分子ビームによる分子冷却過程は、分子の「幾何学的な方向」や電子スピンを冷却することができるか、あるいは、高励起電子状態から自発的に起こる自動イオン化や解離などの無輻射過程がどのようにして強磁場効果を発現するのか、などには世界的に見ても類例がなく興味深い。また、対象としている分子は、燃焼反応の中間体であるOH、CN、C_2、CHなどのありふれた分子に拡張する必要があると考える。また、反磁性でない普通の分子（たとえばベンゼンなどの有機分子）の励起状態の動的挙動が強磁場の影響を受けるかどうかも探索すべきである。

今後の展望であるが、幸いにして本年度より原子力研究として「レーザー計測を利用した強磁場中におけるプラズマ生成初期過程の研究」を実施することができるので、気相分子の項については、その大半を引き継ぐことができるので、上記の課題も現研究課題と矛盾することなく実施できそうである。光化学反応については、装置はそれ自身として完成しており、維持費も含めて当ステーションと理化学研究所との協力研究として実施継続する方途を探っていきたい。

参考文献

1) U. E. Steiner and T. Ulrich, Chem. Rev., 89, 51 (1989).
2) H. Hayashi, Photochemistry and Photophysics, CRC Press Boca Raton, 1, 59, (1990),
3) W. Steubing, Verh. Dtsch, Phys. Ges., 15, 1181 (1913).
4) A. Matsuzaki and S. Nagakura, Chem. Lett., 679 (1974).
5) P. R. Stannerd, J. Chem. Phys., 3932, 68 (1978); A. Matsuzaki and S. Nagakura, Helv. Chim. Acta, 61, 675 (1978).

研究発表

（誌上）

1) K. Takazawa, H. Abe, and H. Wada, Electronic Spectra of Gaseous NO in Very High magnetic Fields up to 25T. Chem. Phys. Letters, (in printing)
2) H. Abe, Overview of Magnetic Fluorescence Quenching of Electronically Excited Molecules in the Vapor Phase. Proceedings of International Workshop on Chemical, Physical and Biological Processes under High Magnetic Fields, (IWCPB-HMF'99), Urawa, p90. (2000).
3) M. Wakasa, K. Nishizawa, H. Abe, G. Kido, and H. Hayashi, Magnetic Field Effects Due to the delta-g Mechanism upon Chemical Reactions through Radical Pairs under Ultrahigh Fields of up to 30T. J. Am. Chem. Soc., 121, 9191 (1999)
4) K. Takazawa, H. Abe: Electronic Spectra of Gaseous Nitric Oxide in the Magnetic Fields up to 10 T, J. Chem. Phys., 110, 9492 (1999).
5) K. Takazawa, H. Abe, Landau Level of Gaseous Nitric Oxide Studied by Two-Color Multiphoton Ionization Spectroscopy, J. Chem. Phys., 110, (1999) 11682.
6) M. Wakasa, K. Nishizawa, H. Abe, G. Kido, H. Hayashi: Saturation of Magnetic Field Effects due to the Dg Mechanism under Ultrahigh Fields up to 28T, J. Am. Chem. Soc., 120, 10565 (1998).
7) K. Takazawa, H. Abe, Dynamics of Electronically Excited Molecules under High magnetic Fields, 2nd Symposium on New Magneto-Science, p219, Urawa, Nov. 25-27, (1998)
8) S. Ikeda, H. Abe, H. Hayashi: Fluorescence Quenching of Gaseous Excited Molecules by Large Magnetic Fields: V 1B2 State of CS_2, RIKEN Review, 15, 53 (1997).
9) K. Nishizawa, Y. Sakaguchi, H. Hayashi, H. Abe, G. Kido: Ultrahigh Magnetic Field Effects on the Dynamic Behavior of Radical Pairs in Micellar Solutions, RIKEN

Review, 15, 49 (1997).
10) K. Takazawa, H. Abe, Dynamics of Electronically Excited Molecules in Strong Magnetic Fields, The 7th MR Science International Workshop on Chemical Dynamics, p7, Tokyo, October 31 (1997)
11) H. Abe, G. Kido, K. Nishizawa, Y. Sakaguchi, H. Hayashi, Effects of Ultrahigh magnetic Fields on Photochemical reactions in Solution, The Vth International Symposium on Magnetic Fields and Spin Effects in Chemistry and Related Phenomena, p30, Jerusalem, October 26-30, (1997).
12) K. Takazawa, H. Abe, Electronic Spectra of gaseous NO in magnetic Fields up to 10T, The Vth International Symposium on Magnetic Fields and Spin Effects in Chemistry and Related Phenomena, p95, Jerusalem, October 26-30, (1997).
13) K. Nishizawa, Y. Sakaguchi, H. Hayashi, H. Abe, G. Kido: A Laser Flash Photolysis Study of the Effects of Ultrahigh Magnetic Fields up to 29.6T on Dynamic Behavior of Radical Pairs in Micellar Solutions, Chem. Phys. Letters, 267, 501 (1997).
14) N. I. Wakayama, M. Ataka, H. Abe, Effect of a Magnetic Field Gradient on the Crystallization of Hen Lysozyme, J. Cryst. Grow., 178, 653 (1997).
15) S. H. Lin, M. Hayashi, H. Kono, H. Hayashi, H. Abe ,S. Ikeda, Effect of Magnetic Field on Photophysical Processes of Molecules, J. Chinese Chem. Soc., 44, 203 (1997).

(口頭)
13 件

金属材料の分析技術の向上に関する研究

人当研究費研究
物性解析研究部
小林　剛，佐藤幸一，長谷川良佑 *，郡　宗幸 *，鈴木俊一 *，大越恒雄 *，
高橋且征 *，清川政義 *，吉岡孝之 *，中村佳右，本間一廣，山田　圭，
木村　隆，小川一行，伊藤真二，井出邦和，長谷川信一，山口仁志，天野宗幸，
深町正利 *
平成 9 年度～平成 11 年度

要約

金属材料の分析技術の向上に関して以下の実験を行い，各種材料中の微量不純物元素の高感度･高精度定量方法の開発及び微小領域分析解析技術を確立した。

(1)直接分析法としてグロー放電質量分析法（GDMS）では，高純度金属試料を用いてスペクトル干渉を引き起こす妨害イオン種生成のプロセス解明とその定量を行い，各元素の正確な相対感度係数（RSF）求めた。更に，全反射蛍光 X 線分析法（TR-XRF）では，微少量の溶液試料分析への適用のため，担体及び疎水性フィルムについての最適化を図った。また，黒鉛炉原子吸光分析法（GF-AAS）では，試料溶液直接導入/黒鉛炉原子化法について「温度安定化原子化法」の適用でマトリックス干渉の除去を行った。

(2)多機能分析法では，各種の分離・濃縮技術と機器分析法を組み合わせたスケール・ダウン分析法等の開発を目的に、環境に優しい固相抽出法やクロマゾール B を捕集剤に用いた分離法と ICP 質量分析法（ICP-MS）により，高純度鉄中の微量元素定量を検討した。更に，均一液液抽出/TR-XRF により，グラファイト及び炭化けい素中の Fe, Ni 及び Cu 定量を試みた。また，ICP 発光分析法では高感度化を目的に軸方向観測と超音波ネブライザーの適用を検討し，感度を大幅に改善することができた。

(3)微小領域分析解析法では，電子線マイクロアナライザー（EPMA）を用い線分析データの濃度間の関係を図上にプロットして解析する方法(相関図分析)を応用して，元素が分布する状態を詳しく調べることで不純物元素の分布状態を観察した。また，走査型電子顕微鏡（SEM）では，微小な径の照射ビームを用い，分析位置を決め精度及び空間分解能を向上させることで接合界面に形成されるマイクロメートルより微細な化合物の同定を試みた。更に，高分解能透過型電子顕微鏡（HR-TEM）では，変態した合金の相境界を観察し，得られた格子像により両相界面近傍の超微細構造の解明等を検討した。

1　はじめに

金属材料の研究の進歩とともに，より高純度化された金属やより複雑な組成の合金について，微量不純物元素や、微量成分元素の定量が求められいる。そのため，化学計測技術としての日常分析法の確立が強く要請されている。本研究では，種々の元素分析法について，主に微量元素を迅速．高感度，高精度に分析するための要素技術を検討した。直接分析では，固体試料については主成分から微量元素定量可能なグロー放電質量分析法，酸分解試料溶液については黒鉛炉原子吸光法または溶液を乾燥した全反射蛍光 X 線分析法を検討した。多機能分析では，機器分析法における妨害成分の除去と目的元素の濃縮を目的に，環境に優しいスケール･ダウン分析法として固相抽出や均一液液抽出分離法等と各種機器分析法を組み合わせた分析法を検討し，微量分析法としての高精度分析法を開発した。更に，多くの材料について組織が微細化し，その微小領域分析解析技術の確立が強く求められている。本研究では，電子線マイクロアナライザー(EPMA)，走査型電子顕微鏡(SEM)及び高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)による組織及び構造の分析解析技術の高精度化，データ処理の自動化等の応用についての物理分析技術の開発を検討した。

2　直接分析

2. 1　グロー放電質量分析法

2.1.1　緒言

グロー放電質量分析法(GDMS)は高感度な固体試料の直接分析法である。GDMS 定量分析ではイオン強度比(IBR)を分析元素濃度に変換するために相対感度係数(RSF:Relative Sensitivity Factor)を適用する。この RSF 値の正確さはそのまま分析精度に反映される。それ故，測定イオン電流はスペクトル干渉などの影響を除去した値でなければならない。

グロー放電イオン源ではプラズマ中のスパッタリング，

---

* 退官

イオン化，解離，再結合など，様々なプロセスがあり，GDMSで検出されるイオン強度にはこれらが大きく関与している。GDMSにおけるイオン生成について系統的に調べることは，質量スペクトルのピークを同定する時の判断基準となるばかりではなく，質量分解能の低い四重極型質量分析計を使用した時にスペクトル干渉の大きさを数学的に補正できる可能性があること，また，イオン化プロセスでの新しい知見が得られるものと期待される。本研究では高純度金属39種を用いて，陰極物質によるイオン(M^{2+}、M_2^+)及びMAr^+のイオン生成率について検討した。

更に質量分析法の特徴の一つである同位体分析に関して，赤外線レーザーにより同位体分離・濃縮したほう素及びけい素の同位体比測定についても検討した。

2.1.2 装置及び分析方法

実験にはFIエレメンタル社製VG 9000二重収束型質量分析計を使用した。グロー放電は定電流モードで操作し，放電電圧は放電ガス(99.9999%Ar)導入量を変化させることで調整し，それぞれの材料に最適な値を使用した。放電セルは，液体窒素で冷却した。イオン電流の検出にはファラディーカップ及びデイリーフォトマルチプライヤー・パルス計数器を用いた。

実験に用いた試料はC, Mg, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, In, Sn, Sb, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Hf, Ta, W, Ir, Pt, Au及びPbの39種類である。Sr(99%)を除いて，いずれも純度99.9％以上の高純度金属である。ピン試料はΦ 2mm × 18mmに加工し，表面を金やすりを用いて研磨した。ディスク試料はΦ 12mmあるいは10mm × 10mmで，厚さは2mm以上のものである。供試料は分析面をアランダムAA#100研磨布による乾式ベルト研磨を行った。同位体濃縮したほう素及びけい素はフレーク状であるため，高純度Gaと混合し，400kg/cm^{2}で加圧成型し測定に供した。

2.1.3 結果及び考察

(イオン生成率) マトリックス元素の2価イオン(M^{2+})のIBR(M^{2+}/M^+)値とそれぞれの元素の第2イオン化ポテンシャル(Ip2)との関係を求めた。ピン試料のLa, Pr, Nd及びTb並びにディスク試料のPr, Sr, Nd及びSmではM^{2+}のイオン電流値がM^+のイオン電流値の数％～10数％にも達した。これらの元素のIp2の値はAr^mの内部エネルギーよりも小さいので，ペニングイオン化の寄与があることが推察される。その他の元素の場合は，Ip2値はAr^mの内部エネルギーより大きいので電子衝撃でないとイオン化が進行しない。本研究では気体分子運動論に基づく反応速度式を使って，イオン生成の解析を試みた結果，log(IBR)とIp2の関係が$-(1/2.3k_BT)$を勾配とする、右下がりの直線になることを示すことができた。特に，元素間の化学的性質が類似し，イオン半径の違いが僅かな，一連の希土類元素については良好な直線性が見出された。

また，ピン試料及びディスク試料を用いた場合の2原子分子イオンM_2^+(dimer ion)のIBR(M_2^+/M^+)値とそれぞれの元素のIp1との関係を求めた。Al, Zn及びAgはIBR値で10^{-2}オーダーという非常に高いdimerイオンが検出された。ピン試料ではディスク試料より1～3桁高い値であった。試料の形状による違いが生じる原因としては，イオン源の構造の違いによるものと考察した。すなわち，ピン試料の場合は負グロー領域とイオン出口スリットとが接近しているので，生成したdimerイオンのほとんどは，そのまま質量分析計に取り込まれる。他方，ディスク試料の場合はイオン出口スリットまでの距離が長いので，途中でプラズマガスの気体粒子(Ar^+, Ar^m及びAr^0)と衝突し，分解する可能性が極めて高い。dimerイオンの生成反応を考え，前述と同じ方式で1価イオンに対するIBR値を求めると，IBR値が中性原子の粒子密度に比例することを示す式が得られた。負グロー領域における中性原子及びイオンの粒子密度が大になるほど，dimerイオンの生成量が多くなることを示すことができた。より一般的な性質で言えば，融点の低い金属試料はグロー放電の際にdimerイオンを生じ易いことが分かった。また，argideイオンMAr^+の生成率についても明らかにすることができた。

(同位体比測定) 同位体比測定値に及ぼす試料/Gaの混合比の影響を調べた。1gのGaに対して試料量が多くなると^{28}Siピークのイオン電流値(ピーク高さ)は当然のことながら高くなる。この値がデイリー光電子増倍管による測定での限界値(ピーク高さ値で1×10^{-12}A程度)に近づくにつれて^{28}Siイオン電流値は他の同位体のイオン電流値と比較して相対的に低下した。これは検出器の数え落とし，すなわち不感時間であると考え，実測値0.014 μsを求めることができた。本研究で用いた測定条件における最適な試料量は1gのGaに対して1.0mg~3.9mgであることが分かった。高純度Siを測定して得られた同位体比は天然同位体存在比と非常に良く一致した値であり，同位体分別の影響は見られなかった。^{28}Siを赤外線レーザーで分離・濃縮したSi薄膜の同位体比測定を行った。5回の測定結果は原料ガス中の同位体比測定値と非常に良く一致した。

2.2 蛍光X線分析法

2.2.1 緒言

蛍光X線分析法で，溶液試料の場合は合成標準試料の作製が容易であるが，X線照射による気泡発生等の影響や真空系とすることが困難である等の問題がある。この問題を解決するために，専用の点滴ろ紙が考案されている。しかし，このろ紙は測定面積や試料溶液の滴下量に制限がある。また，溶液の外部への拡散を防ぐためのパラフィンが流出するなど乾燥方法にも問題がある。そこで，ろ紙を支持担体に固定する方法，ろ紙の厚さ及び面積と蛍光X線の吸収の関係及び試料溶液の滴下量による影響を検討した。

2.2.2 装置及び分析法

蛍光X線分析装置は，フィリップス社製PW2400型である。用いたろ紙は，試料溶液の滴下量を増やす目的で吸水性ろ紙及びX線の照射面積を増加させる薄いろ紙として硬質ろ紙4A及び市販の書道用の半紙と従来法の定量ろ紙との比較を行った。また，支持担体としては3種類の材質について検討を行った。

2.2.3. 結果及び考察

ろ紙にX線を照射した場合，ろ紙の材質であるセルロースによる一次X線及び発生する蛍光X線の吸収があり，軽元素順に吸収される割合が多く、ろ紙の厚さによる影響が大きいことが分かった。ろ紙を固定する支持担体の材質として，ガラス、テフロン及びポリプロピレンについて検討した結果，ガラスの場合は，Si, Na及び不純物であるFe等が検出され，テフロンの場合は主成分であるFが検出された。ポリプロピレンの場合は主成分が測定に影響を及ぼさず，更に，不純物元素の蛍光X線が検出されなかった。ろ紙の固定方法は接着剤を用いると剥がれや凹凸ができる可能性があるので両面テープを用いた。ろ紙の厚さを薄くして面積を大きくすることにより，特に軽元素ではろ紙による蛍光X線の吸収を抑制でき，高いX線強度が得られた。また，試料溶液の乾燥方法でも100℃以上に加熱しても問題がなかった。

2.3 全反射蛍光X線分析法(疎水性フィルム法)

2.3.1 緒言

全反射蛍光X線分析法は表面近傍層での超微量多元素同時分析が可能であり，半導体材料であるSi基板中の不純物定量に用いられている。溶液試料ではSi基板等の上に試料溶液を滴下して行うが，高価であるためにコストが高い。また，担体からの特性X線を防ぐために担体自身を別な元素を用いる等の方法が試みられ，利点があるが価格面で更に高価となる。測定時にフィルムを用いることによるSi基板の再利用及び特性X線の影響等の問題について検討した。

2.3.2 装置及び分析法

テクノス社製全反射蛍光X線分析装置TREX610を使用した。フィルムの材質成分は測定に影響を及ぼさないC, N及びOから成り，写真フィルムに用いられている，平滑表面のポリエステルを選択した。フィルムをSi基板に固定するために両面テープを用いた。検量法としては内標準法を用いた。Si基板に固定したフィルムに試料溶液10 μlを滴下して真空乾燥後、測定試料とした。

2.3.3 結果及び考察

フィルムの表面の洗浄方法は，塩酸及び硝酸による洗浄でほとんどの金属元素が除去できた。厚さは取扱い時の折れ等を考慮し，100 μmのポリエステルフィルムを用いることにした。Al及びPはX線感度の低い元素で1次X線の入射角を高くする必要がある。しかし，入射角を高くするとSiK αのピーク強度が大きくなるため，Si基板を用いる方法では測定は困難であった。フィルムを貼付した場合は高い入射角でもSi基板に起因する影響は無く，定量が可能であった。また，フィルムを剥がすだけでSi基板の再利用が可能であり，測定コストが低減された。実試料中Al，P, Cr, Mn, Co, Ni及びCuの定量結果は各元素とも認証値と良い一致を示した。

2.4 黒鉛炉原子吸光分析法(鋼中微量元素定量法)

2.4.1 緒言

化学分析で使用する試薬種によっては有害性が指摘され，その解決が急務とされている。そこで，金属材料中の微量元素定量に広く利用されつつある黒鉛炉原子吸光法の適用を検討した。超微量分析で問題となる検量線の作成法や試料中の偏析等を考慮し，酸分解試料溶液直接導入法で行った。超微量元素定量においては特に使用する試薬や器具等からの汚染が問題となる。それらの汚染が避けられること，更に，迅速化という観点から，煩雑な前処理を省いて少量の酸による分解のみの最小限の前処理とする試料の酸分解溶液直接導入/黒鉛炉原子吸光法による鋼中微量元素定量法の確立を本研究の目的とした。鉄鋼に含有する6種類(As, Bi, Cd, Pb, Tl, Zn)の主に低融点元素について検討した。その結果，検量線用の代替可能なマトリックス元素としてNi及びCoが適していることを見いだした。また，各分析元素の最適測定条件を選定することにより，高濃度試料溶液にも適用できる高感度で迅速な定量法を確立した。

2.4.2 装置及び分析方法

実験装置はパーキンエルマー社製Z5100型原子吸光光度計にMassmann型の黒鉛炉HGA-600型黒鉛炉原子化装置及び5100 PC型原子吸光光度計に横型黒鉛炉THGA5100ZL型黒鉛炉原子化装置を取付けて用いた。それぞれの原子化装置には同社製のオートサンプラーを取付けた。酸素分析にはレコー社製TC-436型酸素窒素同時分析装置を使用した。

分析操作は，高純度Fe 1.0gをビーカー(200ml)にはかり取り，硝酸を用いて熱板上で加熱分解し，冷却後，分析元素の標準溶液を一定量添加して100ml メスフラスコに移し入れ，定容とした。分析元素無添加の溶液を調製しブランク溶液とした。この溶液20 μlをオートサンプラーで黒鉛炉内に注入し，各元素の最適条件で測定した。吸光度はピーク面積値とピーク高さ値を同時測定した。また，以後の実験に用いた溶液の調製後の濃度は特に表示しない場合，Fe濃度は10 mg / ml, 硝酸濃度は1.5 Mで行った。

2.4.3 結果及び考察

(測定条件の検討) 各元素の基本的な測定条件の選定を行うために，分析元素ごとの灰化温度曲線と原子化温度曲線を求めた。なお，測定条件の選定には，吸光度が最大であること，測定精度が良いこと，一定の吸光度を示す温度範囲を有すること等を評価基準として，これらを満足させることとした。その結果，最適灰化条件は灰化時のみパージガスに水素を通気し，500～600℃で良好であった。

(黒鉛炉の検討) 原子化部に横型黒鉛炉を用いる方式が使用されている。この方式は従来方式と異なり，電極部が黒鉛管の両端でなく両側面に有る。その結果，電極部の冷却に伴う黒鉛管の熱勾配が極めて少ない等の利点が考えられる。そこで，感度や測定回数の安定性について従来の黒鉛管と比較検討した。その結果，各元素とも感度は従来型が優れていた。しかし，多数回測定における感度の安定性や測定回数の点では横型炉が優れていた。また，横型炉は低温部が極めて小さいことからメモリー効果が小さいため，高融点元素の定量に適していることを明らかにした。

(マトリックス濃度の影響) 試料溶液直接導入法においての検出下限の向上は，共存するマトリックスの影響を抑制することによって達成できる。そこで，Fe マトリックス試料への適用を検討した。その結果，Fe に対して比較的蒸気圧の高い元素の場合，黒鉛炉にプラットフォームを使用し，測定をピーク面積値で測定すれば，Fe 濃度が増加しても感度及び測定精度に影響が小さいので，一般的に行われている 5～10 mg / ml 溶液と比較して数倍程度の高濃度試料溶液を用いることで検出下限の向上が行えた。

(結言) 酸分解直接導入/黒鉛炉原子吸光法を鉄鋼中の As, Cd, Bi, Pb, Tl 及び Zn の定量に適用した。その結果，試料を硝酸で分解し，黒鉛炉を用いてその溶液を直接原子化する場合について，黒鉛炉にプラットフォームを使用し，灰化時のパージガスに水素を用いて吸光度の測定をピーク面積法で行うことで，それぞれの元素の無損失灰化法と高効率原子化法の達成とマトリックス濃度の干渉を抑制することができ，同一溶液からの多元素分析を行うことができた。本法による検出下限はブランク値の 3 σ とした場合，1 g 試料中濃度に換算すると As：0.05, Bi：0.025, Cd：0.002, Pb：0.017, Tl：0.025, Zn：0.003 ppm であり，正確で迅速な微量定量法である。本法は高濃度試料溶液にも適用可能であり、更に検出下限の改善が行えた。更に，検量線作成用標準溶液に必要な Fe の代替として高純度金属が入手しやすい Ni または Co の適用が可能であることを明らかにした。

2.5 黒鉛炉原子吸光法(形態別定量法)

2.5.1 緒言

鉄鋼中の微量 Al の定量法は現在，主にフレーム原子吸光法で行われているため感度不足が問題となる。そこで，本研究では高感度な黒鉛炉原子吸光法の適用を試み，酸分解のみの前処理により得られた試料溶液から直接全 Al を定量する方法を検討した。その結果，検出下限 0.08ppm (ブランク値の 3 σ，試料はかり取り量 1g の場合)の高感度な迅速定量法を確立した。

2.5.2 装置及び実験方法

パーキンエルマー社製 Z5100 型原子吸光光度計に HGA600 型黒鉛炉原子化装置を取付けて用いた。実験操作は試料を硝酸で加熱分解した溶液から全 Al 及び酸可溶性 Al を定量した。全 Al の定量は溶液の一部を試料容器に移し，スラリーサンプラーを用いて超音波を印加し，均一に分散した溶液を黒鉛管に注入して測定した。一方，酸可溶性 Al の定量は溶液の一部を遠心分離器で分離し，酸可溶性 Al のみを測定した。

2.5.3 結果と考察

最適灰化及び原子化温度を求めた結果，酸可溶性 Al，酸不溶性 Al 及び全 Al の条件が異なることが判明した。この問題点を解決するため灰化，原子化条件を詳細に検討したところ，灰化時における酸不溶性 Al の還元不足が原因であった。そこで，灰化ステップの保持時間を増やすことでこの問題の解決を図った。その結果，全 Al，酸不溶性 Al，酸可溶性 Al の最適灰化及び原子化条件が等しくなった。

(実試料分析) 本法により鉄鋼標準試料 JSS 003-2, 150-11, 154-11, 155-11 及び ECRM 097-1 の全 Al 及び酸可溶性 Al を定量した。その結果，保証値と良い一致を見た。

2.6 ICP 発光分析(セラミックス混合物)

2.6.1 緒言

アルミナ系セラミックス焼結体の超塑性等の研究において，原料粉であるアルミナ(0.2 μm)に混合した炭化タングステン(1 μ m)を，ミル(内部部品はジルコニア)を用いて，更に微細化させるとともに均一分散させるための湿式粉砕過程がある。その過程でサンプリングした分析試料中の主成分及び少量成分の高精度な定量法について，多元素を同時に定量可能でダイナミックレンジが広い ICP 発光分析法(ICP-AES)を用いて検討した。本研究対象であるセラミックス混合物試料は溶液化が困難である。それらの分析試料の迅速な溶液化は ICP-AES において基本的に重要であるため種々検討した。

2.6.2 装置及び分析方法

ICP 発光分析装置は島津製作所製 ICPS-2000 型(真空型ポリクロメータ＋モノクロメータ)で，試料溶液の導入には，耐フッ化水素酸性のトーチ及びチェンバーを用いた。装置の測定条件は元素の標準溶液により S/B 比により選択した。分光干渉は波長表及び元素の標準溶液により調べて，干渉のあるものは補正値を求めて計算により補正した。

2.6.3 結果及び考察

試料の溶液化について検討したところ,アルカリ融解法では完全な溶液化はできなかった。加圧酸分解法も考えられるが、特殊な専用器具を必要とし，操作に時間がかかり，完全な溶液化は容易ではないなどの欠点がある。そこで試料を石英ビーカー(100 ml)中にはかり取り、少量(5 ml)の濃硫酸及び濃リン酸を加えて熱板上で加熱しつつ，濃硝酸を酸化剤として滴下することで炭化タングステンを分解できた。更に加熱し、濃い硫酸白煙状態を続けることで，アルミナ，ジルコニア等が溶解し，透明な溶液が得られた。しかし，加水分解により,リン酸ジルコニウムの沈殿を生じたが，フッ化水素酸(1 ml)の添加により，溶解できることを見出した。通常，フッ化水素酸の添加は，試料中に焼結安定化剤として少量添加されているYを沈殿(三フッ化イットリウム)させるため，Yの定量を妨害するが，本試料の場合、主成分であるAlイオンがFイオンと，より強固に結合するため，上記の量のフッ化水素酸の添加はY定量を妨害しないことが分かった。主成分の高精度定量では，内標準元素として，測定元素間で相互分光干渉が少なく，感度の良いMnを用いた内標準法が有効であった。その結果，セラミックス混合試料の高精度な主成分及び少量成分の定量法を確立できた。

3 多機能分析

3.1 クロマゾールB分離/ICP-MS(高純度鉄)

3.1.1 緒言

ICP-MSは多元素同時定量が可能あり，ICP-AESに比べ検出感度に優れている。マトリックスが共存する試料にも適用できるが，その場合イオン散乱や空間電荷により感度が低下する。そのため，通常はイオン交換分離等の煩雑な前処理を必要とする。そこで，本研究では操作の迅速性，簡便性を踏まえ，環境等に配慮して有害な有機溶媒等を用いない，極めて簡単な前処理法を用いたICP-MSによる高純度鉄中微量元素の定量法の確立を目的とした。Feの分離にはクロマゾールB(CAB)を用い，最適分離条件等を検討した。

3.1.2 装置及び実験方法

装置は横河アナリティカルシステムズ製PMS2000型ICP質量分析装置を用いた。実験操作は試料を硝酸で加熱分解し，0.01kmol/m^3 CAB溶液及び1% TritonX-100溶液を加えアンモニア水でpHを調整後，Fe-CAB錯体の沈殿としてメンブレンフィルター上に捕集した。ろ液及び洗浄液をICP-MSに導入し測定した。

3.1.3 結果及び考察

分離におけるpHの影響を調べた。アンモニア水を用いてpH3.0 ～ 8.0まで段階的に調整し，生成した沈殿をメンブレンフィルター上に捕集した。ろ液及び洗液は水で希釈して定容とし，回収率を求めた。その結果，全ての元素がpH3.0 ～ 5.0の時に90 ～ 100%の範囲で検出できた。

(実試料分析) 本法により鉄鋼標準試料JSS 002-2, 003-1, 003-2及びECRM097-01中のMn, Cu, Ni及びCoを定量した結果，表示値と良い一致を見た。また，その他の元素については表示値及び参照値がないので，定量値と各元素10ppm相当量を添加したものについて比較した結果，良好な値であった。

3.2 全反射蛍光X線分析法(均一液液抽出法)

3.2.1 緒言

全反射蛍光X線分析法は環境水及び生体材料等に適用されているが，多量のマトリックス元素を含む場合はバックグラウンド強度の増大，検出器の数え落とし等の問題が生じるため，目的元素を分離することが不可欠である。分離法として分離・濃縮を一回の操作で行える方法である均一液液抽出法を用いることにより，目的元素とマトリックス元素との分離条件等について検討した。

3.2.2 試薬及び分析法

試料を炭酸ナトリウムで溶融した後、フッ化水素酸及び過塩素酸を用いて，けい素を揮散させて試料溶液とした。均一液液抽出操作は，試料溶液にアスコルビン酸，1-10フェナントロリン(phen)溶液を加えた後，パーフルオロオクタン酸(PFOA)溶液及びアセトンを加え，pHを0.5に調整する。分離した有機相を分取し，内標準元素を添加して測定溶液とした。この溶液10 μlをSi基板上に両面テープで固定した疎水性フィルム上に滴下し，真空乾燥して全反射蛍光X線測定を行った。

3.2.3 結果及び考察

PFOAの添加量と有機相の析出量との関係には相関関係があり，添加するPFOA溶液量をコントロールすることで自由に濃縮率を変えることができた。均一液液抽出操作でのFe, Ni及びCuの回収率は各元素とも約97%以上であった。実試料として黒鉛及び炭化けい素を定量した結果，各試料とも表示値と定量値とに良い一致が見られた。均一液液抽出法を用いることで分解に用いた多量の溶融剤の影響を受けずに目的元素のみを数10 μlに濃縮することが可能となった。

3.3 固相抽出/黒鉛炉原子吸光法

3.3.1 緒言

黒鉛炉原子吸光法(GF-AAS)はサブppmレベル以下或いはppbレベルの高精度分析法として高純度金属分析に広く利用されている。しかし，Al試料など低沸点金属中の微量不純物元素定量に関して，マトリックスが共存する場合，適用は困難である。本研究では，極めて簡単なマトリックス分離法として化学結合型シリカゲルを固相抽出剤に用い

る固相抽出法の適用を検討した。

3.3.2 装置及び実験操作

装置はパーキンエルマー社製 5100PC 型原子吸光光度計を用いた。実験操作は試料を水酸化ナトリウムで分解し，硝酸を加えて酸性溶液とした。冷却後，1-10 フェナントロリン(phen)溶液を加え，アンモニア水を用いて pH を調整した。この溶液を固相抽出剤に通し，錯体を固相抽出剤に保持させた。次に溶出液を固相抽出剤に通過させ錯体を溶出した。この溶液を GF-AAS により測定した.

3.3.3 結果と考察

pH を 0.5 ～ 3.5 まで段階的に調整し，各 pH 域における回収率を調べた。その結果，Cu 及び Co は pH1.0 ～ 3.5 において 95 ～ 100% の回収率を示した。Fe, Ni 及び Zn は pH2.0 ～ 3.5 の範囲でほぼ 95 ～ 100% の回収率を示した。Mn, Cd, Pb, Cr 及び V は検出されなかった。次に分離における phen 溶液濃度の影響を調べた。その結果，0.01kmol/m^3 溶液 5cm^3 以上で Fe, Ni, Co 及び Cu はほぼ 100% 回収できたが，Zn の場合は 10cm^3 以上必要であった。

(実試料分析) 本法により Koch Chemicals 社製高純度 Al(純度 99.9999%)を定量した。この試料は定量元素の認証値がないので，定量値と各元素 10ppm 相当量(Zn の場合は 1ppm 相当量)を添加したものについて比較した。結果は良い一致が得られ，Fe, Ni, Co, Cu 及び Zn の 5 元素について検出限界(ブランク値の 3 σ，試料量 1g の場合) は Fe, Ni, Co は 0.03ppm, Cu は 0.02ppm 及び Zn は 0.004ppm であり,高感度な迅速定量法を確立した。

3.4 水平軸方向観測/ICP 発光分析法

3.4.1 緒言

近年，ICP-AES の高感度化の一環として軸方向(End-on)観測 ICP-AES が注目されている。一層の高感度化及び高精度化を目的として使用したロングトーチの分析性能は，通常トーチと同等かそれ以上を示した。しかし，試料導入が溶液噴霧法のため，感度及び精度の改善が充分ではなかった。

そこで，本研究では上記対策として ICP への試料導入効率の高い超音波ネブライザー(USN)システムを使用した。ロングトーチと USN システムを組み合わせた分析性能は，これまで充分評価されていない。そこで 210-770 nm の波長範囲に分析線を持つ 21 種類の元素に対して本法及び通常トーチと USN システムを組み合わせた方法について，試料導入率と分析性能について調べた。更に，ロングトーチとクロスフローネブライザー(CFN)システムを組み合わせた方法も比較した。

3.4.2 装置及び分析方法

装置は京都光研製高分解能 ICP-AES を使用した。使用したトーチは，石英製ファッセル型通常トーチとこれより先端部が 45 mm 長いロングトーチである。USN システムは Precision Instrumentation 製(PGC-557)である。分析元素の標準溶液は，高純度金属及び高純度試薬(いずれも 99.99 % 以上)の必要量を少量の塩酸または硝酸に溶解し，純水で希釈した溶液を原液(1.0 mg/dm^3)とし，これらを適宜分取して使用した。USN システムの操作条件の最適化と移送効果について検討した。

3.4.3 結果と考察

(ICP-AES の最適化) 一定濃度の標準溶液を用いて分析元素ごとの最適操作条件を求め，共通条件として選定した。高周波出力は 1.2 kW，USN システムでのキャリアーガス流量は両トーチとも 0.90 cm^3 /min となった。測定時間は 5 秒，波長変調幅は 80 % が良好だった。

(USN システムの最適化と移送効果) 上記の最適条件を使用して検討した結果，加熱温度 140 ℃，凝縮温度 5 ℃が良好だった。CFN 及び USN システムの移送効果について検討した。プラズマへの試料導入率をみると，CFN システムの使用による平均導入率は 1% であるのに対し，USN システムの使用のそれは 14.5% であった。これは USN システムを使用することにより，約 14 倍の試料量がプラズマへ導入されたことを示し，そのため著しい感度の改善を見た。また，通常トーチについても調べたところ，同様な結果が得られ，長さに依存しないことが判明した。

(分析性能の比較) 噴霧法の相違から見た場合，USN システムではいずれの元素に対しても脱溶媒による著しいネット発光強度の増加があった。また，水分子及び大気の影響がなくなり，バックグラウンド強度が減少し，非常に小さい BEC 値を示した。S/B は 5 ～ 8 倍改善された。相対標準偏差で見た繰り返し精度は，USN システムの方が良好であった。検出限界は 2，3 の元素を除くと，10 倍以上の改善があった。トーチの長さの相違から見た場合，ロングトーチではいずれの元素もネット発光強度は 20 ～ 30% 増加した。また，バックグラウンド強度は NO 及び NH 分子スペクトルが消滅し，大気による影響の減少を見た。BEC 及び S/B は 2 倍ほど改善され，検出限界は 1.2 ～ 5.1 倍改善された。これらの結果から，通常トーチよりロングトーチの方が高い分析性能を示していることが分る。標準物質(NRCC SLRM-2)の分析結果は認証値と一致しただけでなく，CFN システムでは，ppb レベルと極微量のために定量不可能だった Zn，Ni，Cr，V 等の定量が可能になった。したがって，本法が高感度・高精度分析に極めて有効であることを示している。

4 微小領域分析

4.1 電子線マイクロアナライザー

4.1.1 緒言

最近の材料開発では，より微細な材料組織の定量分析が要求されてきている。EPMA や分析 SEM において，試料に電子線を照射したときの X 線発生深さ(Zm/μm)は Castaing の式によれば $Zm=0.033(V_0 1.7-V_k 1.7)A/\rho Z$ となっている。ここで V_0 及び V_k は加速電圧及び特性 X 線の励起電圧であり，A, Z 及び ρ は分析領域部分の原子量，原子番号及び密度(g/cm^3)である。分析領域の横の広がりはこの値にビームサイズを加えた大きさとなる。このことから，サブミクロン分析を可能にするためには，ビームサイズをより小さくすることに加えて，加速電圧を低く設定し，X 線発生領域(分析領域)をより表面に近づけることが有効と考えられる。

EPMA 分析では 2 次電子または反射電子を用いた材料組織の観察よりも，特性 X 線による元素分析では照射電流を数 10 ～ 100 倍程度増加させる必要がある。そのため，ビームサイズが広がってしまい，分析の対象となる組織のサイズが、数μm 以下になるに従って正確な定量分析は困難になる。しかし，エネルギー分散型の X 線分光分析器(EDS)が付属した SEM では，照射電流が少ない状態で EDS 分析器が作動するため，照射ビーム径が微小になり，空間分解能を向上させることが可能になると考えられる。そこで，SEM/EDS 分析器による微小領域の分析の可能性について検討した。

4.1.2 装置及び分析方法

Cu と Al-2.9 質量 %Si 合金の接合境界に形成された幅がμm 程度の拡散域を構成する相の同定を試みた。エネルギー分散型の X 線分光分析器(EDS)が付属した SEM を使用した。加速電圧を 10kV とし，ビーム電流は通常の EPMA 分析よりも 2 桁小さい 5×10^{-10}A に設定した。2 次電子線像または反射電子線像を観察して分析場所を確認し，電子線照射系の条件を変更することなく，そのまま空間分解能の良い状態で EDS 定量分析をした。分析は拡散層をまたぐ形で point to point の線分析を行い，分析データを散布図上にプロットし，解析した。

4.1.3 結果及び考察

Al-Cu 2 元系状態図を参照すると，中間濃度域には Cu 濃度が増加するにしたがって θ，η，ζ，δ，γ，α_2 相の存在が報告されている。Cu の濃度値を用いることで θ，η，δ，γ の存在を接合境界に確認することができた。なお，Al 濃度値については，測定値のバラツキが大きく，相の同定に使用できない場合が多かった。その原因については不明である。

4.2 高分解能電子顕微鏡

4.2.1 緒言

Ti-Ni 薄膜は主にスパッタリング法で作製される。製作過程で，薄膜は基板温度があまり高くない場合においては非晶質状態になる。この非晶質状態を逆に積極的に利用して，適当な熱処理を行うと優れた形状記憶特性を引出すことができる。

なぜ性能が良いのか，材料の内部組織を原子レベルで詳細に解析することは次の材料開発には必要である。

4.2.2 実験方法

スパッタリング法により作製した厚さ約 7 μm の Ti-Ni 合金薄膜を非晶質状態から直接に結晶化温度近くの低温で熱処理すると特異な微細組織になることを高分解能電子顕微鏡を用いて原子レベルで詳細に調べるとともに，熱陰極電界放射型電子顕微鏡による超極微領域組成分析法により組成分析を行った。また，その機械的性質は，一定荷重下で熱サイクルさせて伸びを測定するという方法で試験された。用いた薄膜試料の組成は 48.2 原子 %Ni である。示差走査熱量計により測定した結晶化温度は 737K である。新しい熱処理法を研究し，作製した非晶質薄膜を，結晶化温度（737K)より約 50 度低い 687K から 1070K までの間の種々の温度で約 1h 焼鈍した。この熱処理の特徴は，非晶質状態から，いきなり加熱するという方法で，従来行われていた熱処理方法に比べて極めて簡単な熱処理である。非晶質状態から時効処理を兼ねた加熱をするということで特に低温側の焼鈍で nm スケールの特殊な微細析出物が発生し，従来行われていた非晶質薄膜を高温でまず結晶化させ，その後時効処理するという熱処理方法では得られない次のような特異な微細組織が生成されることが観察された。

4.2.3 結果及び考察

加熱温度が低ければ結晶化に時間がかかり，長時間加熱しても非晶質の部分と結晶化した部分が比率は異なるが共存したままである。熱処理温度 687K で 1h 加熱した時は非晶質の部分と結晶化した部分が共存し，結晶化した部分の内部には高分解能電子顕微鏡による組織観察によって極微細な析出物が格子像で観察された。析出物の部分で格子が曲がっている。熱処理温度 687K では，結晶化した部分と非晶質が共存しているが，結晶化した部分は 20 ～ 30nm のナノ結晶の集合体から成り，それら個々のナノ結晶は全く同一の方位を持っている。隣接するナノ結晶の境界面には，母相と整合性の良い 0.5 ～ 1.0nm の厚さの b.c.t.格子をもつ板状微細析出物が母相{100} 面に平行に生じている。

一方，結晶化温度より少し上の 745K で 1h 熱処理を施した試料では，結晶化は完了しており，結晶中には 0.3 ～ 0.5nm 厚さの板状の微細整合析出物が生じた。この b.c.t.格子をもつ板状微細析出物は，半径が 5 ～ 10nm の円盤状で，母相の{100} 面に平行にでき，母相の格子と完全に整合し

ている。微細析出物間の距離は5～10nmであった。長時間加熱するとこの微細な析出物は消失する。

この温度以上で熱処理した結晶中には，このような微細析出物は生成せず，球状のTi_2-Niが生じた。このような状態になると形状記憶特性は極めて劣化した。

また，透過型の熱陰極電界放射型分析電子顕微鏡により超極微領域組成分析法を用いてサブナノ組成分析を行った結果，b.c.t.格子をもつ微細析出物は2～5％だけ余分にTi原子を含んでいた。

Ti原子の直径はNi原子の直径より大きく1:1.185であり，格子像写真の解析結果と上記の分析結果から微細な析出物はTi原子の濃縮によってもたらされ，母相と析出物は**図1**のような結晶構造である。そのため，厚さ方向に格子が大きくなっている。この微細析出物が母相中に整合して存在することによって整合歪みが生じ，これにより母相のすべり臨界応力は大きく上昇する。その結果として優れた形状記憶特性が得られる。このことが優れた形状記憶特性，すなわち，6％の形状回復歪みと670MPaの形状回復力が得られた要因であることが分かった。

5　おわりに

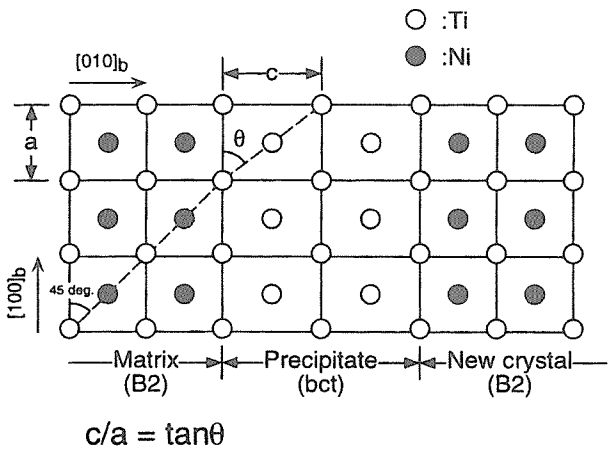


図1　母相と析出物との結晶構造

本研究課題では当研究所で日常分析に汎用的に使用している化学分析装置及び物理分析装置を用いて，化学分析及び物理分析技術に関わる一連の研究を行った。機器分析による分析・解析技術の高度化を図るため，機器分析法における各種ノイズの低減化を図った。直接分析では分析条件の最適化を行った。また，多機能分析では効率的な分離・濃縮法の開発と機器分析法への適用を実現した。更に，微小領域及び極微小領域の定量と組織の解析技術の高精度化，データ処理の自動化等を開発した。これらの技術は既存の材料及び新材料の分析・解析結果の信頼性の向上を果たし，日常分析技術の進歩に大きく貢献した。

研究発表

（口頭）

1) 微少量試料を用いるグロー放電質量分析法によるほう素及びけい素の同位体比測定．伊藤真二，長谷川良佑．日本金属学会，H9.10，仙台．
2) グロー放電質量分析法における相対感度係数の比較．伊藤真二，長谷川良佑．日本化学会関東支部，H9.11，東海
3) グロー放電質量分析による鉄鋼中炭素及び窒素定量における測定条件の最適化．伊藤真二，山口仁志，吉岡孝之，木村 隆，小林 剛．日本鉄鋼協会，H10.10，松山．
4) グロー放電質量分析法による鉄鋼中炭素及び窒素定量．伊藤真二，吉岡孝之，小林 剛．日本化学会関東支部，H10.11，日立．
5) グロー放電質量分析法による銀ろう及びパラジウムろう分析．伊藤真二，山口仁志，保母敏行(都立大院)，小林剛．日本金属学会，H11.10，金沢．
6) 蛍光X線分析における点滴ろ紙法の改良．山口仁志，伊藤真二，五十嵐淑郎，内藤久仁茂，長谷川良佑．日本化学会関東支部，H10.11，日立．
7) 疎水性フィルムを用いる溶液試料の全反射蛍光X線分析法．山口仁志，伊藤真二，五十嵐淑郎，内藤久仁茂，長谷川良佑．日本分析化学会，H9.7，高萩．
8) 酸分解試料溶液直接導入/黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼中微量元素の定量．小林 剛，長谷川信一，吉岡孝之，長谷川良佑．日本鉄鋼協会，H10.4，東京．
9) 酸分解試料溶液直接導入/黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼中微量元素定量における測定条件の最適化とその評価．小林剛，長谷川信一，吉岡孝之．日本鉄鋼協会，H12,3，横浜．
10) Determination of Trace Elements in High Purity Irons by Solid Phase Extraction / ID-MS, Shin-ichi Hasegawa, Koichi Sato, Shukuro Igarashi and Kunishige Naito, Co-Operation on International Traceability in Analytical Chemistry (CITAC'99), Tsukuba, Nov. 1999.
11) アルミナ/炭化タングステン/ジルコニア混合物中の主成分及び少量成分のICP発光分析．山田 圭，鈴木 達，長谷川良佑．日本金属学会，H10.3，東京．
12) クロマゾールBを分離捕集剤とするICP-MSによる高純度鉄中の微量元素の定量．長谷川信一，小林剛，佐藤幸一，五十嵐淑郎，内藤久仁茂．日本分析化学会，H10.10，岐阜
13) 微量元素分析におけるクロマゾールBの分離捕集剤としての可能性．長谷川信一，小林剛，佐藤幸一，五十嵐淑郎，内藤久仁茂．日本化学会関東支部，H.10.11，東海
14) クロマゾールBを分離捕集剤とする微量金属分析．長谷川信一，佐藤幸一，小林剛，五十嵐淑郎，内藤久仁

茂．日本化学会関東支部，H.10.11，東海
15) アルミノンを分離捕集剤とするICP-MSによる高純度アルミニウム中の微量元素の定量．長谷川信一，小林剛，佐藤幸一，五十嵐淑郎，内藤久仁茂．日本化学会関東支部，H.11.11，日立
16) 均一液液抽出法を用いる全反射蛍光X線分析法．山口仁志，伊藤真二，五十嵐淑郎，内藤久仁茂，長谷川良佑．日本分析化学会，H9.10，東京．
17) 均一液液分離法/全反射蛍光X線分析法による黒鉛及び炭化けい素中の微量不純物の定量．山口仁志，伊藤真二，五十嵐淑郎，内藤久仁茂，長谷川良佑．日本化学会関東支部，H9.11，東海．
18) マスキング剤を用いるフッ化物分離/モリブデン青吸光光度法による高純度材料中の微量けい素の定量．山口仁志，清川政義，長谷川良佑．日本化学会関東支部，H9.11，東海．
19) Use of an ultrasonic nebulizer and a long-torch for the improvement of the sensitivity of axially-viewed horizontal ICP-AES. Y. Nakamura, K. Ide, R. Hasegawa. ITAS'98, Tokyo, Sep.1998.
20) USNの使用による軸方向観測ICP-AESの高感度化．中村佳右，井出邦和，長谷川良佑，大河内春乃．日本分析化学会東京シンポジウム，H10.9，幕張．
21) クペロン共沈分離/超音波ネブライザー法を用いた軸方向観測ICP-AESによる高純度鉄中の微量元素の定量．中村佳右，井出邦和，長谷川良佑．日本分析化学会，H10.10，岐阜．
22) 高純度鉄中のUSN/軸方向観測ICP-AESとICP-MS定量の比較．中村佳右，井出邦和，佐藤幸一．日本分析化学会東京シンポジウム，H11.9，幕張．
23) EPMA･X線画像データの検出限界を越えた濃度差を測定する方法．本間一廣，深町正利，鈴木 仁，鳥塚史郎．日本金属学会，H9.3，東京
24) 相分析を応用したAl-Si合金におけるEPMA分析の検討．木村 隆，深町正利．日本金属学会，H9.10，仙台．
25) EPMA･X線画像の迅速･簡便な解析法．本間一廣，深町正利．日本金属学会，H9.10，仙台．
26) EPMA･X線画像データを応用したAl-Si合金とCuの接合界面の分析．木村 隆，深町正利，城田 透，田頭 扶．日本金属学会，H10.3，東京．
27) 第4元素を固溶したL12型$(AlMn)_3Ti$の粉末試料に残留するひずみ．木村 隆，山本恭永，橘本健紀，守谷英明(千葉工大)．日本金属学会，H10.3，東京．
28) 分析SEMを応用した接合界面(Cu-Al)の分析．木村 隆，鈴木 仁，深町正利，城田 透，田頭 扶．日本金属学会，H10.10，松山．
29) オージェ電子分光法を応用したCu/Al接合界面に形成された化合物相の分析．木村 隆，深町正利，石川信博，本間一廣，日本金属学会，H11.3，東京．
30) EPMA分析を応用したNiメッキ層におけるP偏析の測定．本間一廣，木村 隆，深町正利，杉崎 敬(メルテック)，福田 豊(メルテック)．日本金属学会，H11.10，金沢．
31) オージェ電子分光法を応用したAl-Cu拡散層中に形成された合金相の分析．木村 隆，深町正利，石川信博，城田 透，田頭 扶．日本金属学会，H11.10，金沢．
32) Fe-Ni-C合金におけるオーステナイトーマルテンサイト相界面の超微細構造．小川一行，梶原節夫(客員)．日本金属学会，H9.9，仙台．
33) Fe-Si-C合金におけるオーステナイト/ベーナイト界面の高分解能電子顕微鏡観察，小川一行，梶原節夫(客員)，岡本尚機(鳥取大工)，岡 宗雄(鳥取大工)，日本金属学会，H10.3，東京．
34) オーステナイト/マルテンサイト相界面における遷移構造とレッジ．小川一行，菊池武丕児，梶原節夫(客員)，日本金属学会、H10.3，東京．
35) Fe-Si-C合金のベーナイト組織の高分解能電顕による観察．小川一行，梶原節夫(客員)，岡本尚機(鳥取大工)，岡 宗雄(鳥取大工)，日本金属学会，H10.9，松山
36) Fe-Mn-Si基合金における形状記憶発現機構のHREM及びAFMによる解明．小川一行，N.Bergeon，梶原節夫(客員)．日本金属学会，H10.9，松山．
37) Fe-Ni-Co-Ti合金におけるオーステナイト/マルテンサイト界面の高分解能電顕観察．小川一行，菊池武丕児，梶原節夫(客員)．日本金属学会、H11.3，東京．
38) Ti-Ni基合金における同一方位ナノ結晶の創製とその形状記憶特性．小川一行，菊池武丕児，梶原節夫(客員)，山崎光太郎(筑波大物質工)，宮崎修一(筑波大物質工)．日本金属学会，H11.11，金沢
39) 断熱型マルテンサイト変態における核の高分解能電顕観察．小川一行，菊池武丕児，梶原節夫(客員)．日本金属学会，H11.11，金沢
40) Fe-Si-C合金のオーステナイト/ベーナイト/ε炭化物の高分解能電顕観察．小川一行，梶原節夫(客員)，岡本尚機(取大工)，岡 宗雄(鳥取大工)．日本金属学会，H11.11，金沢．
41) Fe-Si-C合金における下部ベーナイト温度領域に生成するε炭化物の形態と生成機構．小川一行，梶原節夫(客員)，岡本尚機（鳥取大工学部)．日本金属学会，H12.3，横浜．
42) Fe-Ni-Mn合金における等温マルテンサイトの生成初期の高分解能電顕観察．小川一行，菊池武丕児，梶原節夫(客員)．日本金属学会，H12.3，横浜．

(誌上)
1) 微少量試料を用いるグロー放電質量分析法によるほう素及びけい素の同位体比測定．伊藤真二，長谷川良佑．日本金属学会誌，62(1998), 289.

2) グロー放電質量分析におけるイオン生成．伊藤真二，長谷川良佑．日本金属学会誌，63(1999), 783.
3) グロー放電質量分析法による鉄鋼中炭素及び窒素定量における測定条件の最適化．伊藤真二，山口仁志，吉岡孝之，木村 隆，小林 剛．鉄と鋼，85(1999), 666.
4) Formation of Ions in Glow Discharge Mass Spectrometry Ion Sources. S. Itoh, R. Hasegawa, Mater. Trans. JIM, 41(2000), 346.
5) 蛍光X線分析における点滴ろ紙法の改良．山口仁志，伊藤真二，五十嵐淑郎，内藤久仁茂，長谷川良佑．分析化学，48(1999), 855.
6) 酸分解試料溶液直接導入/黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼中の微量元素の定量．小林 剛，長谷川信一，吉岡孝之 鉄と鋼，85(1999), 124.
7) 黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼中微量アルミニウムの定量．長谷川信一，小林剛，長谷川良佑．日本金属学会誌，62 (1998), 1163.
8) クロマゾールBを分離捕集剤とするICP-MSによる高純度鉄中の微量元素の定量．長谷川信一，小林剛，佐藤幸一，五十嵐淑郎，内藤久仁茂．日本金属学会誌，63(1999), 1069.
9) 固相抽出/黒鉛炉原子吸光法による高純度アルミニウム中の微量元素の定量．長谷川信一，小林剛，佐藤幸一，五十嵐淑郎，内藤久仁茂．日本金属学会誌，63(1999), 1497.
10) Trace analysis of high-purity copper by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. H. Yamaguchi, S.Itoh,S. Igarashi,K. Naitoh and R. Hasegawa. Fresenius J Anal.Chem., 362 (1998), 395.
11) TXRF analysis of solution samples using polyester film as a disposable sample-carrier cover. H. Yamaguchi, S. Itoh,S. Igarashi,K. Naitoh and R. Hasegawa. Anal.Sci., 14 (1998), 909.
12) Determination of Seventeen Impurities in High-purity Titanium and Titanium Disilicide by ICP-Atomic Emission Spectrometry. K. Yamada, R. Hasegawa and O. Kujirai, Mater. Trans. JIM, 39(1998), 663.
13) Use of an ultrasonic nebulizer and a long-torch for the improvement of the sensivity of axially-viewed horizontal ICP-AES. Y. Nakamura, K. Ide, R. Hasegawa. Proceeding of International Trace Analysis Symposium' 98, (1998) , 26.
14) 超音波ネブライザーとロングトーチの使用による水平配置軸方向観測誘導結合プラズマ発光分析法の感度の改善．中村佳右，井出邦和，長谷川良佑．分析化学，48 (1998), 339.
15) 誘導結合プラズマ発光分析法における高感度化及び高機能化．中村佳右．分析化学，49(2000) 273.
16) HREM observations of continuously changing intermediate structures between f.c.c. and b.c.c. at the austenite-martensite interface. K.Ogawa, T.Kikuchi, S.Kajiwara, T.Matsunaga and S.Miyazaki. Journal de Physique IV.C5. France, 7(1997), 119.
17) Coherent subnanometric plate precipitates formed during crystallization of as-sputtered Ti-Ni films. K.Ogawa, T.Kikuchi, S.Kajiwara, T.Matsunaga and S.Miyazaki. Journal de Physique IV.C5. France, 7(1997), 221.
18) HCP Phase Produced the Temperature Range of Lower Bainite Formation in an Fe-2Si-1.4C Alloy. K. Ogawa, S.Kajiwara, H. Okamoto and M. Oka. Proc. International Conference on Solid-Solid Phase Transformations '99(JIMIC-3).(1999), 1168.
19) 第4元素を固溶したL12型$(AlMn)_3Ti$の粉末試料に残留するひずみ．木村 隆，山本恭永，橋本健紀，守谷英明(千葉工大)．日本金属学会誌，63(1999),

スピン多重項状態安定型金属錯体の合成と性質に関する研究

経常研究
物性解析研究部
砂金宏明、加賀屋豊、モハメド・ハサン・ザヒール
平成9年度～平成11年度

要約

(1) 6価テルルのフタロシアニン（Pc）錯体を合成する目的で四塩化テルルとPc無金属体との反応を試み、ある種の有機溶媒中において室温で速やかに反応が進行し、新しい化学種が生成することを見いだした。
(2) 生成した化学種を種々の分光学的手法で同定を行った結果、得られた新化合物はテルル（VI）のPc錯体ではなく、テルル（IV）がPcに付加した化学種であることを明らかにした。
(3) 5価アンチモンのフタロシアニン錯体、$[Sb(pc)Cl_2]^+$（pc^{2-} = フタロシアニンジアニオン）、の一電子還元体（ラジカルアニオン）を、副反応を併発することなく発生させ、固体として取り出す簡便な方法を見いだした。

1. 緒言

分子1個が1個の素子として働く分子素子は，現在最も魅力的で挑戦的な研究分野の1つであり，このような素子の実現が可能になれば，単に学術的な興味にとどまらず，理論的限界の見え始めた電子素子の集積度の高度化にも福音をもたらすだろう[1]。酵素・蛋白質等のある種の生体内物質は分子素子の好例とみなすことができる。その反応中心にはしばしばある種の金属が存在し，その存在が反応中心として機能する上で重要な特異な電子状態をもたらすことが知られている。本研究で特に注目しているのは不対電子が安定化する化合物である。その様な物質は，分子性導電物質，光電変換物質，磁気光学材料，及び分子強磁性体等の候補として関心を集めている。ところが一般に、不対電子は対を作ろうとするために化学的に不安定であり、容易に二量化したり他の化学種（例えば酸素・水）と反応する。本研究の目的は，このような特異な電子状態を示す安定な物質を人為的に作り出すことであり，特に当該研究テーマではアンチモンとフタロシアニン（Pc）との錯体を合成し，その電子状態を探ることを目的としている。

Pcとは平面性の高い大きな共役π電子系化合物であり、その金属錯体は有機顔料として工業的に重要な化合物であり、現在も従来青または緑色系の顔料の9割はPcが用いられている。さらに大容量光ディスク用感光色素、複写機用電荷発生物質として実用化されているほか、太陽電池、二次電池、酸化還元触媒、さらにはガンのレーザー治療用の感光色素としても開発研究がなされており、21世紀の夢の材料とも言われている[2]。

一般に金属Pc錯体は可逆な一電子酸化或いは還元を受け、その結果生じた不対電子が大きな共役系により安定化することが期待でき[2]、当研究室において、Pcと希土類金属とが2：1の組成を持つ金属錯体において、不対電子を持つ状態が最も安定であることを明らかにしてきた[3]。同様の化合物を作る目的で、希土類金属と同じ価数で同程度のイオン半径を持つビスマスの錯体の合成を試みたが、ビスマス錯体の化学的不安定性[4),5)]の故にこの目的は果たせなかったため、本研究ではより安定な化合物を作る目的で、ビスマスよりもイオン半径が一回り小さい（周期表で1周期上の）3価のアンチモンを研究対象として取り上げた。しかしながら実際に得られた錯体ではアンチモンは5価であり、さらに驚くべきことに既知のPc錯体とは著しく異なる分光学的および電気化学的性質を示すことを報告してきた[6),7)]。すなわち分光学的には既知のPc錯体に比べQ帯が約1100cm^{-1}長波長側にシフトしており[6)]、電気化学的には還元電位が通常のPc錯体より1V程度小さいことが明らかとなった[6),7)]。これらの性質は、錯体の中心元素であるアンチモンが+5という大きな正の電荷を持つことに由来すると考えられる。そこで、アンチモンより高い価数を持つことができ、かつイオン半径がアンチモン（V）とほぼ等しい[8)]テルル（VI）のPc錯体においては、より興味深い性質を示すことが期待される。これまで周期表上のほとんどすべての金属元素のPc錯体が報告されているが[2)]、テルルに限らず周期表第16族元素のPc錯体は報告されていない。今回、テルルのPc錯体合成を試みる過程において、*t*-ブチル置換フタロシアニン（H_2^{t}BuPc）およびその亜鉛錯体（Zn^{t}BuPc）が、ある種の有機溶媒中において四塩化テルル（$TeCl_4$）と室温で速やかに反応することを見いだした。本報文においては、分光学的手法によりこの反応における生成物の組成および平衡定数を求め、その結果について報告する。併せて、これまで報告例の無かったフタロシアニン金属錯体の共役酸の磁気円偏光二色性（MCD）スペクトルを報告し、それを元に解析して得られた生成物の対称性を議論する。

また、金属Pc錯体は安定なp型有機半導体であることが知られているが[2)]、安定なn型半導体としてのPc錯体はほとんど知られていない。これは一般にPc錯体が酸化を受け易く、還元され難いことに由来していると考えられ

る。本研究では、アンチモン（V）錯体の特異的な還元され易さ[6),7)]を利用し、その一電子還元体を固体として取り出すことも目標の一つとして掲げている。安定な一電子還元体においては、過剰電子がキャリアとして働くため、n型の半導体としての特性が期待される。従って光に対して安定なPc錯体をn型半導体として得られれば、Pc錯体を用いたp-n接合が可能になり、信頼性の高い有機太陽電池等多くの分野において応用が期待される。

2 実験

2-1.

実験に用いた試薬は、市販の試薬純度のものをそのまま用いた。トルエン以外の溶媒は、すべて市販の試薬純度のものをそのまま用いた。未精製のトルエン中では$TeCl_4$溶解時に加水分解と思われる白濁が生じたため、実験に用いたトルエンは使用直前にP_2O_5上で蒸留して用いた。$TeCl_4$は吸湿性であるため、秤量容器への装填および溶解は乾燥アルゴン雰囲気のグローブボックス内にて行った。各溶液は使用する直前に調製した。特にZn^{t}BuPcの場合、反応生成物が光に対して敏感であるので光による影響を最小限に抑えるため、操作は可能な限り暗所で行った。M^{t}BuPc（M=H_2、Zn）の初濃度（[M^{t}BuPc]$_0$）は溶液の吸光度から、予め決定しておいたモル吸光係数（$\varepsilon=1.57\times10^5M^{-1}cm^{-1}$;$H_2{}^t$BuPc:クロロホルム中（678nm）、$\varepsilon=1.73\times10^5M^{-1}cm^{-1}$; $H_2{}^t$BuPc:トルエン中（677nm）、$\varepsilon=2.49\times10^5M^{-1}cm^{-1}$; Zn^{t}BuPc:クロロホルム中（700nm）、$\varepsilon=3.09\times10^5M^{-1}cm^{-1}$; Zn^{t}BuPc:トルエン中（699nm））を用いて求めた。電子吸収スペクトルの測定は自記分光光度計（日立：U3500）、MCDスペクトルの測定については4500ガウスの永久磁石付き円偏光二色性分散計（日本分光：J720）を用いた。反応はM^{t}BuPcの溶液（[M^{t}BuPc]$_0$）20mlに$TeCl_4$溶液（[$TeCl_4$]$_0$）5mlを加えるバッチ法で開始させ、解析は種々の混合比（R=[$TeCl_4$]$_0$/[M^{t}BuPc]$_0$）における各反応溶液の電子吸収スペクトルを追跡することにより行った。得られた反応生成物スペクトルの吸光度から生成物の組成比と平衡定数を算出し、スペクトルの形状とMCDスペクトルから構造の推定を行った。すべての実験は、溶液中におけるM^{t}BuPcの吸光度がLambert-Beerの法則に従う、即ちM^{t}BuPcの分子会合が無視できる濃度範囲（3.09×10^{-6}-1.57×10^{-5} M）で行った。

2-2. テトラクロロアンチモン（Ⅲ）酸ジクロロ（フタロシアニナト）アンチモン（V）錯体、[Sb(pc)Cl$_2$]$^+$SbCl$_4^-$、の合成

11.2gのフタロニトリルと10.0gの三塩化アンチモン（$SbCl_3$）の混合物（モル比2：1）をフラスコに入れ、容器中をアルゴンで置換した後に密閉し、撹拌しながら150℃で十時間加熱した。得られた粘性暗緑色組成生物のうち5gをジクロロメタンに懸濁させ、目的の錯体を抽出し、ほぼ等容積のヘキサンを加えることにより、緑色の固体を得た。これをさらにジクロロメタン／ヘキサンから再結晶すると、0.8gの緑色の結晶性粉末[Sb(pc)Cl$_2$]$^+$SbCl$_4^-$が収率13.5％（三塩化アンチモンに対して）で得られた。元素分析値；C、38.77％；H、1.73％；N、11.35%。理論値（$C_{32}H_{16}N_8Cl_6Sb_2$として）；C、39.68％；H、1.66％；N、11.57%。

2-3. ジクロロ（フタロシアニナト）アンチモン（V）錯体の一電子還元体、[Sb(pc)Cl$_2$]．、の合成

質量既知の[Sb(pc)Cl$_2$]$^+$SbCl$_4^-$錯体を体積既知のジクロロメタンに溶解し、その溶液に15分間アルゴンを通気することにより脱酸素を行った。アルゴン通気による溶媒の蒸発に伴う濃度変化を補正するために、溶液の電子吸収スペクトルを測定し、その吸収極大波長（726nm）における吸光度から、既知のモル吸光係数を用いて正確な濃度を算出した。この溶液（約5-7x10^{-6}M；110ml）をアルミホイルで遮光し、金属銀粒（10個）を加え、室温でかくはんした。かくはんの間、溶液の色は徐々に黄緑から青紫へと変化した。またこの反応を、濃度が約10^{-4}M程度の溶液を用いて同様の実験を行うと、青紫色の固体が析出した。この固体を遠心分離で集め、脱酸素したジクロロメタンおよびトルエンで洗浄し、真空中で80℃で乾燥した。

3 結果および考察

3-1. 四塩化テルルおよびフタロシアニンの反応生成物の同定

$TeCl_4$およびM^{t}BuPcをそれぞれ含むクロロホルム、ジクロロメタン、ベンゼンまたはトルエン溶液を室温で混合すると、ただちに吸収スペクトルが変化し、この反応が迅速であることを示している。同様の実験をTHF、アセトニトリル、およびDMF溶液中でも試みたが、THFおよびアセトニトリル中で反応は完結せず、DMF中では反応がまったく起こらなかった。**図1**（a）はクロロホルム中で種々の$H_2{}^t$BuPcと$TeCl_4$の混合比におけるスペクトルを示したもので、トルエン、ジクロロメタンおよびベンゼン中においても同様のスペクトルが得られた。スペクトル変化が等吸収点を示すことから、この反応においては反応物と生成物が平衡にあることを示している。なお、$TeCl_4$が400nm付近に吸収を示すために、近紫外部では等吸収点は得られない。R値の増加と共に$H_2{}^t$BuPc特有の2つの吸収帯（Q帯；664nmおよび701nm）の吸光度が減少し、それに伴い生成物のQ帯と思われる741nm付近の吸収帯の強度が増加した。その際、反応生成物の741nmにおける吸光度はR値の増加と共に緩やかな曲線を描いて増加し、あるR値以上では一定の値を示した（**図1**（b））。一定に達した後の吸光度は、M^{t}BuPcの初濃度と直線関係にあり、従ってこの濃度範囲で反応生成物は顕著な会合を起こしていないと言える。最終的に得られた生成物のスペクトルは既知の金

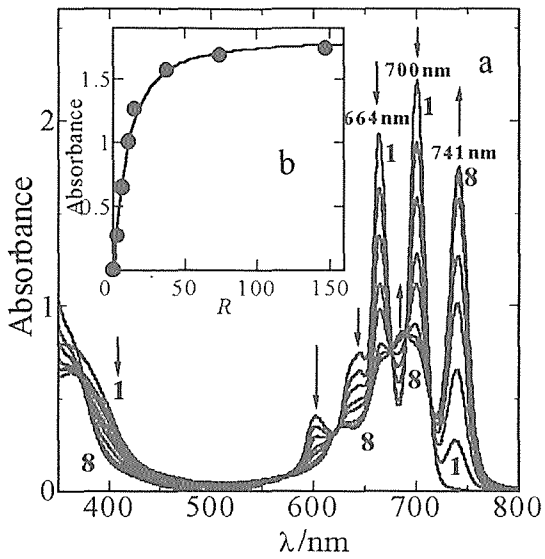


図1 (a) 室温で H_2tBuPc および $TeCl_4$ の種々の混合比(R)におけるクロロホルム溶液の電子吸収スペクトル。$[H_2tBuPc]_0 = 1.43 \times 10^{-5}$M, 1;R=0, 2;R=3.0, 3;R=5.8, 4;R=10.2, 5;R=14.0, 6;R=36.5, 7;R=72.9, 8;R=145.9 (矢印はR値の増加する方向を示す)。(b)R値と反応生成物のQ帯(741nm)における吸収強度の関係。

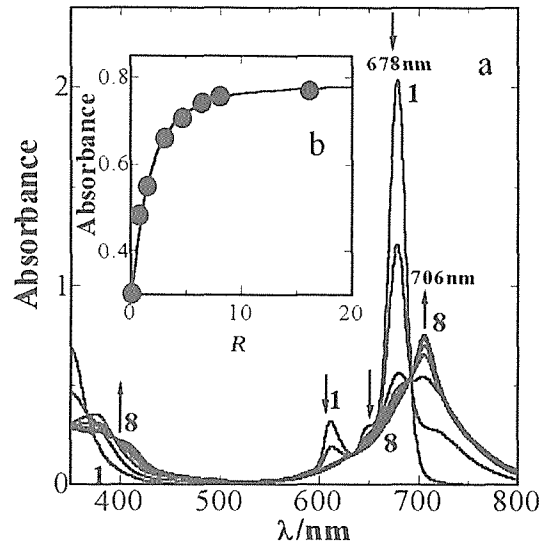


図2 (a) 室温で ZntBuPc および $TeCl_4$ の種々の混合比(R)におけるクロロホルム溶液の電子吸収スペクトル。$[ZntBuPc]_0 = 8.18 \times 10^{-6}$M,1;R=0, 2;R=0.39, 3;R=1.61, 4;R=3.23, 5;R=4.84, 6;R=6.45, 7;R=8.07, 8;R=16.1, 9;R=32.3, 10;R=64.4 (矢印はR値の増加する方向を示す)。(b)R値と反応生成物のQ帯(706nm)における吸収強度の関係。

属フタロシアニンの二プロトン化物に似たものとなった[9]。**図2** (a) はクロロホルム中で種々の ZntBuPc と $TeCl_4$ の混合比における反応溶液のスペクトルを示したもので、トルエン、ジクロロメタンおよびベンゼン中においても同様のスペクトルが観測された。R値の増加と共に ZntBuPc の670nm (Q帯) 付近の吸光度が減少し、それに伴って生成物のQ帯と思われる706nm付近の吸収帯の強度が増加した。その際の生成物の706nmにおける吸光度は、H_2tBuPcの場合と同様にR値の増加と共に緩やかな曲線を描いて増加し、あるR値以上では一定の値を示した (**図2** (b))。最終的に得られたスペクトルは H_2tBuPc の場合とは異なり、既知の金属フタロシアニンの一プロトン化物に似たものとなった[9]。また、この系の700nm付近におけるスペクトル変化には等吸収点を示さなかった。これは実験の項で述べたように生成物の光分解が起きているので、等吸収点を得る試みは行わなかった。しかしながら、ZntBuPc と $TeCl_4$ との混合によるスペクトル変化が ZntBuPc 分解によるものでないことは、次の実験により確かめられた。すなわち ZntBuPc と $TeCl_4$ との反応生成物の溶液に、MtBuPc より強いルイス塩基であるトリエチルアミン (TEA) を加えると、直ちに ZntBuPc に特徴的なスペクトルが得られた。さらに、生成物の光分解の影響を検討するため、上記のTEAを加えた生成物の溶液のスペクトルと ZntBuPc のみの溶液に TEA を加えた溶液のスペクトルを比較すると、Q帯極大波長における吸光度の差は $TeCl_4$ の有無に関わらず±2%以内で一致したため、生成物の光分解によるスペクトルの変化は以下に述べる解析においては無視できるほど小さいと考えられる。

以上の結果から、MtBuPc と $TeCl_4$ とのクロロホルム、トルエン、ジクロロメタンおよびベンゼン中での反応はMtBuPcがルイス塩基、$TeCl_4$ がルイス酸として作用する酸塩基反応を含む平衡反応であることがわかった。THF、アセトニトリルおよびDMF中で、反応が完結しなかったかまたは反応が起こらなかったが、これらの溶媒がいずれも ZntBuPc よりも強いルイス塩基であるため、$TeCl_4$ が先にこれらの溶媒と反応したためと考えられる。クロロホルム等の4種の溶媒中での反応について、$MtBuPc + nTeCl_4 \Leftrightarrow MtBuPc \cdot nTeCl_4$ (n は MtBuPc 1分子に付加する $TeCl_4$ の分子数) の平衡を仮定すると[9]、以下の式：$C_c / (C_0 - C_c) = KC_{Te}^n$ (C_c =Pc錯体の平衡濃度、C_0 =Pc錯体の初濃度、C_{Te} = 四塩化テルルの平衡濃度ならびにK= 平衡定数) が成り立つ。両辺の対数をとると $\log (C_c / (C_0 - C_c)) = \log K + n\log C_{Te}$ となり、$\log C_{Te}$ に対して $\log (C_c / (C_0 - C_c))$ をプロットすると、上記のモデルが正しければ傾きn、切片 log K の直線が得られる。詳細な解析方法については、論文中で報告しているので[10]、紙面の制約上詳述を割愛するが、実際にこのプロットは良好な直線を示し、上記のモデルは正しいと考えられる。各々の系において得られた直線の傾きから生成物の組成比を、同じく切片から平衡定数を求めた (ジクロロメタンおよびベンゼン中では反応生成物が不安定であり定量的な解析が行えなかった)。**表1**に

表 1 M^{t}BuPc および $TeCl_4$ との反応における生成物の組成比（n；$TeCl_4$ / M^{t}BuPc）、平衡定数(K)、および反応生成物の電子吸収スペクトルに現れた主な吸収帯のモル吸光係数(ε)。

Pc	solvent	n	log(K/M^{-1})	ε / 10^4 M^{-1} cm^{-1} (λ_{max} / nm)
H_2^{t}BuPc	$CHCl_3$	1.02	3.45	11.8(741)
				6.01(687)
				2.45(625)
	toluene	3.11	12.53*	14.7 (743)
				6.75(690)
				2.60(628)
Zn^{t}BuPc	$CHCl_3$	0.92	4.99	9.54(705)
	toluene	0.92	4.42	10.1 (707)

*in M^{-3} unit

組成比（n）、平衡定数（K）および参考のために生成物の電子吸収スペクトルに現れる吸収帯のうち主なもののモル吸光係数（ε）を示した。Zn^{t}BuPc の系では用いた溶媒にかかわらず $TeCl_4$:Zn^{t}BuPc の組成比はいずれも 1:1 となったが、H_2^{t}BuPc の系ではクロロホルム中で 1:1、トルエン中では 1:3 と溶媒によって異なる値となった。平衡定数について、同じ組成比の付加体を生成するクロロホルム中での値を比較すると Zn^{t}BuPc の方が H_2^{t}BuPc よりも大きく、Zn^{t}BuPc の方が塩基性の強いことを示しており、これは既知の Pc 錯体の塩基性強度の順[9]と矛盾しない結果となった。

次に、生成物の構造を検討するため反応生成物溶液の MCD スペクトルを測定した。これまでフタロシアニンの共役酸の MCD スペクトルについては報告例が無く、この報告が最初の報告となる。Zn^{t}BuPc との反応における生成物の Q 帯付近の MCD スペクトル（**図 3**）はややブロードではあるが原料の Zn^{t}BuPc に似た微分型を示しており、零を切る点も電子吸収スペクトルのピーク位置と等しいことから、この MCD スペクトルはファラデーの A 項であると思われる。従ってこの電子遷移は縮退した遷移であり、3 回軸より高い対称要素を有する対称性を保っていることが示唆される。さらに、前述のように電子吸収スペクトルの形状が既知の金属 Pc 錯体の一プロトン化物に似ており[9]、組成比が 1:1 であるという実験結果は、1 分子の $TeCl_4$ が Zn^{t}BuPc の 4 回軸方向から付加していると考えなければ説明できない。このように、Zn^{t}BuPc を用いた反応系における生成物の構造は、金属 Pc 錯体のプロトン化物に提唱されている構造とは異なる結果となった[7]。次に、H_2^{t}BuPc との反応における生成物溶液の電子吸収スペクトルは**図 4** のように 741nm に強い単一の Q 帯を示すことから既知の金属 Pc 錯体の吸収スペクトルと同様に見えるが、その電子吸収スペクトルの吸収極大波長が MCD スペクトル（**図 4**）における負のピーク波長と等しいことから、ファラデ

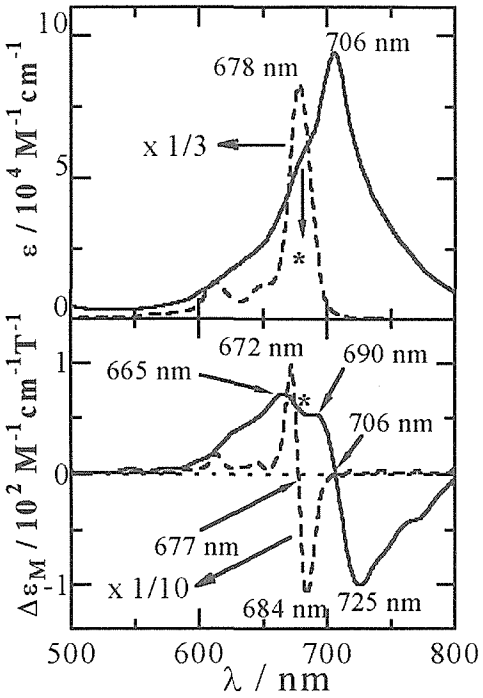


図 3 クロロホルム溶液中における Zn^{t}BuPc および $TeCl_4$ との反応生成物（実線）および原料 Zn^{t}BuPc（破線）の(a)電子吸収ならびに(b)MCD スペクトル（図中、＊は未反応の Zn^{t}BuPc によるものと帰属される）。

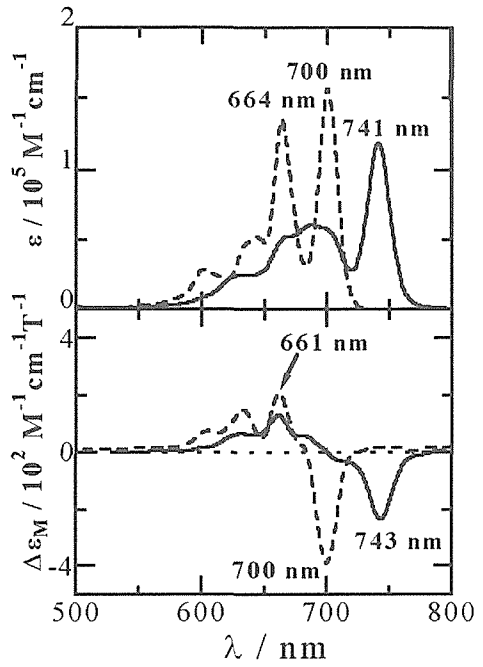


図 4 クロロホルム溶液中における H_2^{t}BuPc および $TeCl_4$ との反応生成物（実線）および原料 H_2^{t}BuPc（破線）の(a)電子吸収ならびに(b)MCD スペクトル（図中、＊は未反応の H_2^{t}BuPc によるものと帰属される）。

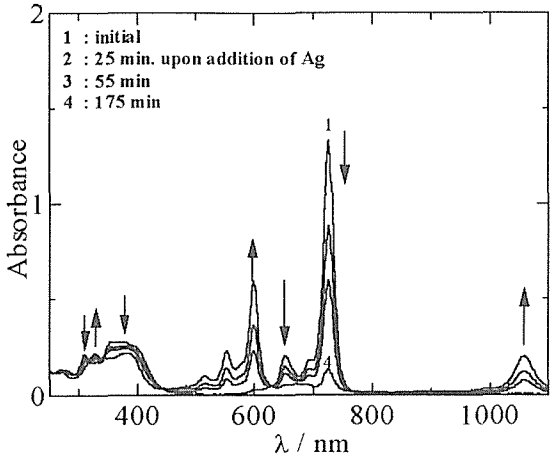


図5 ジクロロメタン溶液中における錯体と金属銀の反応過程における電子吸収

一のB項と思われる。すなわち、この電子遷移は縮退していない遷移であることを意味している。また、Q帯付近のMCDスペクトルが、既知の金属Pc錯体が示す（分散型の）ファラデーのA項とは異なることから、H_2'BuPcの系では、例えば H_2'BuPc + $TeCl_4$ ⇔ Te'BuPc + 2HClのような単純な錯化反応ではないことがわかった。H_2'BuPcの系においてもZn'BuPcの場合とは異なり、電子吸収スペクトルの形状が既知の金属Pc錯体の二プロトン化物のスペクトルに似ている[9]。組成比が用いた溶媒によって異なるが、溶媒によってイオン対を形成する際の対アニオンが異なるためと考えられる[9]。すなわち、クロロホルム中（組成比が1：1）では、テルルイオンが 'BuPc^{2-}と弱い会合体 $[H_2$'BuPc$\cdots TeCl_2]^{2+}$ $(Cl^-)_2$、を形成し、一方トルエン中（組成比が1：3）では対アニオンがCl^-ではなく$TeCl_5^-$である化学種が生成していると考えられる。このように溶媒により組成比が異なる現象は、金属Pc錯体の酸塩基反応について例が報告されている[9]。前述の論文中[10]において詳しい議論を行っているので、ここでは紙面の制約から詳述を割愛する。

3-2. ジクロロ（フタロシアニナト）アンチモン（V）錯体の一電子還元体の合成

$[Sb(pc)Cl_2]^+$錯体のジクロロメタン溶液中における第一及び第二還元電位はそれぞれ-0.04V及び-0.42V（vs. Ag^+/Ag）である[6),7)]。これらの還元が可逆な一電子過程であり、中心のアンチモン（V）イオンではなくPc上で起こっていることは、電解を伴った分光測定の結果から明らかになっている[6),7)]。特筆すべきはその第一Pc環還元電位であり、既知の金属Pc錯体のそれより1V程度陽極側にシフトしている。これらの還元電位については、種々の対陰イオンの塩（過塩素酸塩、四フッ化ホウ酸塩、六フッ化リン酸塩）についても測定したが、対アニオンの種類に関係ないことは既に報告してきた通りである[11)]。この錯陽イオンの第一還元電位がAg^+/Agに対してわずか-0.04Vであることは即ち、適当な条件の下では、この錯体が金属銀に還元され得ることを示唆しており、実際に以下に示すように実験的に確かめられた。すなわち$[Sb(pc)Cl_2]^+$錯体を含むジクロロメタン溶液に金属銀を加えるとただちに溶液の電子吸収スペクトルの変化が始まり（**図5**）、726nmの特徴的な吸収帯の強度が時間とともに減少し、同時に599及び1059nmに新しい吸収帯が現れた。また反応終了後の電子吸収スペクトルおよびMCDスペクトル（**図6**）は、既知の電気化学的に発生させた$[Sb(pc)Cl_2]^+$錯体の一電子還元体（pc^{3-}種）のスペクトルと一致した。[7)] また346, 386, 436, 630, 及び762nmに等吸収点が観測され、金属銀との接触還元において、原料の分解を伴わずに反応が進行することが明らかになった。

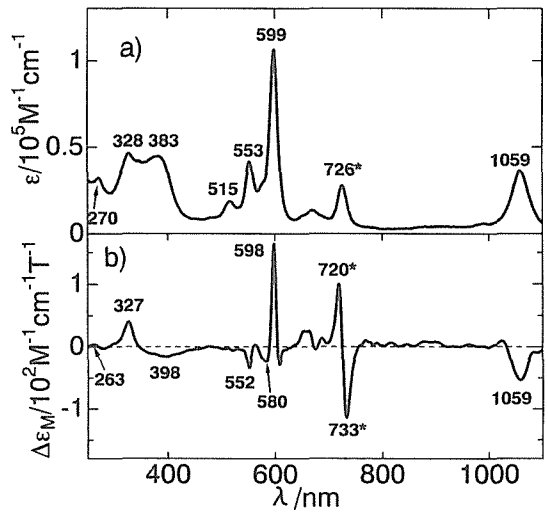


図6 反応終了後の(a)電子吸収スペクトルおよび(b)MCDスペクトル（ジクロロメタン溶液）

一般にフタロシアニン配位子（pc^{2-}）の還元電位は十分卑である[12)]ために、その一電子還元種（pc^{3-}）が発生しても溶存する酸素や水分を還元し、自身は容易にもとの化学種（pc^{2-}）へと再酸化される。従って（pc^{3-}）種の分光学的性質を測定するのに十分な濃度で発生させるためには、乾燥した溶媒・電解質を用い、十分に脱酸素した雰囲気で定電位電解を行う[13)]か、或いは同様に十分に乾燥・脱酸素された雰囲気中で金属ナトリウムの様に活性な金属を用いて還元せざるを得なかった[14)]。前者の場合、分光測定を電気化学的に制御した複雑な測定系が必要であり、後者の場合は還元剤の化学量論を厳密に制御することが必要であり（pc^{2-}は一般に4電子までを段階的に受け入れることが知られている[12)]）、またしばしば好ましからざる副反応を併発することが知られている[15)]。実際このアンチモン錯体の場合も、化学的に還元すると、副反応を併発し、系内に分光

測定上好ましくない不純物が発生することを報告してきた。[7] これは恐らく、この錯陽イオンが非常に還元されやすいことに加え、第一還元電位と第二還元電位が互いに近い（$\Delta E = -0.4V$）ために、一般的には弱い還元剤でも反応が第一還元にとどまらず、第二還元及びより高次の還元反応まで引き起こし、しかも第一還元体が化学的に安定であるのに対し第二還元体はサイクリックボルタンメトリーの時間スケールでも不安定であるためであると考えられる[11]。一方、銀の酸化電位が錯体の第一還元電位とほとんど一致しているために、金属銀に錯体に電子一個を押し込む還元力はあるが、第二還元電位から離れているため、二個目の電子を押し込む還元力は無い。従ってどんなに過剰の銀が系内に存在しても、第一還元しか起こらない。本研究で見出した金属銀による一電子還元体の発生方法は、単に簡便なだけではなく、以上の観点からも非常に優れた方法である。さらに一電子還元体は原料の$[Sb(pc)Cl_2]^+$錯体よりジクロロメタンに対する溶解度が低いため、10^{-4} M程度の濃度（原料の錯体の飽和濃度とほぼ一致する）で還元を行うと、一電子還元体だけが選択的に析出するので、原料の錯体の混入を伴わずに固体として得ることができる。得られた固体は、電子吸収スペクトル、IRスペクトル、ESRスペクトルによって同定した。本研究の成果は既に特許[16]済みであるため、紙面の制約上その同定についての詳述は割愛する。

4 結言

t-ブチル置換フタロシアニンおよびその亜鉛錯体が、クロロホルム、トルエン、ジクロロメタンおよびベンゼン中において四塩化テルルと室温で速やかに反応することを見いだした。これらの反応は、THFおよびアセトニトリル中では反応が完結せず、DMF中では反応がまったく起こらなかった。この反応は、四塩化テルルがルイス酸、フタロシアニンがルイス塩基として作用する酸塩基反応を含む平衡反応であることが明らかになった。亜鉛錯体の系では用いた溶媒にかかわらず生成物の組成比はM'BuPc：$TeCl_4$ = 1:1であったが、無金属フタロシアニンの系では溶媒によって生成物の組成比は異なり、クロロホルム中では1:1、トルエン中では1:3の付加体の生成を示した。

フタロシアニンの共役酸のMCDスペクトルを初めて報告し、その結果と上記の組成比および電子吸収スペクトルの形状から、各生成物の構造を推定した。

アンチモンのフタロシアニン錯体、$[Sb(pc)Cl_2]^+$、の一電子還元体（ラジカルアニオン）をジクロロメタン溶液中で金属銀と接触させることにより、室温で容易に、しかも副反応を併発することなく発生させ、また固体として得ることに成功した。

文献

1) 例えば、相澤益男、応用物理，64(1995), 974.

2) "Phthalocyanines; Properties & Applications," ed by Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P., VCH Publications, New York, Vol. 1-4.

3) Isago, H. and Hasegawa, R.: Chem. Express, 4(1989), 233.

4) Isago, H. and Kagaya, Y.: Bull. Chem. Soc. Jpn., 67(1994), 383.

5) Isago, H. and Kagaya, Y.: Bull. Chem. Soc. Jpn., 67(1994), 3212.

6) Kagaya Y. and Isago, H.: Chem. Lett., 1994, 1957.

7) Isago, H. and Kagaya, Y.: Bull. Chem. Soc. Jpn., 69, 1281(1996).

8) Shannon, R. D.: Acta Crystallogr., Sect. A, 32(1976), 751.

9) Berstein, P. A. and Lever, A. B. P.: Inorg. Chim. Acta, 198-200 (1992), 543.

10) Kagaya Y. and Isago, H.: J. Porphyrins Phthalocyanines, 3(1999), 537.

11) Kagaya Y. and Isago, H.: Bull. Chem. Soc. Jpn., 70(1997), 2179.

12) Lever, A. B. P., Milaeva, E. R., and Speier, G.: "Phthalocyanines; Properties & Applications," ed by Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P., VCH Publications, New York, Vol. 3, Chap. 1.

13) Mack, J., Kirkby, S., Ough, E., and Stillman, M. J.: Inorg. Chem., 31(1992), 1717.

14) Clack, D. W., Hush, N. S., and Yandle, J. R.: Chem. Phys. Lett., 1(1967), 157.

15) Mack, J. and Stillman, M. J.: J. Am. Chem. Soc., 116, (1994), 1292.

16) 発明者：砂金宏明、加賀屋豊、Md. H. Zahir、出願者：岡田雅年、「フタロシアニンラジカルアニオン」、特許番号2949230；発明者：砂金宏明、加賀屋豊、Md. H. Zahir、出願者：岡田雅年、「フタロシアニンラジカルアニオンの製造方法」、特許番号2958461.

研究発表

（口頭）

1) H. Isago and Y. Kagaya, The 2nd International Symposium on Phthalocyanines, Edinburgh, UK, 1998: "Rapid Reactions of Phthalocyanines with Tellurium Tetrachloride in Non-aquesou Solutions".

2) H. Isago, Md. H. Zahir, and Y. Kagaya, 217th National Meeting of American Chemical Society, Anaheim, USA, 1999: "Unusual Electronic Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectra of Anion-radical Phthalocyanine Species of Dichloro(phthalocyaninato)-antimony(V) Complex".

他25件

（誌上）

1) Rapid Reactions of Phthalocyanines with Tellurium Tetrachloride in Non-aquesou Solutions, Y. Kagaya and H. Isago: J. Porphyrins and Phthalocyanines, 3, 537-543(1999).
2) Aggregation Effects on Electrochemical and Spectroelectrochemical Properties of [2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octa(3, 3-dimethyl-1-butynyl)phthalocyaninato] cobalt(II) Complex, H. Isago, C. C. Leznoff, M. F. Ryan, R. A. Metcalfe, R. Davids, and A. B. P. Lever, Bull. Chem. Soc. Jpn., 71, 1039-1047(1998).
3) Synthesis of Dichloro(phthalocyaninato)antimony(V) Perchlorate, Tetrafluoroborate, and Hexafluorophosphate and Electrochemical Reinvestigation on the New Complex Salts, Y. Kagaya and H. Isago, Bull. Chem. Soc. Jpn., 70, 2179-2185(1997).
4) Synthesis of Tetraalkynylphthalocyanines from Halophthalonitriles, C. C. Leznoff, Z. Li, H. Isago, D. Terekhov: J. Porphyrins and Phthalocyanines, 3, 406-416(1999).
5) An Adjacent Dibenzotetraazaporphyrin: A Structural Intermediate between Tetraazaporphyrin and Phthalocyanine, N. Kobayashi, H. Miwa, H. Isago, T. Tomura: Inorg. Chem., 38, 479-485(1999).
6) Synthesis and NMR Studies of a Single Isomer of an Alkynyl Substituted Binuclear Phthalocyanine, H. Isago, D. Terekhov, and C. C. Leznoff, J. Porphyrins Phthalocyanines, 1, 135-140(1998).

(出願特許等)

1) 発明者：砂金宏明、加賀屋豊、Md. H. Zahir、出願者：岡田雅年、「フタロシアニンラジカルアニオン」、特許番号 29492309.
2) 発明者：砂金宏明、加賀屋豊、Md. H. Zahir、出願者：岡田雅年、「フタロシアニンラジカルアニオンの製造方法」、特許番号 2958461.

強磁場による低次元物質の研究

人当研究費研究
機能特性研究部
木戸義勇、竹端寛治、宇治進也、清水　禎、押切光丈、
北澤英明、今中康貴、後藤　敦、寺島太一、鈴木博之、
加藤誠一、高増　正、長坂啓吾[1]、内ノ倉国光[2]
第5研究グループ
長谷正司

要約

銅酸化物で形成される低次元磁性ネットワーク及び半導体界面の低次元電子系で現れる量子効果を強磁場を用いた分光学的手法で研究する事を目的に、まず、サブミリ波領域から紫外線領域に至る分光システムを強磁場ステーションの水冷各種マグネットを始めとする各種強磁場マグネット用に開発した。低次元磁性体の研究では銅ゲルマニウム酸化物で見いだされたスピンパイエルス転移に伴う新しい格子振動を発見した。また、2次元電子に強磁場を加えることで達成できる量子ホール効果状態での近可視領域での発光現象を捉えることに成功した。一方、希薄磁性半導体2次元電子では明瞭なサイクロトロン共鳴を観測し、有効質量と共鳴線幅の磁場に対する振動現象を始めて見い出した。また、計算による低次元系物質のバンドギャップ計算は新しい物質合成で極めて重要で、これについては第一原理計算で予測可能であることを示す。

1　始めに

量子効果は現在もっとも注目を集めている物理現象の一つであり、応用を含めて広い範囲で精力的に研究されているが、この現象は低次元物質において一層顕著になり、スピンパイエルス転移や強磁場の併用で量子ホール効果などの興味ある様々な物理現象が引き起こす。これら低次元物質での量子効果で現れる種々の新現象の機構解明には、直接エネルギー状態に関する情報が得られる分光学的研究が有効である。また、強磁場で引き起こされる相転移効果を併用して、光学測定することで一層研究の応用範囲が広がる。

そこで、本研究では極限場研究センターの強磁場ステーションに整備された超伝導マグネット、水冷マグネット及びパルスマグネットを利用して低次元磁性体及び種々の半導体ヘテロ接合の2次元電子物質について可視域から遠赤外域の分光実験を行うこととした。それには、各々のマグネットに適合した強磁場分光システムの開発が必要であり、本研究では分光装置開発から始めた。

一方、理論的に低次元系物質のバンドギャップ計算を行うことは新しい物質合成で極めて重要である。これについてはII-VI属など従来の方法では到底予測不能であった物が、第一原理計算で予測可能であることを見出した。これについても述べる。

1．強磁場分光システム開発

1．1．遠赤外領域

遠赤外領域の分光実験では光の損失の少ない干渉分光法が一般的であり、可視域から20cm^{-1}（波長で0.5mmに相当）まではマイケルソン型の干渉計が用いられる。これより低エネルギ領域では簾状の反射鏡によるラメラ型とが用いられる。波長分光スペクトルはこれら干渉計からの光の出力をフーリエ変換する事で得られることから、この方法はフーリエ分光と呼ばれている。我々の制作した強磁場遠赤外分光装置ではフーリエ分光器（ボーメン社製DAC-8型）から出た光を内面を磨いた真鍮管（ライトパイプ）により強磁場マグネット中の試料に導き、試料で反射或いは試料を透過した光をシリコンボロメータ検出器に導く形で構成している（図1）。検出器には主として4.2K動作の物を用いるが特に低エネルギー側が必要な場合0.3K動作の物を用いている。これまでの報告では検出器は試料の直近に起き、出来るだけ光路の長さを短くすることにのみ関心が払われていた為、検出器の特性が試料の温度変化により影響される等の問題点も指摘されていた。しかし、検出器を試料から離すと本装置の様にライトパイプの全長が10m程度とかなり長くなると微弱光の実験は殆ど不可能と思われていた。今回の我々の装置の完成により単純な光路設計でも十分な光強度が得られることが実証され、遠赤外分光技術が大きく前進した。

光エネルギーが10cm^{-1}より低い側ではラメラー格子型干渉計が用いるが我々の開発した装置では波数で3～40cm^{-1}のエネルギー範囲（波長で3～0.25mmに相当）で測定可能である。光検知器としては、4.2Kで動作するホットエレ

[1] 東京理科大学理学部
[2] 東京大学工学部

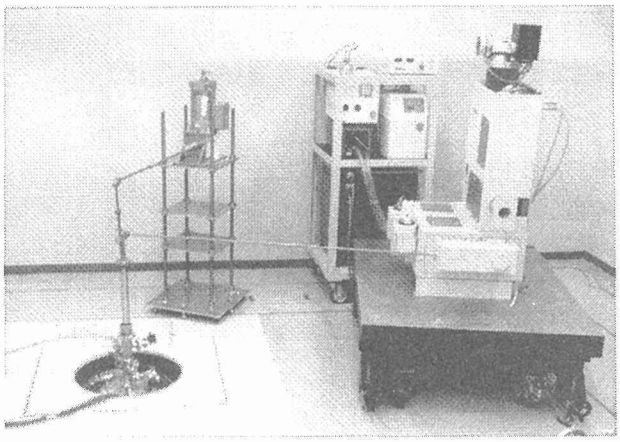


図 1　強磁場遠赤外分光装置。FFT スペクトロメーターを超伝導マグネットを組み合わせた場合を示す。

クトロン型 InSb ボロメータと 0.3K 動作の Si ボロメータを用いている。

1. 2. 可視分光

可視域の分光でもフーリエ分光計が利用できるが、その他に回折格子分光器に CCD カメラを取り付ける形の物も開発した（**図 2**）。CCD 素子のデータの読みとりでは 1024 個の線状のデータを線に垂直に順番に伝達する事で読み出すが、この掃引を利用することでパルス磁場中の分光測定を時間分解スペクトルとして観測する事が可能となる。また、ゆっくり掃引出来る水冷マグネットではデータの加算によって精密な分光測定にも利用できる。光の伝達にはかぎょう性には劣るが接続損失が小さな単一大口径光ファイバー（0.5 ～ 1.2mm）を用いている。実験の種類としては反射スペクトル、透過スペクトルの他アルゴンレーザー及び固体緑色レーザー励起のルミネッセンススペクトルの測定が可能である。

CCD カメラの利用で広範なエネルギー領域が数秒程度で測定できるので極めて効率よく実験が行われる。一度に測定できる領域と分解能は分光器の回折格子を変えることで選択できる。我々の装置では 1200 本/mm の場合で波長範囲 300nm、分解能 0.3nm、600 本/mm ではそれぞれ 600nm と 0.6nm、300 本/mm では 1200nm と 1.2nm となる。

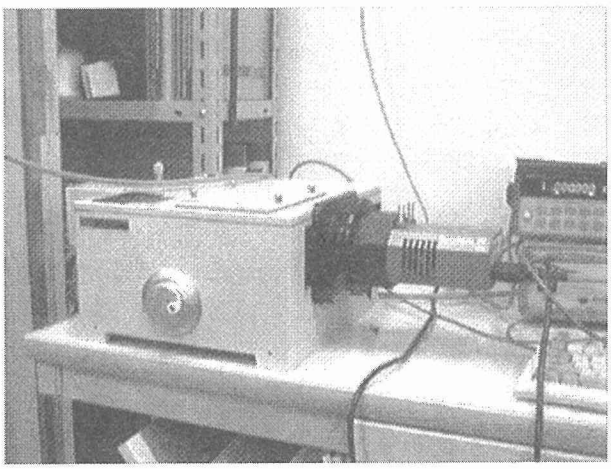


図 2　分光器と CCD カメラ。可視域の測定用に開発した。

2. 低次元磁性体の強磁場光物性研究

2. 1. スピンパイエルス物質 $CuGeO_3$

スピンパイエルス転移は格子変形を伴った相転移で、反強磁性がある温度以下で突然無くなり常磁性に変化する転移である。この転移は 1 次元性の強い磁性体でのみ現れる現象であり、長谷らが無機物の $CuGeO_3$ で同相転移を最近発見するまでは数種類の有機物でのみ出現することが確認されていた極めて珍しい転移である。一方、スピンパイエルス状態に強磁場をかけることにより磁性を持った磁気相に相転移することが知られているが、磁気相に関する詳細は未だに解明されておらず興味がもたれている。我々はこの磁気相（これはその物性の起源から不整合相とも呼ばれる）を研究するため取り扱いの容易な $CuGeO_3$ について強磁場分光実験を行った。

$CuGeO_3$ は擬一次元磁性体的物性を示し、T_{SP} = 14K の低温にてスピンパイエルス転移を起こし、スピン S = 1/2 を持つ Cu^{2+} が等間隔に一次元鎖を形成する均一相(U 相)から、Cu^{2+} の一次元鎖に 2 倍周期の格子歪みが現れる 2 量体相(D 相)に相転移する。強磁場中では、さらに不整合相(IC 相)に相転移することが知られており、興味が持たれている。我々はこの物質に関して折り返しフォノンや磁気的な低エネルギー励起などを研究する目的で、IC 相も含めた広い温度、磁場範囲で磁場中遠赤外分光測定を行った。

$CuGeO_3$ の U 相における E // b 軸の偏光条件、T = 17K での透過測定スペクトルを**図 3**(a)に、E // c 軸の偏光条件での透過測定スペクトルを**図 3**(b)示す。これらのスペクトルは、分光器試料室に小型光学クライオスタットを設置し、光学クライオスタットの直前に遠赤外線用ポーラライザーを置くことにより得られた。

図 3(a)に観測されている 48cm^{-1}, 135cm^{-1}, 220cm^{-1} 付近, 300cm^{-1} 付近の吸収、及び**図 3**(b)に観測されている 135cm^{-1}, 168cm^{-1} の吸収は光学フォノンによるものである。その偏光特性より、48cm^{-1}, 135cm^{-1}, 220cm^{-1} 付近, 300cm^{-1} 付近は B_{3u} モード, 168cm^{-1} は B_{2u} モード, 135cm^{-1} は B_{1u} モードであると特定される。

U 相から D 相への相転移に伴う透過スペクトルの詳細な変化を調べるため、U 相における 17 K での透過スペクトル（T_r(T = 17K)）で、各温度の透過スペクトルを規格化（T_r(T)/ T_r(T = 17K)）して、比較した。**図 4**(a)に $CuGeO_3$ に対する E // b 軸の偏光条件での規格化されたスペクトル、**図 4**(b)に E // c 軸の偏光条件での規格化されたスペクトルを示す。T_{SP} = 14K より高温側は U 相、低温側は D 相である。**図 4**(a)において、T_{SP} 以下の温度のスペクトルに、以

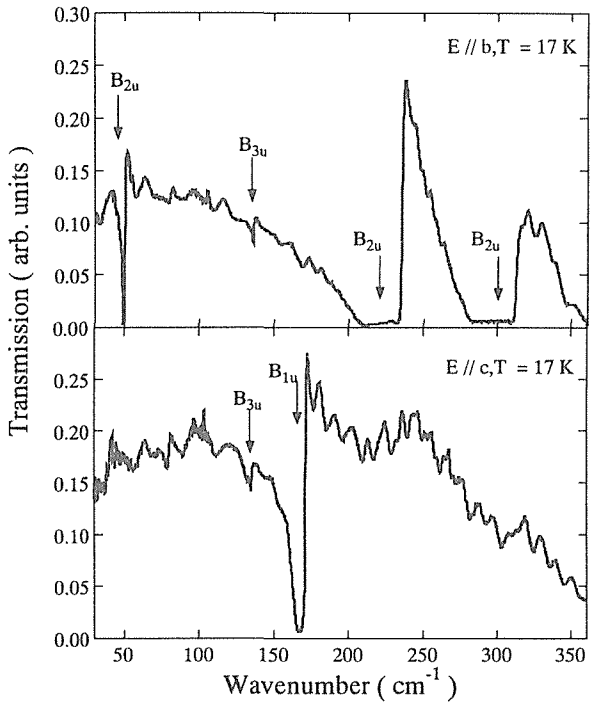


図 3 (a) $CuGeO_3$ の E // b 軸, 17K での透過率、(b) E // c 軸, 17K での透過率。

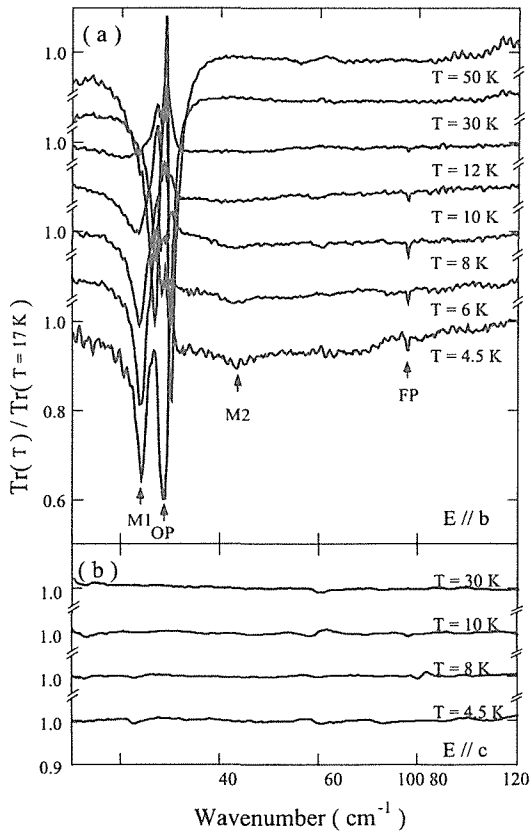


図 4 (a) $CuGeO_3$ の E // b 軸における 17K のスペクトルで規格化された透過率($T_r(T)/T_r(17K)$)、(b) E // c 軸における 17K のスペクトルで規格化された透過率($T_r(T)/T_r(17K)$)。

下の 3 つの構造が新たに観測される。

(1) “M1” で示されている、12K 以下のスペクトルで観測される、44cm^{-1} 付近の構造。低エネルギー側にすそを引く非対称なピークを持つ。温度の上昇とともに吸収幅が広くなり、吸収位置が低エネルギー側へとシフトし、また急速に吸収強度が小さくなる。

(2) “M2” で示されている、12K 以下のスペクトルで観測される、63cm^{-1} 付近の構造。高エネルギー側に非常に長いすそを引く非対称なピークを持つ。温度の上昇とともに低エネルギー側へとシフトし、また急速に吸収強度が小さくなる。

(3) “FP” で示されている、12K 以下のスペクトルで観測される、98cm^{-1} 付近の構造。半値幅が約 1cm^{-1} と鋭く、また対称的なピークを持つ。吸収位置、吸収幅は共に温度に依らず一定で、吸収強度は温度の上昇とともに急速に小さくなる。

これらの構造 M1、M2、FP はいずれも T_{SP} 以下の温度で新たに観測されることから、スピンパイエルス転移に伴って出現したものと考えられる。これら M1、M2、FP は**図 4**(b)では現れない。**図 4**(a)において “OP” で示されている 50cm^{-1} 付近の構造は、すべての温度のスペクトルに現れ、30, 50K ではダブルピーク構造に見える。**図 4**(b)では現れない。この OP は、48cm^{-1} の光学フォノンの吸収の温度に因るものと同定される。

次に超伝導マグネットとライトパイプシステムを組み合わせ、18T までの磁場中で遠赤外線領域分光測定を行った結果を**図 5** に示す。分光測定は、ファラディー(Faraday)配置で行われた。但し、実験は無偏光で行われ、スペクトルは、U 相 (17K, 0 T) の透過スペクトル(T_r(0 T, 17K))で規格化されている。12T 付近が、D 相-IC 相転移臨界磁場 H_C であり、それより低磁場側は D 相、高磁場側は IC 相である。

図 5 のスペクトルに、E // b 軸偏光で観測された構造 M1、M2、FP は全て現れている。構造 M1　臨界磁場 H_C 以下の磁場中では、2 つのブランチ($M1_L$, $M1_U$)への分裂が観測される。磁場の増加と共に、低エネルギー側のブランチ($M1_L$)は低エネルギー方向へ、高エネルギー側のブランチ($M1_U$)は高エネルギー方向へとそれぞれシフトする。2 つのブランチの中心は磁場に関係なく、44cm^{-1} であった。H_C 付近で、急に 2 つのブランチは観測されなくなり、IC 相内で、全く観測されない。一方、M2 に関しては H_C 以下の磁場中では、ピーク位置が磁場の増加に伴い高エネルギー側へとシフトする。但し、この M2 が、M1 と同様に、2 つのブランチに分裂しているのかどうかは、M1 の高エネルギー側のブランチで隠れている可能性があり、断定できない。磁場が H_C に近づくと、ピークがはっきりしなくなるが、吸収は全体的に大きな変化は見られない。IC 相内でも大きな変化は観測されていない。M1 の起源としては、一重項状態から三重項状態への磁気的な励起によるものと同定さ

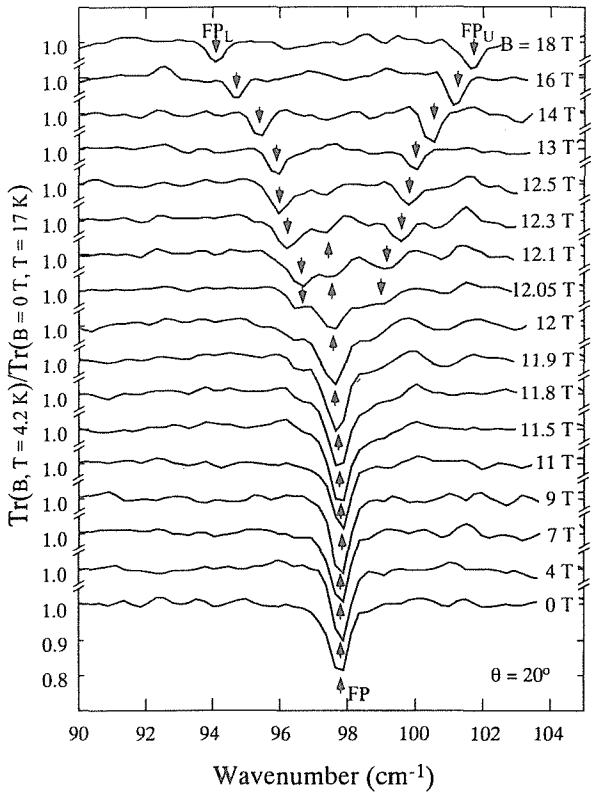


図 5　$CuGeO_3$ の規格化された透過スペクトル(T_r(B, 4.2 K)/T_r(B, 17K))の磁場変化。

れている。M2 に関しては、M1 とよく似た温度変化、磁場変化を示すことと、ピーク位置が M1 より約 2meV だけ高エネルギー側に位置し高エネルギー側に幅広い“すそ”を持っていることから、三重項状態の高エネルギー側に広がる連続帯への磁気的励起に因るものと同定した。連続帯への磁気的励起の光学的観測は今回が初めてである。

FP に関して、**図 5** では H_C 以下の磁場中では、磁場によるエネルギーシフト、吸収強度や吸収線幅の変化などの変化は観測されなかった。H_C 付近で急に吸収強度が小さくなり、IC 相内では測定精度の範囲内で確認できなかった。

FP が E // a 軸の偏光特性を持つことを考慮して、試料を 20° 傾け FP の吸収が強く観測される状態で FP の磁場変化を詳細に測定した結果が**図 6** である。11.9T までの磁場中では、98cm^{-1} の吸収（図中の“FP”）に、エネルギーシフトや吸収強度、吸収線幅などの変化はほとんど認められない。しかし、12.0T 以上のスペクトルにおいて、98cm^{-1} の吸収の両側に吸収（高エネルギー側を“FP_U”、低エネルギー側を“FP_L”で示す）が現れ、磁場の増加と共に、吸収強度を増大しつつ、FP_U は高エネルギー側へ、FP_L の吸収線は低エネルギー側へと移動する。また、それと同時に、FP はごく僅か低エネルギー側へ移動しながら、吸収強度を減少させ 12.3T 以上で消滅する。

図 7 に、4.2K における FP、FP_U、及び FP_L のピーク位置

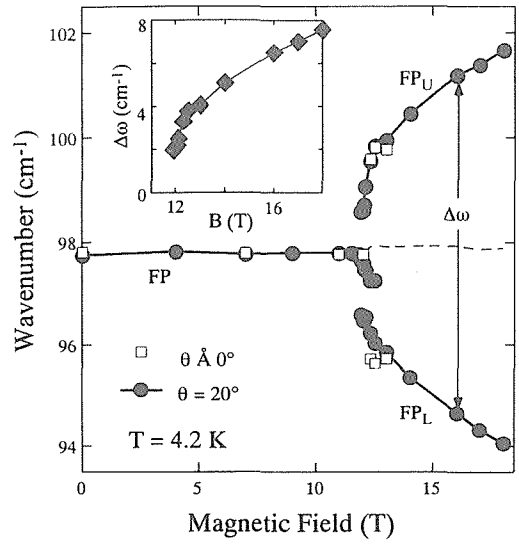


図 6　$CuGeO_3$ の 98cm^{-1} モードの透過スペクトルの磁場変化。測定は、試料を 20° 傾けた状態で行われた。

の磁場依存性を示す。破線は FP_U と FP_L のピーク位置の平均であり、磁場に依らずほぼ零磁場での FP のエネルギーにほぼ一致する。即ち、FP は FP_U と FP_L の中心に位置する。FP のピーク位置は H_C 以下では、磁場に依らずほぼ一定であるが、2 つの新たな吸収 FP_U、及び FP_L が出現する H_C 近傍で磁場の増加に伴い、低エネルギー側にシフトしながら吸収強度を弱めていき、12.3T 以上で消失する。一方、FP_U と FP_L は、H_C 直上で出現し吸収強度を強めながら、

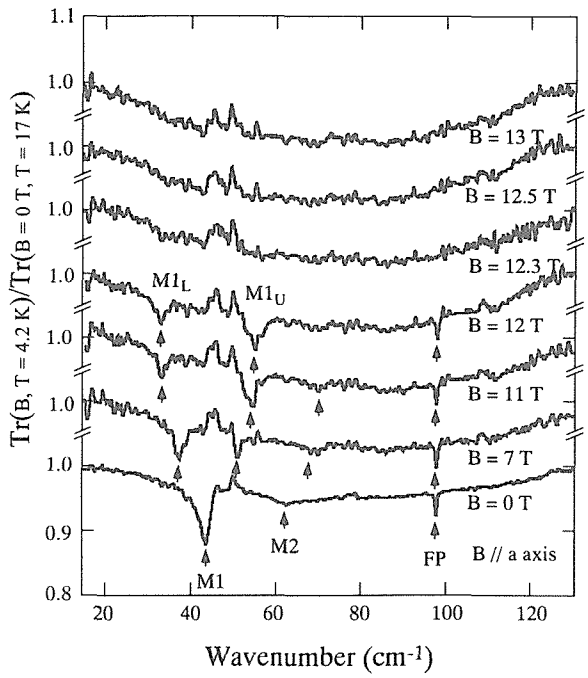


図 7　FP、FP_U、及び FP_L のピーク位置の磁場依存性。挿入図は、FP_U-FP_L 間の分裂幅の磁場依存性を示す。

磁場の増大に伴いそれぞれ低エネルギー側、及び高エネルギー側へシフトする。磁場によるシフトは、今回の測定上限である18Tまで観測された。FP_U と FP_L 間のエネルギー分裂幅は、H_C 直上で磁場の増加に対して急激に増加し、磁場の上昇とともに増加は緩やかになる。今回発見されたこの $98cm^{-1}$ モードは、D相内での振る舞いや偏光特性から、B_{3u}(E // a)対称性を持つ折返しモードと同定される。しかし、IC相における分裂は他の折返しモードでは観測されておらず、また、他のスピン・パイエルス物質でも報告が無く、新しい現象である。解析の結果、FP_U-FP_L 間の分裂幅の磁場依存性は、IC相における不整合性に比例することが分かった。これは、分裂がIC相における不整合性と密接に関連していることを意味する。分裂が起こるためには、フォノン間に何らかの相互作用が存在しているはずである。我々は、この $98cm^{-1}$ 折返しモードがスピン-フォノン結合モードであり、IC相において磁場誘起されるスピンの不整合的配列を介しフォノン間の相互作用が生じたものと結論した。スピン-フォノン結合モードは、スピンパイエルス転移の発現に密接に関連している重要なモードであり、今回の発見は非常に重要な意味を持っている。

2. 2. 量子ホール効果状態磁気発光に対する電流効果

GaAs/AlGaAsヘテロ構造等の半導体界面に形成される2次元電子系を低温、強磁場下に置くと、量子ホール効果状態と呼ばれる電気伝導度がゼロになり、ホール伝導度が量子化される状態が実現する。こうした状態では、電子は結晶の作るポテンシャルのみならず電子同士の相互作用によって物理的に興味深い様々な状態を温度および磁場によって移り変わることが知られている。こうした状態の研究は、主に電子のフェルミ準位付近での振る舞いを詳細に調べる輸送現象測定の手法で調べられてきたが、一方で分光学的手法によるエネルギー軸に沿った分析が有効な場合があることが知られている。しかしながら、可視分光では、主に電子の静的な状態のみが観測対象とされるため、電子間の相互作用による動的特性にはあまり目が向けられずにいた。我々は、こうした量子ホール効果状態とその周辺での電子の特徴的な振る舞いを研究するため、これまでほとんど行われていなかった分光的手法と輸送現象測定法の同時観測を行うことで、仔細な動的特性に起因するエネルギースペクトルを得た。

実験は、GaAs/AlGaAsヘテロ構造中の2次元電子系を用い、^{3}Heクライオスタット中で水冷銅磁石により25Tまでの強磁場を印加することで整数および分数量子ホール効果を実現した。試料は、ホールバー型にフォトリソグラフィーにより加工され、低温下で通常の輸送現象が測定できる。また、輸送現象測定と同時に光ファイバーを用いて外部よりArイオンレーザー光を照射し、励起された電子-正孔対の再結合による発光をCCDカメラにより分光観測することができる。

図8は、高移動度試料の電流を流さない状態で測定したT=500mKでの磁気発光スペクトルの磁場依存性を示したものである。我々は、特にランダウ準位へのフィリングファクターνが整数1（16T）、2（8T）および分数2/3(23.5T)での発光スペクトルが、試料に有限電流を流すことによりどのように変化するかに着目して研究を行った。特に、$\nu=1$近辺では、低温でのスペクトルは、**図9**に示すように$\nu<1$と$\nu>1$で劇的に変化している。このような変化は、励起光によって生成された電子-正孔対が、他の電子によって再結合することを邪魔される効果（スクリーニング効果）がこうした量子ホール効果の状態でフェルミエネルギーのわずかな変化に非常に敏感なために生じるものと考えられている。**図8**に示したように、電流を印加していくと低エネルギー側（1.518 eV付近）のピーク（最低サブバンドからの発光）が2つのピークに分裂し、さらに、$\nu=1$より少し低磁場で消失したはずの1.521eV付近のピークがI＝2 μA程度から突然現れている。興味深いのは、電流を流さない状態でのスペクトルの違いが6 μA以上の有限電流下ではほとんどなくなってしまっている点である。これは、電流誘起のブレークダウン現象として知られている効果が、小さな電流範囲内での急激な電子温度の上昇を引き起こしていることを示唆している。もうひとつ特筆するべき点は、低エネルギー側のピークから分裂したピークが電流とともに連続的なブルーシフトを示す点であ

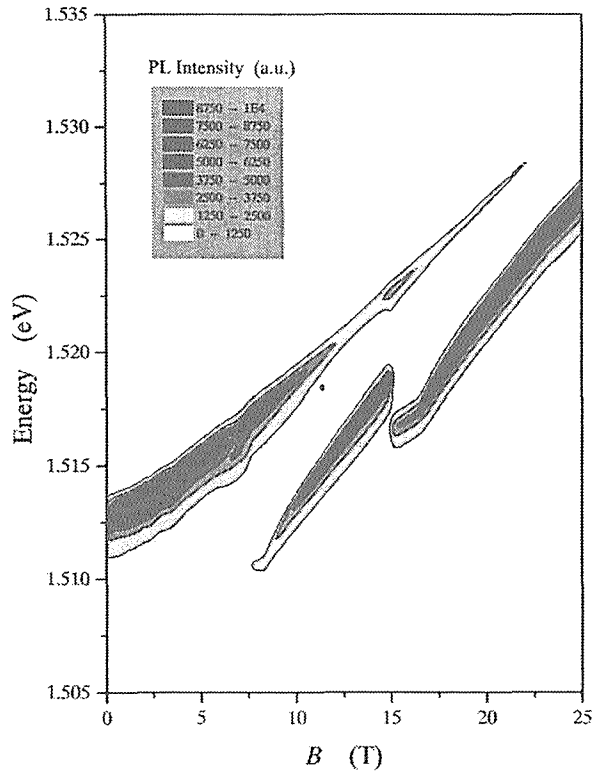


図8 高移動度試料について電流ゼロにおける磁気発光スペクトルの磁場依存性。

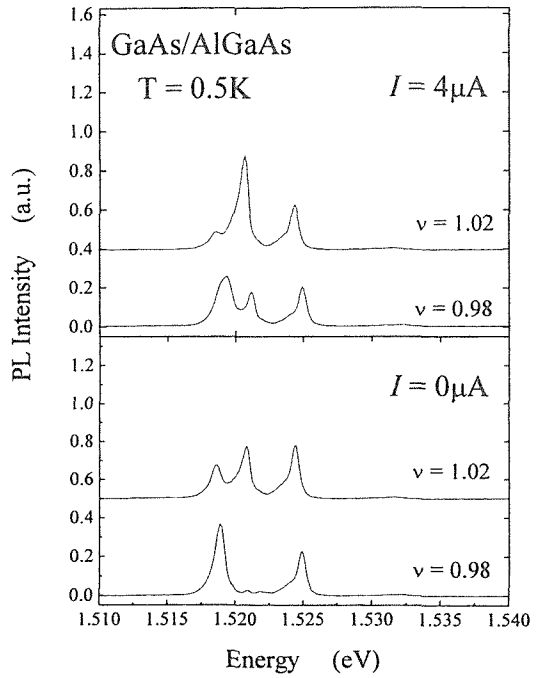


図 9　ν＝1 近傍の電流を印加したスペクトルで

る。**図 10** に示したように、このピークの起源は、最低ランダウ準位からの発光であると考えられるので、面内に電流（電場）加えても、その再結合エネルギーが変化することは考えにくい。これは、再結合のプロセスが、静的な（運動量変化を伴わない）ものだけではなく、動的な過程を含んでいることを示唆している。

一方、ν =2/3 に関しては、メインピークはむしろ低エネルギー側にシフトしており、複合フェルミオンを起源とするランダウ準位に相当する構造は見えていない。現在までのところ、これらの発光がどのようにして定量的に説明されるかはわからないが、電子のランダウ準位と結合状態密度の大きさを考慮したモデルで定性的に説明できる。

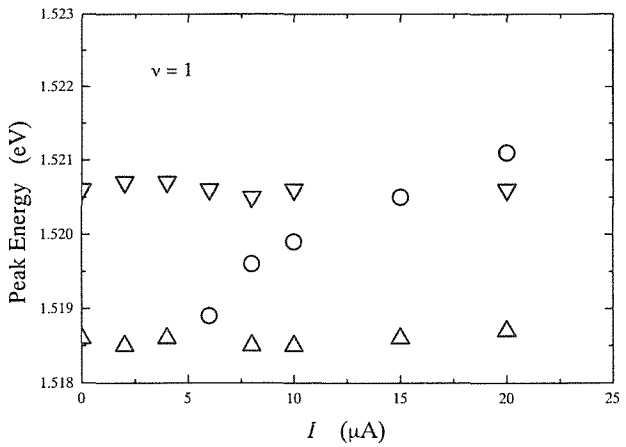


図 10　ν＝1 の発光ピークエネルギーの電流依存性

2. 3. 希薄磁性半導体 CdMnTe/CdMgTe 中の 2 次元電子のサイクロトロン共鳴

近年、希薄磁性半導体の研究において、伝導キャリアと局在磁性モーメント間の交換相互作用による、巨大ゼーマン効果やキャリア誘起強磁性、スピンポーラロン等、非磁性半導体には見られないスピンに関連した多様な物性が光学測定や輸送現象測定の研究から明らかになっている。スピンポーラロンは、電子格子相互作用によるポーラロンとの対応から、伝導キャリアと局在磁性イオン間の交換相互作用による準粒子として、希薄磁性半導体の物性を説明する上で重要な概念となっている。

サイクロトロン共鳴において、スピンポーラロンが有効質量や共鳴線幅に与える変化は非常に興味深い問題の一つであるが、これまで希薄磁性半導体におけるサイクロトロン共鳴の実験の報告はほとんどない。これは一般的に磁性イオンを導入した場合に、きわめて移動度が小さくなるためで、サイクロトロン共鳴条件を満たすに不十分になるからである。しかし、II-VI 族希薄磁性半導体ヘテロ界面に形成される 2 次元電子系では、こうした移動度の低下分を十分に補う形で高移動度が実現でき、輸送現象測定において、量子ホール効果が観測されるほど高移動度の試料が作られるようになっている。我々は、CdMnTe/CdMgTe 中に形成される移動度の高い試料を用いて、サイクロトロン共鳴の研究を行った。

実験に用いた試料は、高移動度の希薄磁性半導体 2 次元電子系 CdMnTe/CdMgTe ヘテロ構造である。**図 11** はフーリエ分光計と 15T 超伝導磁石を用いて、行った 2K-50K の温度範囲でのサイクロトロン共鳴実験の結果で透過スペクトルの磁場変化を示している。図に示すように、15T 程度の磁場範囲で著しい共鳴線幅の振動と有効質量の変化を初めて観測した。これは通常の非磁性半導体では到底考えられないほど大きな変化である。吸収ピークをフィッティングすることにより、各磁場での移動度が共鳴吸収線幅の逆

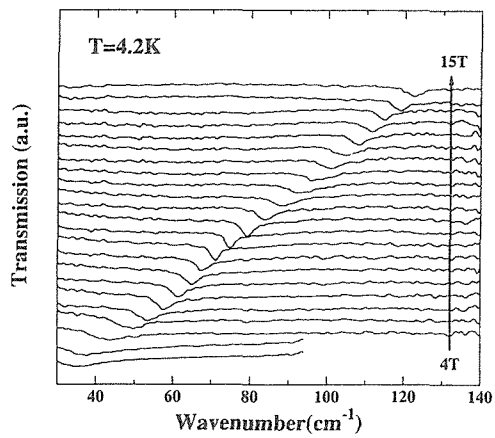


図 11　CdMnTe/CdMgTe ヘテロ構造の磁気光透過光強度。サイクロトロン共鳴吸収は谷として現れる。

数として見積もられる。移動度の磁場依存性を非磁性のCdTe/CdMgTe構造から得られたものとともに図12に示す。CdTe/CdMgTeでは、移動度は、磁場にあまりよらない平坦な関数を示す。一方、CdMnTe/CdMgTeでは、4T以下の低磁場領域で非常に広い共鳴線幅が、磁場の増加とともに急激に細くなり、9T近傍で最高の移動度60000cm^2/Vsを示す。更に磁場を増加させると線幅は再度広がり、11T付近からまた細くなるという奇妙な振る舞いを示すことが観測された。この共鳴線幅の著しい磁場変化は、同じ構造を持つ非磁性半導体2次元電子系CdTe/CdMgTeにおいては観測されていないことから、系に導入したMnイオンが原因していることは明らかである。特に低磁場領域での急激な線幅の変化は、ほぼ局在Mnモーメントの磁化に対応していることより、磁場の増加によるMnスピンの配向が、キャリアの実効的な散乱を減少させているということが考えられる。こうした振る舞いを説明する上で、伝導電子スピンの局在Mnスピンによるスピン散乱とスピンポーラロンの磁場の増加によるブレークダウンのモデルを考えることができる。両者は共に磁場の増加によって、共鳴線幅を細くする方向に寄与するので、両者を区別するために温度変化の測定を行った。図13に、4Tと9Tで測定した透過率の温度依存性を示す。その結果、Mnスピンが揃っている強磁場領域（B>9T）ではスピン散乱よりも通常の不純物やフォノンの散乱が効いてくるために、低温になるほど線幅が細くなるという一般的な振る舞いが見られるが、Mnスピンが配向していない低磁場領域では、それとは逆に温度の低下とともに共鳴線幅がやや広がる傾向が見られた（図12 (b)）。温度の低下によりMnスピンは配向するので、単純なスピン散乱のモデルでは矛盾が生じ、むしろ温度の低下によるスピンポーラロンの安定化に対応していると考えることで、低磁場領域での共鳴線幅の温度依存性を説明することができることがわかった。

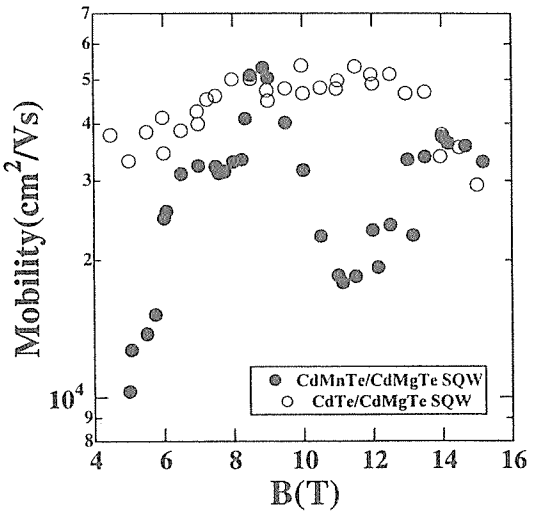


図12　CdMnTe/CdMgTe及びCdTe/CdMgTeの移動度の磁場依存性

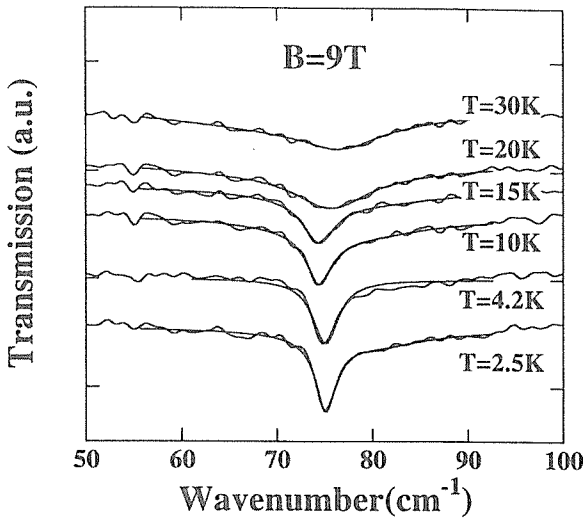


図13　CdTe/CdMgTeのサイクロトロン共鳴吸収

3　第一原理計算による予測

3. 1　低次元性物質の分光学的性質

低次元性物質の分光学的性質は、光応用関連の半導体デバイスあるいは分子膜デバイスの創造や高機能化のために研究されるべき重要な課題である。したがって、その性質を理論的に定量的に予言することは、物理学的にも応用上も、極めて意義深いことである。

第一原理で準粒子の励起準位を求める計算手法の一つであるGW法は、通常の局所密度汎関数法では得られないバンドギャップなどの物質の励起を伴う光学的性質を予言する有望な手法として知られているが、本研究では、低次元性物質の分光学的性質の予言と設計も可能な汎用性の高いGW法の開発とその試験的な応用を試みた。

第一原理計算の中で今日多用されている、いわゆる通常の局所密度汎関数法は、コーン・シャムによる密度汎関数理論（Density Functional Theory; DFT）の枠組みに局所密度近似（Local Density Approximation; LDA）を取り入れて多電子系の基底状態を見いだすもので、実に驚くほど良く物質の安定構造を予言することは知られているが、残念ながら、この枠組みによって得られる電子構造は、原理的に励起準位を表すものではない。実際、密度汎関数法によって求めたバンドギャップは、実験に比べてずっと小さくなる（時として無くなる）傾向があることはよく知られている。近似としてLDAを採用してしまうと、交換・相関ポテンシャルにおける波動関数依存性が失われてしまい、それ故に電子が自分自身と相互作用してしまうという不都合があり、これが計算と実験のバンドギャップすなわち分光学的性質の食い違いの大きな原因の一つとなっていた。この欠点を克服し、乱雑位相近似までの相関相互作用（多体システムに起因するスクリーニング効果）を正しく再現し

た方法がGW法である。これは、光電子分光あるいは逆光電子分光実験を理論で再現することに対応づけられる。半導体に光をあてその吸収端からバンドギャップを測定している状況は、励起された電子と同数の正孔が存在することから、（逆）光電子分光実験と異なり、システムはN粒子系のままであり、正確には正孔と電子との相互作用を盛り込む必要がある。GW法はこういう状況をも正しく記述しているものではないが、得られる計算結果は、分光吸収から求められるギャップと良く一致し、こういった状況に対してもGW法が程良い近似を保っていることが経験的に示された。このことは、GW法が幅広く光デバイスの設計などの応用に耐えうるものと期待できる。

これから解く方程式を次に示す。

$$[E_j(\omega)-H_0]\varphi_j(r,\omega)-\int dr'\Sigma(r,r',\omega)\varphi_j(r',\omega)=0 \quad (式1)$$

図14にその計算プロセスの概略を示す。はじめに局所密度近似で固有値と固有関数を求め、それにより出発グリーン関数を構築する。次に分極関数を求め、乱雑位相近似を用いて誘電関数を求める。この誘電関数を使用してスクリーニングされたポテンシャル計算する。その後（式1）の自己エネルギーエネルギーを求める。この対角要素を用いて局所密度近似による固有値を補正して式1を解く。本研究では、より大きなシステムを扱えるように計算量を押さえるため、基底として、リニアマフィンティン基底を採用している。

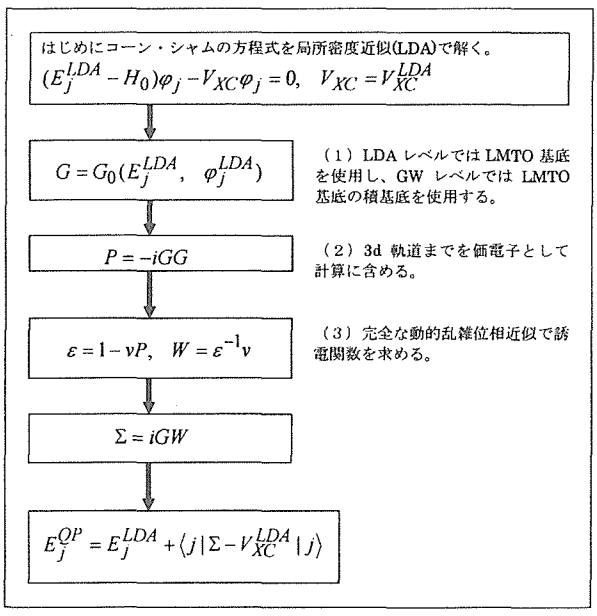


図14 GW計算プロセスの概略。（1）から（3）は本研究における計算法の特長を示す。

3．2 ワイドギャップ半導体のバンドギャップの理論予測と実験値との比較。

表1に、GW近似での計算例を、DFT-LDAによる計算値および実験値と比較して示す。筆者らの方法は特別な近似を使用せず、動的なRPAで直接的に分極関数を経て逆誘電関数を求めている。そのため、プラズモン励起と電子ホール励起とが混じり合う物質への応用も可能であり、加えて準粒子の寿命も考慮できることになる。この表から、従来のDFT-LDAで見られた実験との大きな食い違いの問題はほとんど払拭されていることがわかる。

表1 GW法による半導体のバンドギャップの計算例（単位： eV）。(zb)、(wz)はそれぞれ、閃亜鉛鉱構造、ウルツ鉱構造を示す。

半導体名	DFT-LDA	GW	実験値
AlN(wz)	3.9	6.47	6.2
GaN(wz)	2.3	3.25	3.5
ZnO(wz)	1.0	3.45	3.4
ZnS(wz)	2.45	4.31	3.92
ZnS(zb)	2.37	3.97	3.78
ZnSe(wz)	1.43	3.13	2.87
ZnSe(zb)	1.45	3.10	2.96

次にワイドギャップ半導体として重要なGaNの電子構造を、GW法よるものとDFT-LDA法によるものとを比較して**図15**に示す。伝導帯及び他の非占有準位が顕著に補正され、実験をよく再現することがあきらかとなった。また、Gaの3d軌道に由来するレベルが大きく補正されていて、光電子分光実験を良く再現していることも確かめられた。

以上から、GW法により半導体のバンドギャップは良く実験を再現すること示され、また電子構造全体のバランスも、かなり実験を再現することが判明した。かつてGW法は、より多くの近似を用いても応用対象はsp軌道を含む小さなシステムに限られていたが、この研究によりd軌道を含むシステムにまで拡張することが可能となった。半導体光デバイスなどに使用されている実際的な物質群に対して応用準備がかなり整ってきたと言えよう。GW法ではイオン化ポテンシャルや電子親和力の情報も得られるため、化学の分野への応用も期待できる。計算量を考えれば、複数個のスレーター行列式の線形結合を利用した配置間相互作用法(Configuration Interaction; CI)より実用的であろう。まだGW法の応用例は少ないものの、今後の並列計算技術や単体性能の向上を考えれば、GW法は近い将来、現在のDFT-LDA法の如く広く普及するものと思われる。必要に応じ他の相互作用をバーテックスコレクションに取り入れ、GW近似そのものを越えることも非常に興味深いが、それはこれからの課題である。超格子構造や一次元物質、

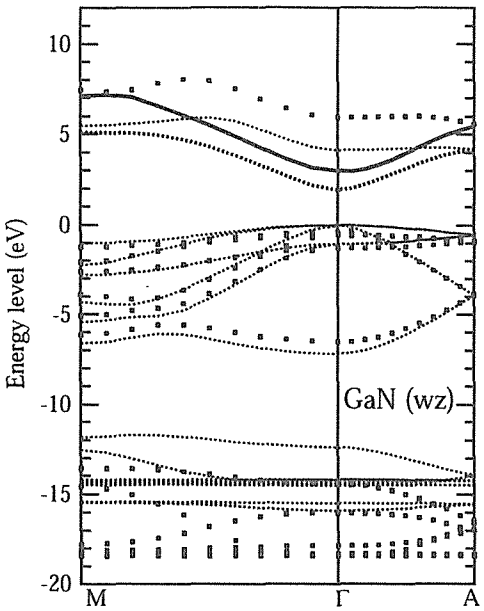


図 15 ウルツ鉱構造の GaN の電子構造。破線は LDA によるバンド構造。そのうち太い破線は LDA による伝導帯を表す。太い実線は GW 近似による伝導帯で、GW 近似による他のバンドは点線で表されている。

分子性物質の分光学的性質を予言する基礎理論部分が本研究により構築されたと言えよう。

3. 3 ZnO の伝導帯電子の有効質量

ZnO は古くから圧電材料として知られ、超音波モータや電気音響デバイスとして利用されてきた。しかしその電子構造は、青あるいは紫外線発光デバイスとして注目されている GaN と良く似ていて、そのバンドギャップも 3.4 ないし 3.5eV である。このため ZnO を光デバイスとして利用しようとする研究が本格的に始動しつつある。ZnO は n 型半導体になりやすいが、最近 p 型半導体も出現し、その応用にますます期待がかかっている。また、ZnO のイオン化ポテンシャルは、GaN のそれより低いため、光励起されて生じた ZnO のホールは GaN のそれに比べて電子を他から奪い取る力つまり酸化力が強い。そのため光触媒としての応用も期待できる潜在力を持つ。さらに、ZnO への Mn などの磁性原子のドーピングも実現されており、光磁性半導体として活用される可能性も高い。

本研究では ZnO のバルク半導体としての有効質量を強磁場を利用したサイクロトロン共鳴法により観測し、得られた有効質量を GW 法が予言するものと比較して、電子有効質量の決定を行った。**図 16** にそのサイクロトロン共鳴曲線を示し、**図 17** にサイクロトロン共鳴エネルギーの磁場依存性を示す。**図 18** には ZnO の電子構造を、GW 法によるものと DFT-LDA 法によるものとを比較して示す。**図 16** および**図 17** から実験的に求められた ZnO の電子有効質量

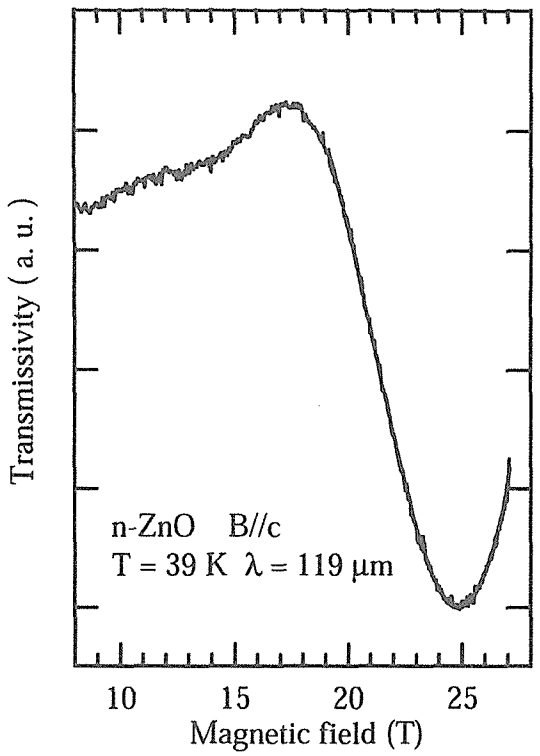


図 16 n-ZnO サイクロトロン共鳴曲線。

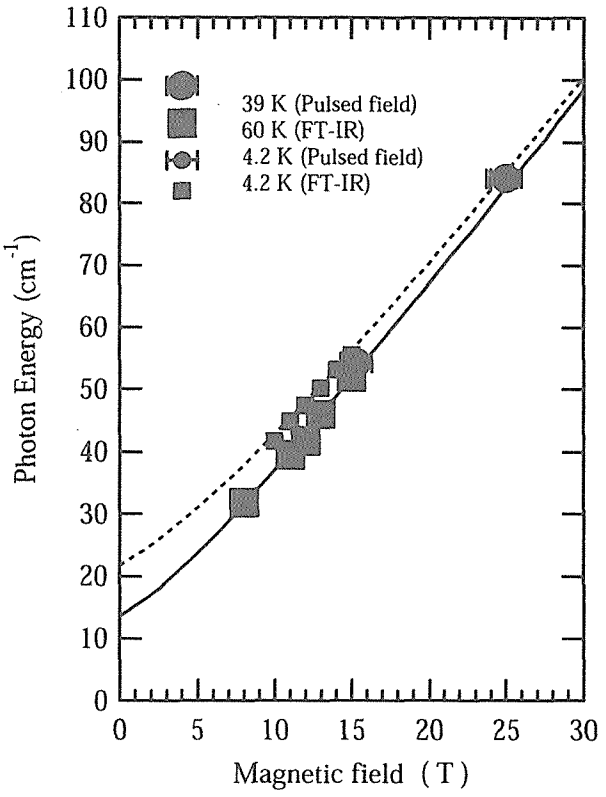


図 17 n-ZnO のサイクロトロン共鳴エネルギーの磁場依存性。

は 0.28-0.29m_0 となった。

図 18 によればその電子は 2-3 meV のエネルギーで非常に緩く束縛されていることがわかるが、束縛が緩いため、ほぼ伝導帯電子のポーラロン質量と見なせる。フレーリッヒのアルファパラメータを算定して求められた、裸の電子の有効質量は 0.23m_0 と判明した。一方、GW 法による理論予測は 0.24m_0 となり良い一致を見た。局所密度近似による方法では 0.21m_0 であったが、GW 法はより実験に近い有効質量を予言している。これまでも実験により ZnO の電子有効質量を求める試みはあったが、試料の質の問題で明確な値は求められていなかった。今回の我々の研究で、信頼性の高い実験が行われ、かつ、これが局所密度近似を越えた第一原理計算との一致が初めて確認された。

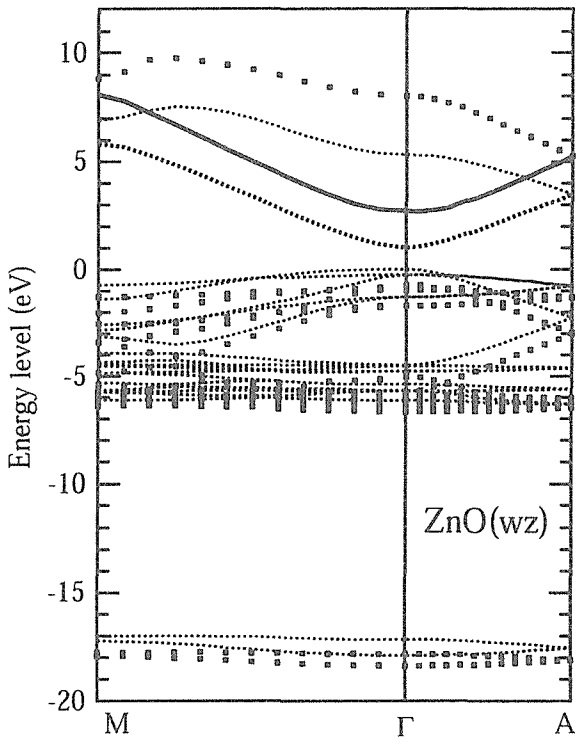


図 18 ウルツ鉱構造の ZnO の電子構造。破線は LDA によるバンド構造。そのうち太い破線は LDA による伝導帯を表す。太い実線は GW 近似による伝導帯で、GW 近似による他のバンドは点線で表されている。

研究発表

（国際会議）

1) Magneto-optical measurement of CuGeO3 in far-infrared region, K.Takehana, M.Oshikiri T.Takamasu, G.Kido, S.Hase and K.Uchinokura, Int. Conf. on Magnetism 1997, July 1997, Cairns Australia J.Mag.Mag.Mater. 177-181, 699-700, (1998)

2) Magnetostriction measurements of $CuGeO_3$ in high magnetic fields, K.Takehana, M.Oshikiri, T.Takamasu, G.Kido, S.Hasegawa and K.Uchinokura, 5th Int. Symp. on Research in High Magnetic Fields, 4 - 8 Aug. 1997, Sydney Australia Physica B 246-247(1998),246-249

3) Effects of skyrmion excitations on the temperarure dependance of diagonal resistivity at v=1 quantum hall regime, T.Takamasu, G.Kido, M.Ohno, N.Miura, A.Kato, M.Kato, S.Katsumoto and Y.Ie, International Symposium on Reseachers in High Magnetic Fields, 4 - 8 Aug. 1997, Sydney Australia Physica B 246-247, 12-15, (1998)

4) EPR study of the haldane gap system in YBaNiO5 at high magnetic fields, Y.Imanakan, N.Miura, H.Nojiri, S.Luther, M.Ortenberg, T.Yokoo and J.Akimitsu, 5th Int.l Symp. on Reseaerch in High magnetic Field, 4 - 8 Aug. 1997, Sydney Australia

5) Anomalous temperature dependence in n-type CdS at ultra-high magnetic fields, Y.Imanaka, N.Miura and J.Nojiri, 5th Int.l Symp. on Reseaerch in High magnetic Field, 4 - 8 Aug. 1997, Sydney Australia Physica B 246-247(1998), 328-332

6) Magnetostriction measurements of $CuGeO_3$ in high magnetic fields, K.Takehana, M.Oshikiri, T.Takamasu, G.Kido, S.Hase and K.Uchinokura, 5th Int. Symp. on Research in High Magnetic Fields, 4 - 8 Aug. 1997, Sydney Australia Physica B 246-247, 246-249, (1998)

7) Magneto-optical investigation of DMS at NRIM, G.Kido, H.Suzuki, K.Takehana and T.Takamasu, Japanese-Polish Symposium on Diluted magnetic Semiconductors, 9 - 11 Sept. 1997, Warszawa

8) Possible explanation of the temperature dependance of diagonal resistivity at v=1 in thrme of skyrmion backscatterings, T.Takamasu, G.Kido, M.Ohno, N.Miura, A.Endo, M.Kato, S.Katsumoto and Y.Ie, 12th International Conference on the Electronic Properties of Two-dimentional Systems, 22 - 26 Sept. 1997, Tokyo, Physica B 249-251, (1998), 391-394

9) Cyclotron resonance in ZnCdSe/ZnSe MQW at ultra-high magnetic fields up to150T, Y.Imanaka and N.Miura, 12th International Conference on the Electronic Properties of Two-dimentional Systems, 22 - 26 Sept. 1997, Tokyo, Physica B 249-251(1998), 932-936

10) Magnetization process in Cr substituted diluted magnetic semiconductor films, N.Adachi, T.Yamazaki, T.Okuda, H.Kitazawa and G.Kido, MRS 98 spring meeting, 13 -17 April 1998 San Francisco
11) Cyclotron resonance in high mobility CdTe/CeMgTe 2D electron system at integer guantum hall regime, Y.Imanaka, T.Takamasu, G.Kido, G.Karczewski, T.Wogtowicz and J.Kossut, 13th Int. Conf. on High Magnetic Fields in Semiconductor Physics, 10-14 Aug. 1998, Nijmegen, Netherland Physica B, 256-258, 457-461, (1998)
12) Effect of the inner current contact in quantum hall regime, Y.Oikawa, T.Takamasu, G.Kido, A.Endo, M.Kato, S.Katsumoto and Y.Iye, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 333-336, (1999)
13) Far-infrared spectroscopy in spin-peierls compound $CuGeO_3$ under high magnetic fields, K.Takehana, T.Takamasu, M.Hase, G.Kido and K.Uchinokura, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 263-265, (1999)
14) Magnetostriction, magnetization of the heavy-fermion compound CeInCu2, T.Kagayama, G.Oomi, Y.Onuki, H.Aruga, H.Katori and T.Goto, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 213, (1999)
15) Magnetoluminescence studies of InGaAs self-organized quantum dots on GaAs(311)B, K.Akahane, S.Lan, T.Kawamura, Y.Okada, M.Kawabe, T.Takamasu and G.Kido, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 147-149, (1999)
16) High-field magneto-photoluminescence study of self-organized quantum dots of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ grown by MBE, Y.Terai, S.Kuroda, K.Takita, T.Takamasu and G.Kido, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 119-122, (1999)
17) Photoluminescence from Yb doped in InP bulk crystal under high magnetic field, H.Suzuki, Y.Imanaka, T.Takamasu, H.Kitazawa and G.Kido, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 115-117, (1999)
18) Photoluminescence, cyclotron resonance in CdTe and CdMnTe 2DEG at high magnetic fields, Y.Imanaka, T.Takamasu, G.Kido, G.Karczewski, T.Wojtowicz and J.Kossut, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 111-114, (1999)
19) Effect of finite current on photoluminescence of quantized two dimensional electron system in GaAs/AlGaAs, T.Takamasu, Y.Oikawa, Y.Imanaka and G.Kido, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 107-109, (1999))
20) Magneto-optical study on low dimensional materials in high magnetic fields, G.Kido, T.Takamasu, K.Takehana, T.Imanaka and M.Oshikiri, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 55-57, (1999)

(誌上発表)

1) Effect of impurity on magnetic phase of spin-peierls system; magnetization of $Cu_{1-x}Zn_x$ GeO_3, M.Hase, Y.Sasago, I.Terasaki, K.Uchinokura, G.Kido, T.Hamamoto, J. Phys. Soc. Jpn, 65 (1996), 273
2) A laser flash photolysis study of the effects of ultrahigh magnetic fields up to 29.6T on dynamic behavior of radical pains in micellar solutions, K.Nishizawa, K.sakaguchi, K.Hayashi, H.Abe and G.Kido, Chemical Physics Letter, 267 (1997) 501
3) Generation and application of steady very high magnetic field, G.Kido, J.IEE JPN. 117 (1997) 163
4) Magneto-optical measurements of $CuGeO_3$ in far-infrared region, K.Takehana, M.Oshikiri, T.Takamasu, G.Kido and S.Hase, J. magnetism and Magnetic Materials (1997)
5) Nonequilibrium electron-hole plasmas under crossed electric and magnetic fields and stimulated landau emission of n-InSb at the quantum limit, T.Morimoto, A.Chiba and G.Kido, Hot Carriers in Semiconductoes 623 - 625 (1996)
6) Stimulated IR rmission by quantum magnetoelectric photoeffect of narrow-gap semiconductors, T.Morimoto, A Chiba and G.Kido, IEE Proc-Optoelectronics 144 (1997) 305
7) Composite fermions and skyrmions in the breakdown phenomena of quantum hall effects, T.Takamasu, Solid state physics, 32 (1997) 171
8) Ultrahigh magnetic field effects on the dynamic behavior of radical pairs in micellar solutions, K.Nishizawa, Y.Sakaguchi, H.Hayashi, H.Abe and G.Kido, RIKEN Review No.15, (1997)
9) A laser flash photolysis study of the effects of ultrahigh magnetic fields up to 29.6T on dynamic behavior of radical pairs in micellar solutions, K.Nishizawa, Y.Sakahuchi, H.Hayashi, H.Abe and G.Kido, Chemical Physics Letters, 267, 501, (1997)
10) EPR study of the haldane gap system in $YBaNiO_5$ at high magnetic fields, Y.Imanaka, N.Miura H.Nojiri, S.Luther, M.Ortenberg, T.Yokoo and J.Akimitsu, Physica B, 246-247 (1998) 561
11) Anomalous temperature dependence in n-type CdS at ultra-high magnetic fields, Y.Imanaka, N.Miura and

H.Nojiri, Physica B, 246-247 (1998) 328
12) Cyclotron resonance in high mobility CdTe/CeMgTe 2D electron system at integer guantum hall regime, Y.Imsanaka, T.Takamasu, G.Kido, G.Karczewski, T.Wogtowicz and J.Kossut, Physica B
13) Single-crystal growth and characterization of Cu2O and CuO, i, T.Ito, H.Yamaguchi, K.Okabe and T.Masumi, Journal of Materials Science, 33, 3555-3566, (1998)
14) Possible explanation of the high temperature extrapolated value of diagonal resistivity at v=1 in terms of skyrmions, T.Takamasu, G.Kido, M.Ohno, N.Miura, A.Endo, M.Kato, S.Katsumoto and Y.Iye, Physica B, 249-251, 391-394, (1998)
15) Interband spectroscopy of p-type GaAs/(Al,Ga)As quantum wells at low hole densities, B.E.Cole, T.Takamasu, K.Takehana, R.Goldhahn, D.Schulze, G.Kido, J.M.Chamberlain, G.Gobsch, M.Henini and G.Hill, Physica B, 249-251, 607-611, (1998)
16) Effects of skyrmion excitations on the temperature dependence of diagonal resistivity at v=1 quantum Hall regime, T.Takamasu, G.Kido, M.Ohno, N.Miura, A.Endo, M.Kato, S.Katsumoto and Y.Iye, Physica B 246-247, 12-15, (1998)
17) Band gaps and Quasiparticle Energy Calculations on ZnO, ZnS and ZnSe in Zinc-Blende Structure, M. Oshikiri and F. Aryasetiawan, GW Approximation", Phys. Rev. B Vol. 60, (1999) 10754.
18) GW 法による半導体のバンドギャップ計算、押切光丈、フェルディアラセティアワン、日本物理学会誌 2 月号第 55 巻、(2000) 117.
19) Quasiparticle Energy Calculations on II(Zn)-VI(O, S, Se) and III(Al,Ga)-V(N) Semiconductors in the Wurtzite Structure, M. Oshikiri and F. Aryasetiawan, J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 69, (2000) 2113.

非平衡及び平衡組織形成過程の熱力学解析に関する基礎的研究

基盤研究
計算材料研究部
小野寺秀博、下野昌人、大沼正人、阿部太一、片桐昌彦
基礎物性研究部
宝野和博
客員研究官
鈴木淳市（日本原子力研究所）
Risø National Lab. Soren Linderoth, Jan Skov Pedersen
日立金属
吉沢克仁
東北大学金属材料研究所
藤森啓安、三谷誠司
電気磁気材料研究所
大沼繁弘
平成9年度～平成11年度

要約

非晶質材料やナノ結晶材料などの非平衡組織あるいは非平衡組織から作られる新材料が注目されており、非平衡組織を含めた材料設計手法の確立が必要とされている。そこで、本研究ではFe-Cu-Nb-Si-Bナノ結晶合金及びCo-Al-Oグラニュラ膜について、その組織形成機構とパターン形成の支配因子を明らかにするため、中性子及びX線小角散乱測定、高感度型示差走査熱量計測定、電子顕微鏡観察により検討した。また、非晶質の生成と結晶化の過程を分子動力学法によりシミュレートし、原子レベルでの解明を目指した。

Fe-Cu-Nb-Si-Bナノ結晶合金の透磁率は、Fe-Si相の平均粒径が小さい程大きくなること、Fe-Si相はCuクラスタ上に核生成するため、最終的な組織はCuクラスタリング挙動に支配されることを明らかにした。また、Co-Al-Oグラニュラ膜について、トンネル型磁気抵抗（TMR）を示す膜の微視組織と磁気抵抗の発現量の関係を明らかにした。

Ti-Al二元系を例として、非晶質合金の生成、構造緩和並びに結晶化過程を分子動力学シミュレーションにより解析した。この系の非晶質合金は、正20面体的な配位を持つ原子の領域、結晶的な配位を持つ原子の領域、自由体積の大きい原子の領域の3つの領域からなる、数ナノメートルの中距離構造を形成していることがわかった。また、非晶質の構造緩和過程において、非晶質形成能に応じて安定な非晶質構造に遷移する場合と、結晶化の初期段階が起きる場合のあることがわかった。

1　研究の背景

非晶質材料やナノサイズの結晶粒径を持ついわゆるナノ結晶材料は、通常の材料には見られない優れた特性を示し、構造材料、エネルギー変換材料、磁気記録媒体など、多方面への応用が期待されている。組織をナノスケールまで微細化することで新しい特性を得ようとする試みは特に磁性材料の分野で極めて盛んになってきた。これらの材料を設計する上で、微細組織の形成機構と組織パターンの決定因子を知ることが重要である。

そこで、本研究ではナノサイズ化による特性の向上の象徴的材料であるFe-Cu-Nb-Si-Bナノ結晶合金[1]について、その組織形成機構とパターン形成の支配因子を明らかにする事を目的として、中性子小角散乱測定、高感度型示差走査熱量測定、電子顕微鏡観察により検討した[2),3)]。また、磁性材料においては組織ナノサイズ化により発現する特性は組織スケール、分散状況に極めて敏感である。そこで微細組織の平均的な特徴を精度よく捕らえることができるX線小角散乱と電子顕微鏡とを用いて、Co-Al-Oグラニュラ膜の微細構造について検討した[4)-6)]。

一方、非晶質材料やナノ結晶材料は全て熱力学的には非平衡な相であり、その作製には急冷や時効などの複雑な処理を要するが、この場合の微細組織制御に関する指導原理が現状では不足している。また、その微細構造と特性との関係についても不明な点が多く、非晶質合金に至っては、微細構造すらわかっていない場合が多い。このような非晶質材料やナノ結晶材料に関する材料設計指針を明らかにし、汎用性のある材料設計手法を確立するためには、微細構造の生成に関する原子レベルでの理解が不可欠である。そこで、非晶質の生成と結晶化の過程を、個々の原子のダイナミクスを追うことができる分子動力学法によりシミュ

レートし、原子レベルで解明することを目的とした。

2 非晶質および結晶材料の微細構造解析と結晶化過程のモデリング

2.1 Fe-Cu-Nb-Si-B ナノ結晶合金の磁気特性と微細組織 [2)-3)]

2. 1. 1 緒言

$Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ ナノ結晶軟磁性材料は結晶粒のナノサイズ化による特性の向上を印象づけた象徴的材料であり、これまでに多くの研究がなされてきた。結晶化（bcc/$D0_3$ Fe-Si 相の析出）以前に生じる Cu 濃化クラスタが Fe-Si 相の不均一核生成サイトになることが、3 次元アトムプローブ（3DAP）により明らかにされており、ナノ結晶組織の形成過程解明に関する重要な成果と考えられている [7)]。一方、実用面では、吉沢らが Fe 含有量を増やし、飽和磁化を向上させた第 2 世代型の FINEMET（$Fe_{77}Cu_xNb_{3-x}Si_{11}B_9$）の開発が重要な成果としてあげられる [8)]。その過程で Cu 量の最適化が行われ、第 1 世代 FINEMET とは異なり 0.6 at.% で軟磁気特性が最高となることがわかってきた。そこで本研究ではこの原因を明らかにすることを目的として、ナノ結晶組織の平均粒径と特性の関係、Cu クラスタリングが最終組織に及ぼす影響に関して、3DAP, 中性子小角散乱(SANS)測定, 高感度型示差走差熱量測定(DSC)により検討する。

2.1.2 実験方法

最終組織の電子顕微鏡観察用および SANS 測定用試料は、単ロール液体急冷法により作製した非晶質合金を 823K で熱処理して作製した。Cu のクラスタリング過程を調べるために 0.167K/s で結晶化温度以下の種々の温度まで加熱した試料について SANS 測定を行った。SANS 測定には、デンマーク Risø 国立研究所の研究用原子炉 DR-3 に設置されている SANS 光学系を用いた。Cu クラスタリングのキネティックスを調べるために高感度型の DSC を用いて測定した。電子顕微鏡観察には Philips 200CM を用いた。

2.1.3 結果及び考察

図 1 に第 1 世代および第 2 世代 FINEMET の比透磁率と Cu 含有量との関係を示す。第 2 世代 FINEMET 試料では 0.6 at.%Cu 試料が 1.0 at.%Cu 試料より優れた軟磁気特性を示している。透過電子顕微鏡による観察を行った結果、第 2 世代 FINEMET の 1.0 at.%Cu 試料にはやや大きな結晶粒が混在していることがわかる（**図 2** 参照）。SANS プロファイルを Gunier プロットで示した場合、観察される直線領域の勾配の絶対値が平均粒径の二乗に比例する。これらの試料について、SANS プロファイルから求めた平均粒径は、0.6 at.%Cu 試料で 5.0 ± 0.1nm となり、1.0 at.%Cu の 6.3 ± 0.1nm より小さいことがわかった。両試料の透磁率と平均粒径の関係は、透磁率は粒径の 6 乗に比例するという Herzer らの Random anisotropy model [9)] とよく一致する。この様な平均粒径の差をもたらす因子として Cu クラスタリング過程の差異が考えられる。そこで高感度型 DSC を用い、Cu クラスタリングの生じる温度について検討した。**図 3** に示したように結晶化温度以下で Cu 含有試料には発熱反応が見られる。この発熱反応は不可逆反応であり、Cu を含有しない試料には見られないことやアトムプローブ測定の結果とあわせて考えると Cu クラスタリングによる発熱と結論できる。このように、本研究では DSC 測定

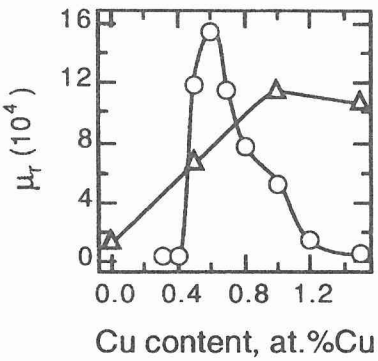


図 1 第 1 世代（△）および第 2 世代（○）FINEMET の比透磁率

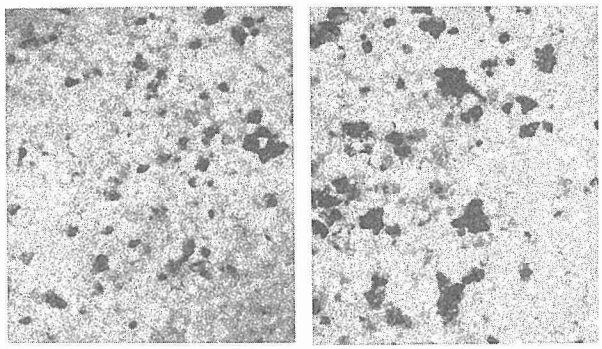


図 2 823K で 60 分間熱処理した(a)$Fe_{77}Cu_{0.6}Nb_{2.4}Si_{11}B_9$ 合金と(b)$Fe_{77}Cu_{1.0}Nb_{2.0}Si_{11}B_9$ 合金の透過電子顕微鏡像

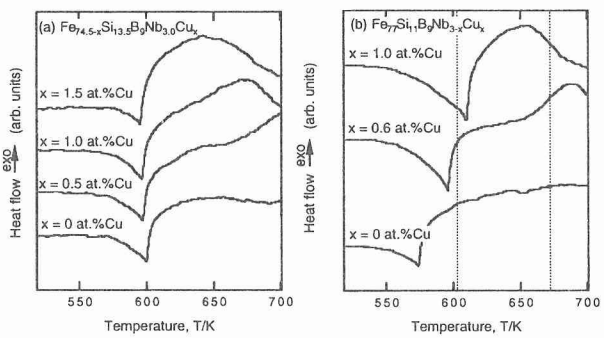


図 3 0.167K/s で加熱した(a)$Fe_{77}Si_{11}B_9Nb_{3-x}Cu_x$ (x = 0, 0.6, 1.0) と(b) $Fe_{74.5-x}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_x$ (x = 0, 0.5, 1.0, 1.5)の DSC プロファイル

によりCuクラスタリングを捕らえることに世界で初めて成功した。

一方、第1世代1.5at.%Cu試料や第2世代1.0 at.%Cu試料の様にCu量が最適組成より過剰な場合は、最適Cu量試料より低温でクラスタリングが生じることがわかった。第2世代FINEMETの場合、Cuクラスタリング温度(T_{clust})と結晶化温度(T_x)の差ΔTは各加熱速度とも1.5at.%Cu試料で大きくなっている（図4参照）。クラスタリング後からFe-Si相の結晶化が起きるまでのCu濃化クラスタの変化挙動について検討するため、0.5at.%Cuおよび1.0at.%Cu合金についてSANS測定を行った。図5に、1.0 at.%Cu試料を0.167K/sで結晶化温度以下の種々の温度まで加熱した時のSANSプロファイル（磁気散乱成分）を示す。673K以上に加熱した試料ではCu濃化クラスタからの散乱が観測される。Gunierプロットの直線領域の勾配の差から明らかなように、Fe-Si相の析出以前にCu濃化クラスタが粗大化していることがわかる。この時のy切片の変化量はクラスタリングを起こしている領域の体積の二乗に比例しており、これとサイズの変化量から見積もった単一クラスタの体積の変化量とを比較するとCu濃化クラスタの粗大化にともないクラスタの数密度が減少していることが分かる。

以上の結果をもとにFINEMET合金の透磁率と最適微細組織及び最適Cu量との関係について、図6に基づいて検討した。まず、透磁率と微細組織はHerzerのモデルで説明可能であり、結晶粒がより微細化すると、より大きな透磁率が得られる。Fe-Si結晶はFe-Si相の結晶化以前に生じるCu濃化クラスタ上に不均一核生成するため、そのサイズはCuクラスタの数密度に極めて敏感である。T_{clust}はCu濃度が高いほど低温となる一方、$\Delta T = T_x - T_{clust}$は大きくなる。ΔTが大きいと、$T_x$までの温度上昇の間にCuクラスタの粗大化と数密度の減少が起き（等温熱処理時は時間）、核生成サイトとしてのCuクラスタの数密度は、ΔTが小さい試料に比べ少くなる。従って、最適量よりもCu量の多い試料では、Fe-Si結晶の核生成サイト数が減少するために結晶粒の微細化が不十分となり、透磁率が減少すると考えられる。

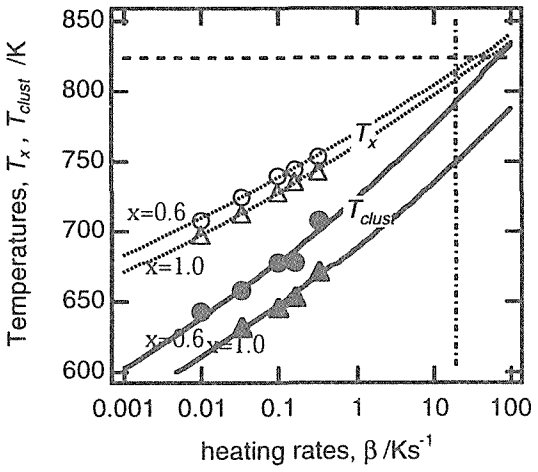


図4　$Fe_{77}Si_{11}B_9Nb_{3-x}Cu_x$合金のクラスタリング温度$T_{clust}$と結晶化温度$T_x$の加熱速度による変化

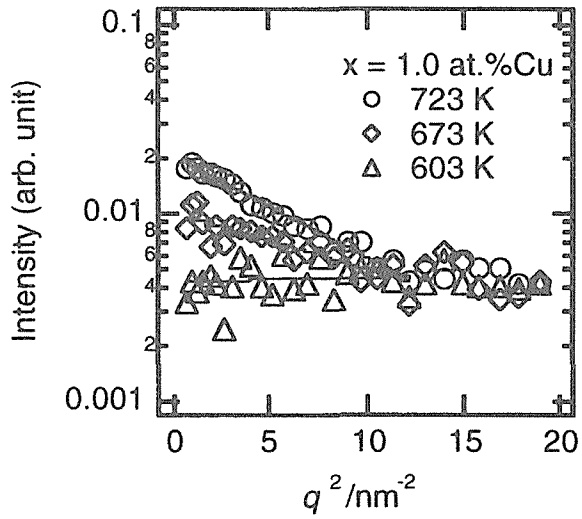


図5　0.167 K/sの加熱速度で603, 673 and 723 Kまで加熱した$Fe_{77}Si_{11}B_9Nb_2Cu_1$合金の中性子小角散乱磁気成分のGuinierプロット。結晶化前にCu-enriched clusterの粗大化が生じていることがわかる。

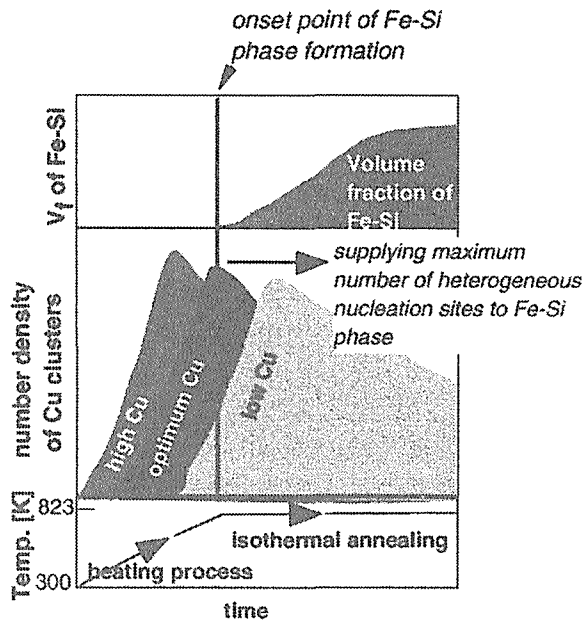


図6　Cu濃化クラスタの数密度とFe-Si結晶の体積分率V_fの時間発展の概念図

2.1.5 小括

第2世代型のFINEMET（$Fe_{77}Cu_xNb_{3-x}Si_{11}B_9$）合金の微細組織を調べ以下のような知見を得た。

1. 最大の透磁率を示す0.6 at.%Cu合金は1.0 at.%Cu合金に比べFe-Si相の平均粒径が小さい。得られた平均粒径の差と透磁率の差との関係はランダム・アニソトロピー・モデルとよく一致した。
2. 高感度型のDSCを使用してCuクラスタリングによる発熱を検出することに成功した。Cuクラスタリングが起る温度はCu濃度が高い程低温側にシフトすることがわかった。
3. Cu濃化クラスタは結晶化が生じるまでに粗大化することがわかった。Cuクラスタリング温度と結晶化温度との差が大きい場合、クラスタの粗大化が起き易く、Fe-Si相の平均粒径の差は核生成サイトとしてのCuクラスタ数密度から説明できる。

2.2 X線小角散乱によるCo-Al-Oグラニュラ膜の微細組織の定量的評価

2.2.1 緒言

Co-Al-Oグラニュラ膜は藤森、三谷ら[10),11)]と大沼ら[12)]の共同で研究が進められている材料である。室温で超常磁性状態であり、電気抵抗は非常に高い（10^4-10^6 μΩ cm程度）試料の場合[13)]、電気抵抗の温度依存性は非金属的であり、電気伝導は電子のトンネリングによると考えられる。この電子のトンネリング確率が2つの粒子間の磁気モーメントが平行な状態で最も高くなるため、電気抵抗は磁場を印加した状態のほうが無磁場の状態より小さくなり、トンネル型磁気抵抗（TMR）が現われる[10),11),13)]。このTMRの発現量は試料組成に依存して大きく変化することが知られている。そこで本研究では、TMR特性の発現量と微細組織との関係を明らかにすることを目的とした。

一方、組成によっては、電気伝導は金属的であり、高周波特性の優れた軟磁性材料[11)]となる。この場合の微細組織は上述の材料と極めて類似しており、また組成範囲も非常に近い。そこでこれら2種類の試料について、微細組織の特徴、微細組織のスケールとTMRの発現量との関係、TMR試料と軟磁性試料との微細組織の差異についてHRTEM、X線小角散乱（SAXS）を用いて検討した。

2.2.2 方法

試料は酸素反応スパッタリングにより作製されたCo-Al-Oグラニュラ膜である。この試料はガラス基板上に作製されているためTEM観察の際は基板側から機械研摩を行いしかるのちにイオンミリングにより薄膜化した。TEM観察はPhilips 200CM、高分解能TEM観察はJEOL-4000EXを用いて行った。X線小角散乱測定(SAXS)は理学電機PSAXSを用いて行った。SAXS測定の場合、試料はガラス基板ごと測定を行い、後にガラス基板からの散乱を差し引いた。

2.2.3 結果および考察

2.2.3.1 TMR膜

種々の酸素濃度の$(Co_{72}Al_{28})$-O試料について、高分解能電顕による組織観察を行った。電気抵抗の急激な増加から20at.% O前後の組成で金属的な電気伝導からトンネル型の電気伝導へと変化していることが予想されるが、高分解能電顕による観察の結果、両者の違いが極めて明確となった（**図7**(a)(b)）。すなわち、金属的な伝導を示す試料では、格子縞を示し暗く結像している領域（CoAl相）がつながっており、明るく格子縞のない非晶質酸化物相を取り囲んでいる（**図7**(a)）。これに対し、TMRを示す試料ではCo粒子（金属相）がAl-O非晶質相に完全に取り囲まれており、個々のCo粒子は孤立した状態にあることがわかる（**図7**(b)）。ナノビームEDXによる組成分析ではこのCo粒子がほぼ純Coであることがわかった。また**図7**(b)に矢印で示した粒子に見られるようにTMR試料中の大部分のCo粒子には積層欠陥が含まれるている。

酸素量をさらに増大させるとTMRの発現量を示す指標であるMR比はいったん増加し、35 % O付近で極大となり、その後低下する。しかし、この間の組織変化をTEMやHREM観察により検出することは難しい。我々はこれ

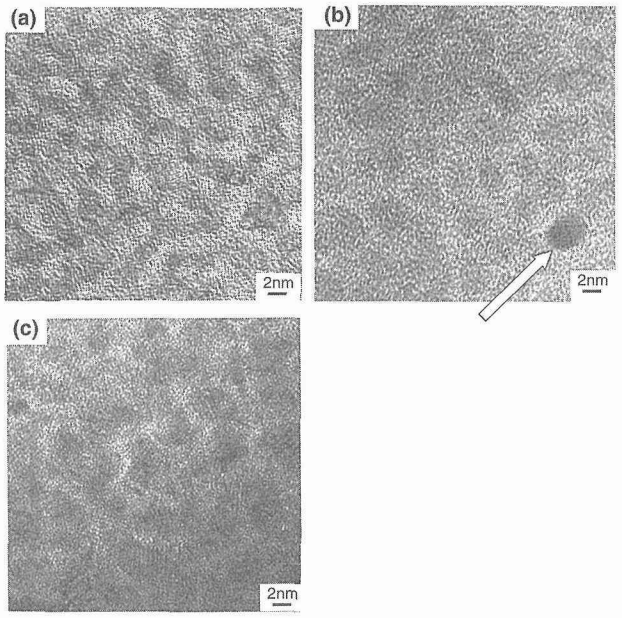


図7 各特性を示す試料の典型組織の高分解能電子顕微鏡像
(a) 保磁力が0.80 kA/m（10 Oe）以上の試料（$Co_{61}Al_{26}O_{13}$, 試料1）
(b) 超常磁性（TMR）試料（$Co_{52}Al_{20}O_{28}$, 試料6）
(c) 軟磁性試料（$Co_{63}Al_{13}O_{24}$, 試料8）
TMRを示す試料のほとんどのCo粒子には積層欠陥が見られる。そのうちの一つを(b) 内に矢印で示した。

を微細組織の平均スケールの変化であると考え、これらの試料のSAXSを測定した。**図8**(a)に、1%以上のMR比を示す3つの試料についてのSAXSプロファイルを示す。Co粒子間の相関によるピーク位置から、ブラッグの式、$L=2\pi/q$（ここで$q=4\pi\sin\theta/\lambda$、θは散乱角、λはMoKα線の波長）、を用いて、平均粒子間隔Lを見積もることができる。その結果、L値はMR比が最大となる膜（試料4）で最小となることがわかった（**図9**）。ピーク位置および強度で規格化するとこれらのプロファイルはほぼ一致するため、微細組織は相似であると考えられ、Lが最小となる試料で平均粒子径Dも最小となると考えられる。"local mono-disperse hard sphere model"を用いたフィッティングにより見積もった[14] Dは同じく**図9**に示してある。酸素流量を一定とし、ターゲットのCo/Al比を変化させて作製した試料についても同様な測定を行い、L、及びDがMR比の最大となる試料で最小となることを確認した（**図9**）。

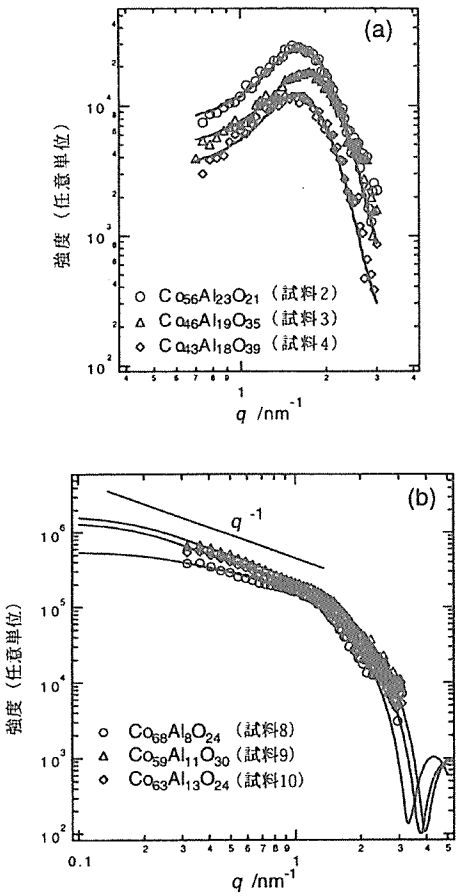


図8 (a) TMR膜と(b)軟磁性膜のX線小角散乱プロファイル
(a)内の曲線は"local mono-disperse hard sphere model"によるフィッテング結果。
(b)内の曲線は円柱状の粒子のランダム配列を仮定して行ったフィッティング結果。ただし$Co_{68}Al_8O_{24}$（試料10）については円柱状粒子間の相関を含む式を使用している。

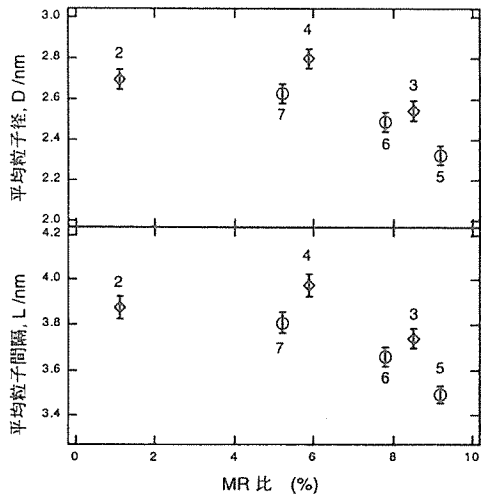


図9 SAXSプロファイルのピーク位置より見積もった粒子間隔L、local mono-disperse hard sphere modelによるフィッティングから見積もった粒子径RとMR比との相関
2～4：$(Co_{72}Al_{28})$-O試料、5～7：種々のCo/Al比を持つ試料

2.2.3.2 Co-Al-O軟磁性膜とTMR膜の差異

Co濃度が高い試料はTMR膜に比べて電気抵抗がはるかに小さく、金属的な電気伝導を示し、高周波領域での特性に優れた軟磁気特性を示す[15]。軟磁性膜の典型的な組織を**図7**（c）に示した。TMR膜と比べると結晶粒の体積分率が高く、絶縁層の厚さが薄い傾向にある。しかし、両者の特性が大きく異なるのに比べ、微細組織の差異は小さく不明瞭である。これをSAXSプロファイルで比較した結果、極めて明瞭な違いが見られた（**図8**(a),(b)）。TMR膜が明瞭な極大を示すのに対し、軟磁性膜のSAXSプロファイルには極大が存在せず、低q領域では散乱強度はqに反比例し、1nm^{-1}付近以降ではより急激に散乱強度が減少している。これらの特徴はランダムに配列したシリンダー状の粒子からの散乱に類似している。その特徴は小角側から順に系全体のギニエ領域（シリンダーの断面サイズとシリンダ長さの両方をパラメータとして含む領域）、散乱強度がqに反比例する領域、断面ギニエ領域（断面サイズのみをパラメータとして含む領域）が出現することである[16]。そこで、このプロファイルをシリンダー状粒子（断面半径Rcの円柱）のランダム分布を仮定してフィッティングを行った[16]。その結果は**図8**(b)の曲線で示してあるように測定したプロファイル形状の特徴を良く再現している。

以上のように、SAXSの結果は粒子の形態に異方性があることを示している。そこで、粒子の異方性の観点から、HREM像を検討すると、軟磁性膜はTMR膜に比べ円（球）型からの逸脱が著しいことがわかる。**図7**(c)中のいくつか

の粒子では粒子同士の近接した領域が、TMR膜のように点ではなく面になっている。このような場合、SAXSプロファイルでは両者が1つの大きな長軸粒子にみえると考えられる。しかし、等方的な接触が試料中で起きていれば等方的形状の大きな粒子として観測されるだけでシリンダ状の粒子からの散乱にはならない。従って、SAXSプロファイルはファセットをもった粒子の接触が個々の粒子の特定の方向に起こっていることを示している。シリンダ状粒子を仮定したフィッティング結果（**図8**(b) 中の実線）および断面ギニエプロット（ln (qI(q)) vs q^2 プロット）から求めた断面サイズはHREMに見られる粒子径に相当している。この値が大きい試料では電気抵抗が小さくなっており、シリンダー状の粒子集合対が電気伝導のパスを提供していることが示唆される。このように物理的に接触もしくは磁気的にカップリングした複数の極微細粒子により構成されるシリンダ内で、他の軟磁性ナノ結晶合金と同様なモデルで結晶磁気異方性が平均化され、軟磁性が発現すると考えられる[8]。

2.2.4 小括

Co-Al-Oグラニュラ膜をX線小角散乱、透過電子顕微鏡により調べた結果、以下のような知見が得られた。

1) TMR膜の結晶粒は絶縁相マトリックスに完全に取り囲まれ、球形に近い形状をしている。
2) 磁気抵抗の発現量MR比は組織が微細であるほど大きくなる。
3) 軟磁性を示す膜の結晶粒は球形から大きくずれファセットを持った形状になっている。それらがファセット面を向き合わせて接触、もしくは近接しているためそれらの粒子間で結晶磁気異方性の平均化が生じ、軟磁性を示すと考えられる。

3 分子動力学法による非晶質の形成及び結晶化過程のシミュレーション

3.1 緒言

非晶質材料やナノサイズの結晶粒径を持ついわゆるナノ結晶材料は、全て熱力学的には非平衡な相であり、その作製には急冷や時効などの複雑な処理を要する。しかし、微細組織を制御する方法に関する指導原理が現状では不足している。また、その微細構造と特性との関係についても不明な点が多く、非晶質合金に至っては、微細構造すらわかっていない場合が多い。近年、非晶質合金に数ナノメートル程度の中距離構造や[17]、ボゾンピークと呼ばれる特有の低振動励起が存在し[18]、それらがやはりナノメートル程度の集団運動と関係していることなどが報告されている[19),20]。またその中距離構造が、非晶質からの結晶化によりナノ結晶組織が発現する機構と密接に関係している可能性も高い。したがって、非晶質の構造やその結晶化の機構を原子レベルで理解することが重要であり、その目的には原子の動きを追跡することのできる分子動力学シミュレーションが適している。

本研究ではTi-Al二元系を扱う。その理由は以下の2点である。まず第1に、この合金系は軽量耐熱材料として注目されているが、その機械特性は、結晶の粒径や析出形態など、微細構造に強く依存し、それを制御するひとつの可能性として、非晶質相などの非平衡相を経由した熱処理が有効と考えられる点である。また第2に、計算機の計算能力により、分子動力学シミュレーションでは非常に短時間の現象しか記述できないという制約があるが、この系では非晶質が比較的不安定なため、計算時間内にその結晶化を観測することが期待できる点である。したがって本研究では、Ti-Al二元系において、液相状態からの急冷により非晶質合金を作成し、続いて加熱・焼鈍することにより、非晶質相が構造緩和並びに結晶化を起こす過程を、シミュレーションによって解析し、その原子レベルでの機構を理解することを目的とする。

3.2. 方法

本研究では、多体効果を含む原子挿入法（EAM）ポテンシャル[21]を用いた。ポテンシャルパラメーターとしては、Ti、Alそれぞれの一元系の値にはOhとJohnsonによる値[22]を少し修正して用い、また、Ti-Al間の相互作用項についてはTi-Al二元系の溶解熱に合わせることで決定した[23]。

計算負荷の少ない有限な系で無限に大きい系を記述するために、周期境界条件を採用する。この場合、MDセルと呼ばれる矩形領域に原子を配し、それが周期的に繰り返される。また、系の圧力はそのMDセルの形状が動的に変化することにより一定に保たれるParrinello-Rahman法[24]を用いる。この方法によると構造相転移が記述されやすく、今回の目的に適しているが、原子数1000個以下の小さな系では、構造相転移が非物理的な経路で起こる可能性が指摘されおり[25]、本研究では、原子数4096から8000個の系で計算を行う。また、系の温度は各原子の速度を一定ステップごとに再規格化することにより制御する。

シミュレーション過程では、まず種々の組成を持つTi-Al合金の液相から出発し、それを急冷して固化させる。冷却速度は10^{11} K/sから10^{15} K/sの範囲で、その速度に応じ、冷却後は結晶相または非晶質相が得られる。非晶質相が得られた場合、次に徐々に加熱または一定温度にて焼鈍し、非晶質が構造緩和し更に結晶化する様子を解析する。

3.3 結果と考察

シミュレーションにおいて、系内の相の同定は、内部エネルギーや体積、また原子の平均2乗変位や動径分布関数などの変化を調べることにより可能である。**図10**にTi-25at.%Al合金系を液相から冷却した時の内部エネルギーの温度変化を示す。四角が徐冷の場合(1.0 K/ps)、三角が急冷の場合(10 K/ps、100 K/ps)を表す。徐冷の場合には900K

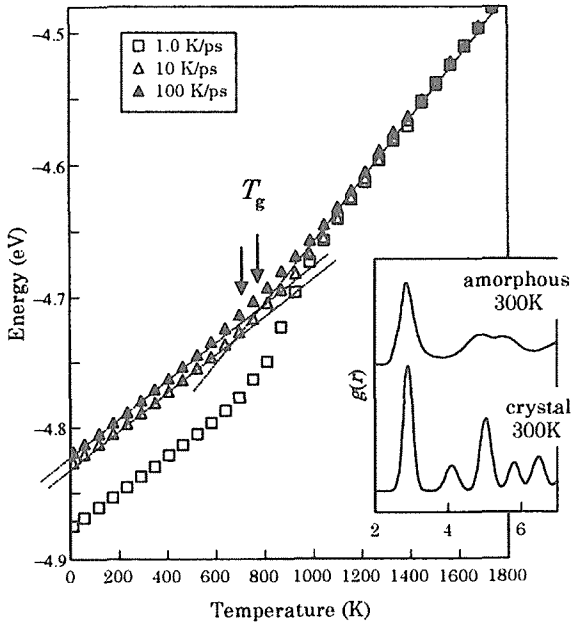


図 10 Ti-25at.%Al 合金を液相から急冷した時の内部エネルギーの変化: 四角、白三角、黒三角はそれぞれ冷却速度 1.0 K/ps、10 K/ps、100 K/ps の場合。嵌め込みは冷却後生成した相の 300 K での動径分布関数。

あたりでエネルギーにとびが見られ、この点で結晶相に固化したことを示している。一方、急冷の場合の 2 例ではエネルギーが連続的に変化しており、非晶質相が生成している。**図 10** 右下部嵌め込みに 300K での両相の動径分布関数を示す。結晶相では fcc 構造に特徴的なピークが、また非晶質相には特有の第 2 ピークの分裂が見てとれる。急冷で非晶質が生成する場合には、800K 付近でエネルギー変化の傾きにとびが見られ、この点をガラス遷移温度 T_g と定義した。図からもわかるように、T_g は冷却速度に依存しており、冷却速度が大きくなると T_g は上昇する傾向にある。この T_g の冷却速度依存性は実験的にも報告されている[26]。

図 11 には急冷により作製した Ti-25at.%Al 非晶質合金を 1.0 K/ps の速度で徐々に加熱した場合の内部エネルギーの変化を示す。800 K 付近に見られるエネルギーの減少が非晶質の結晶化に対応し、結晶化温度 T_x を同定できる。一方 1900 K あたりのとびは結晶の融解に対応し、融点 T_m をこれで決定した。

この様に決定した T_g 及び T_x の組成依存性を**図 12** に示す。上述の様に T_g は冷却速度に依存するので、1.0 K/ps に対応する値に直してある。上図に示した T_g は、T_m との比で表してあり、その値が組成域 40-90 at.%Al で大きくなっている。このことはこの組成で非晶質の形成能が高まっていることを示唆しており、実験事実[27]ともよく一致している。また、下図に示した T_x も T_g 同様加熱速度に依存する量であり、黒い三角は加熱速度 1.0 K/ps で得られた値である。一方、50-80 at.%Al の組成域では、上記加熱速度では結晶化が観測されなかったため、長時間の等温保持を行い、結晶化の起きた最も低い温度を白い三角で示した。同図には実験で得られた T_x[28] も丸で示してあり、ある程度良い一致が見られている。

非晶質生成に必要な臨界冷却速度を評価するために、**図 13** に種々の組成と冷却速度に対し液相冷却で得られた相を

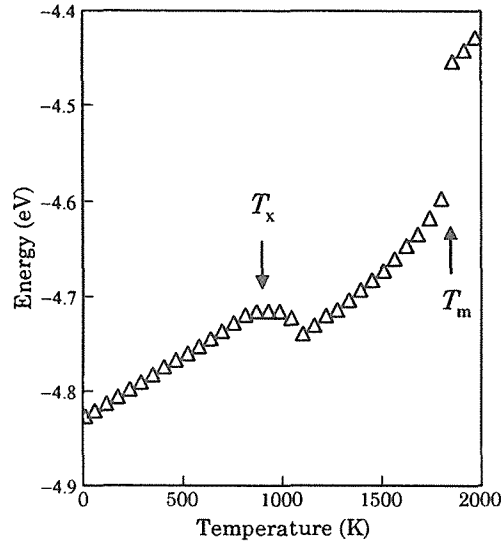


図 11 Ti-25at.%Al 非晶質合金を 1.0 K/ps で加熱したときの内部エネルギーの変化

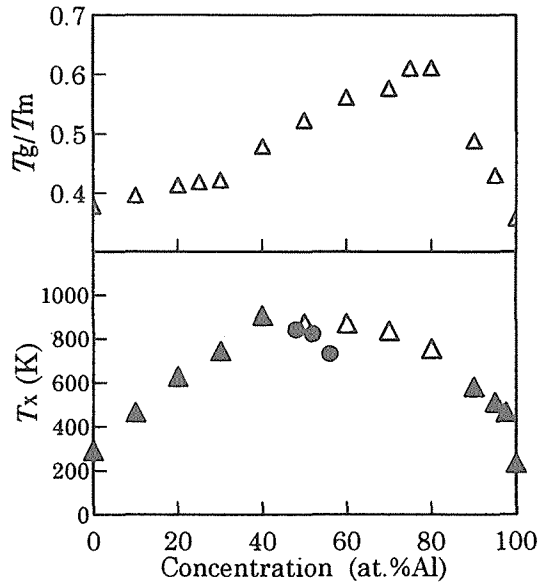


図 12 ガラス遷移温度と結晶化温度の組成依存性: ガラス遷移温度(上図)は各組成での融点で規格化してある。結晶化温度(下図)については、黒三角は 1.0 K/ps の速度の加熱時に、白三角は等温保持により得られたもの。黒丸は実験値[28]。

示した。黒丸が非晶質相を、三角が結晶相を表す。組成により臨界冷却速度が 100 倍以上変化することや組成域 50-90 at.%Al で臨界冷却速度が急激に小さくなっていることが判る。また実験と比較する意味で、冷却速度を固定した場合に非晶質が生成する組成域を**図 14** に示す。異なる 2 通りの条件による実験結果[27]も併せて示した。スパッタリングによる気相急冷が 10^{10} K/s の冷却速度に及ぶことを考慮すると、実験とシミュレーションはよく対応していることがわかる。

非晶質合金の局所構造を解析する手法としては、Voronoi 多面体解析を用いた。Voronoi 多面体の形状を調べることによりその原子の周りの局所構造を知ることができる[29]。まず、初期解析によりこの合金系では、正 20 面体型クラスタが基本構造となっていることがわかった[23]。そこで、各原子を周囲の局所構造に従い、近接原子が正 20 面体的な配位を持つ原子、結晶的な配位を持つ原子、それ以外の、配位数が少なかったり、乱れた配位だったりする原子、の 3 通りに分類する。Ti-50at.%Al 非晶質合金に関して、その分類を試みたものを**図 15** に示す。正 20 面体的な配位を持つ原子、結晶的な配位を持つ原子、比較的乱れた配位を持つ原子をそれぞれ濃灰色、淡灰色、白色の球で表した。非晶質においてもかなりの割合で「結晶的」な原子が存在すること、また、それらの領域と「正 20 面体的」な原子の領域がからみ合って、数ナノメートル程度の中距離構造を形成していることがよくわかる。

この局所構造が非晶質の構造緩和や結晶化の際にどの様に変化するかを定量的に解析するために、いくつかの秩序パラメーターを導入した。まず、結晶化の度合を表す量として、上述の分類で、「結晶的」と判断された原子の割合を X_{cry} と定義した。次に、正 20 面体的な配位を持つ原子に特徴的な Voronoi 多面体は、5 角形で構成されていることから、全 Voronoi 多面体の表面のうち、5 角形の占める割合を X_{penta} と定義し、正 20 面体的な局所構造の割合を表す指標とした。次に、この系の非晶質の基本構造である正 20 面体的構造は、古くから非晶質のモデルとして提唱されている無秩序高充填(DRP)構造[30]と密接に関係していることに注目した。DRP 構造の基本ユニットは、互いに接触して正 4 面体をなす 4 原子クラスタであるので、そういったクラスタの 1 原子あたりの数を N_{tetra} と定義し、DRP 構造の指標とした。fcc や hcp 構造では $N_{tetra} = 2$、正 20 面体ク

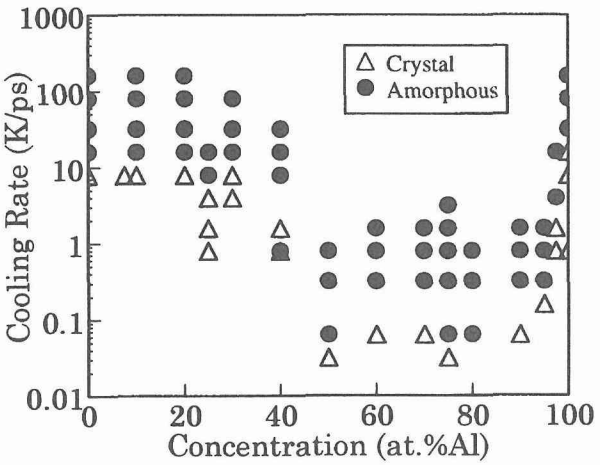


図 13 組成と冷却速度を変化させた時に液相急冷で生成する相: 三角と丸はそれぞれ結晶相と非晶質層を表す。

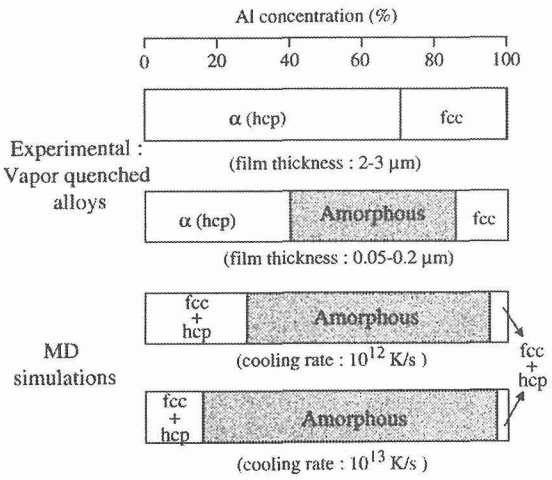


図 14 作製条件を変化させた時の非晶質生成域：上 2 つは膜圧の異なるスパッターによる気相急冷の実験結果[27]、下 2 つは冷却速度の異なるシミュレーションの結果。

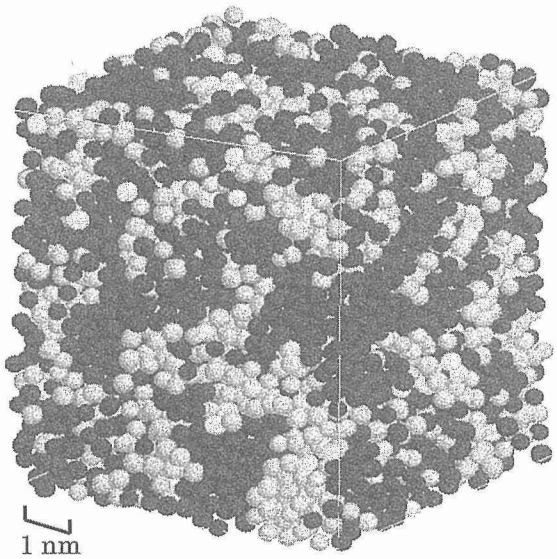


図 15 Ti-50at.%Al 非晶質合金に見られる中距離構造: 正 20 面体的配位、結晶的配位、乱れた配位を持つ原子をそれぞれ濃灰色、淡灰色、白色の球で表す。

ラスタの中心原子では $N_{tetra} = 12$ となる。最後に、Cohen と Grest により提唱された[31]「自由体積」の概念を導入した。配位数が 12 より少なく、周りに欠陥的な構造を持つ原子を自由体積の大きい原子と考え、その割合を X_{free} と定義した。fcc や hcp などの完全結晶では $X_{free} = 0$ となる。

以上に定義した秩序パラメーターの、非晶質合金の焼鈍時における時間変化を、内部エネルギー E の変化と併せて**図 16** に示した。左側が Ti-25at.%Al 非晶質合金を 520K で焼鈍した場合、右側が Ti-50at.%Al 非晶質合金を 810K で焼鈍した場合である。どちらの場合も最初の 10ns の間には結晶化は観測されず、この間は構造緩和が起きていると解釈できる。双方の場合に共通する特徴は内部エネルギー E と X_{free} の減少である。これは構造緩和により自由体積が減少し、より高密度で低エネルギーの状態に遷移していることを示している。一方、注目すべき相違点は、Ti-25at.%Al 非晶質合金では焼鈍中に X_{cry} が増加すると共に、X_{penta} や N_{tetra} が減少しているのに対し、Ti-50at.%Al 非晶質合金では逆に、X_{cry} が減少すると共に、X_{penta} や N_{tetra} が増加している点である。これは、前者の場合では構造緩和の間に既に結晶化の初期段階に入っていることを示唆しており、自由体積の減少は結晶化の進行により起きると解釈できる。一方後者の場合、構造緩和の間に正 20 面体クラスタの領域が成長し、より高密度で安定な非晶質が形成することにより自由体積が減少しているものと考えられる。

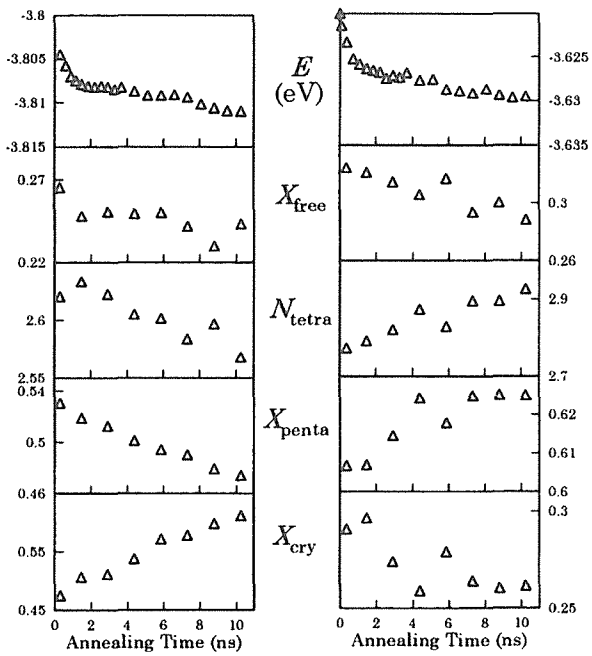


図 16 焼鈍過程における非晶質合金の内部エネルギー E と秩序パラメーター X_{free}、N_{tetra}、X_{penta}、X_{cry} の時間変化: 左側は Ti-25at.%Al 非晶質合金を 520 K で、右側は Ti-50at.%Al 非晶質合金を 810 K で焼鈍した場合。

この緩和挙動の違いは組成により正 20 面体型クラスタの安定性が異なることに起因すると考えられ、実際、非晶質の形成能にもそれが反映している[23]。

次に非晶質合金における振動の状態を解析するために、各原子の速度の自己相関関数のフーリエ分解により振動の状態密度を計算する。

$$f(\omega) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty dt \cos 2\pi\omega t \langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t)\rangle / \langle \mathbf{v}^2 \rangle$$

ここで、＜＞は振動を調べる原子についての平均を意味している。Ti-25at.%Al 非晶質合金を 580K で焼鈍した時の、構造緩和及び結晶化をおこす過程における振動の状態密度の変化を**図 17** に示す。状態密度は各相を 10K まで急冷した後に計算したもので、実線、破線、点線はそれぞれ、生成直後の非晶質相、10ns 焼鈍後の非晶質相、15ns 焼鈍して結晶化した相に対応する。図の左部分にはその焼鈍過程における E、N_{tetra}、X_{free} の時間変化を併せて示したが、11ns 焼鈍後に結晶化に伴い全ての量が急激に減少しているのが見てとれる。図に示す 2 つの非晶質相では結晶相に比して、高振動数側と低振動数側の双方に過剰な励起が見られる。後者はボゾンピークと呼ばれる低振動励起に対応し、図の右に示した低振動数部分の拡大図から判る様に、同じ非晶質相でもその大きさは構造緩和により僅かながら減少している。

次に、これら非晶質相において存在するボゾンピークと呼ばれる低振動励起のミクロな源を探るために、原子の局所構造の違いからくる振動モードの違いを調べる。**図 15** に示した様に全原子をその局所構造により 3 通りに分類し、それぞれの領域での振動の状態密度を計算したものが**図 18** である。実線、破線、点線がそれぞれ正 20 面体的な

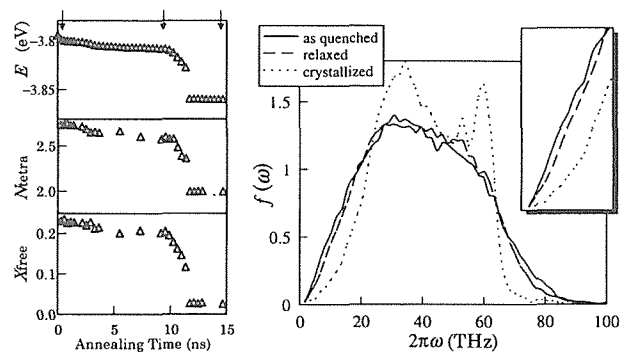


図 17 Ti-25at.%Al 非晶質合金を 580K で焼鈍した時の内部エネルギー E と秩序パラメーター N_{tetra}、X_{free} の変化(左図)と振動スペクトルの変化(右図): 実線、破線、点線はそれぞれ生成直後の非晶質相、10ns 焼鈍後の非晶質相、15ns 焼鈍後にできた結晶相に対応する。

配位を持つ原子、結晶的な配位を持つ原子、乱れた配位を持つ原子からの寄与に対応している。図右側の拡大図からも判る様に、ボゾンピークへの寄与は乱れた配位の原子からが最も大きく、正20面体的な配位を持つ原子、結晶的な配位を持つ原子の順に小さくなっている。その差異は微妙なものではあるが、この違いから、構造緩和におけるボゾンピークの減少は、自由体積の減少に伴い乱れた領域が減少することに起因するものと考えられる。

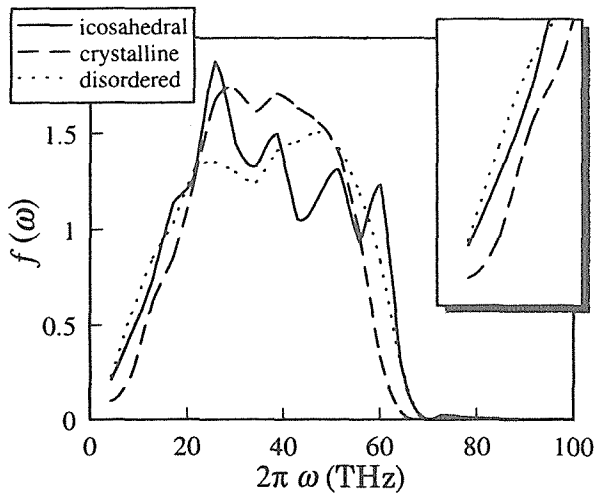


図 18 Ti-50at.%Al 非晶質合金において異なる局所構造を持つ原子からくる振動スペクトルに対する寄与の違い: 実線、破線、点線はそれぞれ正20面体的な配位、結晶的な配位、乱れた配位をもつ原子からの寄与。

3.4 小括

本研究では Ti-Al 二元系を例に、非晶質合金の生成、構造緩和並びに結晶化過程を分子動力学シミュレーションにより解析した結果以下の知見を得た。

1) 使用した EAM ポテンシャルは、非晶質生成のための臨界冷却速度、非晶質の生成する組成領域、また非晶質の結晶化温度などの実験値をよく再現した。
2) Voronoi 多面体を使った局所構造解析により、この系における非晶質合金は、正20面体的な配位を持つ原子の領域、結晶的な配位を持つ原子の領域、そしてやや乱れた局所構造を持ち、自由体積の大きい原子の領域の3つがからみ合い、数ナノメートルの中距離構造を形成していることがわかった。
3) 今回の研究ではシミュレーションの系が比較的小さいために、結晶化後は全て単結晶となり、中距離構造とナノ結晶生成機構との関係までは調べることができなかったが、これを将来の課題とする。
4) 非晶質の構造緩和における局所構造の変化について、非晶質形成能の高い組成域では、構造緩和において正20面体的構造が増加して、自由体積の少ない安定な非晶質構造に遷移してゆくが、非晶質形成能の低い組成域では、結晶的な配位の原子が増加し、いわば結晶化の初期段階が構造緩和において既に起きていることがわかった。
5) シミュレーションで得られた非晶質合金にもボゾンピークと呼ばれる低振動励起が観察され、構造緩和と共にその大きさは減少し、結晶化すると共に消失することがわかった。このボゾンピ-クへの寄与は、自由体積が大きい原子からが最も大きく、構造緩和に伴うボゾンピークの減少は、この大きい自由体積の原子の領域が減少することに起因するものと解釈できることがわかった。

4 結言

Fe-Cu-Nb-Si-B ナノ結晶合金について、ナノ結晶組織の平均粒径と特性の関係、Cu クラスタリングが最終組織に及ぼす影響に関して、3次元アトムプローブ (3DAP) 測定、中性子小角散乱 (SANS) 測定、高感度型示差走差熱量測定 (DSC) により明らかにした。また、Co-Al-O グラニュラ膜を X 線小角散乱、透過電子顕微鏡により調べ、トンネル型磁気抵抗 (TMR) を示す膜の微視組織と磁気抵抗の発現量の関係を明らかにした。さらに、軟磁性を示す膜の微視組織を明らかにし、軟磁性を示す原因について考察した。

Ti-Al 二元系を例として、非晶質合金の生成、構造緩和並びに結晶化過程を分子動力学シミュレーションにより解析した結果、この系における非晶質合金は、正20面体的な配位を持つ原子の領域、結晶的な配位を持つ原子の領域、自由体積の大きい原子の領域の3つがからみ合い、数ナノメートルの中距離構造を形成していることがわかった。また、非晶質の構造緩和過程において、非晶質形成能に応じて安定な非晶質構造に遷移する場合と、結晶化の初期段階が起きる場合のあることがわかった。

謝辞

本研究の数値計算は金属材料技術研究所の材料数値シミュレーター (IBM SP-2 並びに NEC SX-4/20) によって行われた。

参考文献

1) Y. Yoshizawa, S. Oguma, and K. Tamaguchi : J. Appl. Phys., 64(1988), 6044.
2) M. Ohnuma, K. Hono, H. Onodera, J. S. Pedersen and S. Linderoth, NanoStruct. Mater., 12(1999), 693.
3) M. Ohnuma, K. Hono, S. Linderoth, J. S. Pedersen, Y. Yoshizawa and H. Onodera: Acta mater., in print
4) M.Ohnuma, K. Hono, E. Abe, and H. Onodera: J. Appl. Phys., 82(1997), 5646.
5) M. Ohnuma, K. Hono, H. Onodera, J. S. .Pedersen, S.

Mitani, and H. Fujimori: Materials Sci. Forum, 307(1999), 171.
6) M. Ohnuma, K. Hono, H. Onodera, J. S. .Pedersen, S. Ohnuma, and H. Fujimori, J. Appl. Phys., 87(2000), 817.
7) K. Hono, D. H. Ping, M. Ohnuma, and H. Onodera : Acta mater, 47(1999), 997.
8) Y. Yoshizawa, Mater. Sci. Forum, 307(1999), 59.
9) G. Herzer : Mater. Sci. Eng., A133(1991), 1.
10) H. Fujimori, S. Mitani, and S. Ohnuma : Mater. Sci. Eng., B31(1995), 219.
11) 三谷誠司, 高梨弘毅, 藤森啓安,固体物理, 32(1997), 231.
12) 大沼繁弘, 三谷誠司, 藤森啓安, 増本健 :日本応用磁気学会誌, 20(1996), 489.
13) S. Mitani, H. Fujimori, and S. Ohnuma: J. Magn. Magn. Mater., 165(1997), 141.
14) J. S. Pedersen, J. Appl. Cryst., 27(1994), 595.
15) S. Ohnuma, H. Fujimori, S. Mitani, and T. Masumoto: J. Appl. Phys., 79(1996), 5130.
16) J. S. Pedersen: Adv. Colloid Int. Sci., 70(1997), 171.
17) Y. Hirotsu, M. Uehara and M. Ueno, J. Appl. Phys., 59(1986), 3081.
18) K. Suzuki, K. Shibata, H. Mizuseki, J. Non-Cryst. Solids 156-158 (1993) 58.
19) V. A. Luchnikov, N. N. Medvedev, Yu. I. Naberukhin, V. N. Novikov, Phys. Rev. B51 (1995) 15569.
20) H. R. Schober, Brian B. Laird, Phys. Rev.,B44(1991) 6746.
21) M. S. Daw, M. I. Baskes, Phys. Rev. Lett., 50(1983) 1196.
22) D. J. Oh, R. A. Johnson, J. Mater. Res., 3(1988) 471.
23) M. Shimono, H. Onodera, Mater. Trans. JIM, 39 (1998) 147.
24) M. Parrinello, A. Rahman, Phys. Rev. Lett., 45 (1980) 1196.
25) M. Shimono, H. Onodera, T. Suzuki, Mater. Trans. JIM, 40 (1999) 1306.
26) A. J. Kovacs, J. M. Hutchinsen, J. J. Aklonis, The Structure of Noncrystalline Materials, Taylor and Francis, London, (1977) p.153.
27) H. Onodera, T. Abe, T. Tsujimoto, Current Advances in Materials and Processes, 6(1993) 627.
28) T. Abe, S. Akiyama, H. Onodera, ISIJ Int., 34 (1994) 429.
29) F. Yonezawa, Solid State Physics, Vol. 45, Academic Press, San Diego, (1991) p.179.
30) J. D. Bernal, Nature, 183(1959) 141.
31) M. H. Cohen, G. S. Grest, Phys. Rev., B20(1979) 1077.

研究発表

(誌上)

1) Small-Angle neutron scattering study on amorphous Fe-Cu-Nb-Si-B alloy, M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Funahashi, H. Onodera, Y. Hamaguchi, Mater. Sci. & Eng. A, Rapidly Quenched & Metastable Materials supplement, 183(1997)
2) Microstructure of Co-Al-O granular alloy thin films, M. Ohnuma, K. Hono, E. Abe, S. Mitani, H. Onodera and H. Fujimori: J. Appl. Phys, 82, 5646(1997)
3) On the effect of Al on the formation of amorphous Mg-Al-Cu-Y alloys, M. Ohnuma, S. Linderoth, N. Pryds, M. Eldrup and A.S. Pedersen, MRS proc. series, 554(1998)
4) Molecular Dynamics Study on Liquid-to-Amorphous Transitions in Ti-Al Alloys, M.Shimono and H.Onodera, Mater. Trans. JIM, 39, 147(1998)
5) Effect of M-C(M=Mo, Mn and Cr) Atomic Pairs on Creep Properties of Fe-M-C Ternary Alloys, T.Abe, H.Onodera, K.Kimura, H.Kushima: J.Japan Inst. Metals, 63, 717(1999)
6) FCC-BCC Phase Transition in Iron under a Periodic Boundery Condition, M.Shimono, H.Onodera, and T.Suzuki: Mater. Trans. JIM, 40, 1306-1313(1999)
7) A Molecular Dynamics Study of Hydrogen Induced Amorphization -Softening Effect by Incorporation of Hydrogen-, M. Katagiri and H. Onodera : Mater. Trans., JIM, 40, 1274-1280(1999)
8) Design of Titanium Alloys, Intermetallic Compounds and Heat Resistant Ferritic Steels, H.Onodera, Computational Materials Design, Springer-Verlag, 71(1999).
9) Small-angle X-ray Scattering Study on Microstructures of Co-Al-O Granular Films, M.Ohnuma, K.Hono and H.Onodera: Materia Japan, 88, 982(1999)
10) Microstructure change in Co46Al19O35 granular thin films by annealing, M. Ohnuma, K. Hono, H. Onodera, S. Mitani, J.G. Ha and H. Fujimori, Nano Stuc. Mater., 12, 573(1999)
11) Cu clustering stage before the crystallization in an Fe-Si-B-Nb-Cu amorphous alloy, M. Ohnuma, K. Hono, H. Onodera, J.S. Pedersen and S. Linderoth: Nano.Struc. Mater., 12, 693(1999)
12) Microstructure and magnetic properties of Co-Al-O granular thin films, M. Ohnuma, K. Hono, H. Onodera, S. Ohnuma, H. Fujimori and J.S. Pedersen, J. Appl. Phys, 87, 817(2000)
13) Order-disorder Transition in HCP Binary Alloys: Next-nearest-neighbor Interactions, M.Shimono and H.Onodera: Phys. Rev., B61, 14271 (2000).
14) Role of Lattice Softening in Hydrogen-Induced Amorphization, M.Katagiri and H.Onodera: J.Japan Inst. Metals, 64, 287-290 (2000) in Japanese.

他 23 件

（口頭）

1) Co-Al-O グラニュラ薄膜の微細構造解析、大沼正人、阿部英司、宝野和博、小野寺秀博、三谷誠司、藤森啓安、日本金属学会講演大会、(1997.3)

2) フェライト系耐熱鋼のエコバランス改善、阿部太一、小野寺秀博、大沼正人、木村一弘、原田幸明、井島清、日本鉄鋼協会講演大会、(1997.3)

3) Ti-Al 二元系非晶質合金の生成と結晶化の分子動力学法による解析、下野昌人、小野寺秀博、日本物理学会第 52 回年会、(1997.3)

4) Co-Al-O グラニュラ薄膜の微細構造解析、大沼正人、宝野和博、阿部英司、小野寺秀博、三谷誠司、藤森啓安、応用磁気学会第 26 回磁性多層膜の新しい機能専門研究会, (1997.7)

他 45 件

磁気超薄膜・多層膜における新しい現象に関する研究

基盤研究
計算材料研究部
胡　　暁、野々村禎彦
平成9年度－平成11年度

要約

ナノメートルを特徴的な空間スケールとする磁性体と磁気学現象が注目されている。このような微小空間での磁化安定状態、磁場による磁化の変化、観測方法等、今までの磁気学の知識を超えて究明しなければいけない問題がたくさんある。我々は強磁性薄膜におけるスピン再配向転移に関するマイクロマグネティック理論を確立させた。

1　序

金の薄膜に挟まれたコバルト超薄膜の安定磁化状態は膜厚にしたがって変化し、スピン再配向転移を起こす：薄膜が薄いとき、磁化は膜に垂直な配列をとるが、膜厚が大きくなると磁化は膜に平行になる。後者は形状磁気異方性によるもので、前者は磁気超薄膜の表面に発生する強い垂直磁気異方性によって支えられる。強い垂直磁気異方性が現われるには、非常にきれいな界面の存在が不可欠な条件である。また、スピン再配向が起こる薄膜の厚さは1ナノメートル程度で、原子層数層と非常に薄いものである。原子一層一層の成長を制御する技術と、異なる物質の界面を制御する技術が発達して初めてこのような現象の出現とその観察が可能になった。

磁性体の表面における磁気異方性の存在はネールによって理論的に予言されていた。表面・界面で並進対称性が破られているから、バルクにある原子の持つ対称性が一部失われ、それがエネルギーの非等方性の原因になる[1]。実験的には今からおよそ30年前のGrandmannとMullerの研究が最初である[2]。垂直磁化状態は超高密度磁気・光磁気記録への応用の可能性が高いことから[3]、スピン再配向転移および表面磁気異方性は理論的にも、応用的にも非常に興味を持たれている[4)-10]。また、スピン再配向転移は異なる異方性を持つ磁気薄膜間に交換相互作用が働く磁気多層膜にも見られるし[11]、温度の変化によっても起こる[12)-17]。本研究では、磁気超薄膜における磁気状態のマイクロマグネティック理論を構築し応用した。

2　離散モデル

磁気超薄膜におけるスピン再配向転移は面内形状磁気異方性と表面垂直磁気異方性が強磁性交換相互作用を通じて競合することによって起こる現象である。このような現象を理解するにはマイクロマグネティック理論が有効である[18)-21]。この相転移が数原子層からなる超薄膜で起こることから、膜に垂直な方向での離散性が重要と思われる。これらのことを考慮して、まず離散的な自由エネルギー汎関数から出発することにしよう[20]：

$$\gamma = -Jm_s^2 \sum_{i=1}^{N-1}\cos(\varphi_i - \varphi_{i+1}) - K'_v \sum_{i=2}^{N-1}\sin^2\varphi_i + K'_s\left(\sin^2\varphi_1 + \sin^2\varphi_N\right) \tag{1}$$

最初の項は隣接原子層にあるスピン間の交換相互作用で、Jは交換エネルギー、m_sは磁化で、φは磁化方向と膜に垂直な方向間の角度である(図1)。2項目と3項目はそれぞれ体積異方性と表面磁気異方性エネルギーであり、体積異方性においては形状異方性が支配的であると仮定する($K'_v > 0$)。膜に垂直な方向での非一様性を調べることに主眼をおくので、磁区サイズが膜厚に比べて非常に大きいとして、膜に平行な方向には磁化が一様であるとする[6),21),22]。また、表面垂直磁気異方性やK'_vに含まれる反磁場係数、飽和磁化等は膜厚に依存しないとする[4]。

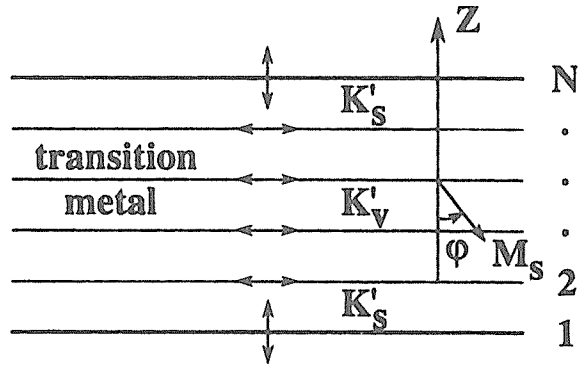


図1　離散モデル

与えられた磁性常数の組および膜厚における安定磁化構造は上記の汎関数に変分法を適用して決めることができる。つまり、エネルギーを極小にする磁化構造が満たすべき方程式が導かれ、これを数値的に解けば、安定磁化構造が分かる。原子層を2層から増やしていくと、ある臨界的な原子層数を境目にして一様な垂直磁化から水平成分をもち、かつ膜に垂直方向に非一様な、ねじれた構造に変化する。表面垂直磁気異方性K'_sが小さい場合、このねじれた

磁化構造はさらに2番目の臨界的原子層数において、膜に平行な一様な磁化に転移する。

臨界的膜厚は磁性常数に依存する。さらに K'_s と他の磁性常数との比によって、磁化構造の膜厚依存性が定性的にも変わってしまい、一見非常に複雑に見える。しかし、$(N-\Delta N)\sqrt{K'_v/(Jm_s^2)}$（但しΔN=2.2）と $K'_s/\sqrt{K'_v Jm_s^2}$ を用いてスケーリングプロットすれば、**図2**に示すように、離散モデルから得られた安定磁化構造間の変化が統一的に描ける。

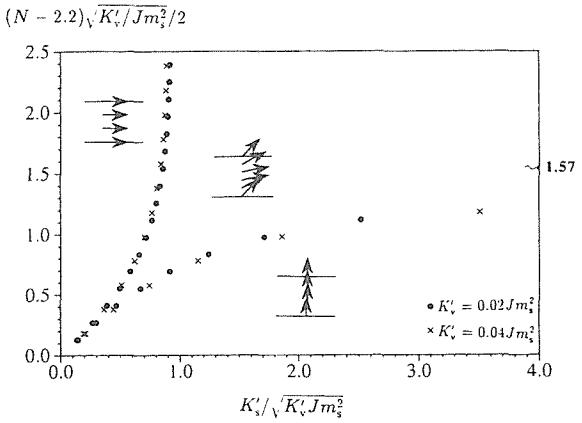


図2　離散モデルのスケールされた相図

スケーリングが成り立つためには、表面磁気異方性 $K'_s/\sqrt{K'_v Jm_s^2}$ に対する制約はないが、規格化した体積異方性が小さくなければいけない：

$$K'_v/(Jm_s^2) \le 0.04. \qquad (2)$$

現実にある強磁性体はこの条件をよく満たしている。例えば、鉄では K'_v はおおよそ $0.003Jm_s^2$ である。従って、**図2**にあるようなスピン再配向に関するスケーリング性質は実験的に観測できると期待される。言い方を変えると、このようなスケーリングプロットは異なる物質で起こるスピン再配向転移に関する実験データを統一的に整理する道具を与える。また、同じ物質でも温度によって磁性常数が異なることから、このようなスケーリングプロットを試みるのも興味深いと思われる。

3　連続モデル

図2にある相図は次の特徴を持つ：一様な垂直磁化とねじれた磁化構造間の相境界線は縦軸の値1.57あたりに収束する；一様な平行磁化とねじれた磁化構造間の相境界線は横軸の値1あたりで発散する。これらの特徴を理解するには、連続モデルを用いて解析計算をする必要がある。連続モデルは表面磁気異方性を持つ半無限系の研究に用いられたが[23)-25)]、我々は超薄膜への適用を試みる。当然、数原子層からなる系に連続モデルが適用できるかどうかは自明ではない。それを判断するには、連続モデルの結果と離散モデルの結果を比較しなければいけない。

図3のように厚さ $2a$ の磁気薄膜を考える：表面には垂直磁気異方性 K_s があり、内部に面内の形状異方性 K_v がある。交換スティフネス定数 A は強磁性的で、有限である。

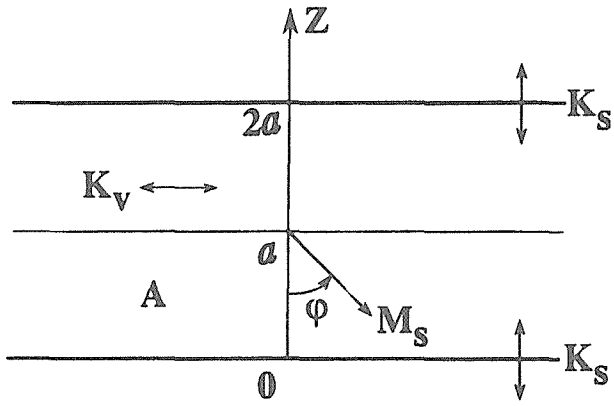


図3　連続モデル

対称性より、系の半分を扱えば良い。連続モデルの自由エネルギー汎関数は次のように与えられる：

$$\gamma = \int_0^a \left[A\left(\frac{d\varphi}{dz}\right)^2 - K_v \sin^2\varphi \right] dz + K_S \sin^2\varphi(0), \qquad (3)$$

連続モデルと離散モデルの関係は $Jm_s^2 \hat{a} = A$、$K'_v/\hat{a} = K_v$、$K'_s = K_s$ で与えられる。$\hat{a}$ は格子定数である。安定磁化構造に関するオイラー方程式はエネルギー汎関数に対する変分計算によって得られ、

$$2A\frac{d^2\varphi}{dz^2} + K_v \frac{d\sin^2\varphi}{d\varphi} = 0 \ , \qquad (4)$$

境界条件は次のようになる：

$$\begin{cases} \left.\dfrac{d\varphi}{dz}\right|_{Z=a} = 0, \\ \left.A\dfrac{d\varphi}{dz}\right|_{Z=0} = K_S \sin\varphi(0)\cos\varphi(0). \end{cases} \qquad (5)$$

上記の微分方程式の境界値問題には一様な自明解が2つある：$\varphi=0$ と $\varphi=\pi/2$。パラメータの値によって、非自明な解がある。この非自明な解を探し、それが存在するパラメータ領域を調べれば、相図が得られる。上記の微分方程式を解く問題は、磁気薄膜の中央にある磁化の方向に関する、次のような非線形方程式を解く問題に帰着させることができる[19)]：

$$\frac{K_S}{\sqrt{AK_v}} = \frac{\mathrm{sn}\left[a\sqrt{K_v/A}, \sin\varphi_a\right]\mathrm{dn}\left[a\sqrt{K_v/A}, \sin\varphi_a\right]}{\mathrm{cn}\left[a\sqrt{K_v/A}, \sin\varphi_a\right]} \qquad (6)$$

ここで $\varphi_a \equiv \varphi(a)$、sn[x,k] 等はヤコビの楕円関数である。つまり、膜厚と磁性常数が分かれば、上記の方程式より φ_a が計算できる。さらに、磁気薄膜の磁化構造は φ_a を用いて表わせる：

$$\varphi(z) = \sin^{-1}\left\{\sin\varphi_a \frac{\mathrm{cn}\left[(a-z)\sqrt{K_v/A}, \sin\varphi_a\right]}{\mathrm{dn}\left[(a-z)\sqrt{K_v/A}, \sin\varphi_a\right]}\right\}. \qquad (7)$$

全体の磁化構造はネール磁壁に似ている。

以上の３つの解で、どの解のエネルギーが一番低くて実現されるかをみるのはさほど困難なことではない。その結果が**図４**に示してある。一様な垂直磁化とねじれた磁化構造との相境界線は方程式(6)で φ_a=0 とおけば得られる：

$$a_{c1} = \sqrt{A/K_v}\tan^{-1}\left(K_s/\sqrt{AK_v}\right). \qquad (8)$$

関数 $\tan^{-1}$(x)の最大値は $\pi/2$ であることから、境界線は $a_{c1}\sqrt{K_v/A} \approx 1.57$ に収束することが分かる。

また、一様な平行磁化とねじれた磁化構造との相境界線は方程式(6)で $\varphi_a = \pi/2$ とおけば得られる：

$$a_{c2} = \sqrt{A/K_v}\tanh^{-1}\left(K_s/\sqrt{AK_v}\right). \qquad (9)$$

関数 tanh(x)の最大値は１であることから、この境界線が $K_s/\sqrt{AK_v} = 1$ で発散することが理解できる。

図４と**図２**を見比べると、離散モデルの結果と連続モデルの結果がよく一致することが分かる。このように、この二つのモデルの結果を比較することによって、離散モデルによる数値計算の結果が理解でき、数原子層からなる超薄膜での連続モデルの適用性も証明されたことになる。

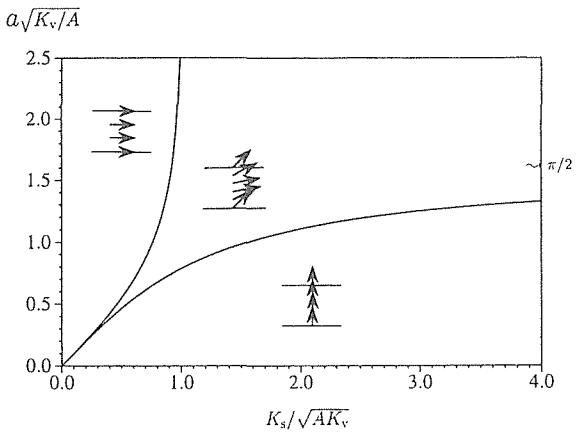


図４　連続モデルの相図

図２と**図４**にある相図の比較から、連続モデルでの薄膜膜厚の定義と離散モデルでの原子層数に関して

$$2a = (N - \Delta N)\hat{a} \quad ; \quad \Delta N = 2.2 \qquad (10)$$

なる関係が成り立つことが分かる。実験的に原子層数の測定が精密にできるようになったので、離散モデルを用いる場合は困らないが、連続モデルの膜厚をどのように定義すればよいかは自明ではない。特に数原子層のような超薄膜を扱う場合は非常に重要な問題である。我々の結果が連続モデルにおける膜厚の定義を与えた。

式(8)と(9)に含まれている $\sqrt{A/K_v}$ はバルク系における磁壁の厚さであり、$\sqrt{AK_v}$ は磁壁のエネルギーである。つまり、磁気超薄膜におけるスピン再配向現象を記述する特徴的な長さとエネルギーはバルク系の磁化変化のそれと同じである。しかし、(8)と(9)には磁壁エネルギーを単位にした表面磁気異方性エネルギーが関数の引数に入っており、それが非常に小さい場合には、関数 $\tan^{-1}$(x) と $\tanh^{-1}$(x) の性質のため、バルクにある磁壁の厚さよりずっと小さい長さのスケールでスピン再配向転移が起こる。定量的にみると、$K_S/\sqrt{AK_v} \ll 1$ では $\tan^{-1}$(x)~x および $\tanh^{-1}$(x)~x から

$$a_{c1} \Rightarrow \frac{K_s}{K_v} \sim \text{数原子層} \Leftarrow a_{c2}. \qquad (11)$$

ここで、スピン再配向転移の現象論について検討する。現象論では、下記のエネルギー式を出発点にする：

$$\gamma = -K_v a + K_s. \qquad (12)$$

この理論ではスピン再配向転移は表面垂直磁気異方性による表面効果と形状異方性による体積効果がバランスするところで起こる。上式で γ =0 と置けば

$$a_c = K_s / K_v \qquad (13)$$

と臨界的な膜厚が得られ、a_c より厚い膜では、磁化は一様で膜面に平行、a_c より薄い膜では、磁化は一様で膜面に垂直となる。式(11)と(13)を比べれば分かるように、マイクロマグネティック理論の磁壁エネルギーで規格化した表面磁気異方性の小さい極限は、現象論の結果を与える。一般的に下記の関係が成り立つ：

$$a_{c1} < a_c < a_{c2}. \qquad (14)$$

この意味においては、現象論が良さそうに思われる。しかし、スピン再配向転移の機構に関しては現象論は正確ではない。上で述べたように、現象論は界面磁気異方性と形状異方性が打ち消しあうところでスピン再配向が起きるとしている。しかし、超薄膜のような準２次元系では、異方性がゼロであれば、長距離秩序が存在しないことが理論的に証明されている[26]。つまり、現象論は一種のパラドクスを呈している。

マイクロマグネティック理論ではどうなっているだろうか。まず、自由エネルギーの膜厚依存性が式(12)で与えられるには、２つの条件が満たさなければいけない：

$$K_s/\sqrt{AK_v} < 1 \ ; \quad a > a_{c2}. \tag{15}$$

つまり、マイクロマグネティック理論によると、界面磁気異方性と形状異方性との関係が(12)で与えられるには、膜厚が a_{c2} より大きいことが必要で、これと式(14)から膜厚が a_c より大きいことになる。この領域では、形状異方性の効果が界面異方性の効果を凌駕し、両者がバランスすることはない。この意味では、現象論によるスピン再配向転移の機構は間違っている。さらに、現象論によれば、スピン再配向は単一の一次相転移であり、実験観測と矛盾する。

マイクロマグネティック理論から導かれる、薄膜の中央と界面における磁化の方向の界面磁気異方性と膜厚依存性を**図５**と**図６**に示す。$K_s/\sqrt{AK_v} < 1$ を満たす物質では、膜厚が大きくなるにしたがって、一様垂直→ねじれ→一様面内と相転移が２回起き、それぞれ連続転移である。これは実験観測と一致する[6]。一方、$K_s/\sqrt{AK_v} > 1$ を満たす物質については、一様垂直→ねじれの転移しかなく、厚い膜の極限でも、ねじれた磁化構造が安定に存在し、表面磁化の方向は $\varphi(0) = \sin^{-1}\left(\sqrt{AK_v}/K_s\right)$ に収束する。その場合の自由エネルギーの膜厚依存性の漸近式は

$$\gamma \approx -K_v a + 2\sqrt{AK_v} - AK_v/K_s \tag{16}$$

となる。定数項 $(2\sqrt{AK_v} - AK_v/K_s)$ は表面エネルギーと定義すべきであり、表面磁気異方性エネルギー K_s よりも小さいことが解析的に証明できる。つまり、この場合には垂直磁気異方性エネルギーの一部がねじれた磁化構造を通じて緩和する。

このようなねじれた磁化構造は強磁性共鳴による表面磁気異方性の測定結果に影響すると思われるが、いまのところこれを扱う理論は構成されていない[27]。上式のように、界面異方性以外に、交換スティフネス常数と体積異方性も絡んでくる。

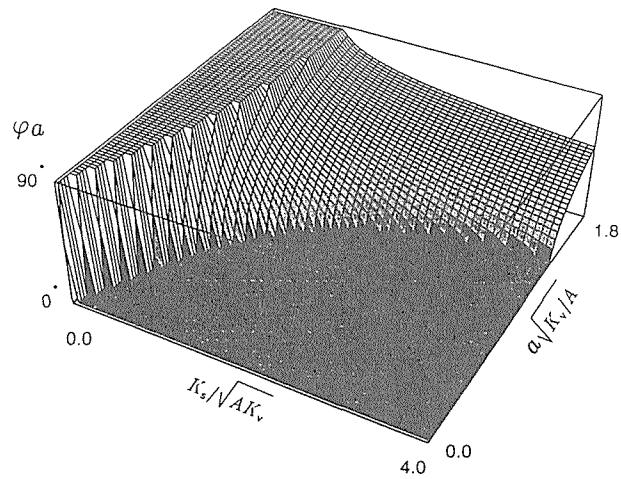


図５　薄膜中心での磁化方向の膜厚と表面異方性依存

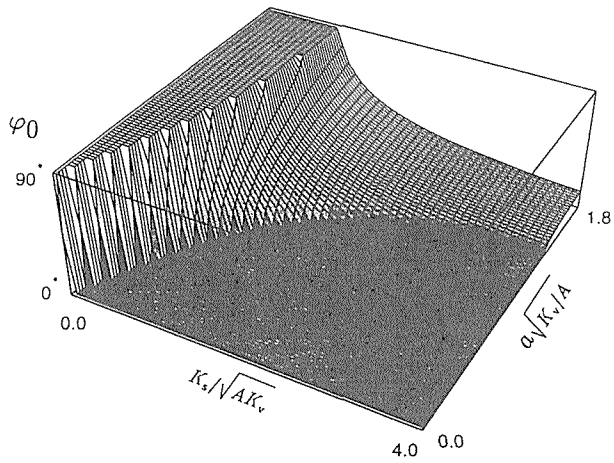


図６　薄膜表面での磁化方向の膜厚と表面異方性依存

４　高次異方性

物質によっては、異方性エネルギーの高次の項は、自由エネルギーの汎関数(3)に含まれた項と比較して無視できない程度に大きい。このような場合は、これらの高次の項も取り入れる必要がある。ここでは、４次の異方性エネルギーを取り入れた場合の結果について簡単に触れる[28]。自由エネルギー汎関数は

$$\gamma = \int_0^a \left[A\left(\frac{d\varphi}{dz}\right)^2 - K_{v1}\sin^2\varphi - K_{v2}\sin^4\varphi \right] dz + K_{s1}\sin^2\varphi(0) + K_{s2}\sin^4\varphi(0), \tag{17}$$

一様な垂直磁化とねじれた磁化間の臨界膜厚は

$$a_{c1} = \sqrt{A/K_{v1}}\tan^{-1}\left(K_{s1}/\sqrt{AK_{v1}}\right) \tag{18}$$

となり、一様な面内磁化とねじれた磁化間の臨界膜厚は

$$a_{c2} = \sqrt{\frac{A}{K_{v1}+2K_{v2}}}\tanh^{-1}\frac{K_{s1}+2K_{s2}}{\sqrt{A(K_{v1}+2K_{v2})}} \qquad (19)$$

となる。上の2式はそれぞれ前節で得られた結果と同じ関数形をとる。ゆえに、前節で示した、最低次の異方性エネルギーのみを取り入れた理論はスピン再配向転移の本質をとらえている。ただし、高次の項を含む理論においては $a_{c1} > a_{c2}$ も可能になるから、相転移はより複雑になる[8]。

5 磁化反転

マイクロマグネティック理論は磁化反転の研究にも役だつ。第3節の自由エネルギー汎関数に外部磁場によるZeemanエネルギーの項を加えて変分計算をすれば、それぞれの磁場における安定磁化構造が得られる。さらに磁場の強さを変えれば、保磁力と定義される磁場の強さで磁化の反転が起こる[29]。これはいわゆる準静的な磁化反転過程である。まず、外部磁場が膜に垂直な場合を考える。詳細は省くが、外部磁場がない場合の（6）式に相当する方程式には、膜厚は：

$$a\sqrt{K_v/A}\sqrt{\cos\varphi_a + H_\perp M_s/2K_v} \qquad (20)$$

の形でしか入っていない。これは外部磁場と膜厚の2乗がスケールすることを意味する。実際に数値計算で評価した保磁力の膜厚依存性が図7に示してある。膜厚が大きくなるにしたがって、保磁力は膜厚の2乗に逆比例して減少する。これは実験の観測と非常によく一致する[5),30),32)]。垂直磁気異方性を有する薄膜において、膜面に垂直な外部磁場を印加して得られる保磁力は近似的に次式で表わすことができる：

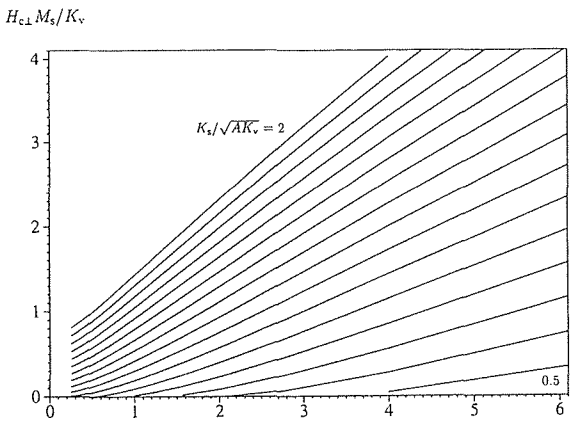


図7　垂直磁場に対する保磁力の膜厚と表面異方性依存

$$H_{c\perp} = B\frac{K_v}{M_s} + C\frac{A}{M_s a^2}. \qquad (21)$$

さらに図7から分かるように、BとCは表面磁気異方性 K_s に比例する。

外部磁場が膜面に平行な場合についても、同じ計算ができる。保磁力に関する数値計算の結果を図8に示す。つまり、この場合は膜厚が大きくなるにしたがって、保磁力は膜厚の逆数に比例して大きくなる。保磁力は近似的に下式で与えられる：

$$H_{c\parallel} \approx \frac{2K_v}{M_s}\left(1-\frac{K_s}{aK_v}\right). \qquad (22)$$

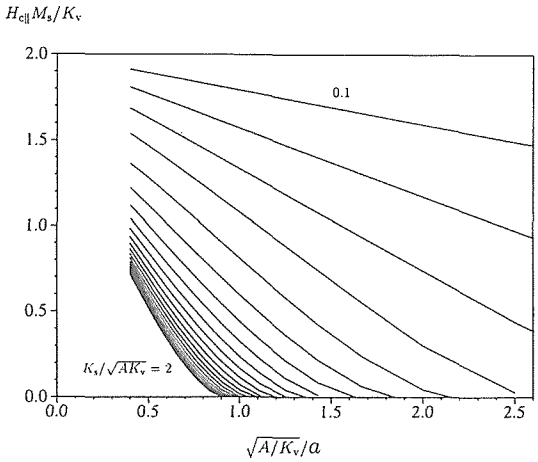


図8　平行磁場に対する保磁力の膜厚と表面異方性依存

6 まとめ

本報告は磁気超薄膜に見られるスピン再配向転移のマイクロマグネティック理論を概説した。マイクロマグネティック計算を用いて、有限な交換相互作用を通じた面内形状異方性と垂直表面磁気異方性の競合によるスピン再配向転移の機構を明らかにした。表面磁気異方性が小さければ、膜厚が大きくなるにしたがって、2つのスピン再配向転移が起こる：一様な垂直磁化→ねじれた磁化構造→一様な面内磁化。この結果は実験観測と良く一致する。表面磁気異方性が大きければ、最初の転移のみが起こり、ねじれた磁化構造は厚い膜の極限においても安定に存在する。スケーリングを行った離散モデルの結果と連続モデルの結果が非常に良く一致することから、原子層数層からなる磁気超薄膜にも連続モデルが適用できることが分かった。また、このスケーリング関係は、異なる磁性材料におけるスピン再配向転移の実験データを統一的に理解する有用な道具として期待される。

参考文献

1) L. Neel, J. Phys. Rad. vol. 15, p. 376, 1954.
2) U. Gradmann and J. Muller, Phys. Stat. Sol. vol. 27, p. 313, 1968.
3) J. Ferre, G. Penissard, C. Marliere, D. Renard, P. Beanvillain, and J. P. Renard, Appl. Phys. Lett. vol. 56, p. 1588, 1990.
4) これは必ずしも成り立つとは限らない。例えばB. Heinrich, J. F. Cochran, A. S. Arrott, S. T. Purcell, K. B. Urquhart, J. R. Dutcher, and W. F. Egelhoff, Jr., Appl. Phys. vol. A49, p. 473, 1989を参照して戴きたい。
5) C. Chappert and P. Bruno, J. Appl. Phys. vol. 64, p. 5736, 1988.
6) R. Allenspach, M. Stampanoni, and A. Bischof, Phys. Rev. Lett. vol. 65, p. 3344, 1990.
7) V. Grolier, J. Ferre, A. Maziewski, E. Stefanowicz, and D. Renard, J. Appl. Phys. vol. 73, p. 5939, 1993.
8) H. Fritzsche, J. Kohlhepp, H. J. Elmers, and U. Gradmann, Phys. Rev. B, vol. 49, p. 15665, 1994.
9) I. Harada, O. Nagai, and T. Nagamiya, Phys. Rev. B, vol. 16, p. 4882, 1977.
10) K. Takanashi, S. Mitani, M. Sano, H. Fujimori, H. Nakajima, and A. Osawa, Appl. Phys. Lett., vol. 67, p. 1016, 1995; S. Mitani, K. Takanashi, H. Nakajima, K. Sato, R. Schreiber, P. Grunberg, and H. Fujimori, J. Magn. Magn. Mater. vol. 156, p. 7, 1996.
11) X. Hu, T. Yorozu, Y. Kawazoe, S. Ohnuki, and N. Ohta, IEEE Trans. Magn. vol. 29, p. 3790, 1993; X. Hu and Y. Kawazoe, Phys. Rev. B, vol. 49, p. 3294, 1994; *ibid*, J. Appl. Phys. vol. 75, p. 6486, 1994.
12) J. J. Krebs, B. T. Jonker, and G. A. Prinz, J. Appl. Phys. vol. 63, p. 3467, 1988.
13) M. Stampanoni, A. Vaterlaus, M. Aeschlimann, and F. Meier, Phys. Rev. Lett. vol. 59, p. 2483, 1987.
14) D. Pescia and V. L. Pokrovsky, Phys. Rev. Lett. vol. 65, p. 2599, 1990.
15) D. P. Pappas, K. P. Kamper, and H. Hopster, Phys. Rev. Lett. vol. 64, p. 3179, 1990.
16) A. Berger, A. W. Pang, and H. Hopster, J. Magn. Magn. Mater. vol. 137, p. L1, 1994.
17) S. D. Bader, D. Q. Li, and Z. Qui, J. Appl. Phys. vol. 76, p. 6419, 1994.
18) A. Thiaville and A. Fert, J. Magn. Magn. Mater. vol. 113, p. 161, 1992.
19) X. Hu and Y. Kawazoe, Phys. Rev. B, vol. 51, p. 311, 1995.
20) X. Hu and Y. Kawazoe, Phys. Rev. B, vol. 54, p.65, 1996; *ibid*, J. Appl. Phys. vol. 79, p. 5842, 1996.
21) R.-B. Tao, X. Hu, and Y. Kawazoe, Phys. Rev. B, vol. 52, p. 6178, 1995.
22) Y. Yafet and E. M. Gyorgy, Phys. Rev. B, vol. 38, p. 9145, 1988.
23) D. L. Mills, Phys. Rev. B, vol. 39, p. 12306, 1989.
24) R. C. O'Handley and J. P. Woods, Phys. Rev. B, vol. 42, p. 6568, 1990.
25) A. Aharoni, Phys. Rev. B, vol. 47, 8296, 1993.
26) N. D. Mermin and H. Wagner, Phys. Rev. Lett. vol. 17, p. 1133, 1966.
27) G. T. Rado, Phys. Rev. B, vol. 26, p. 295, 1982.
28) X. Hu and Y. Kawazoe, IEEE Tran. Magn. vol. 32, p. 4561, 1996; *ibid*, Comp. Mater. Sci. vol. 10, p.198, 1998.
29) X. Hu, Phys. Rev. B, vol. 55, p.8382, 1997.
30) P. Bruno, J. Appl. Phys. vol. 68, p.5759, 1990.
31) C. Chappert, P. Beauvillain, P.Bruno, J. P. Chauyineau, M. Galtier, K. Le Dang, C. Marliere, R. Megy, D. Renard, J. P. Renard, J. Seiden, F. Trigui, P. Veillet and E. Velu, J. Magn. Magn. Mater. vol. 93, p.319, 1991.
32) T. Kingetsu, Jpn. Appl. Phys. vol.33, p.L1406, 1994.

研究発表

(口頭)

1) "Micromagnetic study on ultrathin magnetic films" (invited), X. Hu and Y. Kawazoe, the "ICAM'97=E-MRS'97", June 16 through 20, Strausburg, France.
2) "高温超伝導体における磁束融解相転移のモンテカルロシミュレーション"、胡暁、立木昌、日本物理学会、1997年3月28日ー31日、名古屋大学。
3) "Interaction between vortices and Josephson plasma" (invited), M. Tachiki, S.E. Shafranjuk, and X. Hu, the "International Workshop on Vortex Matter in High-Temperature Superconductors 1997", June 15 through 19, Monte Verita, Switzerland.
4) "Delta-function peak in the specific heat at vortex melting transition in high-Tc superconductors: Monte Carlo simulation" (invited), X. Hu and M. Tachiki, the "International Workshop on Vortex Matter in High-Temperature Superconductors 1997", June 15 through 19, Monte Verita, Switzerland.
5) "Vortex lattice structure and Josephson plasma in high-Tc superconductors" (plenary), M. Tachiki, S.E. Shafranjuk, and X. Hu, the "1997 Taiwan International Conference on Superconductivity and 5th Workshop on Low Temperature Physics", Aug. 13 though 16, Taipei, Taiwan.
6) "ジョセフソンボルテックス系の特異な配置と相転移"、胡暁、立木昌、日本物理学会、1997年10月5日ー8日、神戸大学。
7) "コンピュータシミュレーションを用いた磁束状態の研究"、胡暁、高温超伝導体における渦糸状態シンポジウ

ム、1997年11月27日ー29日、伊東市。

8) “高温超伝導体の磁束状態のモンテカルロシミュレーション”、胡暁、高温超伝導研究会（マルチコア研究会）、1997年12月11日ー12日、日本原子力研究所東海研究所。

9) "Effects of surface anisotropy on magnetization reversal", X, Hu, the 7th Joint Conference of MMM and INTERMAG, Jan. 5 through 9, 1998, San Francisco, USA.

10) “高温超伝導体の磁束状態相転移のモンテカルロシミュレーション”、胡暁、高温超伝導研究の新展開（マルチコア研究会）、1998年1月26日ー27日、金材研。

11) "Monte Carlo simulation on the phase transitions in the flux states of high-T_c superconductors", the March meeting of APS, March 15 through 20, 1998, Los Angles, USA.

12) “ジョセフソンボルテックス系の特異な配置と相転移II”、胡暁、立木昌、日本物理学会、1998年3月30日ー4月2日、東邦大学。

13) "Structure and phase transition in Josephson-vortex system" (invited), X. Hu and M. Tachiki, the "International workshop on vortex physics in high-temperature superconductors", June 21 through 26, 1998, Iwate, Japan.

14) “高温超伝導体ab面に平行な磁場下での磁束状態と相転移”、胡暁、立木昌、日本物理学会、1998年9月25日ー28日、琉球大学。

15) "Monte Carlo simulation on the first-order flux-lattice melting in high-T_c superconductors" (invited), X. Hu and M. Tachiki, the 11th International Symposium on Superconductivity, Nov. 16 through 19, 1998, Fukuoka, Japan.

16) “シミュレーションによるSO(5)モデルの相図”、胡暁、小山富男、立木昌、高温超伝導における磁束状態研究会、1998年12月14日ー15日、東京大学。

17) “面内磁場中の高温超伝導磁束状態と相転移”、胡暁、立木昌、高温超伝導における磁束状態研究会、1998年12月14日ー15日、東京大学。

18) "Vortex states and phase transitions of high-T_c superconductors in an external magnetic field: Monte Carlo simulation", X. Hu, Dec. 3 through 5, 1998, APCTP, Korea.

19) "Simulated temperature vs. chemical potential phase diagram of the SO(5) model", X. Hu, the APS meeting of 1999, March 20 through 26, Atlanta, USA.

20) "Phase transition in extremely type-II, layered superconductors in an in-plane magnetic field", X. Hu and M. Tachiki, the APS meeting of 1999, March 20 through 26, Atlanta, USA.

21) “SO(5)理論による反強磁性超伝導相転移と相図”、胡暁、小山富男、立木昌、日本物理学会、1999年3月28日ー31日、広島大学。

(誌上)

1) “磁気超薄膜のマイクロマグネティック理論”、胡暁、日本応用磁気学会誌、Vol.21(1997), p.1281.

2) "Magnetization reversal and coercive force in ultrathin films with perpendicular surface anisotropy: micromagnetic theory", X. Hu, Phys. Rev. B, Vol.53(1997), p.8382.

3) "Simulation for the first-order vortex-lattice melting transition in high- T_c superconductors", X.Hu, S.Miyashita and M.Tachiki, Phyisca C, Vol.282-287(1997), p.2057.

4) “超伝導磁束状態の不思議”、立木昌、胡暁、数理科学、Vol.412 (1997), p.34.

5) "δ -function peak in the specific heat of high-T_c superconductors: Monte Carlo simulation", X.Hu, S.Miyashita and M.Tachiki, Phys. Rev. Lett., Vol.79(1997), p.3498.

6) "Micromagnetic study on ultrathin magnetic films", X. Hu and Y. Kawazoe, Comput. Mater. Sci., Vol.10(1998), p.198.

7) "Magnetization of a trilayer structure with alternate in-plane and out-of-plane anisotropies", T. Yorozu and X. Hu, J. Appl. Phys. Vol. 84(1998), p.3278.

8) "Spin reorientation in ultrathin magnetic films with normal surface anisotropy", X. Hu, Condensed Matter News, Vol.7(1998), p.18.

9) "Vortex lattice structure and Josephson plasma in high-T_c superconductors", M. Tachiki, S.E.Shafranjuk, and X.Hu, Chinese J. of Phys., Vol.36(1998), p.171.

10) "Structure and phase transition of Josephson vortices in anisotropic high-T_c superconductors", X. Hu and M. Tachiki, Phys.Rev.Lett., Vol.80(1998), p.4044.

11) "Monte Carlo simulation on the phase transition in the flux states of high-T_c superconductors: B $\parallel$ c axis", X.Hu, S.Miyashita and M.Tachiki,Phys. Rev. B, Vol.58(1998), p.3438.

12) "New quantum Monte Carlo study of quantum critical phenomena with Trotter-number - dependent finite-size scaling and non-equilibrium relaxation", Y. Nonomura, J. Phys: A: Math. and General, Vol.31(1998), p.7939.

13) “計算機シミュレーションによる高温超伝導の磁束状態”、胡暁、固体物理、Vol.33(1998), 表紙。

14) "Magnetization hystereses in trilayer systems with an in-plane component defect", T. Yorozu and X. Hu, J. Appl. Phys. Vol. 86(1999), p.1581.

15) “高温超伝導体における磁束線格子融解相転移のコンピュータシミュレーション”、胡暁、“平成8年度高温超伝導材料研究動向調査”（未踏科学技術協会新超伝導材料研究会）、p.77.

16) “高温超伝導体の磁束状態相転移のモンテカルロシミュレーション”、胡暁、“平成9年度高温超伝導材料研究動向調査”（未踏科学技術協会新超伝導材料研究会）、

p.151.
17) “パンケーキ・ジョセフソン・SO(5)ボルテックス系の相転移と相図”、胡暁、“平成 9 年度高温超伝導材料研究動向調査”（未踏科学技術協会新超伝導材料研究会）、p.145.
18) “高温超伝導体の磁束状態のモンテカルロシミュレーション”、胡暁、第 9 回高温超伝導研究会報告(JAERI-Review), vol. 1998-008, p.55.
19) “c 軸に平行な磁場中における高温超伝導磁束格子融解の機構”、野々村禎彦、胡暁、立木昌、第 10 回高温超伝導研究会報告(JAERI-Review), vol. 1999-009, p.45.
20) “高温超伝導磁束格子融解相転移における点欠陥の役割”、野々村禎彦、胡暁、第 11 回高温超伝導研究会報告(JAERI-Review), vol. 2000-003, p.55.

計算機シミュレーションによる結晶の塑性変形に関する研究

平成9年度～平成11年度（基盤研究）
計算材料研究部　楠　克之

要約

fcc及びbcc等の単純な立方晶の変形について、粒子モデルに基づく引っ張りの分子動力学シミュレーションを行い、結晶構造・試験片形状・サイズ等の差異によって、すべり系や変形挙動がどう変わるかを調べた。また、シミュレーションで得られた結果が、どの程度、実物質について得られている結果を再現しているかを検討した。その結果、fcc銅の場合には、温度・試験片形状によらず{111}<110>のすべり変形が認められた。また、この場合には、用いた原子間ポテンシャルの性格にもよるが、実験で得られている値に近い降伏応力も再現された。bcc鉄の場合には、大きな応力集中を生じさせる目的で、試験片に予め切り欠きをつけた場合には、低温で劈開破壊、室温で{110}<111>のすべり変形が認められた。以上の結果は、引っ張りの分子動力学シミュレーションが現実をほぼ再現できることを示している。ただし、切り欠きのないbcc鉄の完全結晶の試験片では、温度によらず、bccからfcc相への変態を伴う超塑性的な変形が起きた。また、fcc銅では認められなかったが、bcc鉄の場合には、チゼル点において正二十面体クラスターの形成が認められた。現実のbcc鉄においてもこれらの特異な現象が起こり得るのか否かは、計算モデルに関わる原子間ポテンシャルの妥当性と精度の検討及び極微小領域における実験技術の進展という両面から、今後の課題となろう。

1　緒言

本研究では、破壊現象の中でも主に、延性破壊である塑性変形に的を絞り、「原子モデルに基づくシミュレーションはどこまで現実を再現できるか」という問題を明らかにすることを目的とする。

原子モデルにおけるシミュレーションでは、現在の計算機の能力から、取り扱える原子の数は高々10^6のオーダーである。この数は、実際の現象にかかわる10^{23}以上という原子数に較べて、あまりにも小さい。それにもかかわらず、理工学の種々の分野で、原子モデルによるシミュレーションは既知の現象の説明及び新しい現象の発見・予測に貢献し、その有用性が示されてきている。原子シミュレーションのこのような成功の理由の一つは、取り扱う系に周期境界条件を設定することによって、自由表面の影響を排除し、擬似的な無限系を実現できたことにある。したがって、最も初期の分子動力学法は主に均一系である液体の統計熱力学の研究に適用された。

それでは、結晶の破壊現象を原子シミュレーションする場合に、周期境界条件を設定することは適切であろうか。前研究課題「分子動力学法による破壊の初期過程に関する研究（平成6年～8年）」では、主にこの問題について研究した。その結論は、破壊現象のような非線形・不可逆かつ非均一な系においては、周期境界条件を無前提に適用することはできないということである。すなわち、結晶にはその構造に対応したすべり系があるが、周期境界条件を設定することによって、このすべり系と抵触するような、本来存在しない力が発生する可能性がある。たとえば、本来延性破壊をするfcc結晶も、周期境界条件を設定して引っ張ると、脆性的に破壊する[1]。このような不都合さは、原子シミュレーションで取り扱う系のサイズが小さいほど顕著になる。

以上の理由によって、本研究では、周期境界条件を空間のどの方向にも設定しない分子動力学シミュレーションを行う。また、周期境界条件を用いないことに伴って当然のことではあるが、原子数が$10^{4\sim5}$程度の系では表面の効果は無視できなくなり、バルク材のような無限系とは異なった結果を得る可能性がある。したがって、ここでは対応する実物質として、ウィスカー等の細線を想定することにする。

本研究では、鉄及び銅のような単純な立方晶の変形について、引っ張りの分子動力学シミュレーションを行い、結晶構造という内的条件及び試験片形状・サイズ等の外的条件によって、すべり系や変形挙動がどう変わるかを調べる。また、これらのシミュレーションの結果が、現実とどの程度対応しているのかを検討する。

本報告書の構成は以下のとおりである。本節に続く第2節では分子動力学法による引っ張り試験のモデル化と本研究で用いた原子間ポテンシャルについての簡単な説明を記す。第3節では温度・試験片形状等の種々の条件下における、fccの銅とbccの鉄についての分子動力学シミュレーションによる引っ張り試験の結果を示し、実物質による結果との比較検討を行う。第4節（結言）では、本研究の結果に基づき、計算機を用いた塑性変形の原子シミュレーションについての今後の展望を述べる。

2　シミュレーションの方法

2. 1. 引っ張り試験のモデル化

分子動力学法については前々報[2]に、また、引っ張り試験の方法の詳細については前報[1]に記したので、ここでは基本的なことについて簡単に示すにとどめる。試験片とし

て、原子座標の関数として与えられる原子間ポテンシャルで構成した十分大きな結晶から、適当なサイズの結晶を切り出し、試料として用いる。この場合、周期境界条件はどの方向にも設定しない。したがって、試験片の総ての面は自由表面である。引っ張り軸に垂直な原子面のうち、試料の最上部および最下部の各一面のみをチャックとする。これらの面上の原子（チャック原子）の座標（x_i, y_i, z_i）のうち x_i と y_i を固定し、z_i を時間 $\Delta\tau$ 毎に一斉に Δz だけ、強制的に逆方向に変位させる。ここで、i は原子のインデックスである。非チャック原子は、原子間ポテンシャルによる相互作用をとおして、チャック原子の変位につれて変位（緩和）することになる。

現実の引っ張り試験の場合の負荷応力に相当する応力 σ は、チャック原子に働く z 軸方向の力 f_i^z の総和をチャック原子面の面積 S で割った値である。

$$\sigma = \sum f_i^z / S. \tag{1}$$

ただし、f_i^z は (3)式で与えられる。また、引っ張り速度 v は、

$$v = 2\Delta z / \Delta\tau. \tag{2}$$

原子 i に働く α 方向の力 f_i^α は次式で定義される。

$$f_i^\alpha = \sum_j f_{ij}^\alpha, \tag{3}$$

$$f_{ij}^\alpha = -\partial E_{tot} / \partial \alpha_{ij} = -dE_{tot} / dr_{ij} \cdot \alpha_{ij} / r_{ij}, \tag{4}$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_i - \alpha_j. \tag{5}$$

ここで、j は原子の番号、E_{tot} は系全体のエネルギー、r_{ij} は原子 i と j の距離である。また、α_i は原子 i の座標の α 成分である。

2. 2. 原子間ポテンシャル

本研究では、結晶を構成するポテンシャルの性格によって結果に差異があるか否かを調べる目的で、fcc 銅及び bcc 鉄について、各々二種類の原子間ポテンシャルを用いた。まず、距離のみの関数として表現される単純な二体の原子間ポテンシャルとして、fcc 銅結晶には Lennard-Jones 型を、bcc 鉄結晶にはスプライン関数型の Johnson ポテンシャル[3]を用いた。この場合、fcc 銅のポテンシャルは、凝集エネルギーと格子定数を、また、bcc 鉄の場合には、格子定数と弾性定数を再現する。(bcc 鉄のポテンシャルは、凝集エネルギーは再現しない)。これらのポテンシャルの詳細については前報[1]に記したので、ここでは省略する。一般に金属結晶では原子間の結合の異方性のために Cauchy の関係（すなわち、C_{12}=C_{44}）が成立しないが、二体ポテンシャルで構成された結晶では、中心力のためにこの関係が成立してしまうことになる。この問題を回避する目的で、fcc 銅及び bcc 鉄の各々に対応する多体の EAM（Embedded Atom Method）ポテンシャル[4]も用いてシミュレーションを行い二体ポテンシャルを用いた場合との比較を行った。EAM ポテンシャルは、ある一つの原子 i に着目した場合に、その原子の周囲の総ての原子から感ずる電子密度の項（多体項）F_i（ρ_i）と他の原子 j との間に働く中心力項（二体項）ϕ_{ij}（r_{ij}）の和から成る。すなわち、

$$E_{tot} = \sum \phi_i(r_i), \tag{6}$$

$$\phi_i(r_i) = F_i(\rho_i) + \frac{1}{2}\sum_j \varphi_{ij}(r_{ij}), \tag{7}$$

$$\rho_i = \sum_j f_{ij}(r_{ij}). \tag{8}$$

ここで、電子密度 ρ_i は近似的に、孤立原子の外殻電子密度の単純な和を用いるが、計算を簡単にするために関数で置き換えてもよい。この理由は、EAM ポテンシャルは、それを作る際に本質的にパラメターフィティングを含むので、ことさらに精度の良い電子密度を用いても意味がないからである。さらに、固体結晶中の電子密度分布は孤立原子の電子密度の和とは一致しない。ρ_i、F_i（ρ_i）及び、ϕ_{ij}（r_{ij}）の関数型には、結晶構造や計算のし易さ等に応じて種々のものが提案されている。本研究で用いた EAM ポテンシャルの関数型とそのパラメターを次に示す。

2. 2. 1. fcc 銅

fcc 結晶については、Oh と Johnson[5]の関数型を用いた。

$$F_i(\rho_i) = -E_c[1 + \alpha(r_{ij}^* - 1)\{(r_{ij}^*)^{-m} - m(r_{ij}^*)^{-1} + m\}] \times \exp[-\alpha(r_{ij}^* - 1)] - \frac{1}{2}\sum_n \varphi_n(r_n), \tag{9}$$

$$\varphi_{ij}(r_{ij}) = \varphi^e \exp[-\beta(r_{ij}^* - 1)], \tag{10}$$

$$f_{ij}(r_{ij}) = f^e \exp[-\gamma(r_{ij}^* - 1)], \tag{11}$$

$$r_{ij}^{*} = r_{ij} / r^{e}. \tag{12}$$

銅の場合の係数の値は、以下のとおりである。(1) 式の係数 f^s は、式の展開の際に消える。r^e は完全結晶の 0K における最近接原子間距離であり、格子定数 a とは、$r^e = \sqrt{2}a/2$ の関係がある。

α = 5.121811
β = 6.0
γ = 6.726100
ϕ^e = 1.842420eV
E_c = 3.49eV
m = 3.5
a = 3.6156Å

これらの値は、銅単結晶の弾性定数、格子定数、原子空孔の形成エネルギー、及び、融点を再現するように、パラメターフィティングを行って決定した。

2. 2. 2. bcc 鉄

bcc 鉄については、Haftel ら[6] によって考案されたポテンシャルを用いた。このポテンシャルは、鉄結晶の弾性定数、原子空孔形成エネルギー、及び、特に表面緩和の実験結果を再現する。このポテンシャルの関数型は、

$$F_i(\rho_i) = g_1\rho_i^{*} + (\ln \rho_i^{*}) \sum_{n=2}^{4} g_n (\rho_i^{*})^{n-1}, \tag{13}$$

$$\varphi_{ji}(r_{ij}) = \sum_{n=-1}^{6} \nu_n (r_{ij}^{*})^{n}, \ (r_{ij}^{*} < 1), \tag{14}$$

$$f_{ij}(r_{ij}) = f^{s}(r_{c1} - r_{ij})^{\beta}, \ (r_{ij} < r_{c1}), \tag{15}$$

$$r_{ij}^{*} = r_{ij} / r_c, \quad \rho_i^{*} = \rho_i / \rho^{e}. \tag{16}$$

ここで、r_c、r_{c1} は各々二体ポテンシャルの項及び電子度の項に関する距離のカットオフであり、ρ^e は平衡電子密度である。係数の値は以下のとおりである。ここでも、Oh と Johnson のポテンシャルと同様に、(15) 式の係数 f^s は、式の展開の際に消える。

g_1 = − 1.75246eV
g_2 = 4.83540eV
g_3 = − 3.00578eV
g_4 = 0.85521eV

ν_{-1} = 1198.75694eV
ν_0 = − 11042.93109eV
ν_1 = 43252.68314eV
ν_2 = − 93368.84292eV
ν_3 = 119926.01928eV
ν_4 = − 91621.76101eV
ν_5 = 38543.70815eV
ν_6 = − 6887.63249eV
β = 6.0
r_c = r_{c1}= 3.90Å
a = 2.8665Å

3. 引っ張り試験の結果と考察

格子定数を単位として $n_x \times n_y \times n_z$ のサイズの結晶試料を前述のポテンシャルを用いて構成し、試料の各稜を <100> 方向に平行になるようにする。欠陥のない結晶試料とこの結晶の中心の数枚の原子面の一部を切り取った試料を作成し、モードⅠの引っ張り試験を行った。引っ張り方向は [001] 方向（z 軸）に平行とした（**図 1**）。なお、試験条件についてのインデックスを（n_x, n_y, n_z, W_n, D_n, T, v）で表す。ここで、W_n は格子定数を単位とした切り欠きの幅、D_n は切り欠きの深さ、$T(K)$ は試験温度、v は格子定数を τ（格子振動の周期に近い値）で除した値を単位としたチャック速度である。引っ張りは、4 ステップ毎に上下のチャック原子を z 軸に沿って反対方向に所定の長さだけ移動させることにより行った。この場合、1 ステップの時間は金属原子の格子振動の周期に近い値（τ）の 1/100 に設定した。これらの試料をあらかじめ 1K 近傍の温度で 10^4 ステップの時間初期緩和させたのち、10^4 ステップをかけて 10K と 300K まで昇温し、さらにこれらの温度で 3×10^4 ステップの間予備焼鈍した後、引っ張りを開始した。次に fcc 銅と bcc 鉄の引っ張り試験結果を記す。

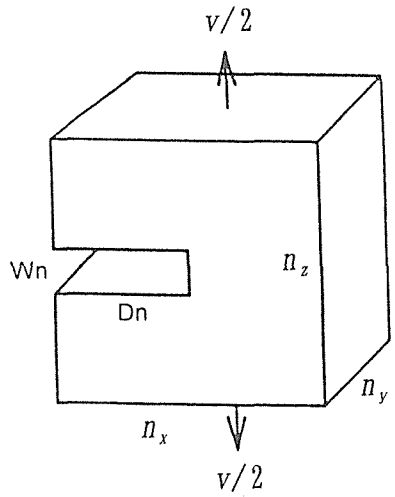


図 1 引っ張り試験のための試験片形状。応力軸は[001]方向。

3. 1. fcc 銅の場合

試験片サイズ（n_x, n_y, n_z）が（8, 8, 24）で温度が 300K、チャック速度が $9.58\times10^{-4}l/ps$（$8.30\times10^{2}cm/s$、lは試験片の引っ張り軸方向の長さ）の場合の、試料の組織変化を**図 2** に示す。図では、左から右にかけて引っ張り量の変化に対応して、矢印の位置を x-y 面に（上段）、また、全原子の位置を y-z 面に（下段）投影してある。

図から解るように、弾性限界をこえると、(111) 面上ですべりが発生し、塑性変形が進むにつれて、交差すべりが起こり、試験片側面には、リューダース帯のような縞模様が現れる。実際、現実の銅のウィスカーを引っ張った時にも同様のパターンが現れることが報告されている（**図 3**）。

図 2 における引っ張り初期のすべり面を詳細に調べると、すべり系とその機構がわかる。**図 4** に、引っ張り初期に発生したすべり面上下の原子面を A、B として、その面上の原子位置を示した。この場合、まだすべりが試験片を貫通していないので、面上には積層欠陥（転位線より左側の部分）が形成され、すべっていない領域との間に転位が存在する。また、すべり系は、全体としては{111}<110> であるが、実際の変形は図中の式と矢印で示すように、Shockley の部分転位分解を介して進行することが解る。以上の結果は、転位論及び実験から知られている現実の銅単結晶の変形機構と同じである。

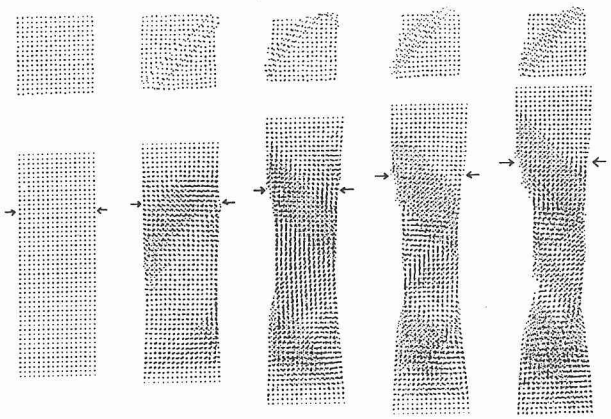


図 2 fcc 銅の 300K での引っ張り試験中の原子緩和の様子。左から右にかけて引っ張り量の変化に対応して、矢印の位置を x-y 面（上段）に、また、全原子の位置を y-z 面（下段）に投影してある。

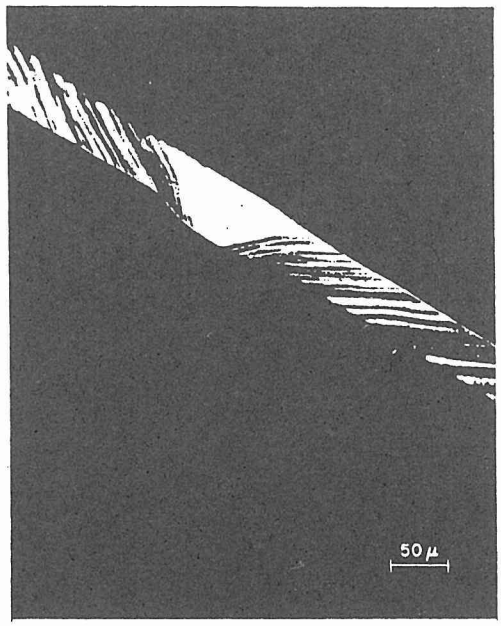


図 3 現実の銅のウィスカーを引っ張った時に現れるパターン。(Brenner[7] による)。

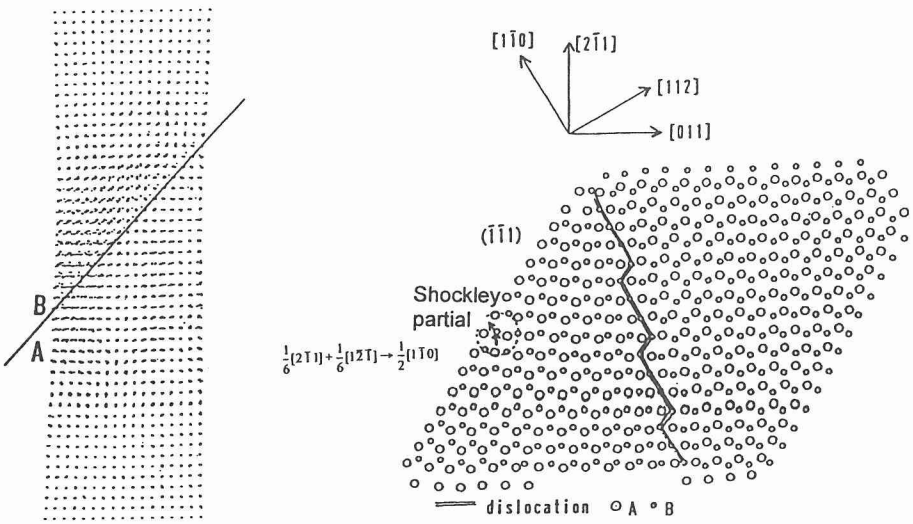


図 4 引っ張り初期に発生したすべり面上下の原子面 A と B（左図）と、その面上の原子位置（右図）。面の左側には積層欠陥が形成されている。すべりは、Shockley の部分転位分解を介して進行している。

次に、この試験で得られた応力-歪み曲線を**図5**に示す。変形量が小さな間は応力が直線状に上昇し、弾性変形をしている。上降伏応力（σ_u）と下降伏応力（σ_l）の差は、通常の実物質のfcc銅の場合に較べて非常に大きく、降伏点での応力緩和が大きいことを示している。また、降伏後の応力-歪み曲線のジグザグは交差すべりの発生に対応している。これらの挙動も、現実の銅のウィスカーの場合とよく似ている。**図6**は**図3**のウィスカーを引っ張った際の応力-歪み曲線である。本シミュレーションでは、10Kにおける結果は、降伏応力が高くなるなどの差はあるが、本質的に300Kの場合と同様であった。また、温度のみでなく、ポテンシャルを多体のものから二体のものに替えても、切り欠きをつけた試験片を用いても、変形機構は同じであることが解った。異なった原子間ポテンシャルに対して、同じ試験片形状のものについての300Kにおける引っ張り試験の結果と、現実の銅のウィスカー結晶の引っ張り試験の結果を**表1**に示す。

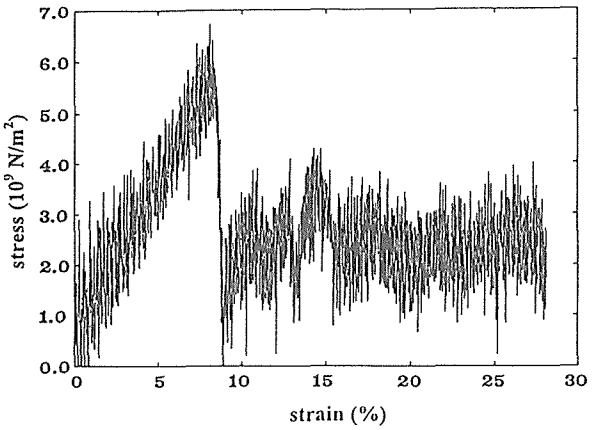


図5 図2の引っ張り試験の応力-歪み曲線。上降伏応力と下降伏応力の差は大きく、降伏点での応力緩和は大きい。降伏後の曲線のジグザグは交差すべりの発生に対応している。

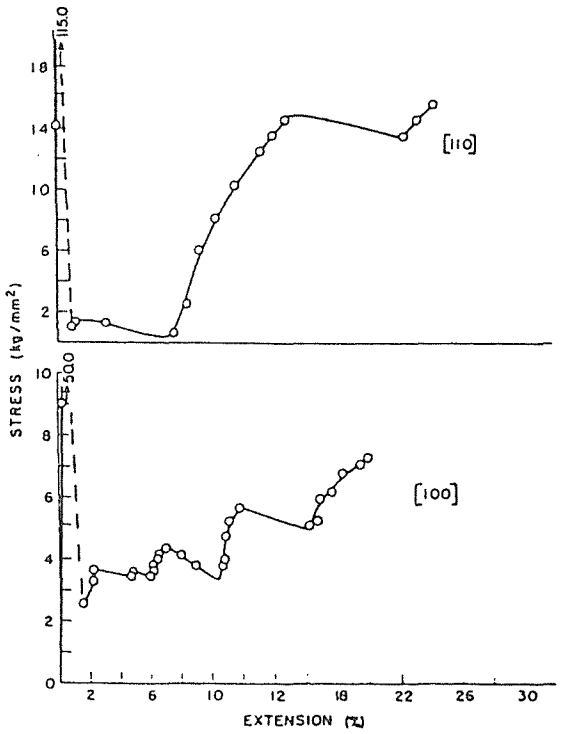


図6 図3のウィスカー銅の引っ張りの際の応力・歪み曲線。(Brenner[7] による)。

表1 ウィスカー銅の引っ張り試験結果。シミュレーションの場合の試験片サイズは、格子定数を単位として8x8x24、応力軸は[001]、温度は300K。実験の場合の試験片断面積は10 μ m^2。ε_uは降伏伸び、τ_{max}は最大せん断応力である。

1.Lennard-Jones型二体ポテンシャル

$\dot{\varepsilon} = 1.9\times10^{8}/s$
$\varepsilon_u = 11\%$
$\sigma_u = 2.1\times10^{10} N/m^2$
$\sigma_l = 5.5\times10^{9} N/m^2$

2.EAM（Ohと Johnson）ポテンシャル

$\dot{\varepsilon} = 9.4\times10^{8}/s$
$\varepsilon_u = 6.9\%$
$\sigma_u = 5.5\times10^{9} N/m^2$
$\sigma_l = 1.3\times10^{9} N/m^2$
$\tau_{max} = 1.2\times10^{9} N/m^2$ for [121](111)

3.実験

[111]軸方向[8)]

$\tau_{max} = 0.86\times10^{9} N/m^2$

[001]軸方向[9)]

$\dot{\varepsilon} = 10^{-2}/s$
$\varepsilon = 5\%$
$\sigma_u = 1.95\times10^{9} N/m^2$
$\sigma_l = 0.07\times10^{9} N/m^2$

以上の引っ張りのシミュレーションと現実のウィスカーの引っ張り試験では、試料に科した変形速度が大きく異なっているが、降伏応力あるいは剪断応力はかなり近い値になっている。特に、多体のEAMポテンシャルを用いた引っ張りのシミュレーションは、ウイスカーのような欠陥の少ない結晶の変形を定量的にも、よく再現することがわかる。

3. 2. bcc 鉄の場合

bcc 鉄の引っ張りのシミュレーションでは、fcc 銅の場合に較べて複雑で、種々の変形モードが現れた。それらを列挙すると、1）試料に切り欠きをつけた場合：現実の bcc 鉄で出現するものと同様の低温での劈開と、高温での塑性変形、2）試料に切り欠きをつけない場合：相変態を介した超塑性的な変形、3）1）の場合のチゼル点における正二十面体（ICOS）クラスターの形成、である。さらに、試験片のサイズによっても、変形挙動に様々なバリエーションが観察された。これらのシミュレーション結果は、いずれの場合でも、二体か多体かというポテンシャルの種類を問わず類似していた。次にこれらの結果を記す。

3. 2. 1. 切り欠きつきの試験片の場合

試験片に切り欠きをつけた場合には、試験片サイズの大小によって異なった変形挙動が観察された。この原因の一つは、表面効果の大小に帰着されると考えられるが、現在のところ不明な点も多い。以下に、試験片サイズの大小に分けて結果を記す。

3. 2. 1. 1. 小規模試験片の結果

試験片のサイズが小さな場合には、温度によって劈開かすべりかのどちらか一方の典型的な破壊モードが観測された。

試験片サイズ（n_x, n_y, n_z）が（10, 10, 10）で Johnson の二体ポテンシャルを用いた場合の引っ張り試験片の変形過程を、10K と 300K の場合について、**図 7** に示す。この場合の原子数は約 2×10^3 である。なお、チャック速度は $2.25\times10^{-3}l/ps$（$8.13\times10^2cm/s$）である。この図では、左から右及び上段から下段にかけて引っ張り量の変化に対応して、全原子の位置を x-z 面に投影してある。前報告にも記したが、10K では、応力方向に垂直な切り欠き面にそってクラックが進展している（a）。これに対して、300K では切り欠き部分の先端から発生したすべりによる塑性変形が進行している（b）。この場合のすべり系は、{110}<111> である。このすべり系は、現実の bcc 金属の単結晶のすべり系である、{110}<111>、{211}<111>、{321}<111> の一つと一致している。**図 8** は、変形初期に発生したすべり面上下の原子面を A、B として、それらの面上の原子位置を示したものである。図中の右下の矢印は、動かない原子面 A 上を原子面 B に属する原子が移動する際に観測された軌跡を示したものである。fcc 銅の場合の変形機構と比較して際だって特徴的なのは、特定の <111> 方向の原子列が同時に集団移動することである。このような原子の協力現象的な運動による変形が可能となるためには、fcc 結晶に見られる Shockley 部分転位分解の機構に較べて高い応力が必要とされると考えられる。10K では、劈開による脆性破壊のためにこのようなすべり変形が起こっていないことから推測すると、300K では、熱揺らぎが、ポテンシャル障壁を乗り越えて原子の集団移動を可能にしているものと考

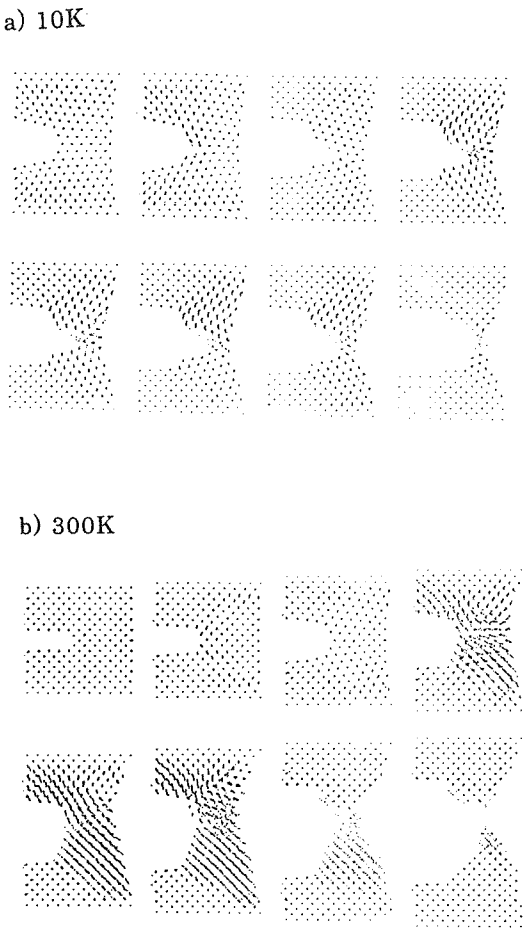


図 7 bcc 鉄の引っ張り試験中の原子緩和の様子。の結果。応力は紙面に平行に上下にかけてある。温度が 10K の場合は、切り欠きから発生したクラックの進展によって脆性破壊が、また、300K では切り欠き先端部から発生したすべりによる塑性変形が進行している。

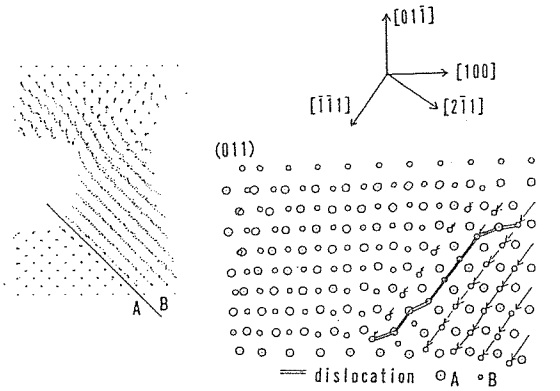


図 8 300K において、引っ張り初期に発生したすべり面上下の原子面 A と B（左図）と、その面上の原子位置（右図）。すべりは、（110）面上の原子の <111> 方向へ集団移動によって進行している。

えられる。以上の結果から、実際のbcc鉄に存在する脆性-延性転移が、原子シミュレーションでも再現されることがわかった。この場合の脆性-延性転移機構の詳細は今後の課題である。応力-歪み曲線を**図9**に示す。切り欠きがあるために、曲線のプロファイルは単純ではないが、fcc銅の場合と同様に、上降伏点応力に較べて低い下降伏応力が認められる。また、10Kの場合に較べて、300Kでは降伏応力の低下が認められる。

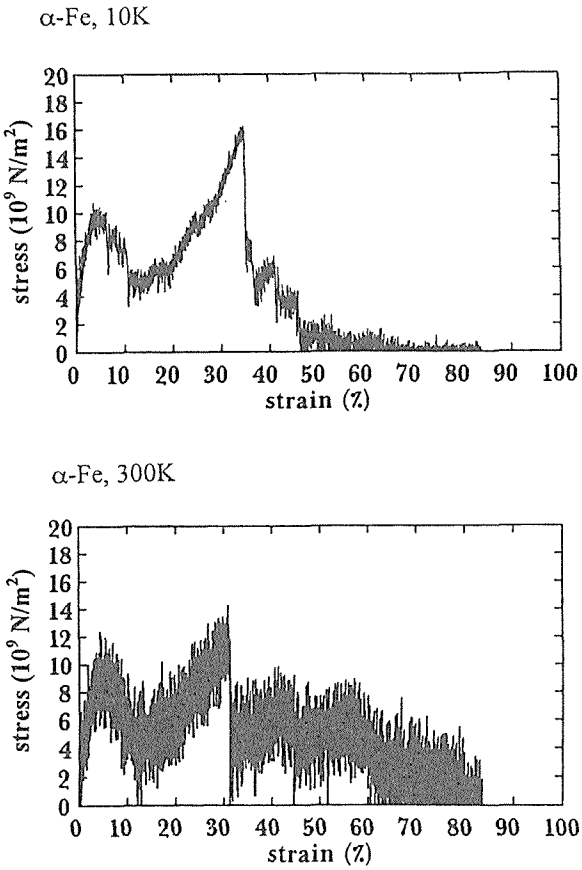


図9 図8の引っ張り試験の応力-歪み曲線。

3. 2. 1. 2. 中規模試験片の結果

原子数が多くなると小規模系のように単純ではなく、試験片形状・温度・引っ張り速度等の試験条件により、様々な変形のモードが現れることが解った。EAMポテンシャルを用い、原子数が$2x10^4$～$6x10^4$の試験片について行ったシミュレーション途中での原子のスナップショットを以下に示す。なお、試験条件は本章のはじめに記したインデックスで表記する。また、τの値は$9.74x10^{-13}$sである。

① (20, 20, 20, 3, 9.5, 10, $6.25x10^{-6}$) ：この場合には、基本的に劈開破壊をしているが、小規模試験片の場合と異なって、劈開と同時に切り欠き部から発生したすべり変形帯も認められる（**図10**）。

② (20, 20, 20, 3, 9.5, 300, $1.25x10^{-6}$) ：試験条件は、①の場合と較べて、温度が高くかつチャック速度が五分の一である。この場合は、塑性変形をし、最後にネッキングで破断に至った（**図11**）。

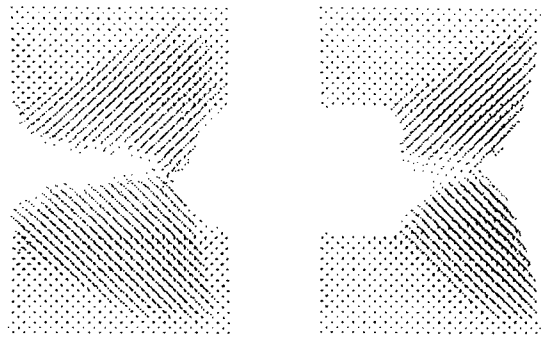


図10 bcc鉄の引っ張り試験中の全原子のy-z面（左）および、x-z面（右）への投影。サイズが20x20x20、温度が10K、v=$6.25x10^{-6}$の場合。クラックの進展による脆性的な破断をしているが、塑性変形も起こっている。

図11 bcc鉄の引っ張り試験中の全原子のx-z面への投影。サイズが20x20x20、温度が300K、v=$1.25x10^{-6}$の場合。絞りによる破断直前の状態。

③ (40, 40, 20, 3, 9.5, 10, $6.25x10^{-6}$) ：試験条件は、①の場合と較べて、試験片形状が平坦であること以外は同じである。この場合には、切り欠き先端部にボイドが形成され（**図12**）、破断面にはそれが繋がってできたディンプル模様が認められた。また、変形初期には、**図13**に示すように、切り欠き先端部に鈍化（blunting）が認められた。このような鈍化は、**図14**に示すように、原子面のすべり運動に伴う転位の発生と消滅の繰り返しの結果生じることがわか

った。なお、図 14-c の左下には、変形中に形成された原子空孔の存在が認められる。

④（40, 40, 20, 0, 0, 10, 6.25x10^{-6}）：試験条件は、③の場合と較べて、試験片に切り欠きが付いていないこと以外は同じである。この場合には、試験片内部が一次再結晶すると同時にたくさんのボイドが形成された（図 15）。

以上の結果をまとめると、中規模試験片の場合の変形のしかたは以下のように分類される。

a）塑性変形とネッキング、
b）亀裂の発生・進展（劈開）、
c）ボイドの発生・成長とその連結（ディンプル破壊）、
d）一次再結晶、
e）これらの複合。

ここで、a）と b）は小規模系でも認められたものである。これに対して、中規模系についての a）～ e）の結果は、現実の鉄を用いた実験で起こる現象により近いものである。これらの結果に関して、試験条件と変形・破壊のモードとの関連についての明瞭かつ統一的なクライテリアを見

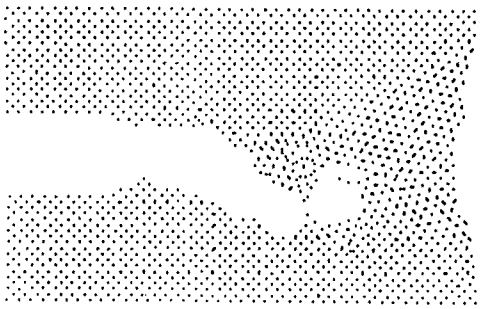


図 12 bcc 鉄の引っ張り試験中の全原子の *x-z* 面への投影。サイズが 40x40x20、温度が 10K、v=6.25x10^{-6} の場合。ボイドを連結させて、クラックが進展している。

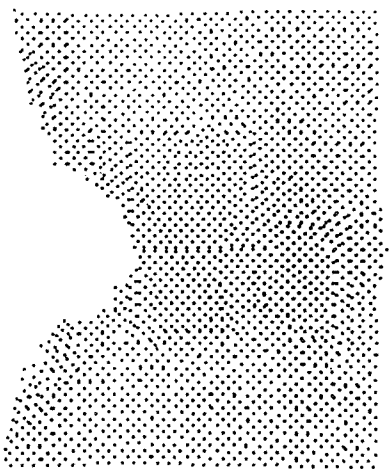


図 13 図 12 の場合の引っ張り試験初期にできた、切り欠き先端部の鈍化。応力軸は紙面に垂直。

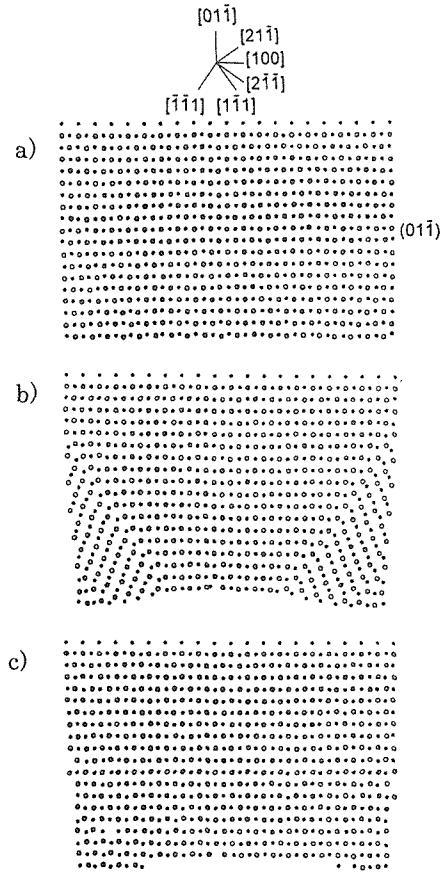


図 14 切り欠き部先端の鈍化の機構。（011）面上の左右の <111> 方向の原子の移動によって、鈍化が進むことが解る。

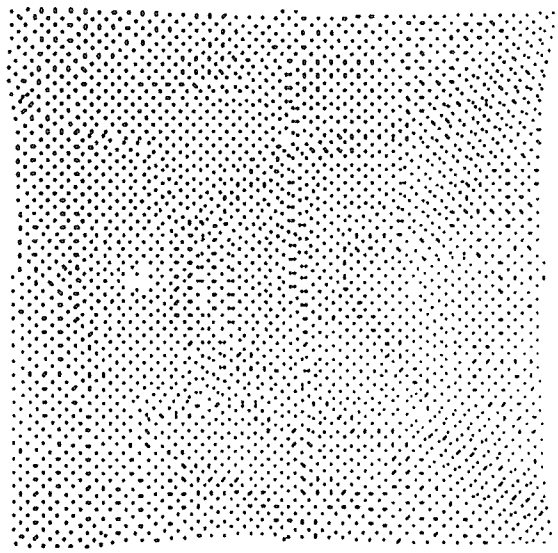


図 15 bcc 鉄の引っ張り試験中の、ある *x-y* 面上の原子位置。切り欠きがなく、サイズが 40x40x20、温度が 10K、*v*=6.25x10^{-6} の場合。再結晶による結晶粒と、ボイドが認められる。

いだすにはまだ至っていないが、全体的な傾向として以下のことが判った。すなわち、引っ張り速度が小さいほど、引っ張り初期の塑性変形の際の回復は大きい。低温かつ引っ張り速度が小さいほど、また、切り欠きが深く鋭いほど、亀裂の発生と進展が起こりやすい。

3. 2. 2. 切り欠きなしの試験片の場合

切り欠きをつけないbcc鉄を引っ張った場合には、用いたポテンシャルと温度・引っ張り速度によらず、試験片のアスペクト比が応力軸に関して0.5より小さい場合を除いてbccからfcc相への変態を介した変形が観察された。**図16**にEAMポテンシャルを用いて温度10Kで引っ張った場合の原子位置のスナップショットを示す。**図17**は、試験片の各部の動径分布関数（RDF：radial distribution function）をbcc及びfcc結晶の格子定数で規格化した動径距離についてプロットしたものである。比較のために、fcc銅についてのRDFも図の最下段に示した。図から推測されるように、z/a（zは原子の引っ張り軸方向の座標、aは格子定数）の値が1から5の間と19から23の間にある部分ではRDFはfcc相のパターンになっている。**表2**に、これらの部分から抽出した原子の配勾秩序パラメター（BOO：bond-orientational-order）[10]の値とVoronoiインデックス（VI）[2]の値を示した。以上から明らかなように、この場合の変形は、通常のすべりを介したものではなく、bcc結晶が連続的に<111>方向に引き延ばされて、fcc構造を持つ過程と考えられる。fccのニッケルについては類似（ただし、この場合はfccからhcpへ）の相変態が、ParrinelloとRhaman[11]による分子動力学シミュレーションでも報告されている。このような変形が、実際の微小な結晶でも起こりうるのか否かは、実験の報告がないので現在のところ不明である。実験でこのような現象が起こらないとすれば、分子動力学シミュレーションの結果は、用いるポテンシャルの特性に原因があることになろう。ただし、同じbcc構造をとるリチウム結晶では、実験的に、塑性変形中のbccからfcc相への変態が報告されている[12]。

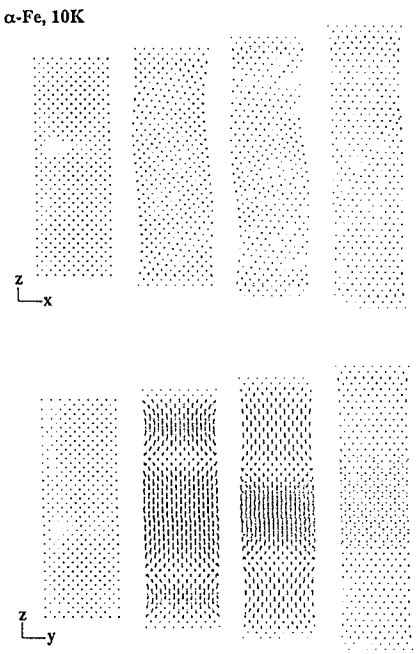


図16 切り欠きのないbcc鉄を温度10Kで引っ張った場合の原子位置のスナップショット。

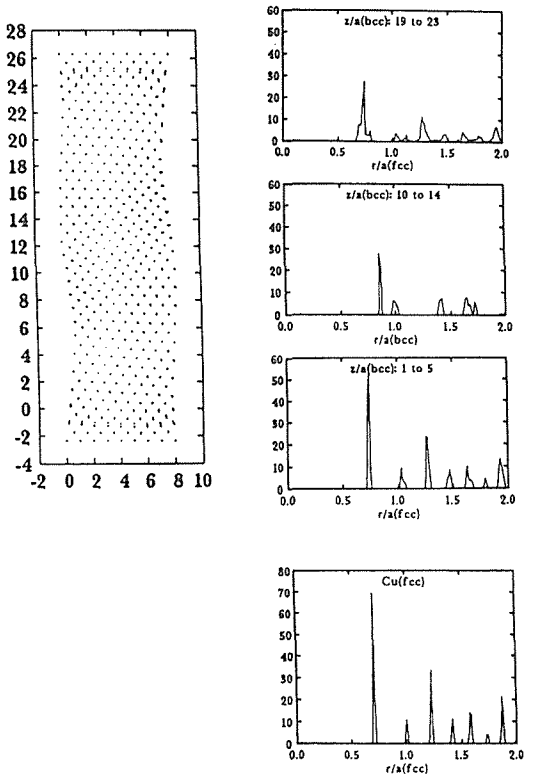
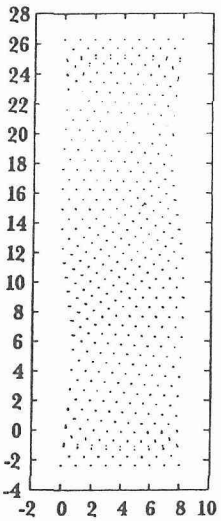


図17 試験片各部の動径分布関数をbcc及びfcc結晶の格子定数で規格化した動径距離についてプロットしたもの。z/aの値が1から5の間と19から23の間にある部分では動径分布関数はfcc相のパターンになっている。右図最下段は、比較のために、fcc銅について示したもの。

表 2 変形中の試験片各部から抽出した原子の配向秩序パラメーターと Voronoi インデックスの値。bcc 構造の中に fcc 構造の部分があることが解る。



Voronoi-index				bond-orientational-order				position		
3	4	5	6	$\hat{W}_4$	$\hat{W}_6$	$\hat{W}_8$	$\hat{W}_{10}$	x/a	y/a	z/a
0	6	0	8	-.1500	.0100	.0589	-.0877	4.0	4.0	25.3
0	5	4	4	-.1560	-.0122	.0586	-.0868	4.0	4.0	24.1
0	8	0	4	-.1494	-.0127	.0583	.0366	3.9	4.0	22.8
0	8	0	4	-.1495	-.0127	.0583	.0414	3.8	4.0	21.5
0	8	2	2	-.1534	-.0129	.0583	.0449	3.8	4.0	20.1
0	8	2	2	-.1550	-.0129	.0584	.0504	3.7	4.0	18.8
0	12	0	0	-.1544	-.0130	.0584	-.0201	3.6	4.0	17.5
0	8	4	0	-.1453	-.0131	.0585	-.0046	3.6	4.0	16.2
0	5	4	4	.1395	.0027	.0596	-.0877	3.6	4.0	15.0
0	6	0	8	.1536	.0117	.0600	-.0881	3.7	4.0	14.0
0	6	0	8	.1554	.0121	.0592	-.0890	3.9	4.0	13.0
0	6	0	8	.1555	.0122	.0593	-.0890	4.1	4.0	12.0
0	6	0	8	.1559	.0124	.0592	-.0889	4.2	4.0	11.0
0	6	0	8	.1542	.0120	.0596	-.0884	4.4	4.0	10.0
0	5	4	4	.1403	.0033	.0602	-.0869	4.5	4.0	9.0
0	8	4	0	-.1480	-.0128	.0584	-.0377	4.5	4.0	7.8
0	10	2	0	-.1539	-.0131	.0585	-.0305	4.5	4.0	6.5
0	8	2	2	-.1542	-.0130	.0584	.0434	4.4	4.0	5.2
0	8	0	4	-.1522	-.0129	.0583	.0418	4.3	4.0	3.8
0	8	0	4	-.1498	-.0127	.0584	.0574	4.2	4.0	2.5
0	8	2	2	-.1510	-.0128	.0583	.0552	4.1	4.0	1.2
0	5	4	4	-.1524	-.0118	.0585	-.0828	4.0	4.0	-0.1
0	6	0	8	-.1510	.0101	.0591	-.0882	4.0	4.0	-1.3
0	6	0	8	.1593	.0132	.0585	-.0901		BCC	
0	12	0	0	-.1593	-.0132	.0585	-.0901		FCC	
0	12	0	0	.1341	-.0124	.0513	-.0799		HCP	

3. 2. 3. チゼル点における ICOS の形成

切り欠きつきの bcc 鉄を分子動力学シミュレーションで引っ張ると、用いたポテンシャルが二体であるか多体であるかによらず、温度・引っ張り速度等の条件によって多寡はあるが、破断直前のチゼル点において正二十面体 (ICOS) クラスターが形成されることが観察された (**図 18**)。**表 3** は、チゼル点における ICOS クラスター近傍の原子の VI と BOO の値を調べたものである。VI が (0,0,12) かつ BOO の W_6 の値が-0.16 に近い原子が多数存在し、目視からのみでなくクラスター解析によっても、ICOS が形成されていることが解る。一方、チゼル点での ICOS の形成は、fcc 銅の場合には認められなかった。鉄と銅とで異なる結果は、ICOS クラスターと bcc および fcc クラスターの安定性についてのサイズ依存性を考察することによって説明されることが解った。それを以下に記す。

表 4 は、鉄および銅の各々について、ICOS・fcc・bcc クラスターの形成エネルギーのサイズ依存性を分子静力学法で計算した結果を示す。この表からわかることは、13 個の原子から成るクラスターとしては、ICOS が常に安定であること、しかし、銅の場合には fcc クラスターの方が ICOS よりも不安定であるようなサイズの原子数が約 15 と少ないのに較べ、鉄の場合にはこの数が約 30 とかなり多いことである。このことは、銅の場合には、クラスターが fcc 構造でなく ICOS 構造になってもエネルギー的にあまり得をしないが、鉄の場合にはある程度のサイズになるまで、

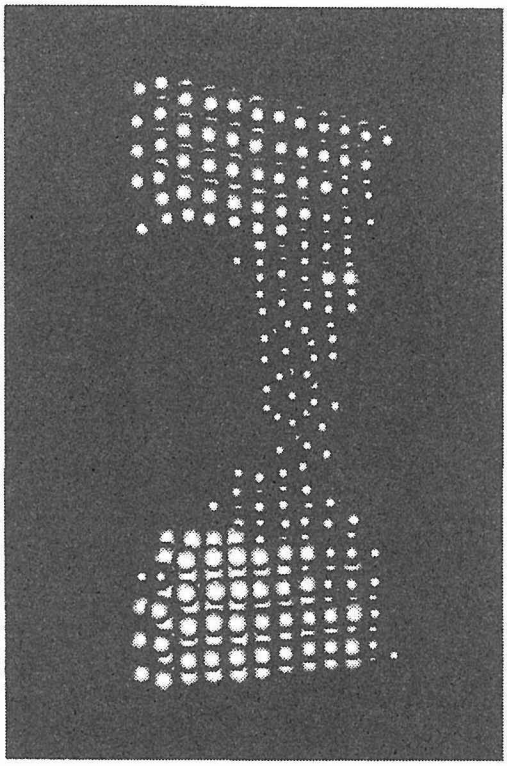


図 18 bcc 鉄の破断直前のチゼル点において形成された正二十面体 (ICOS) クラスター。

表 3 bcc 鉄のチゼル点近傍の原子の配向秩序パラメーターと Voronoi インデックスの値。正二十面体クラスターに特徴的な値をもつ原子が存在している。

10K, (064.10)

		Voronoi							BOO
p.no.	f	3	4	5	6	7	8	9	$\hat{W}_6$
2089	12	0	0	12	0	0	0	0	-0.1306
1997	12	0	0	12	0	0	0	0	-0.1683
1154	12	0	3	6	3	0	0	0	-0.0288
1028	12	1	3	4	3	1	0	0	-0.0463
2171	12	0	5	4	1	2	0	0	-0.0742
111	12	1	3	5	2	0	1	0	0.0074
1915	12	1	3	4	3	1	0	0	-0.0565
458	12	0	3	6	3	0	0	0	-0.0275

300K, (068.02)

		Voronoi							BOO
p.no.	f	3	4	5	6	7	8	9	$\hat{W}_6$
333	12	0	0	12	0	0	0	0	-0.1588
427	12	0	0	12	0	0	0	0	-0.1248
438	12	0	0	12	0	0	0	0	-0.1477
2091	12	0	0	12	0	0	0	0	-0.1447
1815	12	0	0	12	0	0	0	0	-0.1517
671	12	0	0	12	0	0	0	0	-0.1453

	Voronoi								BOO
	f	3	4	5	6	7	8	9	$\hat{W}_6$
bcc	14	0	6	0	8	0	0	0	0.01316
fcc	12	0	12	0	0	0	0	0	-0.01316
icos	12	0	0	12	0	0	0	0	-0.16975

表 4 鉄および、銅の各々についての、ICOS・fcc・bcc 構造の各クラスターの形成エネルギーのサイズ依存性。エネルギーの単位は、10^{-12}erg/atom。

	two-body potential		many-body (EAM) potential	
	Cu	Fe	Cu	Fe
fcc (6)	-1.6447	-0.8063	-3.7037	-1.3638
fcc (13)	-2.3726	-1.1165	-4.1094	-1.8838
fcc (19)	-2.6942	-2.0032	-4.2686	-2.1490
bcc (6)	-1.5518	-0.7673	-3.5566	-1.2909
bcc (9)	-1.6568	-0.7795	-3.6633	-1.3062
bcc (15)	-2.4821	-1.1859	-4.1872	-2.0093
bcc (27)	-2.7295	-1.2770	-4.2449	-2.1431
bcc (51)	-3.2419	-1.5134	-4.5484	-2.5290
icos (13)	-2.5750	-1.2849	-4.1896	-2.1777
bulk (∞)	-5.6316	-2.4606	-5.5906	-6.8574

bcc 構造であるよりは ICOS 構造を核としたクラスターである方が、エネルギーの利得が大きいということを示している。以上の考察を EAM ポテンシャルの場合について示したのが**図 19** である。二体ポテンシャルの場合についても、同様な結果になるが、紙面の都合で省略する。

現実の結晶でも同様の現象が起こるのか否かは不明であるが、bcc 構造の金属間化合物の一部で、電顕内の引っ張り破面にアモルファスの形成が観察されたという報告がある[13]。(アモルファス中には多数の ICOS クラスターが含まれている)。

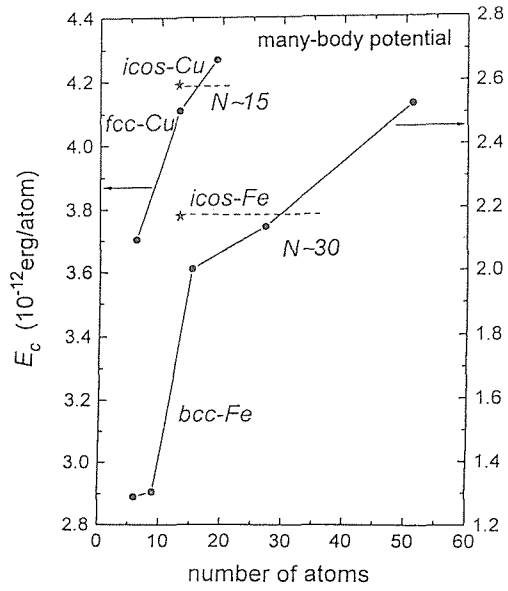


図 19 鉄および、銅の ICOS・fcc・bcc 構造の各クラスターの形成エネルギーのサイズ依存性。

一方、fcc 金属のうち金の場合についてのみ、その細線を引っ張った場合に、実験および分子動力学シミュレーションで、ネッキングが起きずに一様伸びが観察されたという報告がある[14),15)]。また、アルミニウムと鉛の引っ張り試験の分子動力学シミュレーションで、周期的に繋がった ICOS クラスターの形成が観察されたという報告もある[16)]。しかしながら、この計算の場合には、引っ張り軸方向の周期境界条件のもとで行われており、現実と比較できる結果を与えているとは考えられない。

4. 結言

本研究では、fcc 銅および bcc 鉄についての引っ張りの分子動力学シミュレーションを行い、これらの金属結晶中の塑性変形機構を調べ、現実の金属結晶の変形機構との比較を行った。この場合、前研究課題の成果に基づき、分子動力学シミュレーションでは一般的に行われてきた周期境界条件の設定をとりはずした。その結果、大筋において、本シミュレーションの結果は、これまでに知られている実験結果および転位論の予言する変形機構を再現することが解った。すなわち、fcc 銅については、すべり系が{111}<110> であるという既知の現象と完全に一致する結果が得られた。また、bcc 鉄では、低温では脆性破壊、室温ではすべり系が{110}<111> である延性破壊が観察された。特に注目されるのは、この場合のすべりの機構が <111> 方向の原子列の集団運動によるものであるということである。この結果は、bcc 金属について特徴的な脆性・延性転移と温度との関連を議論する上で重要であり、さらに深く探求する必要があると考えられる。

以上のシミュレーションでは、ポテンシャルに中心力のものを用いた場合でも多体のものを用いた場合でも、定性的には同様の結果を得た。また、本研究では高々 10^5 程度の原子しか含まない系を取り扱うため、系中の全原子に占める表面原子の割合が大きくなった。それにもかかわらず、実験を再現する結果が得られた。

興味深いことは、bcc 鉄において、切り欠きのない試験片における変態超塑性的な現象が、また、切り欠きのある試験片においては、チゼル点での ICOS クラスターの形成等、これまでの現実の実験からは報告のない現象が観察されたことである。これらの結果は、bcc 鉄の異方性と何らかの関係があると推測される。それが、本研究で用いたポテンシャルだけの特性であるのか、現実の bcc 鉄でも起こりうる現象であるのかは、今後の課題である。

参考文献

1) 楠　克之：金属材料技術研究所研究報告集 20（平成 10 年度版）、75.
2) 楠　克之、榎本正人、小口多美夫：金属材料技術研究所研究報告集 15（平成 5 年度版）、173.
3) Johnson, R. A., *Phys. Rev.* A134 (1964), 1329., Srolovitz, D., Maeda, K., Vitek, V., and Egami, T., *Phil. Mag.* A44 (1981),847.
4) Daw, M. S. and Baskes, M. I., *Phys. Rev.Lett.* 50 (1983), 1285.
5) Oh, D. J. and Johnson, R. A., *J. Mater. Res.* 3 (1988), 471.
6) Haftel, M. I., Andreadis, T. D., Lill, J. V., and Eridon, J. M., *Phys. Rev.* B42 (1990), 11540.
7) Brenner, S. S., *Growth and Perfection of Crystals* (John Wiley and Sons, New York, 1958), 157.
8) Brenner, S. S., *J. Appl. Phys.* 27 (1956), 1484.
9) Yoshida, K., Goto, Y., and Yamamoto, M., *J. Phys. Soc. Japan* 21 (1966), 825.
10) Steinhardt, P. J., Nelson, D. R., and Ronchetti, M., *Phys. Rev.* B28 (1983), 784.
11) Parrinello, M. and Rahman, A., *J. Appl. Phys.* 52 (1981), 7182.
12) C. S. Barrett, *Phys.Rev.* 72, 245 (1947).
13) 戸澤孝平、松川義孝、大貫惣明、日本金属学会秋期大会講演概要集 (1997)、465.
14) Yanson, A. I., Bollinger, G. R., van den Brom, H. E., Agrait, N., and van Ruitenbeek, J. M., *Nature* 395 (1998), 783., Ohnishi, H., Kondo, K., and Takayanagi, K., Nature 395 (1998), 780.
15) Sorensen, M. R., Brandbyge, M., and Jacobsen, K. W., *Phys. Rev.* B57 (1998), 3283.
16) Gulseren, O., Ercolessi, F., and Tosatti, E., *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), 3775.

研究発表

（口頭）

1) 「EAM ポテンシャルを用いた銅の塑性変形の分子動力学計算」、楠　克之、中村森彦、日本金属学会、1997.9.
2) 「EAM ポテンシャルを用いた α 鉄の変形の分子動力学計算」、楠　克之、中村森彦、日本金属学会、1997.9.
3) 「ネッキング中のチゼルポイントにおける ICOS クラスターの形成」、藤田充苗、楠　克之、日本金属学会、1997.9.
4) 「EAM ポテンシャルを用いた α 鉄の変形の分子動力学計算 II」、楠　克之、中村森彦、日本金属学会、1998.3.
5) 「EAM ポテンシャルを用いて調べた α 鉄中の自己格子間原子の存在形態」、楠　克之、赤岩哲夫、日本金属学会、1999.3.
6) 「EAM ポテンシャルを用いた α 鉄中の自己格子間原子の移動のシミュレーション」、楠　克之、赤岩哲夫、日本金属学会、1999.3.
7) 「分子動力学法による微小結晶の変形と破壊」、楠　克之、中村森彦、日本金属学会、1999.3.
8) 「EAM ポテンシャルを用いた α 鉄中の自己拡散のシミュレーション」、楠　克之、日本金属学会、1999.11.

（誌上）

1) M. Itakura, H. Kaburaki, and K. Kusunoki, "Monte Carlo simulation of point defects in BCC iron", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* B153 (1999), 122-125.

一方向凝固による Ni_3Al 基金属間化合物の創製

基盤研究
力学機構研究部
平野敏幸、出村雅彦、岸田恭輔、廻　俊夫、Jian-Qing Su*、E. P. George**
*STA フェロー、**Oak Ridge National Laboratory
研究期間
平成 9 年度～平成 11 年度

要約

耐熱構造材料として優れた特性をもつ Ni_3Al について、実用化と材料学的観点から、2 つの研究を行った。前者では、高温強度の向上を目的として、in-situ 型 Ni_3Al 基複相金属間化合物の可能性の検討、および冷間圧延による Ni_3Al 箔の作製とハニカム構造体の試作を検討した。後者では、2 元系化学量論組成単結晶を用いた塑性変形機構の解明、および双結晶引っ張り試験片を用いて粒界破壊強度と粒界構造の指標である Σ 値との関係を調べた。

1　緒言

Ni_3Al は通常の金属材料と異なり、降伏強度が正の温度依存性を示し（強度の逆温度依存性と呼ばれている）[1]、有望な耐熱構造材料として期待されている。しかし、実用化するには金属間化合物に共通する脆さが障害であった。降伏直後にほとんど伸びを示すことなく、粒界破壊するほどの脆さであった[2]。現在、この欠点は、2 つの方法で改善できる。1 つは 1979 年、青木、和泉が発見したもので、500ppm 程度の微量ボロンを添加すると、粒界破壊せずに 30% 以上の引張り延性が得られる[3]。他の方法は我々が見いだしたもので、ボロンを添加しなくても一方向凝固によって、60% 以上の大きな引張り延性が生じる[4)-6)]。このように脆性がほぼ解決された現在、Ni_3Al に残っている主要な課題は、(1) 実用化の観点から、高温強度の向上と、(2) 材料学的な観点から、塑性変形機構の解明である。

(1) については、Ni_3Al の高温強度は、Ni 基鋳造超合金に比べて低く[7]、実用化するには高温強度を上げる必要がある。本研究では、一方向凝固技術によって延性を発現させると同時に、第 2 相 $MoSi_2$ を晶出させて複合強化する、いわゆる in-situ 型の Ni_3Al 基複相金属間化合物開発の指針を得ることを試みた。

(2) については、これまで 2 元系化学量論組成単結晶を育成できなかったため、第 3 元素を含む 3 元系単結晶の実験結果を基に塑性変形機構が検討されてきた。従って、第 3 元素または化学量論組成からの偏奇に起因すると考えられる不明な点があった。我々は、2 元系化学量論組成単結晶の育成に成功し、変形応力の歪み速度依存性、降伏応力の結晶方位と温度依存性、および降伏応力におよぼす化学量論組成からの偏奇の影響を調べてきた[8)-10)]。本研究では、引き続きこれらの詳細を調べた。また、Ni_3Al の脆さは粒界破壊するためであるが、結晶粒界の機械的性質は明らかではない。本研究では、単一の結晶粒界からなる双結晶引張り試験片を作製し、粒界破壊強度と粒界構造の指標である Σ 値との関係を調べた。

なお、(1) Ni_3Al 基複相金属間化合物については、後述のように、研究の見通しがたたなくなったので断念した。しかし、その間に、冷間圧延により、Ni_3Al 箔を作製できることを見いだした。この箔から軽量耐熱性のハニカム構造体が作製できると考え、Ni_3Al 箔の作製とハニカム構造体の開発に方針を変更した。

2　Ni_3Al の高温強度向上の研究

2.1　一方向凝固による Ni_3Al 基複相金属間化合物の開発

2.1.1　はじめに

緒言で述べたように、Ni_3Al を実用化するには、高温強度を上げる必要がある。特に、クリープ強度は、Ni_3Al 単相よりも、Ni_3Al と Ni 固溶体からなる 2 相の Ni 基鋳造超合金の方が優れているからである[7]。本研究では、一方向凝固で強化相として $MoSi_2$ を晶出させるとともに、延性を発現させることを試みた。$MoSi_2$ は室温では脆いが、融点、高温強度、耐酸化性とも、Ni_3Al よりもさらに優れた金属間化合物であり、Ni_3Al と複合化することで延性と高温強度の良いバランスを期待したからである。

2.1.2　実験方法

アーク溶解で化学量論組成 Ni_3Al および $MoSi_2$ インゴットを独立に作製した。Ni_3Al-$MoSi_2$ 擬 2 元系を仮定して、Ni_3Al-10mol% $MoSi_2$ の組成に秤量し、アーク溶解で再溶解した。その後、棒状に鋳込んで一方向凝固の出発原料棒とした。他の $MoSi_2$ の割合が高い Ni_3Al-20、30、50mol% $MoSi_2$ の組成も同様に試みたが、安定に一方向凝固できなかったので、ここでは述べない。

一方向凝固は棒状インゴットを原料とし、光学式フローティングゾーン法で行った[4)-6)]。凝固速度は 5、10、25、50mm/h の一定速度を選んだ。凝固組織の同定は光学顕微鏡観察、走査型電子顕微鏡(SEM)による特性 X 線分析(EDX)、粉末 X 線回折によって行った。

圧縮試験は、凝固方向に $4x4x8mm^3$ の試験片を切り出し、

表面研磨後、大気中、293 ～ 1273K の温度、歪み速度 $8.3x10^{-4}$/s で行った。

2.1.3 結果と考察

図 1 に、一方向凝固した Ni_3Al-10mol% $MoSi_2$ の凝固組織を化学量論組成 Ni_3Al と比較して示す。2 元系化学量論組成 Ni_3Al の場合、低凝固速度では Ni_3Al 単相で、単結晶または柱状晶となり（**図 1**a）、高凝固速度では柱状晶 Ni_3Al マトリックス中にデンドライト状の NiAl（$L1_0$ 構造）が分散した 2 相組織（**図 1**b）となる。これに対して、Ni_3Al-10mol% $MoSi_2$ では、$MoSi_2$ が安定に存在できず、分解して新たに 3 相を形成することがわかった（**図 1**c,d では黒、灰、白のコントラスト）。EDX を用いて測定した各相の組成を**表 1** に、また、粉末 X 線回折図形を**図 2** に示す。この結果、灰色の相は主成分が Ni_3Al の $L1_2$ 相、黒色の相は主成分が NiAl の $L1_0$ 相、白色の相は Ni-Mo-Si が主成分の C14 型 Laves 相であることがわかった。$L1_0$-NiAl 相の体積分率は凝固速度が早くなるほど増大する。凝固速度 10mm/h では 10% 程度であるが、50mm/h では 35% 程度となった。Laves 相の体積率は凝固速度によってほとんど変化しなかった。

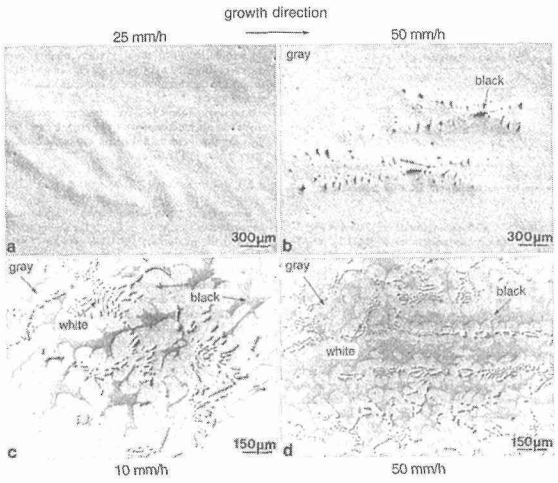


図 1 一方向凝固した化学量論組成 Ni_3Al の凝固組織（a：凝固速度 25mm/h、b：凝固速度 50mm/h）と Ni_3Al-10mol% $MoSi_2$ の凝固組織（c：凝固速度 10mm/h、d：凝固速度 50mm/h）

表 1 一方向凝固した Ni_3Al-10mol% $MoSi_2$ に存在する 3 相の化学組成（at %）

元素	灰色相	黒色相	白色相
Ni	74.6	66	51
Al	19.6	29	4.5
Mo	1.6	0.8	22.9
Si	4.2	4.2	21.6

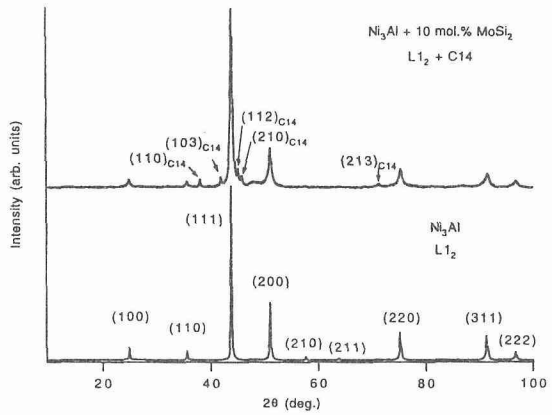


図 2 一方向凝固した Ni_3Al-10mol% $MoSi_2$ の粉末 X 線回折図形

図 3 に一方向凝固した Ni_3Al-10mol% $MoSi_2$ の圧縮試験による応力-歪み曲線を化学量論組成 Ni_3Al の結果と比較して示す。Ni_3Al-10mol% $MoSi_2$ の場合、室温でも降伏後、わずかに塑性変形する。化学量論組成 Ni_3Al と同様に、降伏強度は温度の上昇とともに増大し、いわゆる強度の逆温度依存性を示す。**図 4** に示すように（図では FZ-UDS Ni_3Al+$MoSi_2$ と表している）、降伏強度は 800K で最大となり、さらに温度が上昇すると減少する。Ni_3Al-10mol% $MoSi_2$ の特徴は、ピーク温度以下の強度が非常に高いことで、化学量論組成 Ni_3Al の約 5 倍の値を示す。ボロンを添加した Ni_3Al、Inconel X-750、Nimonic 901 など Ni 基超合金よりもかなり大きい。これは主に C14 型 Laves 相の析出強化によるものと考えられる。しかし、ピーク温度以上で強度は急速に低下し、化学量論組成 Ni_3Al よりも小さくなってしまう。高温では C14 型 Laves 相の析出強化が有効でないことによるもので、耐熱材料として不都合な結果である。

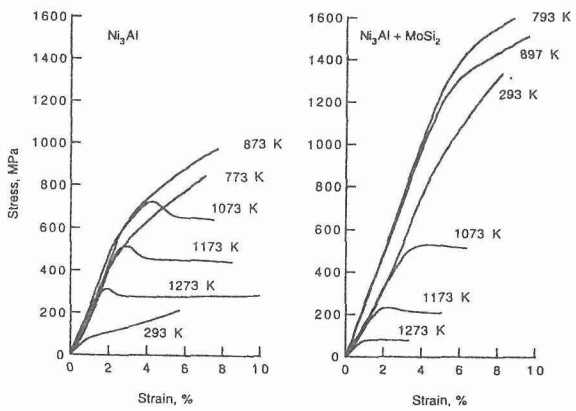


図 3 凝固速度 50mm/h で一方向凝固した Ni_3Al-10mol% $MoSi_2$ および化学量論組成 Ni_3Al の圧縮応力－歪み曲線

さらに、室温で圧縮延性はあるものの、引張り延性はほとんどなく、降伏とともに破断してしまった。

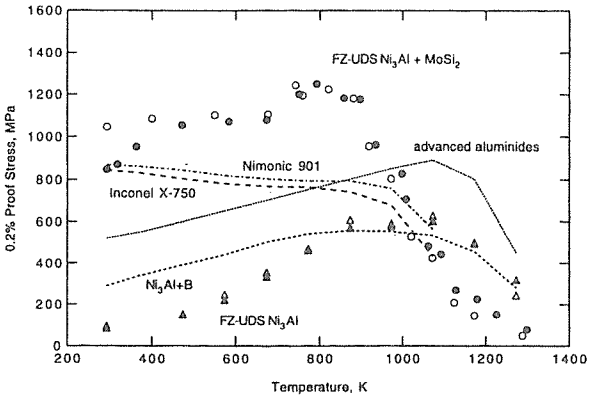


図 4　一方向凝固した Ni_3Al-10mol% $MoSi_2$ の 0.2 %耐力の温度依存性（FZ-UDS Ni_3Al+$MoSi_2$ と表記）。○は 10mm/h、● 10mm/h で凝固したもの。△、▲は化学量論組成 Ni_3Al の結果で、それぞれ 25mm/h、50mm/h で凝固したもの。

2.1.4　小括

上述のように、Ni_3Al-$MoSi_2$ 擬 2 元系は期待に反し、$MoSi_2$ が分解して好ましくない Laves 相、$L1_0$-NiAl 相を形成してしまった。高温強度、低温延性・靭性とも不満足な結果となった。熱的に安定で、かつ高温強度を上げる働きをする金属間化合物を見いだすのは難しく、in-situ 型 Ni_3Al 基複相金属間化合物は期待がもてないので、計画を断念した。

2.2　冷間圧延による Ni_3Al 箔の作製とハニカム構造体の開発

2.2.1　はじめに

一方向凝固 Ni_3Al の延性を検討中に、予測以上に強冷間圧延できることがわかった。小さい試験片ながら、中間焼鈍なしに冷間圧延率 90% 以上で厚さ 100 μm 以下の Ni_3Al 箔を作製できた。金属箔は、延性の大きい金、銅、アルミニウムなど通常の金属で圧延によって生産されているが、脆い金属間化合物では過去に例がなく、材料学的な観点から興味深い。実用の観点からは、箔はハニカム構造体のように、バルク材料にはない耐熱材構造材料としての利用法が考えられる。ハニカム構造体とは、段ボールに例をみるように、2 枚の薄い板（フェース）で波形または角形に折り曲げた箔（コア）をサンドイッチした構造で、軽量・高剛性が特徴である。Ni_3Al のハニカム構造体が実現すれば、素材の耐熱特性が加わって、既存材料にはない軽量耐熱構造体が可能となる。

本研究では、Ni_3Al ハニカム構造体の開発を目的として、冷間圧延による箔の作製と基本的な機械的性質の測定、ハニカム構造体の試作を行った。

2.2.2　実験方法

用いた試料は 2 元系化学量論組成 Ni_3Al であり、一方向凝固の詳細はこれまで報告したものと同じである[4)-6)]。ハロゲンランプを熱源とするフローティングゾーン法で、25mm/h の成長速度で一方向凝固した。径が変動しないようにランプ出力を制御し、直径約 12mm、長さ約 150mm の結晶を 3 種類（試料番号 31-2、41-1、42-2）育成した。

育成結晶から、凝固方向に平行に放電加工で厚さ 1 ～ 2mm、幅 10mm、長さ 100mm の板状試料を切り出した。表面をエメリー紙で研磨後、マーブル液で腐食し、凝固組織を光学顕微鏡で観察した。試料 31-2 はほぼ単結晶であるが、41-1、42-2 は一部に小傾角粒界からなる柱状晶を含んでいた。X 線背面ラウエ法で、圧延方向および圧延面を測定した結果を**表 2** に示す。

表 2　圧延試料の化学組成と初期結晶方位

試料番号	Al濃度 (at%)	初期方位	
		圧延面	圧延方向
31-2	24.4	{0.2 0.1 1.0}	<1.0 0.0 0.2>
41-1	24.7	{3.9 1.0 5.2}	<4.0 9.0 4.8>
42-2	24.8	{2.0 1.0 4.3}	<1.1 2.0 1.0>

冷間圧延は室温で、中間焼鈍することなく行った。300μm 厚さまでは通常の 4 段ロール（ロール径 110mm）を用いた。それ以降はタングステンカーバイド超硬ロール（ロール径 75mm）を用いた。冷間圧延組織は X 線反射シュルツ法で測定した。冷間圧延材の機械的性質はビッカース硬度、圧延方向の引張り試験で評価した。

高温での使用を想定すると、再結晶後の機械的性質の低下、特に延性・靭性の低下が懸念される。再結晶すると等軸晶組織となるが、等軸晶粒界は脆いといわれているからである。この再結晶箔の粒界脆化を調べるため、厚さ 73μm および 315 μm 箔（試料番号 31-2）を $1x10^{-4}$Pa の真空中、1273K ～ 1573K で 1.8Ks 間、熱処理した後、引張り試験を行った。引張り試験は、大気中、室温にて、ゲージ長さ 10mm の試験片を用い、歪み速度 $8x10^{-4}$/s で行った。再結晶材の結晶粒界性格は、SEM による電子線後方回折(EBSD)を用いて決定した。破面観察は SEM を用いて行った。

2.2.3　結果と考察

(1) 冷間圧延

図 5 に 95.5% 冷間圧延した厚さ 91 μm、幅 10mm、長さ 1m の箔（試料番号 41-1）の外観を示す。箔にはクラックはみられず、非常に滑らかな表面で、鏡のような金属光沢である。初期方位の異なる他の 2 試料も、ほぼ同様の結果を得た。**表 3** に圧延後の厚さ、圧延率、圧延集合組織を示す。脆いことで知られる金属間化合物 Ni_3Al が、このように薄い箔まで強冷間圧延したという報告はこれまでない。

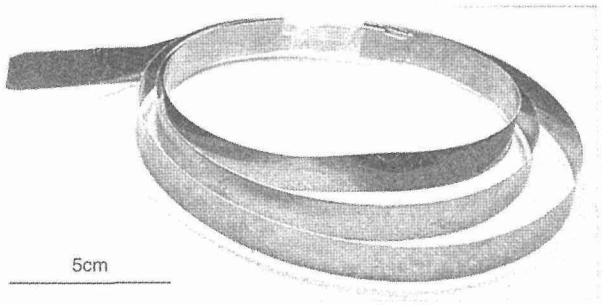


図 5　95.5 %冷間圧延した Ni_3Al 箔（試料番号 41-1、厚さ 91 μm）の外観。

表 3　冷間圧延結果

試料番号	厚さ (μm)		圧延率	集合組織
	圧延前	圧延後	(%)	
31-2	959	315	67	
		73	92	{110}<113>+{110}<117>
41-1	2043	91	95.5	{110}<113>
42-2	1917	307	84	{110}<113>

青木、和泉が発見した微量ボロン添加[3]によって Ni_3Al の脆性を顕著に改善できるが、800 μm 以下に圧延することは不可能であると報告されている[8]。Ni_3Al 以外の他の金属間化合物では、箔にまで冷間圧延できるものはない。本研究結果は、一方向凝固法の優れた Ni_3Al の延性改善効果を証明していると言えよう。

箔は強く冷間加工を受けた結果、集合組織が発達している。**図 6** に 92% 冷間圧延した厚さ 73 μm の Ni_3Al 箔（試料番号 31-2）の{220}と{111}極点引張りを示す。{220}極点は試料圧延面に垂直方向(ND) で強いピークと、ND から 60 度離れた点で 8 個のピークを持っている。{111}極点は 4 個のピークを持っている。これらを解析すると、集合組織は {110} <113> と{110} <117>2 組からなっていることがわかる。他の試料の場合、**表 3** に示すように、単一の {110}<113> となった。この集合組織の試料による差異は、

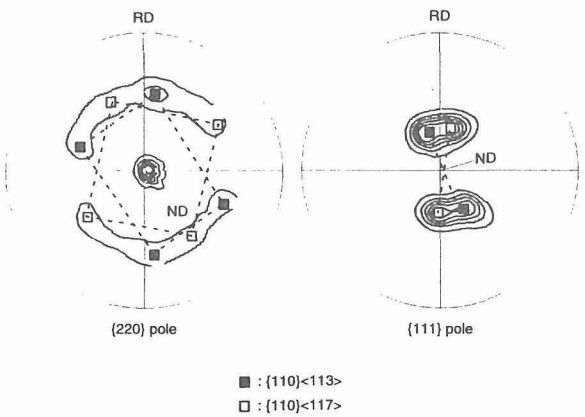


図 6　92 %冷間圧延した Ni_3Al 箔（試料番号 31-2、厚さ 73 μm）の {220} と {111} 極点図

初期結晶方位に由来するものと考えられるが、詳細は検討中である。

3 試料に共通した特徴は、圧延面が{110}ということである。これは次のように、変形が主に圧延面に垂直な圧縮変形で進行した結果と考えられる。Ni_3Al の変形は、FCC 金属と同様に、室温では{111} <110> すべりの活動によることが知られている。**図 7** に示すように、主すべり(111)[$\bar{1}$01] が活動すると、ND は(111)極の方に向かって、矢印 1 のように結晶回転する。ND が(100)大円に交わるまで回転すると、共役すべり($\bar{1}$11) [101] が活動するので、ND は($\bar{1}$11)極に向かって矢印 2 のように回転する。このようにして、主すべり(111) [$\bar{1}$01] と共役すべり($\bar{1}$11) [101]が繰り返し活動すると、ND は(011)極に近づく。{110}集合組織となった本実験結果は、最終的に安定な(011)極となるまで変形が進んだと考えられる。

冷間圧延箔は、約 620 の高いビッカース硬度まで加工硬化している。このため、**図 8** に引張り試験の応力－歪み曲線を示すように、ほとんど塑性変形せずに 1.7GPa 以上の高い応力で破断する。このように引張り伸びはほとんどないが、薄いためか、**図 8** に示すように曲げ変形できる。従って、波形、角形状に折り曲げることができるので、ハニカム構造体のコアに成型できる。

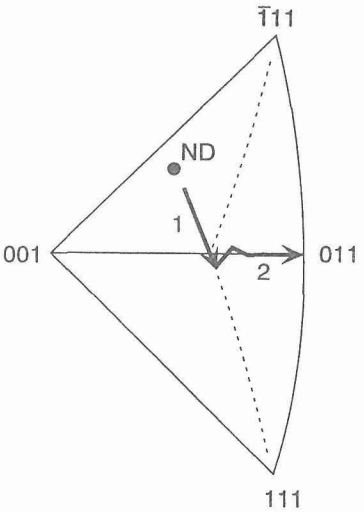


図 7　圧縮変形による Ni_3Al 単結晶の結晶方位回転の模式図

(2) 再結晶箔の組織と機械的性質

Ni_3Al の一次再結晶は約 773K で始まる。ここで行った 1273K および 1573K の熱処理では、一次再結晶が終了し、粒成長段階に入っている。**図 9** に熱処理後の等軸晶組織を示す。結晶粒径は熱処理温度が高いほど、また箔が厚さいほど、大きくなる傾向がある。結晶粒界の機械的性質にとって最も重要なものは、後述するように粒界性格である。再結晶箔の特徴は、**図 10** に示すように、小傾角粒界(LAB)、

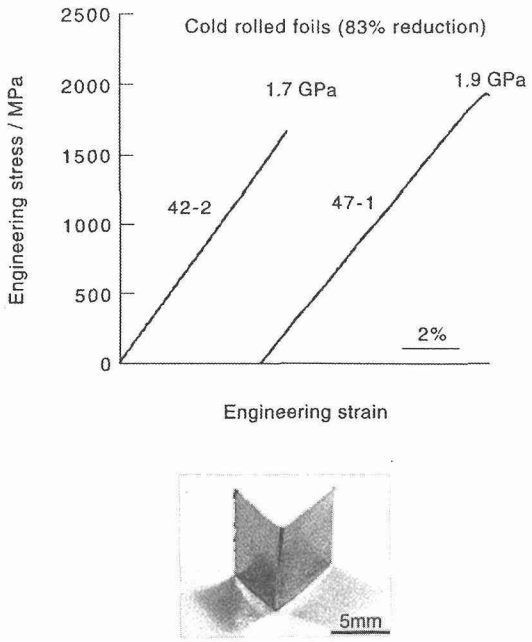


図 8 84 %冷間圧延した Ni_3Al 箔（試料番号 42-2、厚さ 307 μm）の室温における引張り応力－歪み曲線と曲げ変形

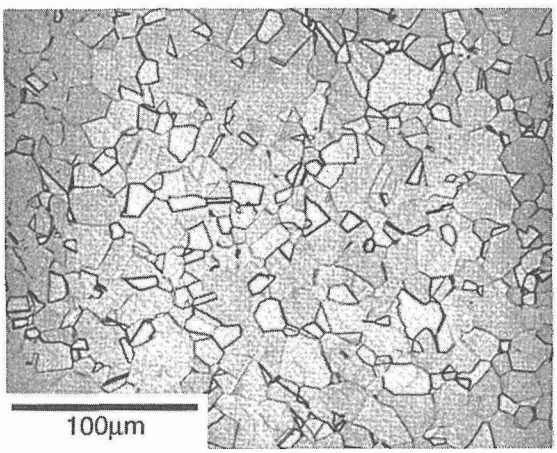


図 9 92 %冷間圧延した Ni_3Al 箔（試料番号 31-2、厚さ 73 μm）の再結晶組織（1237K で 1.8Ks 熱処理）

Σ 3 と呼ばれる低エネルギー粒界の占める割合が非常に高いことである。逆に、エネルギーの高い他の Σ粒界や不規則粒界(RB)の割合は低い。この傾向は、熱処理温度が高いほど、また箔が厚さいほど顕著になる。

図 11 に再結晶箔の室温における引張り試験結果を示す。再結晶箔は降伏後、塑性歪みを示した後、破断する。当初、懸念されたほど脆くはない。構造材料としての信頼性は確保されているといえよう。通常の方法で溶解・凝固した Ni_3Al が脆くて、ほとんど歪みを示すことなく破断する[2)]

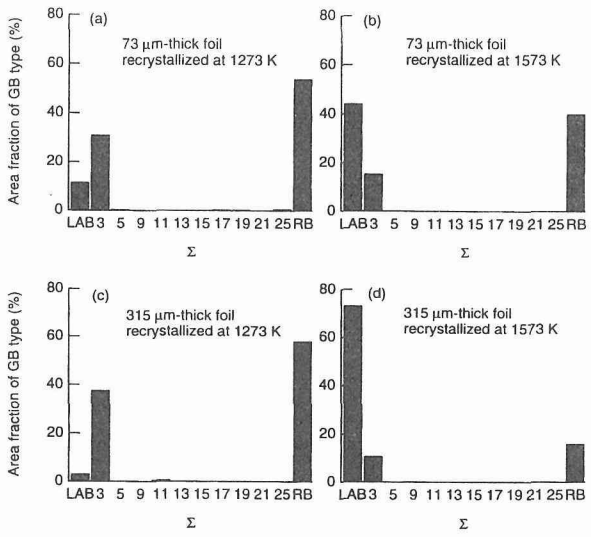


図 10 熱処理した Ni_3Al 箔（試料番号 31-2、厚さ 73 μm と 315 μm）の粒界性格分布。

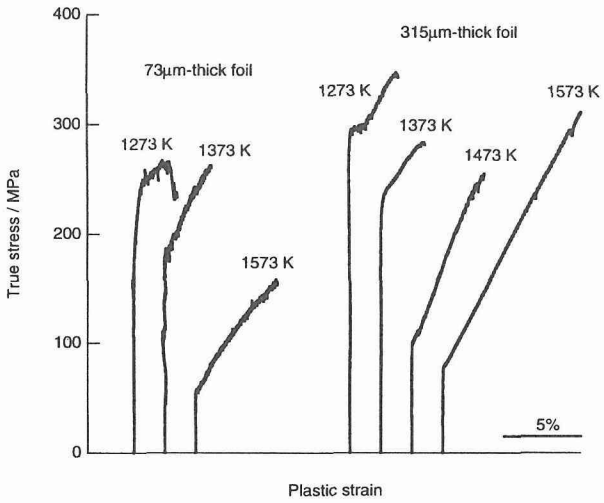


図 11 熱処理した Ni_3Al 箔（試料番号 31-2、厚さ 73 μm と 315 μm）の室温における引張り応力－歪み曲線。

のとは異なる。伸び値は熱処理温度、箔の厚さに依存するが、これは LAB、Σ 3 の存在割合と良い対応をしている。**図 12** の破面観察結果は、LAB、Σ 3 の存在割合が高くなると、粒界破壊が抑制されていることを示しており、延性と粒界性格の良い関係を裏付けている。降伏強度は熱処理温度が高くなるほど小さくなるが、これは主に結晶粒径が熱処理温度が高くなるほど大きくなるためである。

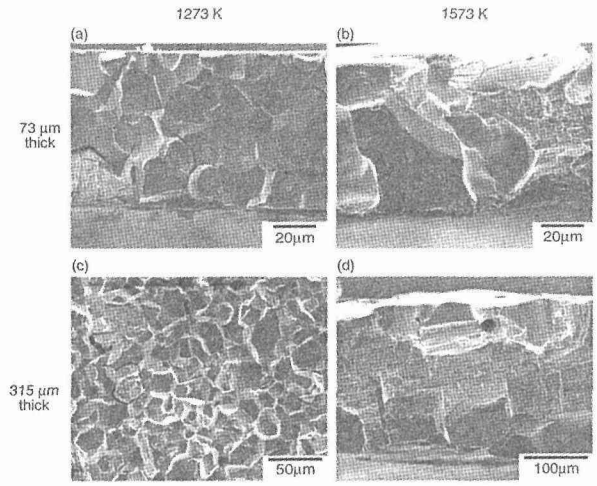


図 12　引張り破断した熱処理した Ni_3Al 箔の SEM 観察

(3) ハニカム構造体の試作

角形に折り曲げた 70 μm 厚さの箔と 200 μm 厚さの箔を、YAG レーザを用いて接合し、ハニカム構造体を試作した。**図 13** にその外観を示す。溶接条件のの最適化など、課題はあるが、Ni_3Al ハニカム構造体は可能であることが明らかとなった。

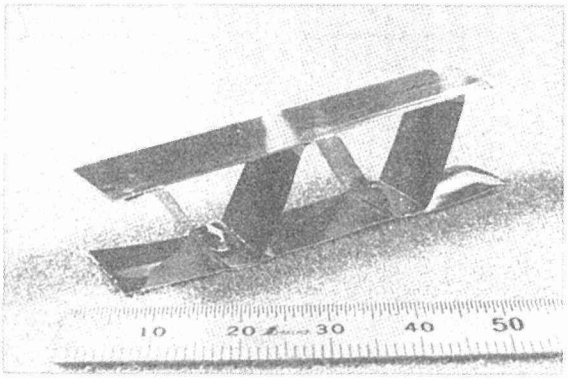


図 13　試作した Ni_3Al ハニカム構造体の外観

2.2.4　小括

一方向凝固した Ni_3Al は強冷間圧延でき、圧延率 95% 以上、厚さ 100 μm 以下の箔を作製することができた。この箔は、再結晶後の脆化は小さく、耐熱構造用材料として使用できる。また、曲げ加工性、溶接性があり、ハニカム構造体を試作することができた。

ハニカム構造体を実用化するには、大面積箔が必要となる。これについては、現在、精密鋳造法で作製した大型単結晶インゴットを用いて、厚さ 100 μm、幅 50mm、長さ 1m の箔が作製できることを確かめた（**図 14**）。クロス圧延を行えば、より大面積の箔を作製することも可能である。これらの結果、軽量、耐熱性に優れた Ni_3Al ハニカム構造体の実現は可能であるとの見通しを得た。

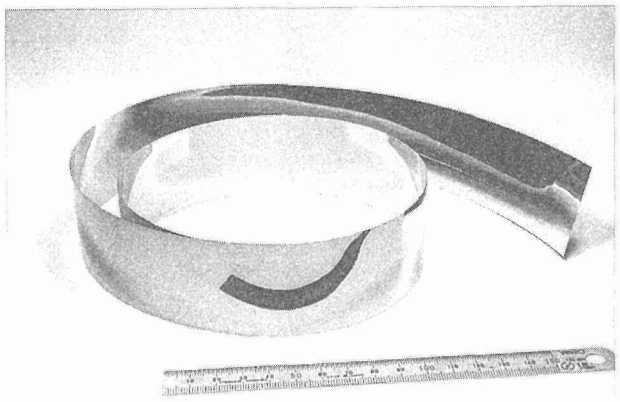


図 14　厚さ 100 μm、幅 50mm、長さ 1m の冷間圧延箔

3　Ni_3Al の塑性変形機構および結晶粒界性質の研究

3.1　Ni_3Al の塑性変形機構の研究

3.1.1　はじめに

これまで Ni_3Al では、降伏応力は結晶方位にシュミット則に従わないといわれ、これが降伏応力の逆温度依存性と密接な関係があると考えられてきた[1]。しかし、我々は 2 元系化学量論組成 Ni_3Al 単結晶を用いて測定すると、シュミット則が成立することを報告した[9),10)]。この差異は試料の化学組成に起因すると考えられる、すなわち、これまで報告された結果は第 3 元素を含む 3 元系単結晶に対するものであり、シュミット則不成立の原因は第 3 元素および化学量論組成からの偏奇であると考察してきた。本研究では、引張り・圧縮降伏応力の非対称性について検討した。

さらに、Ni_3Al の塑性変形のもう一つの重要な特徴は、降伏応力が歪み速度依存性に依存しないことである[1]。我々は、化学量論組成では、定常変形応力は歪み速度に依存しないが、歪み速度急変時に一時的な変形応力の変化があることを報告した[8]。本研究では、2 元系非化学量論組成 Ni_3Al 単結晶を用いて、降伏応力の歪み速度依存性におよぼす化学量論組成からの偏奇の影響を調べた。

3.1.2　実験方法

引張り・圧縮降伏応力の非対称性については、次のように試験を行った。フローティングゾーン法で育成した種々の結晶方位をもつ 2 元系化学量論組成 Ni_3Al 単結晶（**表 4**）から、引張り試験片（1x5x10mm^3）、圧縮試験片（3.7x3.7x7.7mm^3）を放電加工機で切り出した。表面をエメリー紙およびバフ研磨で仕上げた。引張り・圧縮両試験とも大気中、400K で行った。歪み速度は、引張り試験では $8.3x10^{-4}$/s、圧縮試験では $2.3x10^{-4}$/s である。

降伏応力の歪み速度依存性については、3 種類の化学組成の[001]方位の単結晶（Ni-24at%Al、Ni-24.5at%Al、Ni-25at%Al）を上記引張り試験片と同じ形状に切り出し、400K で、歪み速度を $8.3x10^{-4}$/s と $8.3x10^{-6}$/s の間で急変させながら行った。

3.1.3 結果と考察

(1) 引張り・圧縮降伏応力の非対称性

表4に示す単結晶試料の引張り・圧縮降伏応力(0.2%耐力)から、(111)[$\bar{1}$01]すべりの分解せん断応力を求めた。図15に求めた分解せん断応力をシュミット因子の比Nに対してプロットした結果を示す。シュミット因子の比Nは、N=(010)[$\bar{1}$01]すべりのシュミット因子/(111)[$\bar{1}$01]すべりのシュミット因子と定義され、(111)面上にある1/2(111)[$\bar{1}$01]可動転位が(010)面上に交差すべり(cube cross-slip)するしやすさを表すパラメーターである。cube cross-slipすると、可動転位は不動化し、この過程が降伏応力を支配するというモデル(Kear-Wilsdorf機構[12])に従うと、分解せん断応力はNおよび引張り、圧縮モードにに依存するはずである。しかし、図15に示すように、化学量論組成Ni_3Alの場合、このような分解せん断応力の依存性は認められない。

表4 引張り・圧縮降伏応力の非対称性試験に用いた2元系化学量論組成単結晶の化学組成と試験

試料番号	Al濃度 (at%)	試験
1	24.8	引っ張り試験
2	25.2	引っ張り試験
3	24.9	引っ張り試験
4	24.7	引っ張り試験
5	24.6	引っ張り試験
6	24.9	引っ張り試験
7	25.2	圧縮試験

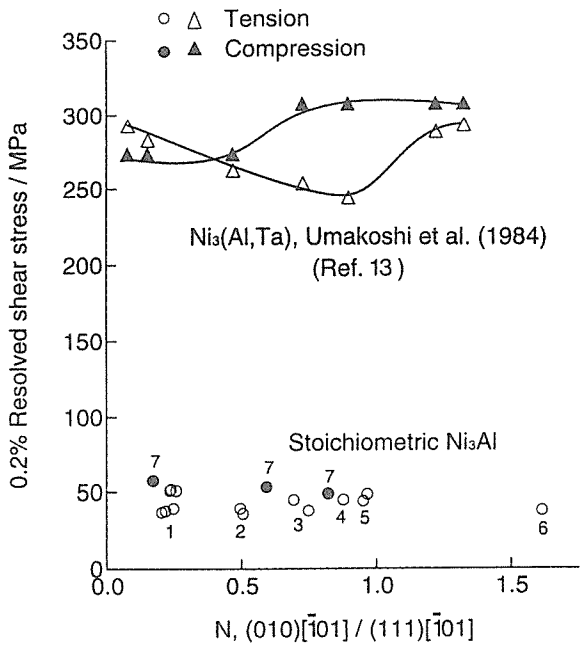


図15 引張り・圧縮の分解せん断応力のシュミット因子比N依存性

通常のFCC金属と同様、引張り、圧縮にかかわらず、シュミット則が成立すると考える方が妥当である。この結果は、cube cross-slip過程が降伏応力を支配するのではなく、(111)面上の転位運動が律速することを意味していると考えられる。

これに比べて、第3元素を含むNi_3Alの場合、分解せん断応力はNおよび引張り、圧縮モードに依存することが知られている[13]。この原因は第3元素または化学量論組成からの偏奇によると考えられる。

(2) 降伏応力の歪み速度依存性

[001]に近い3種類の化学量論および非化学量論組成の単結晶について、降伏後、歪み速度の急変試験を行った。図16に応力ー歪み曲線を示す。下向きの矢印は歪み速度を100倍減少させたことを、上向きの矢印は100倍増大させたことを表す。応力の変化量は小さく、ほとんどわからないが、拡大すると通常の金属とは異なる歪み速度急変時の応力応答が観察される。図17は化学量論組成Ni_3Alの拡大した応力応答を示す。歪み速度を急減すると、一時的に応力は低下するが、自発的に元の応力-歪み曲線まで戻り、その後は何もなかったかのように変形が進む。同様に、歪み速度を急増すると、一時的に応力は増加するが、自発的に元の応力-歪み曲線まで戻る。すなわち、定常変形応力は歪み速度に依存せず、歪み速度急変時に応力変化が現れるだけである。我々は、この現象は、Kear-Wilsdorf機構[12]による転位の不動化を補うために、(111)面上で転位が増殖する過程が変形を律速すると考える機構を提案した[8]。このような(111)面上の転位運動が律速機構であるなら、前述(1)のシュミット則が成立する結果を説明できる。

図18は非化学量論組成Ni_3Alの場合の拡大した応力応答を示す。化学量論組成との差異は小さく、化学量論組成からの偏奇の影響は小さいと考えられる。定性的には、化学量論組成からずれるほど、歪み速度急変時の応力変化量が小さくなる傾向が見られる。

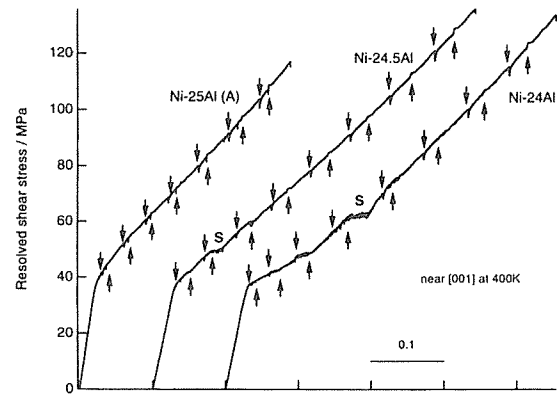


図16 400Kにおける化学量論組成および非化学量論組成Ni_3Alの歪み速度急変試験結果

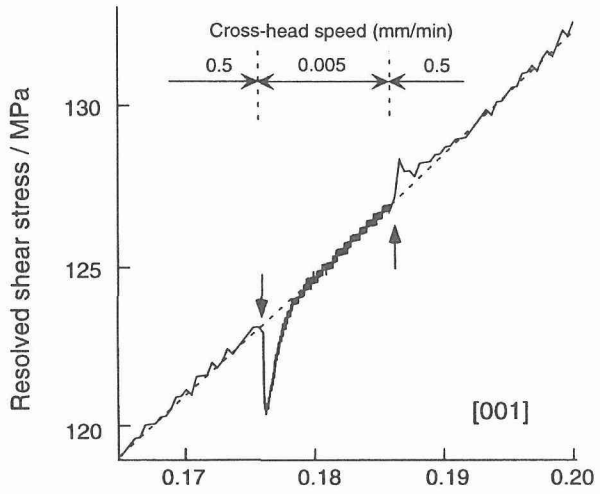


図 17　図 16 の化学量論組成 Ni_3Al の結果を拡大したもの

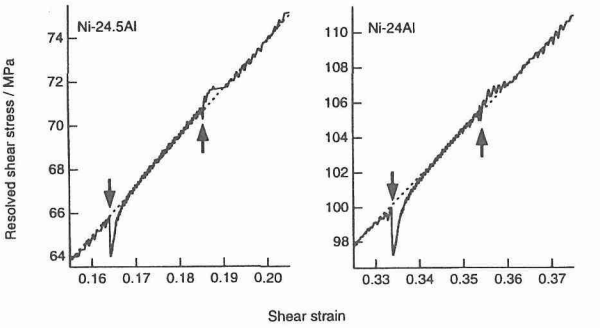


図 18　図 16 の非化学量論組成 Ni_3Al の結果を拡大したもの

3.1.4　小括

通常の金属材料と異なり、降伏応力が逆温度依存性を示す Ni_3Al は、これまで多くの研究がなされてきたが、単結晶育成の困難さ故に、非化学量論組成の実験データを基に変形機構が考察されてきた。育成した化学量論組成単結晶を用いて、これまでの実験結果を検討すると、これまで本質的と考えられた降伏応力のシュミット則不成立、引張り・圧縮非対称性などは、第 3 元素に起因するものと考えられることを明らかにした。

3.2　Ni_3Al の結晶粒界性質の研究

3.2.1　はじめに

Ni_3Al の塑性変形において、バルクの性質の他に重要なのは破壊しやすい結晶粒界の機械的性質である。当初は、結晶粒界が弱く結合していることよるもので、結晶粒界は本質的に脆いと考えられていた。最近は、粒界破壊は環境中の水分による一種の水素脆性であり、結晶粒界は本質的に脆くないと考えられている[14),15)]。水素脆性が原因であるとしても、粒界破壊という現象であることには変わりはない。

粒界破壊について興味深いのは、結晶粒界のすべてが等しく脆いのではないことである。花田らは[17)]、破断した試験片の Σ 1、Σ 3 粒界には亀裂が観察されないことに注目し、破壊強度は結晶粒界の種類に依存すると報告した。

破壊強度と結晶粒界の関係を定量的に明らかにすることは重要なことである。本研究では、Σ値の異なる双結晶を用いて引張り試験を行い、粒界破壊強度とΣ値の関係を調べた。Ni_3Al 双結晶の作製は容易ではないが、我々はスキンパス圧延と再結晶により、大きな結晶粒の板を作製する条件を見いだした[17)]。この板から微小双結晶引張り試験片を切りだし、測定を行った。この方法では、結晶方位、結晶粒界面方位を任意に制御できないが、多くの試験により、意義のある結果を得ることができた。

3.2.2　実験方法

引張り試験をするには少なくとも、直径 5mm 程度の結晶粒をもつ試料が必要である。しかし、2 元系 Ni_3Al の場合、このような大きさの試料を融液から育成することは非常に難しい。ここでは、再結晶法を用いて引張り試験片を作製した[17)]。フローティングゾーン法で一方向凝固した延性のある化学量論組成 Ni_3Al 柱状晶インゴットから、厚さ 1mm の板を切りだし、2～3% の冷間圧延後、真空中、1573K、50h の熱処理を行った。この熱処理により、結晶粒は粗大化するとともに、結晶粒界が板を垂直に貫通した。この粗大粒板から、超音波加工機で**図 19** に示す微小引張り試験片（ゲージ部 $0.8x1x2mm^3$）を切り出した。表面研磨後、電解研磨し、さらに真空中、1073K、5h の歪み取り焼鈍を行った。

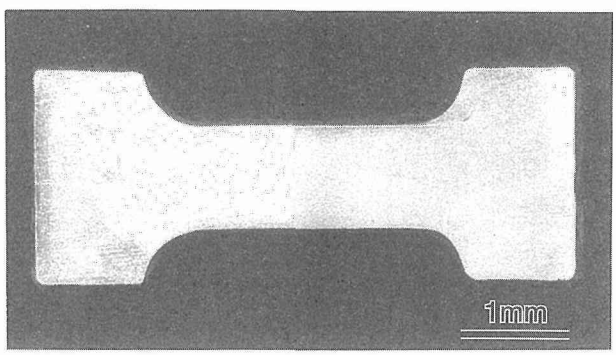


図 19　Ni_3Al 双結晶微小引張り試験片

結晶方位は X 線背面ラウエ法で測定し、2 つの結晶粒の対応関係を示す指数Σ値は Brandon の定義[18)] に従って決定した。

引張り試験は微小引張り試験機（水平型）を用いて、室温、大気中、歪み速度 $4.2x10^{-3}/s$ で行った。微小引張り試験片の結果は、よりゲージ部が大きい単結晶試験片 $1x5x10mm^3$ と比較し、寸法効果がないことを確かめた。

3.2.3 結果と考察

図 20 に引張り応力-歪み曲線を示す。すべての粒界は、降伏後、塑性変形し、破断する。多結晶 Ni_3Al では、降伏直後にほとんど塑性歪みを示すことなく、粒界破壊により破断するといわれているが[2]、個々の結晶粒界はそれほど脆くはないことがわかった。

注目すべきことは、結晶粒界の性質がΣ値に強く依存することが明らかになったことである。Σ 1、Σ 3、Σ 9 は粒界破壊せず、粒内破壊する。その他の対応粒界（Σ 5、Σ 7、Σ 11、Σ 13）および不規則粒界(RB)は、典型的な粒界破壊をする。**図 21** は破壊強度、破断伸びをΣ値に対してプロットしたものである。粒内破壊するΣ 1、Σ 3、Σ 9 はバルク材と同じ大きな破壊強度を示す。粒界破壊する場合、ばらつきはあるものの、破壊強度は結晶粒界によって異なる。Σ 11、Σ 13 の破壊強度は高く、Σ 5、Σ 7 は低い。RB は大半がΣ 5、Σ 7 と同じように低い破壊強度であるが、Σ 11、Σ 13 と同じほど高い場合もある。破断伸びはほぼ、破壊強度と同じΣ値依存性である。

破壊様式、破壊強度のΣ値依存性は次のように、粒界エネルギーで説明できる。これまで、Ni_3Al の粒界エネルギーの測定値はないが、[001]軸周りの対称傾角粒界について、理論的な計算値の報告例がある[19]。それによると、粒界エネルギーは、Σ 1、Σ 13、Σ 5、Σ 17、Σ 65、Σ 17、Σ 29

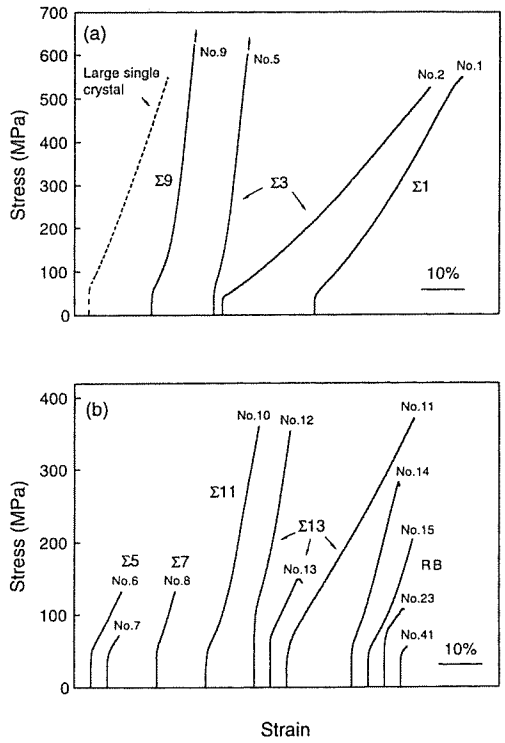


図 20 Ni_3Al 双結晶の室温における引張り応力－歪み曲線。矢印は破断前に試験を終了したことを示す。(a) は粒内破壊する場合、(b) は粒界破壊する場合を示す。

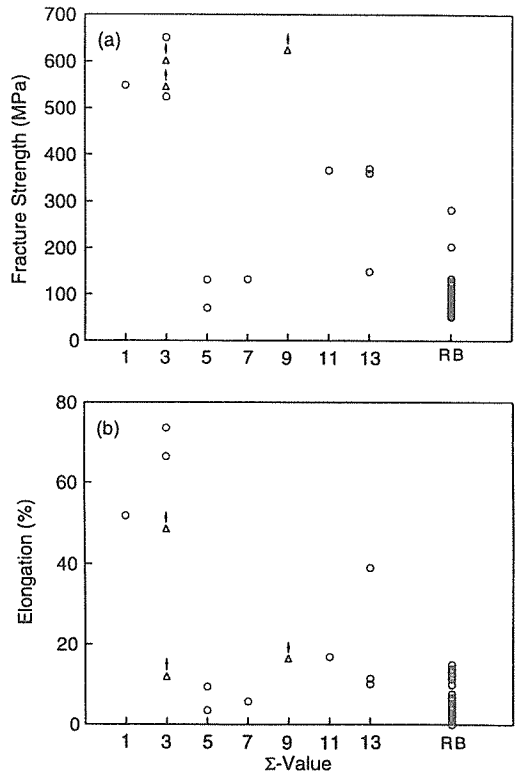


図 21 Ni_3Al 双結晶の室温における引張り破断強度、破断伸びとΣ値との関係。

の順に増大する。このΣ 1、Σ 13、Σ 5 の順は測定した破壊強度と一致する。他の粒界エネルギーについては結果がないので、これ以上の議論はできない。しかし、Ni_3Al と似た結晶構造の Al では、Σ 3、Σ 11 は低エネルギー粒界と知られており[20]、Ni_3Al でもこれら結晶粒界は同じであろうと考えられる。従って、Σ 3、Σ 11 の高い破壊強度に対応していると考えられる。このように、定性的ではあるが、破壊強度のΣ値依存性は粒界エネルギーで説明できる。

この結果は、粒界破壊が Griffith モデルのように脆性的な破壊であることを意味する。**図 20** に示したように、粒界破壊が塑性変形後起こるにもかかわらず、破壊が延性的な成分をほとんど示さない。塑性変形は加工硬化に寄与するが、クラックの伝播への寄与は極めて小さいと考えられる。

3.2.4 小括

Ni_3Al 双結晶微小試験片を用いて、結晶粒界の破壊強度とΣ値との関係を明らかにした。粒界破壊強度はΣ値に依存し、これは定性的には、粒界エネルギーで説明できることを示した。この結果は、粒界破壊は脆性的であることを意味する。

4 結言

Ni_3Alについて、(1) 実用化の観点から、高温強度の向上と、(2) 材料学的な観点から、塑性変形機構の解明を目的として、上記の結果を得た。(1) については、Ni_3Al基複相金属間化合物は見通しが立たなかったが、冷間圧延によるNi_3Al箔の作製とハニカム構造体の開発は有望な課題であることがわかった。今後、さらに研究を継続する予定である。(2) については、特に、これまで不明であった結晶粒界の性質が初めて明らかになった。この結果はNi_3Al箔の研究にも生かせるものであり、冷間圧延によるNi_3Al箔の作製とハニカム構造体の開発研究の中で継続していく予定である。

参考文献

1) 例えば、D. P. Pope and S. S. Ezz, Inter. Metals Rev., 29(1984),136.
2) 青木清、和泉修、日本金属学会誌、41(1977),170.
3) 青木清、和泉修、日本金属学会誌、43(1979),358, 1190.
4) T. Hirano, Acta metall. mater., 38(1990),2667.
5) T.Hirano, Scripta metall. mater., 25(1991),1747.
6) T.Hirano and T.Kainuma, ISIJ International, 10(1991),1133.
7) H. Harada, M. Yamazaki and Y. Koizumi, Tetsu-to-Hagane, 65(1979),1049.
8) M.Demura and T.Hirano, Phil. Mag. Lett.,75(1997),143.
9) D. Golberg, M. Demura and T. Hirano, Scripta mater., 37(1997),1777-1782.
10) D. Golberg, M. Demura and T. Hirano, Acta mater., 46(1998),2695-2703.
11) C. T. Liu and V. K. Sikka, J. Metals, 38(1986),19.
12) B. H. Kear and H. G. F. Wilsdorf, Trans. Metall. Soc. AIME, 224(1962),382.
13) Y. Umakoshi, D. P. Pope and V. Vitek, Acta metall., 32(1984),449.
14) C. T. Liu, Scripta mater., 27(1992),25.
15) E. P. George, C. T. Liu and D. P. Pope, Scripta mater., 27(1992),365.
16) S. Hanada, T. Ogura, S. Watanabe, O. Izumi and T. Masumoto, Acta metall., 34(1986),13.
17) T. Hirano, M. Demura, E. P. George and O. Umezawa, Scriptra mater., 40(1999),63-69.
18) D. G. Brandon, Acta metall.,14(1966),1479.
19) S. P. Chen, A. F. Voter and D. J. Srolovitz, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 81(1987),45.
20) G. Hasson and C. Goux, Scripta metall. 5(1971),889.

研究発表

(口頭)

1) Effect of Directional Growth Rate on the Mechanical Properties of Ni_3Al, T. Hirano, T. Mawari, M. Demura and Y. Isoda, 4th International Conference on High-Temperature Intermetallics, 1997.4, San Diego, U.S.A.
2) High Temperature Yield Strength of Binary Stoichiometric and Al-rich Ni_3Al Single Crystals, D. Golberg, M. Demura and T. Hirano, 2nd International Symposium on Structural Intermetallics, 1997.9, Champion, Pennsylvania, U.S.A.
3) 化学量論組成Ni_3Al単結晶における変形応力の歪み速度依存性、出村雅彦、平野敏幸、日本金属学会 H9.9
4) 化学量論組成Ni_3Alの再結晶、平野敏幸、出村雅彦、日本金属学会 H10.3
5) 化学量論組成Ni_3Al単結晶の変形応力の歪み速度変化に対応する応力の応答、出村雅彦、平野敏幸、日本金属学会 H10.3
6) Recrystallization in Binary Sotichiometric Ni_3Al, T. Hirano, M. Demura, E. P. George and O. Umezawa, 3rd International Conference on Grain Growth, 1998.6, Pittsburgh, Pennsylvania, U.S.A.
7) Ni_3Alにおける変形応力の歪み速度依存性、出村雅彦、平野敏幸、日本金属学会 H10.9
8) Effect of Deviation from Stoichiometry on the Mechanical Properties of Single-crystal Ni_3Al, T. Hirano, D. Golberg, and M. Demura, The 1998 TMS Fall Meeting, 1998.10, Rosemont, Illinois, U.S.A.
9) 化学量論組成Ni_3Alにおける降伏応力の結晶方位依存性、平野敏幸、出村雅彦、D. Golberg、日本金属学会 H11.3
10) Ni_3Al箔の機械的性質、出村雅彦、梅澤修、平野敏幸、日本金属学会 H11.11
11) 冷間圧延によるNi_3Al箔の製造、平野敏幸、出村雅彦、菅洋三、日本金属学会 H11.11
12) Stoichiometric Effect on the Strain-Rate Dependence of Flow Stress in Binary Ni_3Al, M. Demura and T. Hirano, Intermetallics for the Third Millenium - A Symposium Dedicated to Professor R. W. Cahn, ASM International, 1999.11, Cincinnati, Ohio, U.S.A.
13) 冷間圧延によるNi_3Al箔の製造と機械的性質、日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会、H11.11
14) Fracture Strength of Grain Boundaries in Ni_3Al, J. Q. Su, M. Demura and T. Hirano, 日本金属学会 H12.3
15) Ni_3Al冷間圧延箔の微細組織、岸田恭輔、出村雅彦、菅洋三、平野敏幸、日本金属学会 H12.3

(誌上)

1) Effect of Directional Growth Rate on the Mechanical Properties of Ni_3Al, T. Hirano, T. Mawari, M. Demura and Y. Isoda, Mater. Sci. Eng. A239-240(1997),324-329.
2) High Temperature Yield Strength of Binary Stoichiometric and Al-rich Ni_3Al Single Crystals, D.

Golberg, M. Demura and T. Hirano, Proc. of the 2nd International Symposium on Structural Intermetallics ed. by M. V. Nathal et al., Champion, Pennsylvania, Sep.21-25, 1997, p.749-758.
3) Compressive Flow Stress of a Binary Stoichiometric Ni_3Al Single Crystal, D. Golberg, M. Demura and T. Hirano, Scripta mater., 37(1997),1777-1782.
4) Single Crystal Growth and Characterization of Binary Sotichiometric and Al-rich Ni_3Al, D. Golberg, M. Demura and T. Hirano, J. Cryst. Growth, 186(1998),624-628.
5) Effect of Al-rich Off-stoichiometry on the Yield Stress of Binary Ni_3Al Single Crystals, D. Golberg, M. Demura and T. Hirano, Acta mater., 46(1998),2695-2703.
6) Fabrication of Large-grained Binary Sotichiometric Ni_3Al, T. Hirano, M. Demura, E. P. George and O. Umezawa, Scriptra mater., 40(1999),63-69.
7) Recrystallization in Binary Sotichiometric Ni_3Al, T. Hirano, M. Demura, E. P. George and O. Umezawa, Proc. of Grain Growth in Polycrystalline Materials III edited by H. Weiland et al., Pittsburgh, Pennsylvania, Jun. 14-19, 1998, p.683-688.
8) Effect of Deviation from Stoichiometry on the Mechanical Properties of Single-crystal Ni_3Al, T. Hirano, D. Golberg, and M. Demura, Proceedings of the Second International Symposium on Interstitial and Substitutional Solute Effects in Intermetallics ed. by I. Baker et al., October 11-15, 1998 p.83-98.
9) Structure and Yiled Strength of Directionally Solidified Ni_3Al Intermetallic Premelted with $MoSi_2$, D. Golberg, M. Demura and T. Hirano, Intermetallics, 7(1999),109-114.
10) Compliance to Scmidt Law in the Stress Anomaly Regime of Binary Stoichiometric Ni_3Al, T. Hirano, M. Demura, and D. Golberg, Acta mater. 47(1999),3441-3446.
11) Stoichiometric Effect on the Strain-Rate Dependence of Flow Stress in Binary Ni_3Al, M. Demura and T. Hirano, Intermetallics, in press.
12) Fabrication of Ni_3Al Thin Foil by Cold Rolling, M. Demura, Yozo Suga, O. Umuzawa, K. Kishida, E. P. George, accepted for publication.
13) Grain Boundary Fracture Strength in Bicrystals, J. Q. Su, M. Demura and T. Hirano, submitted.

(特許)
1) 室温延性のある耐熱性金属間化合物 Ni_3Al 箔の製造方法および室温延性のある耐熱性金属間化合物 Ni_3Al 箔,平野敏幸、出村雅彦, 特願平 11-300249
2) 金属間化合物 Ni_3Al 製のハニカム構造体、岡武、平野敏幸、南田勝宏、特願平 11-326922

固相プロセスによる耐熱金属単結晶の結晶方位制御に関する研究

基盤研究
プロセス制御研究部
藤井忠行，上平一茂，本多均一*
平成9年度～平成11年度

要約

当研究所で技術開発された固相プロセスによるモリブデン，タングステンなどの高融点耐熱金属巨大単結晶およびその製造法は産業界において構造材料のみならず機能材料として注目されているが，これらの単結晶材料の特性をさらに飛躍的に向上させるためには単結晶材料に特有な結晶の異方性を考慮した材料，すなわち，所望結晶方位を有する単結晶材料およびその結晶方位の制御技法が要請されている。そこで本研究では固相プロセスにより所望結晶方位を有する任意形状の高融点耐熱単結晶材料の自由な制御技術と製造方法を確立することを目的として行われた。また，所望結晶方位である優先2次再結晶粒の成因機構を明らかにするために，変形集合組織，1次，2次再結晶集合組織との結晶学的な方位関係を明らかにした。結果は以下のとうりである。1）結晶方位制御技法として，まず，試料端部を切り込みによって櫛状に分割し，局部加熱することにより得られた2次再結晶核粒の中から所望方位粒を選択した後，帯域焼鈍を施した。その結果，所望方位を有する板状，棒状，管状など複雑形状を有する大型単結晶材料の作製も可能となった。2）優先2次再結晶核粒の方位は加工方法，加工率および添加物量によってもたらされる1次再結晶集合組織により大きく影響を受け，結晶学的方位関係から見れば1次再結晶集合組織の弱成分に相当していた。また，これらの弱成分は1次再結晶集合組織の主成分との間に結晶学的に<110>軸周り20度から30度の回転関係にあった。3）素材の加工方法，加工率および添加物を制御する事により優先2次再結晶核粒方位を制御することが可能であり，結果として所望方位を有する核粒方位を結晶学的にほとんどすべ網羅することができる。

1　はじめに.

著者らはこれまでに2次再結晶粒成長（異常結晶粒成長）現象を基本的に支配する金属学的諸因子（ドープ元素および量，加工および1次再結晶粒径および形状）について検討し[1)-7)]，これら上記諸因子を制御することにより複雑形状を有する高融点金属Mo，Wおよびこれら合金の大型単結晶材料の技術開発を行ってきている[8)-10)]。近年，これらの材料の単結晶製造技術は産業界において注目され，セラミック焼成用高温材料，太陽熱ロケットノズル，熱電子発電用エミッター，コレクター，高出力レーザー反射鏡，X線ターゲット，接点材料などに一部実用化している。しかしながら，上記機能および構造材料の機械的，物理的，化学的特性をさらに飛躍的に向上させるためには単結晶材料に特有な結晶方位に基づく結晶異方性を考慮した材料，すなわち，特定結晶方位（所望結晶方位）を有する耐熱金属単結晶材料の容易な製造技術の開発が要請されている。しかし，所望結晶方位を有する単結晶材料の製造技法[11),12)]については今までにいくつかの研究や検討がなされている。たとえば，帯溶融法などによって製造可能であることは知られているが，形状，規模，熟練度などにより制約されるために高融点耐熱金属単結晶材料の製造には不適切である。一方，固相法（再結晶法）による方位制御を目指した高融点金属単結晶製造技法は皆無である。そこで，本研究では固相プロセスにより所望結晶方位を有する任意形状の金属単結晶の自由な制御技術と製造法を検討した。また，この際，所望結晶方位である優先2次再結晶粒の成因機構を明らかにすることは金属研究の立場から言うまでもない。

2　帯域焼鈍技法による所望結晶方位を有する分散粒子分解型Mo単結晶材の作製

2.1　緒言

本研究では，所望結晶方位の高融点金属単結晶を得るために素材として2次再結晶の過程で分散粒子が分解する添加物を含有する，いわゆる，分散粒子分解型のMo材料を供試材として用いた。また，結晶方位制御手段として帯域焼鈍技法による2次再結晶粒を制御した製造法を試み，作製の可能性を検討することを第1の目的とした。さらに，所望方位を有する2次再結晶核粒を制御するために，優先2次再結晶核粒（異常結晶成長粒）の成因機構に関連する冶金学的因子（素材の制御，加工および1次再結晶集合組織など）を系統的に調べ，変形（加工）集合組織，1次，2次再結晶集合組織の結晶学的関係を明らかにすることを第2の目的とした。

2.2　実験方法

出発素材の作製行程は以下のように行った。まず，三酸

---

*　退職

化モリブデン(MoO_3)粉末に酸化カルシウム(CaO)および酸化マグネシウム(MgO)を湿式法で総量 0.01mass %添加した粉末を水素雰囲気中で還元後，一般的な粉末冶金法によって成型および焼結により厚さ 20mm の焼結インゴットを作製した。次に，焼結インゴットを熱間，温間，冷間圧延により加工を行った。この際，1 次再結晶集合組織を制御することを目的としてストレート圧延（一方向圧延），クロス圧延（交差圧延）の 2 種類の圧延方法ならびに圧延率を 70 %と 90 %とした圧延板を作製した。実験に供した試料はこれらの圧延板から圧延方向を長さ方向として**図 1** のように一方に櫛状に切り込みを入れる方法を採用した。この考え方は本実験の目的である所望方位粒を得るために多くの切り込みを試料端部に導入することにより切り込みの数だけ優先 2 次再結晶粒を出現させるとともに所望方位粒の選択を可能にすることを前提にしたものである。次にこれらの試料に対して 2 次再結晶粒を試料端部に作成するために光ビーム帯域精製装置を用いて均熱加熱を目的に 1 分間に 7 回転の速度で回転させながら Ar ガス雰囲気中にて 2000 ℃，1h の集光加熱を局部的に施した。その結果，**図 1** に見られるように切り込みにより分割された試料端部，a ～ d に 2 次再結晶粒を得た。以後，この粒をここでは 2 次再結晶核粒と定義する。また，**図 1** 下部に X 線ラウエ背面反射写真を示してあるが，写真 a'～ d'は核粒の a ～ d に対応しておりこれらの核粒が異なる方位を示すことを確認した。また，1 次再結晶集合組織については各種圧延板を 1500 ℃，1h 焼鈍した後，極点図形を作成することにより解析した。さらに，本実験目的である所望方位を有する単結晶材料を得るために以下のような操作を行った。まず各種圧延方法，圧延率の異なる試料を上述した局部加熱により試料端部に複数の 2 次再結晶核粒を作製後，所望方位を選択し，他の核粒方位を機械的に除去した。次に試料を 2000 ～ 2200 ℃の温度に保ちながら 5 mm/hr の引き下げ速度で帯域焼鈍を施し，選択した所望核粒と同一方位を有する単結晶の作製を試みた。

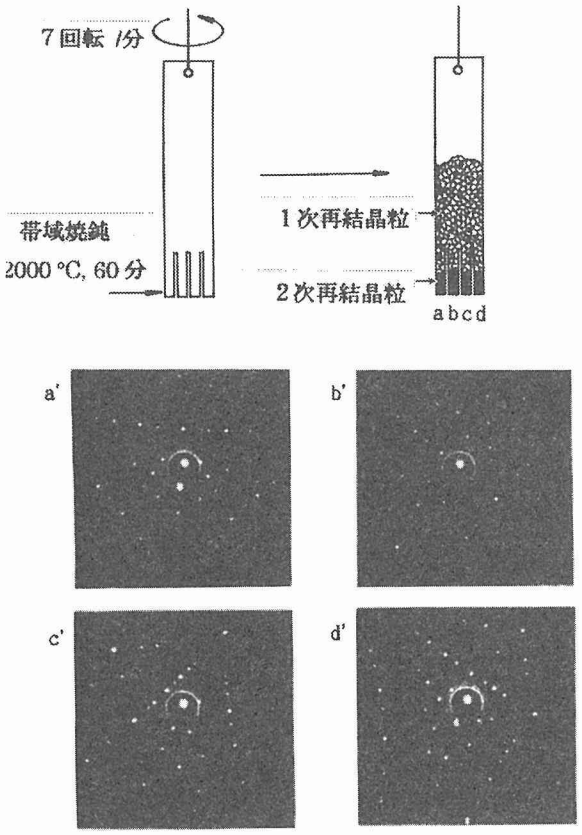


図 1 光ビーム集光加熱による帯域焼鈍工程を示す。図中の a, b, c, d 2 次再結晶粒はラウエ回折パターン a', b', c', d' に対応する。

2.3 実験結果および考察

本実験においては，圧延方法ならびに圧延率を変えて作製したドープ Mo 圧延板を用い，**図 1** に示した形状をもつ試料に集中的な高温焼鈍を施すことによって，どのような 2 次再結晶核粒（ここでは，結晶方位の異なる複数の 2 次再結晶粒）方位が出現するか調べた。次に，得られた核粒から所望方位粒を選択して帯域焼鈍法による単結晶の作製を試みた。

図 2 および**図 3** にそれぞれストレートおよびクロス圧延試料の 1 次再結晶集合組織と試料端部を集光加熱により得

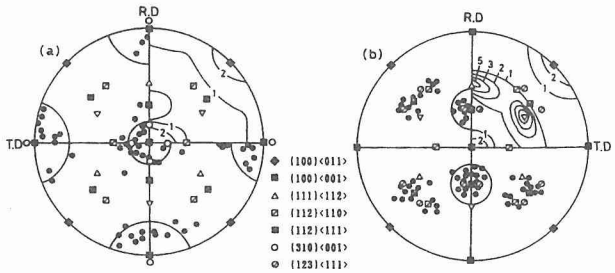


図 2 ストレート圧延による圧延率 70 %（a）および 90 %（b）試料の 1 次および 2 次再結晶集合組織を示す {200} 極点図。

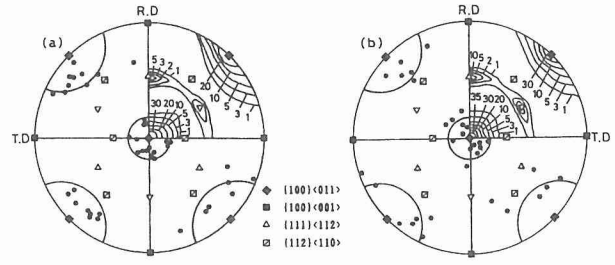


図 3 クロス圧延による圧延率 70 %（a）および 90 %（b）試料の 1 次および 2 次再結晶集合組織を示す {200} 極点図。

られた2次再結晶核粒方位を{200}極点図で示す。また，**表1**ならびに**表2**には得られた集合組織の方位関係の結果について整理して示す。1次再結晶集合組織は圧延方法および圧延率の違いにもかかわらずBCC金属で典型的に出現する3成分のうち{100}<011>,{111}<112>方位の主要な2成分によって構成されている[13)-15)]。圧延率70％のストレート圧延の場合は1次再結晶集合組織は主成分として{100}<011>方位で構成されているものの**図2**および**表1**の結果が示すように他の成分を含み，一般的に集積度が低い方位分布をとっている。圧延率90％の場合には1次再結晶集合組織は主成分として{111}<112>方位，副成分として{100}<011>方位の2成分からなる集積度の高い方位成分によって構成されている。

ストレート圧延における特徴的なことは圧延率の違いにより出現する2次再結晶核粒の結晶方位が異なることで，圧延率70％では{100}<001>および{310}<001>近傍方位を中心として分散した方位が発達し，圧延率90％の場合は{112}<111>，{123}<111>近傍方位を中心として分散し，発達した方位粒として整理することができる。この結果，得られた2次再結晶粒方位成分は1次再結晶集合組織の主成分から隔てた弱成分より出現しており，これらの方位成分が2次再結晶粒として発達したことを示している[10),16)]。一方，クロス圧延では**図3**に示したように，1次再結晶集合組織は圧延率70％および90％のどちらの場合も主成分として{100}<011>方位，副成分として{111}<112>方位をあわせもつ集積度の高い方位成分によって構成されており，圧延率が増すことによりさらに両方位成分の集積度も高まる傾向を示す。クロス圧延によって得られた2次再結晶核粒方位は**表2**の結果が示すように，圧延率70％，90％のどちらの場合においても{100}<011>近傍方位が出現し，その分散度は圧延率によって大きな相違は認められず±20度の範囲内に集積し，発達した方位粒として表すことができる。また，2次再結晶粒方位は1次再結晶集合組織の主成分{100}<011>方位に対しておよそ20度前後隔てた位置に分布している。従って，ストレート圧延で述べたようにクロス圧延の場合においても2次再結晶粒は1次再結晶集合組織の主成分から隔てた弱成分が2次再結晶核粒として発達したものと考えられる。**図4**は得られた2次再結晶核粒の優先結晶方位を圧延面に垂直な方向(N.D)および圧延方向(R.D)にすべてまとめて反転極点図に示したものである。この図から明らかなように2次再結晶核粒方位はストレート圧延の場合，圧延率70％と90％ではその方位分布が異なり，圧延面方向へは両圧延率とも分散しているが，圧延方向へはある程度集積している。クロス圧延では圧延率70％，90％のどちらの場合も圧延面および圧延方向へは同一方位が発達し，集積した方位粒をとる。しかしながら，圧延方法および圧延率の相違にもかかわらず圧延面方位に{110}近傍方位が得難い。今後この{110}面方位を得ることが急務な課題であろう。**図5**にこのような分布で分散した2次再結晶核粒の中から所望方位粒を選択して，この核粒のみを2000～2200℃の温度範囲にて帯域焼鈍を施すことによって成長させた一例を示す。

この結果，試料全体が核粒方位と同一の方位を有する単結晶を得ることができた。(a)が選択した核粒，(b)が帯域焼鈍によって成長することにより得られた単結晶であり，これらの結晶粒が下部に示したX線ラウエ写真(a'),(b')から同一方位であることが明らかである。

表1　ストレート圧延率70％および90％試料から発達した1次及び2次再結晶粒の結晶方位関係

	1次再結晶集合組織（多結晶）	2次再結晶集合組織（単結晶）
70％圧延	主成分 {100}<011> ＋ 数種の弱い副成分（ランダム集合組織）	主成分 ({100} + {310}) <001>
90％圧延	主成分 {111}<112> ＋ 副成分 {100}<011>（先鋭集合組織）	主成分 ({112} + {123}) <1111>

表2　クロス圧延率70％および90％試料から発達した1次及び2次再結晶粒の結晶方位関係

	1次再結晶集合組織（多結晶）	2次再結晶集合組織（単結晶）
70％圧延	主成分 {100}<011> {111}<112>（先鋭集合組織）	主成分 {100}<011>±20°
90％圧延	主成分 {100}<011> {111}<112>（先鋭集合組織）	主成分 {100}<011>±15°

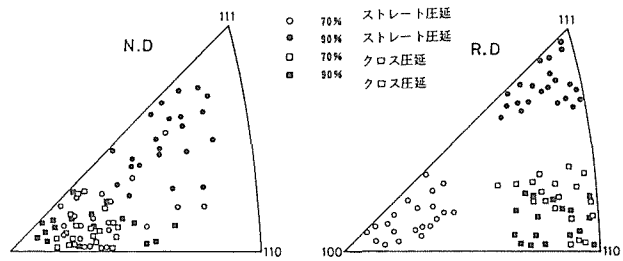


図4　圧延方法および圧延率の相違にともなって発達した2次再結晶粒の方位を示す反転極点図

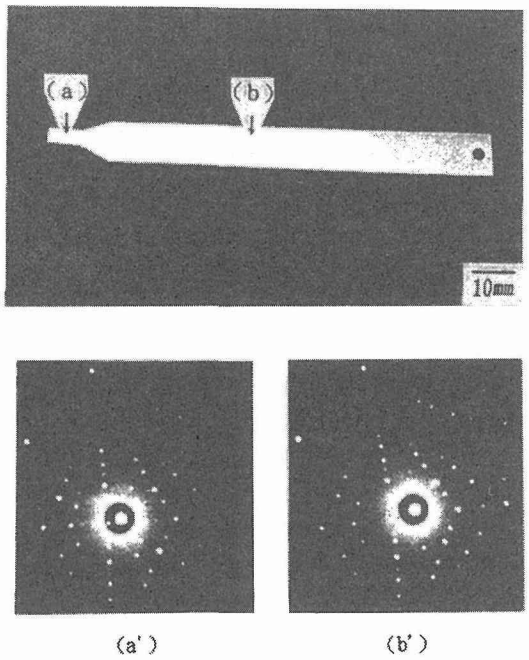


図5 帯域焼鈍法により得られた所望方位を有する単結晶のマクロ組織。ラウエ回折パターンの（a'）および（b'）は単結晶試料の（a）および（b）領域に対応する。

2.4 小括

本実験では，所望方位を有するMo単結晶を作製することを目的に，圧延方法と圧延率を変えたドープMo材を用いて帯域焼鈍を行い，以下の結果を得た。

(1) 試料端部を切り込みによって櫛状に分割し，局部加熱することにより結晶方位の異なる2次再結晶核粒を容易に得ることができた。

(2) 2次再結晶核粒方位は，圧延率70％のストレート圧延の場合には({100}+{310})<001>近傍方位，90％の場合では({112}+{123})<111>近傍方位を中心として分散した方位粒をとり，クロス圧延においては圧延率70％，90％のどちらの場合も{100}<011>方位20度前後の範囲に集積した方位粒が得られることが明らかとなった。

(3) 2次再結晶核粒の方位は圧延方法および圧延率によってもたらされる1次再結晶集合組織により大きく影響を受け，結晶学的方位関係から見れば1次再結晶集合組織の弱成分に相当していた。

(4) 試料端部を切り込みによって櫛状に分割し，局部加熱することにより得られた2次再結晶核粒の中から所望方位粒を選択して帯域焼鈍を施すことによって，所望方位を有する単結晶材料の作製が可能となった。

3. 帯域焼鈍技法による所望結晶方位を有する分散強化型Mo単結晶材の作製

3.1 緒　言

近年，Moの高温強度の改善や粒界脆性を克服することを目的として種々の希土類酸化物を添加したMo合金の研究や開発が行われているが[17)-18)]，なかでもランタン酸化物を添加した分散強化型Mo材は特に高温強度特性や耐衝撃性に優れていることから，高温炉のヒーター，リフレクタ，セラッミクス焼成用敷板などの高温部材に広く適用されている[19)]。また，これら分散強化型Mo材も2200℃以上の高温焼鈍では1次再結晶粒の異常結晶粒成長，すなわち，2次再結晶現象が認められる。当所でも各種の分散強化型Mo単結晶材料の製造技術をすでに試みている。そこで，本研究では，分散強化型Mo材を供試材として，所望結晶方位を有する単結晶材料を得ることを第1の目的としているが，すでに分解固溶型Mo材の研究で記述したように，本法による所望結晶方位制御は優先2次再結晶粒の方位制御と直接関係する手段である。そこで，本研究では第1目的を達成するために，分散強型Mo材の一つとしてランタン酸化物を添加したMo素材についてあらかじめ一連の集合組織の変化について，添加量と圧延率の二つの因子に注目して圧延集合組織および焼鈍下で生じる1次および2次再結晶集合組織にこれらの因子がどのような影響をおよぼすかについて調べた。

3.2 試料および実験方法

本実験に用いた出発素材はランタン酸化物を0.01および1.0mass％添加し，圧延率をそれぞれ85％，95％としてストレート圧延（一方向圧延）により作製された熱延板を用いた。これらの熱延板を35mm×35mm平方に機械的に切断し，表面層を機械研磨および電解研磨（濃硫酸中）をすることにより50 μm除去して試料とした。これらの試料に対して，1次再結晶材を作製するためAr雰囲気中にて1300℃，2hの焼鈍を施した。また，圧延加工後の圧延集合組織および焼鈍後の1次再結晶集合組織についてはシュルツの反射法により極点図を作成することによって解析を行なった。さらに，複数の2次再結晶粒（単結晶）を同時に作製することを目的に，圧延方向を長さ方向として幅15mm，長さ60mmに切断した試料の端部に櫛状に切り込みを入れた。この試料に対して著者らが開発した帯域焼鈍法[20)]を用いた光ビーム帯域精製装置により，試料端部をAr雰囲気中で2200℃，2hの局部的な集光加熱による高温焼鈍を施した。その結果，試料端部に櫛状に入れた切り込みの数だけ2次再結晶粒を得た。また，得られた2次再結晶粒の結晶方位についてはX線ラウエ回折技法により決定した。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 圧延集合組織の発達

図6に添加量および圧延率を変えた試料，すなわち，La_2O_3 添加量 0.01 および 1.0mass%,圧延率 85%, 95% とした試料の圧延集合組織の結果を{200},{110}極点図で示す。両極点図から判断して各試料ともに圧延集合組織の各方位成分は高融点 BCC 金属の典型的な圧延集合組織として知られる{100}<011>,{111}<hkl> および{112}<110> 方位成分からなる圧延安定方位成分が発達している[21]。しかしながら，同一な添加量の場合，(a),(b)および(c),(d)に示したように圧延率が高まることにより各方位成分の集積度が高まり，同一な圧延率の場合も(a),(c)および(b),(d)に示したように La_2O_3 添加量が増加するとともに，さらに各方位成分の圧延集合組織の集積度が高まる傾向を示す。特に各方位成分の中でも添加量の増加および圧延率の高まりとともに{111}<hkl> 方位成分の増加および集積度は他の 2 成分（{100}<011>, {112}<110>)に比べて相対的に高まっている。一般に，{111}<hkl> 方位成分の発達には次の 2 つのことが考えられる。1 つは第 2 相分散粒子が存在する場合，分散粒子はマトリックス結晶粒のすべり変形に対して拘束力となり，純金属の結晶粒界における多重すべりと同様な挙動が引き起こされることに起因していると考えられる。事実，BCC 金属の{111}<hkl> 方位成分の発達は結晶粒界から発達すると考えられている。もう 1 つはモリブデン，タングステンでは高圧延状態においてのみ急激な{111}<hkl> 方位成分の発達が認められ，その原因は高融点金属特有のすべりに対する粒界拘束力の大きさに起因しているものと考えられている[22]。

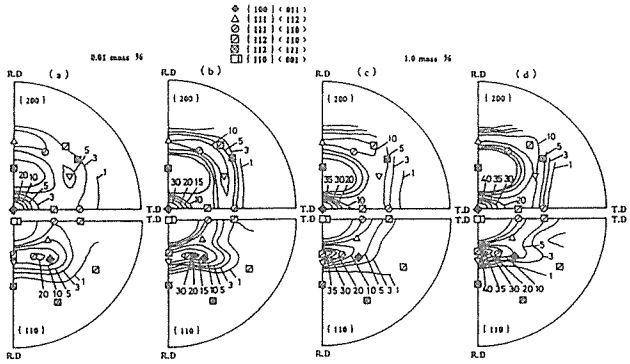


図6 ストレート圧延による圧延率 85 %（a），（c）及び 95 %（b），（d）試料の圧延集合組織を示す {200}，{110} 極点図。

3.3.2 1 次および 2 次再結晶集合組織の発達

図7および図8に La_2O_3 添加量 0.01 および 1.0mass%, 圧延率を 85%, 95% とした試料の 1 次再結晶集合組織と試料端部を局部加熱することで得られた 2 次再結晶粒方位を{200}極点図で示す。また，表3には得られた 1 次および 2 次再結晶集合組織の主成分，副成分について整理して示す。1 次再結晶集合組織は添加量 0.01mass%，圧延率 85% の場合，図7および表3の結果が示すように主成分として{100}<011> 方位，弱い副成分として{111}<hkl> 方位成分によって構成され，集積度の極めて低い方位分布を形成し

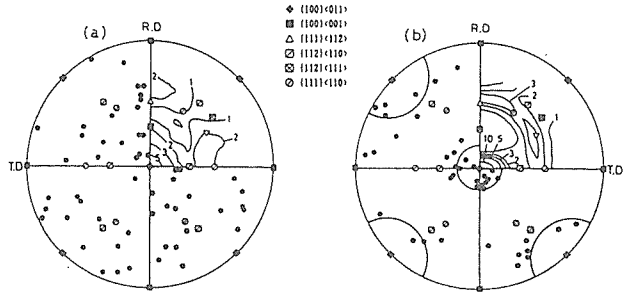


図7 ランタン酸化物添加量 0.01 質量%を含有する 1 次再結晶（焼鈍温度： 1300 ℃）及び 2 次再結晶集合組織（焼鈍温度： 2200 ℃）を示す {200} 極点図。(a) 圧延率 85 %，(b) 圧延率 95 %。

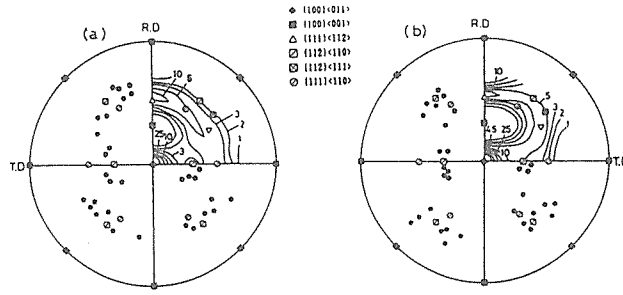


図8 ランタン酸化物添加量 1.0 質量%を含有する 1 次再結晶（焼鈍温度： 1300 ℃）及び 2 次再結晶集合組織（焼鈍温度： 2200 ℃）を示す {200} 極点図。(a) 圧延率 85 %，(b) 圧延率 95 %。

表3 ランタン酸化物添加量、圧延率の相違により生じる 1 次及び 2 次再結晶集合組織

		La_2O_3 添加量（質量%）	
		0.01	1.0
85%圧延	1 次再結晶	主成分 {100}<011> 副成分 {111}<112>	主成分 {100}<011> 副成分 {111}<112> {111}<110>
	2 次再結晶	分散方位粒	{112}<110>近傍方位
95%圧延	1 次再結晶	主成分 {100}<011> 副成分 {111}<112>	主成分 {100}<011> 副成分 {111}<112> {111}<110>
	2 次再結晶	{100}<011>近傍方位	{112}<110>近傍方位

ている。一方，圧延率 95% の場合には 1 次再結晶集合組織は主成分として{100}<011> 方位，強い副成分として{111}<112> 方位および{111}<110> 方位を合わせもつ比較的集積度の高い方位成分によって構成されている。この結果，圧延率が高まることにより 1 次再結晶集合組織の各方位成分の集積度は明らかにも高まっている。一方，添加量 1.0mass%，圧延率 85% および 95% の場合は**図 8**，**表 3** に示したように，1 次再結晶集合組織は各試料ともに添加量 0.01mass%,圧延率 95% の試料と同様な方位成分，すなわち，主成分として{100}<011> 方位，強い副成分として{111}<112> 方位および{111}<110> で構成されいているが，各方位成分の集積度は添加量 0.01mass%,圧延率 95% 試料の場合よりさらに高い集積度を有する方位分布を形成している。この特徴的な挙動は，添加量 1.0mass%，圧延率 95% の場合に極めて明白となっている。この結果，圧延集合組織の場合と同様に各方位成分の集積度は添加量および圧延率の相違が 1 次再結晶集合組織に対しても強く影響を与えるものと思われる。次に，高温焼鈍によって得られた 2 次再結晶粒方位については添加量 0.01mass%，圧延率 85% の場合，**図 7**(a)に見られるように特定の方位を示さずに広範囲に分散した方位粒が発達した。一方，圧延率 95% の場合では**図 7**(b)に示すように{100}<011> 方位を中心として分散した{100}<011> 近傍方位が出現し，その分散度はややバラつきがあるものの± 20 度の範囲内に発達し集積した 2 次再結晶粒として表すことができる。このように圧延率の相違によってもたらされた 2 次再結晶粒の方位成分および分布の出現は 1 次再結晶粒集合組織成分の集積度および分散度による相違と直接関係したもの考えることができる。一方，添加量 1.0mass%，圧延率 85% の場合は**図 8**(a)に示したように 1 次再結晶集合組織の集積度はさらに高まっており，出現した 2 次再結晶粒方位成分としてやや圧延方向に対する分散度の高い{112}<110> 近傍方位粒が出現した。また，圧延率 95% の場合は**図 8**(b)に示したように 2 次再結晶粒方位は 85% の場合と同様{112}<110> 近傍方位粒が出現しているが，その分散度は± 20 度の範囲内に集積した 2 次再結晶粒として表すことができる。

上記のように添加量および圧延率を変えて作製した分散強化型 Mo 材料の高温焼鈍後の 2 次再結晶粒は以下の 2 つの特徴的な優先 2 次再結晶集合組織が発達したものとして記述できる。1 つは{112}<110> 系集合組織，もう 1 つは{100}<011> 系集合組織である。これら 2 つの系の 2 次再結晶粒の発達については以下のように考えることができる。{112}<110> 系の 2 次再結晶集合組織の発達は添加量が多く，高圧延率により形成された先鋭な{111}(<112>+<110>) 方位の 1 次再結晶集合組織をマトッリクスとした場合に出現すると考えられる[23]。本実験試料の添加量 1.0mass%, 圧延率 85% および 95% の場合，すでに述べたように 1 次再結晶粒がより先鋭な{111}(<112>+<110>)方位集合組織を有することから，1 次再結粒方位成分中弱成分として存在している{112}<110>1 次再結晶粒が周辺マトリックス粒を喰って発達したものと考えることができる。また，本系の{112}<110> 優先 2 次再結晶粒近傍方位は**表 4** が示すように結晶学的な関係から{111}<110> 優先 1 次再結晶粒方位をマトッリクスとして R.D（圧延方向）軸に平行な約 20 度の回転関係で表示できる。

一方，{100} <011> 系優先 2 次再結晶集合組織の発達については，特に{100} <011> 近傍方位粒の場合，1 次再結晶集合組織が強い{100} <011> 方位を有する場合に出現している[24]。したがって，{100} <011> 近傍 2 次再結晶粒の発達は強い{100} <011>1 次再結晶集合組織をマトリックスとして結晶学的には{100} <011> 方位から 20 度前後隔てた位置に分布している弱方位成分が周辺マトリックスを喰って発達したものと考えられる。また，本系の{100} <011> 優先 2 次再結晶粒近傍方位は**表 4** が示すように結晶学的な関係から{100} <011> 優先 1 次再結晶粒方位をマトリックスとして RD（圧延方向）および TD（板厚方向）軸に平行な約 20 度の回転関係で表示できる。以上のように，優先 2 次再結晶粒方位の発達に関してはよく知られているように 1 次再結晶集合組織中の弱方位成分が優先 1 次再結晶集合組織との間に大傾角粒界を構成できる条件にある場合に発達すると考えることができる。

表 4　2 次再結晶優先方位成分と 1 次再結晶方位成分との結晶学的な関係

1 次再結晶方位成分	結晶方位関係	2 次再結晶優先方位成分
{100}<011>	圧延・板厚方向に平行な<110>軸廻り 0°± 20°	{100}<011>近傍方位
{111}<110>	圧延方向に平行な<110>軸廻り 20°±10°	{112}<110>近傍方位

3.4. 小括

本実験では，La_2O_3 分散強化型 Mo 材について添加量と圧延率を変えることによって，圧延および 1 次再結晶集合組織と高温焼鈍下で生じる 2 次再結晶粒方位成分がどのような影響を受けるか検討し，以下の結果を得た。

(1) 圧延および 1 次再結晶集合組織は La_2O_3 添加量が増加し，圧延加工率が高まることにより BCC 金属として知られている典型的な圧延安定方位成分および 1 次再結晶方位成分である（{100}<011>,{111}<hkl>,{112}<110>）が発達し，同時に各方位成分の集積度が高まった。

(2) 高温焼鈍により出現した 2 次再結晶優先方位は添加量および圧延率に影響を受けるばかりでなく，出現した{100}<011> 近傍方位および{112}<110> 近傍方位は 1 次再結晶集合組織の方位成分と直接関係し，1 次再結晶集合組織の弱方位成分に相当していた。

(3) 高温焼鈍により出現した 2 次再結晶優先方位成分は 1 次

再結晶集合組織の主成分および強い副成分との間に結晶学的な方位関係として，圧延方向(ND)，板厚方向(TD)に対して平行な<110>軸20度から30度の回転関係にあった。
(4)本研究で用いたランタン酸化物分散強型Mo材料も帯域焼鈍技法により上記の優先2次再結晶粒方位からなる所望結晶方位を有する単結晶材料の制御と製造が可能であった。

4. 結言

本研究では固相プロセスにより耐熱金属単結晶の結晶方位制御の自由な制御技法とその製造方法を確立することを目的として行われ，紙面の制約からモリブデン金属のみを対象に検討した典型的な結果の一例を記述した。本研究における所望方位の制御技法は固相プロセスの中で冶金学的には2次再結晶現象（異常結晶粒成長現象）を利用していることから，いうまでもなく高温焼鈍により出現する優先2次再結晶核粒の制御が重要である。この認識の基に優先2次再結晶核粒方位が加工方法，加工率，添加物量および種類などと一連の関係を有するといえる。このことから本実験結果が示すように圧延方法，圧延率，添加物量により2次再結晶核粒方位の制御が可能であり，所望方位が結晶学的（三角投影図上）にかなりの範囲で網羅することが可能であることを示した。また，本技法は耐熱金属の典型的な一つであるタングステン金属にも応用され成功を収めている（特許第2920202号，USA.Patent.No.5916363)。また，酸化物および炭化物などの分散強化型および析出強型モリブデン材料にも単結晶製造はもちろんのこと結晶方位制御に成功を収めた（特許第27026669号および第2535774号)。

参考文献

1) T.Fujii,R.Watanabe and Y.Hiraoka: J.Less-Common Met.,96(1984)297.
2) T.Fujii,R.Watanabe and Y.Hiraoka: J.Less-Common Met.,97(1984)163.
3) T.Fujii,R.Watanabe and Y.Hiraoka: J.Less-Common Met.,99(1984)77.
4) P.I.Welch and G.J.Davies:Texture and Microstructure 6(1983)21.
5) 藤井忠行，岡本謙一：粉体および粉末冶金，36(1989)819.
6) 中島正三郎，高橋邦秀，原勢二郎：鉄と鋼, 80(1994) 49.
7) 上平一茂，本多均一，藤井忠行：粉体および粉末冶金,42(1995)1190.
8) T.Fujii,Y.Hiraoka and R.Watanabe:U.S.Patent, No.4491560.
9) 藤井忠行，平岡　裕，渡辺亮治，岡本謙一：特許1688235号
10) T.Fujii,R,Watanabe,Y.Hiraoka and M.Okada: Met,Sci and Eng.,68(1984)45.
11) Y.Ohba,Y.Tamura and T.Fujii:Trans.JIM,12(1971)348
12) 長崎誠三編：金属物理実験室，アグネ出版，(1964)2.
13) M.Semchysen,G.A.Timmons:Trans.AIME,194(1952)279.
14) J.W.Pugh:Trans.Metall.Soc.AIME,212(1958)637.
15) T.Fujii,Y.Ohba:Proc.6thICOTOM,Tokyo,ISIJ,1(1981)628.
16) 武部克嗣，藤井忠行：粉体および粉末冶金，36(1989)284.
17) M.Endo, K.Kimura,T.Udagawa, S.Tanabe and K.Sato: Proc. 12th Inter. Plansee Sem., vol.1(1989)37-52.
18) 瀧田朋広，武部克嗣，五十嵐廉：粉体および粉末冶金45(1998)453-458.
19) 武部克嗣，瀧田朋広，田辺成光，五十嵐廉“ほか”：東タン技報，4(1993)24-29.
20) 上平一茂，本多均一，藤井忠行：粉体および粉末冶金44(1997)770-774.
21) T.Fujii, R.Watanabe, Y.Hiraoka and M.Okada:J.Less-Common Met., 97(1984)
22) Y.Ohba and T.Fujii: Proc. 6th ICOTOM, Vol.1 (1981) 291.
23) 武部克嗣，藤井忠行:粉体および粉末冶金 36(1989)284-291.
24) 上平一茂，本多均一，藤井忠行：粉体および粉末冶金，42(1995)1190.

研究発表

(口頭)

1) 帯域焼鈍法による所望方位を有するMo単結晶の作製，上平一茂，本多均一，藤井忠行，粉体粉末冶金協会秋季大会，1997，10。
2) 帯域焼鈍法による高融点金属の結晶方位制御に関する研究，藤井忠行，スーパーマテリアル研究会，岡山理科大学，1998年2月。
3) La_2O_3分散強化型Mo板の2次再結晶挙動，上平一茂，本多均一，藤井忠行，粉体粉末冶金協会秋季大会，1998年11月。
4) 高融点金属単結晶材料の高性能化のための技術開発（研究進歩賞受賞講演)，藤井忠行，1998年11月。

(誌上)

1) 帯域焼鈍法による所望方位を有するMo単結晶の作製 上平一茂，本多均一，藤井忠行，粉体粉末冶金協会誌，44(1998)770-774.
2) Crystallographic Orientation Relationships between the Primary and Secondary Recrystallized Grains In Multi-Layer Molybdenum. 本多均一，藤井忠行，粉体粉末冶金協会誌，45(1998) 801-805.
3) 分散強化型Mo板の焼鈍集合組織におよぼす圧延率とLa_2O_3添加量の影響：上平一茂，本多均一，藤井忠行

粉体粉末冶金誌，47(2000)268-272.
4) 分散強化型 Mo 板の 2 次再結晶粒成長挙動：上平一茂，本多均一，藤井忠行，粉体粉末冶金誌，投稿中。
5) 高融点金属単結晶材料の複合化および高性能化に関する研究：藤井忠行：粉体粉末冶金誌，47(2000)811-818.

（特許）

1) Oriented Molybdenum or Tungsten Single Crystal and Munufactureing Method Thereof:USA Patent, No.5916363
2) 分散強化型モリブデン単結晶とその製造方法　藤井忠行，本多均一，特許第 2702669 号
3) 析出強化型モリブデン単結晶とその製造方法　藤井忠行，本多均一，特許第 2535774 号
4) モリブデンまたはタングステンの結晶方位制御単結晶とその製造方法，藤井忠行，本多均一特許第 2920202 号

高輝度X線を利用した鉄鋼材料解析の調査研究

人当研究費研究
材料創製ステーション
津崎兼彰，木村一弘，梅澤　修，原　　徹
評価ステーション
高橋稔彦，大村孝仁，早川正夫
精密励起場ステーション
山内　泰
平成10年度～平成11年度

要約

「高輝度X線を利用した鉄鋼材料解析の研究調査」として、バルク材料の内部で生じる変形・破壊現象と金属組織の関わりについて直接的な実験事実を明らかにすることを目指し、最新の大型（高輝度）放射光施設であるSPring-8を利用した材料研究開発の可能性を調査した。
具体的な調査項目は、以下の分野に絞った。すなわち、
(1) 放射光X線実験の基本習得
(2) 屈折イメージングによる金属バルク試料内のき裂および人工き裂の可視化
(3) 屈折イメージングによる金属バルク試料内の第二相の可視化
(4) メスバウアー分光によるスチールコードのC元素の存在状態解析
である。調査は意欲的に行われ、その結果を調査報告書にまとめ、発刊した。実験を経験し、問題点がより明らかになるにしたがい、従来、材料研究者の立場から漠然と考えていた課題や理解が整理・明確化できた。

1　緒言

1997年9月に「鉄鋼のSRへの利用検討会」が設置され、「鉄鋼材料へのSR特にSPring-8の利用の検討に関する調査」が行われた。同検討会では、外部講師を招聘して勉強会を開催し、課題の抽出を図った。その中で、点光源トポグラフィ（屈折法イメージング）利用の研究、および、メスバウアー分光利用の研究について活動を継続することを答申し、本調査研究が発足した。具体的には、以下の基礎的研究課題が抽出された。

(1) 鉄中の炭化物や金属間化合物等の第2相の可視化
(2) 水素脆性き裂の検出と組織因子の抽出
(3) バルク試料内部に形成される数ミクロン～数十ミクロン単位の微小き裂や欠陥の可視化と局所応力の検出

SPring-8は、X線領域における高輝度・広波長域のスペクトルを発生することから、鉄などのX線透過能が低い物質に対して、高輝度・短波長（硬X線）のビームを利用した解析に期待がかかる。姫路工業大学理学部との共同研究のもと、兵庫県ビームライン（BL24IN）を用い、放射光を用いた実験がどのように行われるか、屈折法イメージング実験にあたりどのような試料準備が必要か、モデル材料による屈折イメージングコントラストの観察、またそれらのコントラストと亀裂、空洞、介在物などの大きさ、組織や材質などとの関連を観察することによって今後の展開への可能性を調査した。

また、鉄鋼材料への放射光メスバウアー分光の適用可能性を念頭に、スチールコードにおけるフェライト相中のCの存在状態について、通常のメスバウアー分光による解析を試みた。

2　ビームラインと屈折イメージングの概要

2．1　兵庫県ビームライン

SPring-8に設置された兵庫県ビームライン（BL24XU）は、産学官の連携による産業利用を掲げて1998年10月より稼働を開始した。現在、**図1**に示すような運営体制がとられ、課題申請やユーザータイム配分がなされている[1]。1998年11月の第12サイクルから1999年6月の第7サイクルまでにビームラインを利用した研究者総数は153名にのぼる。その内訳は、実験ハッチA：67名（企業36，国公立研12，大学19）、実験ハッチB：14名（企業4，国公立研9，大学1）、実験ハッチC：72名（企業26，国公立研19，大学27）である。

BL24XUは、①8の字アンジュレータの採用により、波長選択性が高く、水平・垂直両偏光の利用が可能、②大型のダイヤモンド結晶モノクロメータを新たに設計して2mオフセットの分岐ビームラインを2本設置し（実験ハッチA，B）、3つの独立した実験を同時並行で実行可能、③実験ハッチCでは、40mmオフセットの分岐ビームラインに加え、白色ビームが提供される、等の特徴を有する[2]。各実験ハッチは、ハッチA：構造解析（イメージングプレート回折計）、ハッチB：材料評価（表面X線回折装置，全反射表面蛍光X線分析装置）、ハッチC：マイクロビーム・医学利用（マイクロビーム実験装置，X線CT装置）

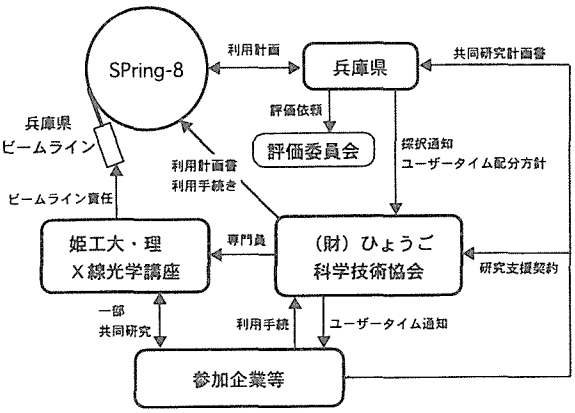


図1　兵庫県ビームラインの運営体制

として位置づけられ、分析装置の整備がなされてきている。**図2**に8の字アンジュレータの輝度を示す。また、以下に光学系の概要を列記する[3]。

(1) 挿入光源
- 形式：水平・垂直偏光用真空封止型（8の字）アンジュレータ
  周期長＝26 mm，周期数＝172
- 標準的な使用エネルギー（ID Gap＝11.3 mm）
  1次光：9.6 keV（水平偏光）
  1.5次光：14.4 keV（垂直偏光）
- 電子ビームパラメータ
  ι_x=76.7 μm, ι_y=24.3 μm
  ι_x=76.7 μrad, ι_y=4.85 μrad
- 輝度：～1×10^{19}
  photons/sec/mrad^2/mm^2/0.1%b.w.@100mA

(2) 分光器のエネルギー範囲（実験ハッチC）
- 40 mmオフセット分光器C
- ブラッグ角範囲：3～25°

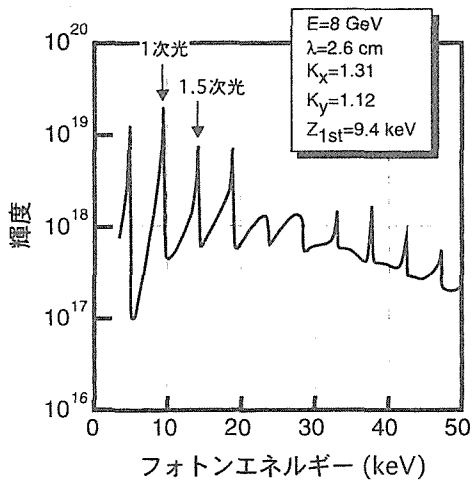


図2　8の字アンジュレータの輝度

- エネルギー範囲：4.7～37.8 keV（Si(111)）

(3) 結晶光学系を用いた平面波の生成（実験ハッチC）
- 非対称反射によるビームの拡大：屈折コントラスト撮像
  → 新しい医学診断法や非破壊検査法の開発
  2結晶による1次元拡大（水平方向）＋試料走査（垂直方向）
  4結晶による2次元拡大
- 逆非対称反射によるビームの縮小：マイクロビーム生成
  → 局所領域の結晶性評価
  4結晶による2次元縮小

2. 2　屈折X線によるイメージング[4),5)]

SPring-8における特徴的な研究および測定法としては、以下が挙げられる[6)]。

(1) 磁性研究（高強度、高エネルギー、高エネルギー分解能、偏光特性）
  中性子線との相補性、X線吸収端近傍における共鳴現象、
(2) 非弾性散（高エネルギー、超高エネルギー分解能）
  中性子線との相補性
(3) 高圧（高エネルギー、高輝度、マイクロビーム）
(4) 干渉性X線（コヒーレントX線）／平行X線の利用
  Speckle spectroscopy、屈折コントラスト法
(5) 核共鳴散乱(高輝度X線、超高エネルギー分解能)
  放射光メスバウア分光
(6) 高エネルギーX線回折(高エネルギー、高強度)

X線の発見以来100年間、吸収像（X線の影絵）のイメージングが続いてきたが、X線の屈折（位相差）で像を形成する新しい原理が見いだされた[6)]。SPring-8においても上記の項目（4）にあるように注目すべき一手法となっている。屈折コントラスト法の特徴は、①分解能は細胞レベルである、②コントラストは分解能が向上すれば増大する、③被爆線量を低くできる、等であり、材料科学、生命工学、医学診断などの広い分野で利用されているX線イメージング技術が革新される可能性が出てきた。1.4 Åの分解能が得られると蛋白質の水素を識別できることになる。従来、軟X線領域ではゾーンプレートを用いて20 nmの集光が実現しているが、硬X線の集光には技術的課題のため集光径はサブミクロンに留まっている。しかし、透過能の高い硬X線を用い、X線の屈折や位相差で非破壊観察する手法が検討されてきている。

X線の屈折率は密度（正確には電子密度）で決まり、X線が通過する2つの媒体での位相のずれ、またはその境界での屈折角は、密度差に比例する。したがって、X線も光と同様に密度の異なる二つの物質の境界で屈折する。**図3**に吸収コントラストと屈折コントラスト形成の概略図を示す。位相シフトには波面が歪むことに起因したX線の屈折がともなう。このため、元の光軸からずれた光線はそこで他の光線と干渉して回折図形を発生させる。分解能が向上すれば、金属系材料においても有効な分析手法となると期

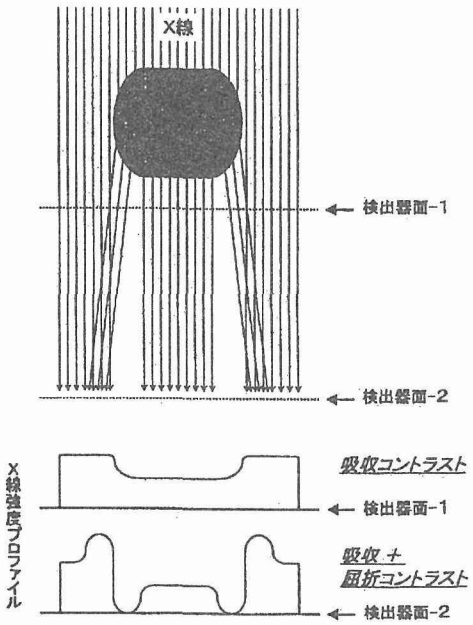


図3　吸収コントラストと屈折コントラスト

待されている[7]。キャピラリー管あるいはミラーなどにより高分解能な点光源が得られれば、点光源トポグラフィによる微小領域の解析が可能となる。しかし、X線の屈折角は光ほど大きくないので、屈折X線イメージングには極めて平行性の高いX線ビームが必要である。通常のX線管で平行ビームを作ると強度が低くなってしまい、露出に数時間を要することから、放射光が不可欠である。**図4**にマウスに適用した例を示す[6]。X線ビーム上にマウスを置いて、5～7m後方でマウスを透過したX線ビームを観察すると、

図4　マウスの屈折コントラスト像

X線の吸収による陰影（いわゆるレントゲン写真）の他に、X線の屈折コントラストが見られる。屈折コントラストのついた画像は、密度の異なる物質の境界面が強調されることから、骨等の輪郭部がはっきりと写しだされる。

3　調査内容

3. 1　拡大ビームの生成

実験を実施したBL24XUでは、前述のように、通常はSi111対称反射を利用して単色化されたビームを使用するようにモノクロメータがセッティングされている。この構成は目的に応じて変更することも可能であるが、本研究では最も高い輝度が得られるSi111対称反射のセッティングを採用した。モノクロ化されたビームは、ハッチ内に導入された後、さらに変更を加えることが可能である。本研究では、数10mmサイズのバルク試料を対象としているので、より広範囲な観察を可能にする拡大ビームが必要である。これを得るためにSi511非対称反射を利用した光学系の設置を試みた。その原理について**図5**に示す。使用する単結晶表面{001}と反射に利用する面とのなす角をα、反射に利用する面と入射ビームとのなす角θ_Bとし、結晶表面と垂直方向における入射および反射ビームの幅をそれぞれw_1、w_2とすると、ビーム幅の比bは、

$$b = \frac{w_1}{w_2} = \frac{\sin(\theta_B - \alpha)}{\sin(\theta_B + \alpha)} \qquad (1)$$

となる。反射に用いる面指数は、輝度の低下を極力抑えるために低指数のものが選ばれる。また、(1)式によると、拡大率bはαが大きいほど大きな値が得られる。これらの条件を満たす面指数として、本研究では<110>晶帯軸上の{511}を用いた。同じ晶帯軸上の面指数としては{511}の他にも例えば{311}が考えられるが、{311}の場合はα =25.239°であり、かつブラッグ条件を満たすθ_Bがθ_B=14.621°であるので結晶表面の{001}に対する入射角θ_B-αが負の値となってしまい、反射面指数として採用することができない。

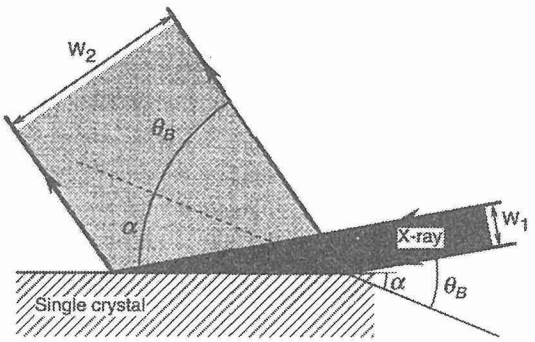


図5　非対称反射の幾何学

反射面として{511}を用いる場合、α=15.793°、θ_B=23.295°より、拡大率は1/b=4.829と計算される。実験ハッチ内には、**図6**に示すように対称的に2結晶を配置し、これによって入射方向と平行に反射ビームを取り出す。また、2結晶で反射を行ったビームの最終的な拡大率は、$(1/b)^2$=23.319となる。本研究では、水平方向にビームを拡大するように結晶を配置した。これによって、幅10mm以上のビームを得た。鉛直方向の拡大は同じ方法によっても可能であるが、さらに2結晶の反射を用いると像観察に必要な輝度が得られなくなる可能性がある。このため、X線を検出するフィルムと試料を上下方向に同期して移動させ、試料内を走査して観察を行った。これによって数10mm以上の広い視野の観察に成功した。

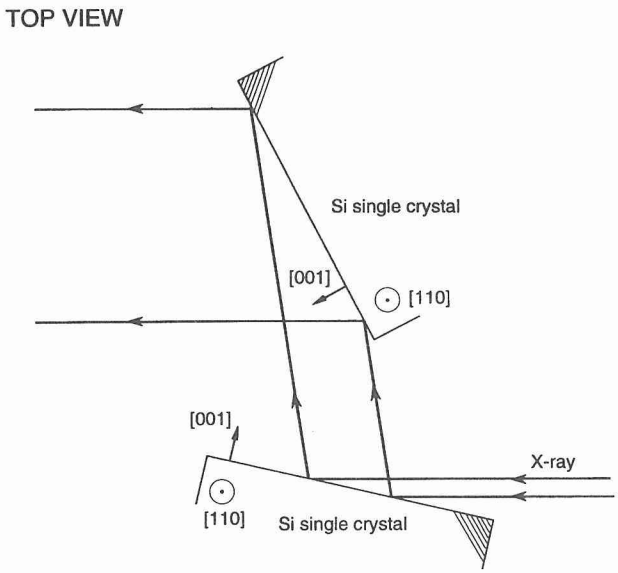


図6　非対称反射2結晶の方位と配置

3. 2　ステンレス鋼中の疲労き裂の観察

上記の拡大ビームを用いて、ステンレス鋼中に存在する疲労き裂の観察を行った。用いた供試鋼はSUS316オーステナイト系ステンレス鋼である。溶体化処理後、幅50mm、厚さ10mmのCT試験片に成形し、応力拡大係数範囲ΔK=15MPa・$m^{1/2}$、応力比R=0.15の一定条件で繰り返し応力を負荷して疲労き裂を約10mm導入した。除荷後、幅12mm、長さ20mm、最大厚さ3.5mmのくさび形に切り出して表面を機械研磨し、観察用試験片とした。このとき疲労き裂面と試験片との方位関係は、**図7**に示す通りである。また、ビームに対する方向は、き裂面をビームに平行に、かつビームが試験片の厚さ方向を貫く向きに設置している。

図8は、観察結果の1例である。(a)の中心付近の白い線状のコントラストがき裂に対応すると考えられる。(b)はそ

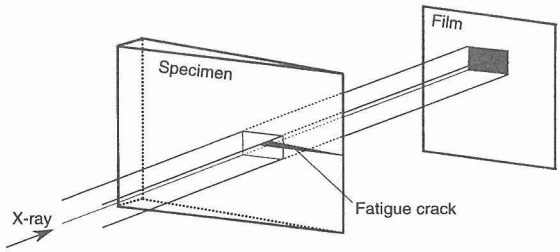


図7　疲労き裂を導入した試験片とフィルムの配置

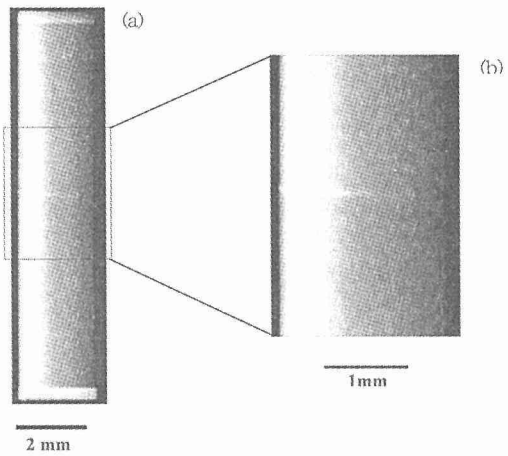


図8　疲労き裂先端付近の透過X線像
(b)は(a)の拡大図

の部分を拡大したものである。試験片とフィルムの位置関係から判断して、き裂の進展方向は図中左から右である。しかし、像が不鮮明であるため、き裂先端の特定はできない。このようなコントラストは、空洞化したき裂部分と試験片部分との密度差による吸収コントラストと考えられる。同じように密度差によって形成されるコントラストとして、屈折コントラストが知られているが、この図では明確に確認することは出来ない。その理由として考えられるのは、第1にき裂面が必ずしも厳密にビームと平行になっていないため、ビームの上流側表面と下流側表面の像が重なってしまう点である。これは、予き裂のき裂面とビームとを完全に平行に設置することは不可能であるため避けることは難しい。理由の第2は、き裂面が完全な平面でないため、き裂面が投影される範囲内に吸収コントラストの斑ができてしまい、それらと屈折コントラストが重なってしまう点である。特に、試験片表面付近では、切り出しや機械研磨によって端部の角が丸くなっていると考えられ、これが吸収コントラストを生み、屈折コントラストと混同する可能性がある。

また、き裂以外の欠陥等の下部組織については特定することが出来なかった。き裂以外の部分には微細なコントラストが形成されているが、その原因についてはさらに系統

的な実験を行わなければ特定するのは難しい。

3. 3　各種金属材料の屈折コントラスト

3. 3. 1　試料

試料には以下の3種類のものを用意した。

(1) 鉄鋼(IF鋼)
(2) 純Al
(3) Al-Si合金
(4) 球状黒鉛鋳鉄

(1) (2) に用いた試料の形状を**図9**に示す。**図9**(a)は試料の写真、(b)は側面図である。幅30mm、高さ20mmで厚さは左側最厚部が2mm、右側が～0mmの楔状で、上下にそれぞれ幅0.5mm、1mmのスリットが切ってある。また、幅30mm、高さ20mm、厚さ0.5mm、1mmの同じ材質の板を数枚用意した。(c)のようにこの板をスリット板両面に接着することによってスリットが仮想的な試料内空洞の役目を果たし、この空洞が試料左側に行くにしたがって大きくなることを狙っている。この試料に垂直な方向からX線を入射する実験の他に、試料を20度、または40度回転させてX線を入射して撮影する実験も行った。

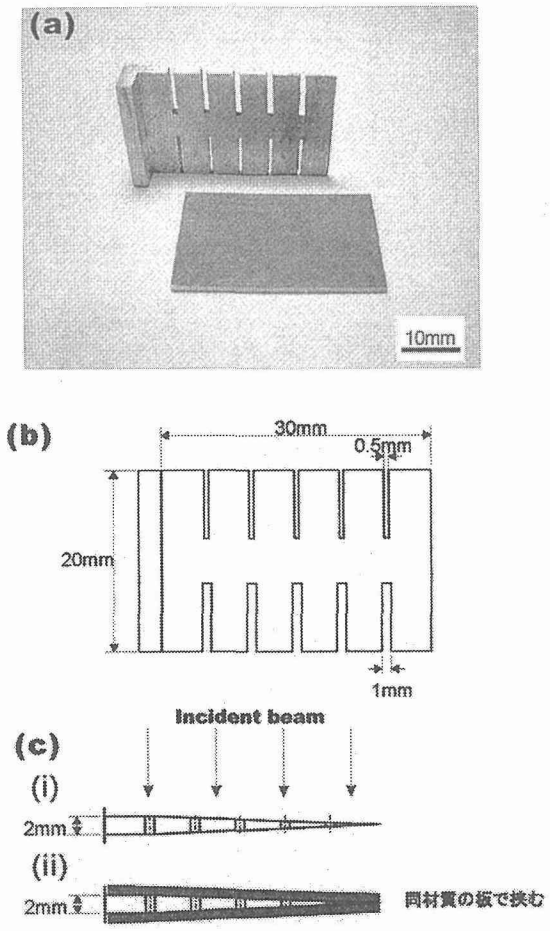


図9　Al試料 (i)、(ii) の形状

3. 3. 2　実験条件

フィルムは試料直後、上流側、下流側の三カ所にセットした。**図10**に実験ハッチ内の写真を示す。**図10**は上流側架台で、(a)は試料付近を上流側から見たもので、(b)は下流側から見たものである。試料直後13cmにフィルム(1)、96cm下流側にフィルム(2)をセットした。また。下流側架台にはフィルム(3)をセットした。試料とフィルム(3)との距離は279cmである。入射ビームは15keVで、Si(511)逆非対称により水平方向にビームを拡大した。

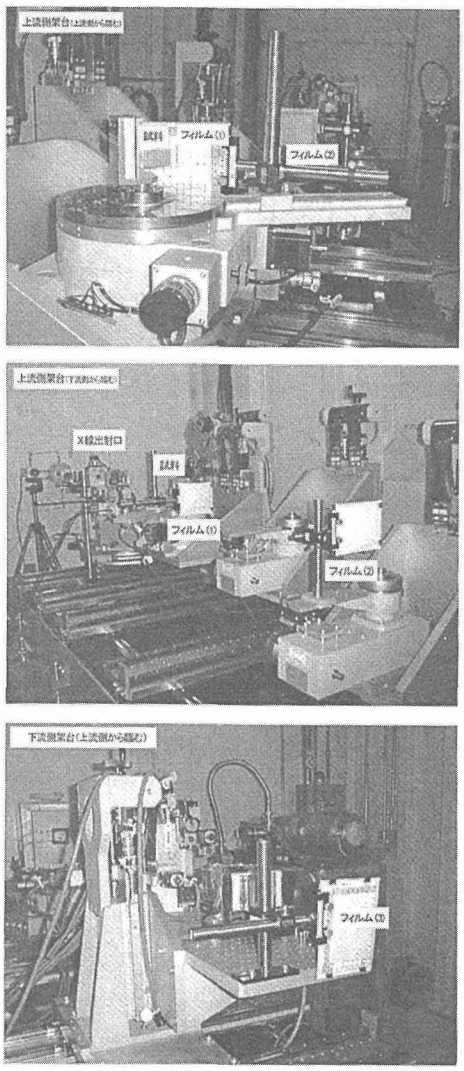


図10　実験装置とフィルムの配置

3. 3. 3　実験結果

(115)反射が幅30mmの試料を十分カバーできる幅を持っていた。そのため撮影はone-pathで行うことも可能であったが、試料厚さが薄いところと厚いところで露出時間を変えてtwo-pathで撮影したものもある。また、試料厚さが薄い部分の撮影ではX線出射口の部分に約1mm厚のAl板を置き、減衰したものもある。以下に各試料の観察結果に

ついて概略を記す。

(1) IF 鋼

IF 鋼については、設定した実験条件では十分な透過光が得られないと判断して実験を行わなかった。

(2) 純 Al

図 9 の試料について、次の実験を行った。

(i) スリット板のみで撮影（**図 9**(c)-(i)）

スリットが仮想的なクラックの役目を果たす。

(ii) スリット板の両側を 1mm 厚の Al 板でサンドイッチしたもの。（**図 9**(c)-(ii)）

スリットが仮想的な内部空洞の役目を果たす。

(iii) 試料を入射ビームに対して垂直から 20 度傾斜させる。（**図 11**(a)）

(iv) 試料を入射ビームに対して垂直から 40 度傾斜させる。

(iii)と(iv)は、いずれもスリット板の両側を約 0.5mm 厚の Al 板でサンドイッチしたものを用いた。試料の内部空洞が鋭角のエッジを持っていることに相当する。

これらのうち、(iii)スリット板の両側を Al 板で挟んで 20 度傾斜させたものについての結果を示す。**図 11**(a)は試料と入射 X 線との関係、(b)は撮影結果の全体像である。試料内部に鋳造組織のコントラストが観察される。スリット板と両側に挟んだ Al 板と組織の向きが逆になっていたため、それらが重なって見えている。このようなコントラストはそれぞれの結晶粒の方位が異なるために現れる回折コントラストによるものであることを確認した。この写真の下部の 1.0mm 幅スリット(a), (b)の部分を拡大したものを**図 11** に示す。これらのスリットは試料厚さが異なる。20 度傾けているためにスリットが入射 X 線に対して平行ではなく、内部の空洞がエッジ状になっていることがわかる。空洞側面に見えている線は加工によるものだと思われる。どの写真においても Al と空気の密度差による屈折コントラストが黒い線として見えている。

(3) Al-Si 合金

本合金は Al 中に Si が晶出しているものである。**図 12** に観察結果を示す。Si によると思われるコントラストは観察できなかった。

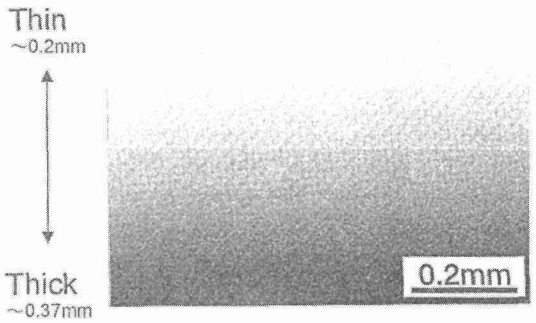


図 12　Al-Si の実験結果

(4) 球状黒鉛鋳鉄

図 13 に観察結果を示す。試料厚さは約50μmである。試料中に観察される白い粒状のものが黒鉛だと考えられる。写真から解析すると大きさは約50μmであった。

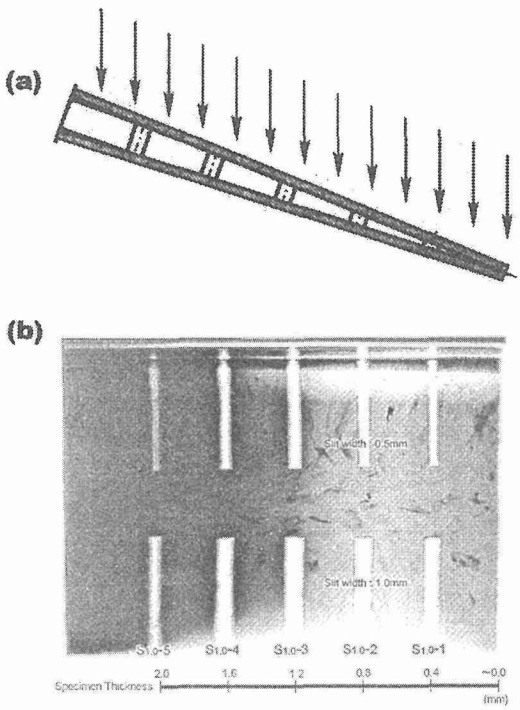


図 11　Al 試料の実験結果

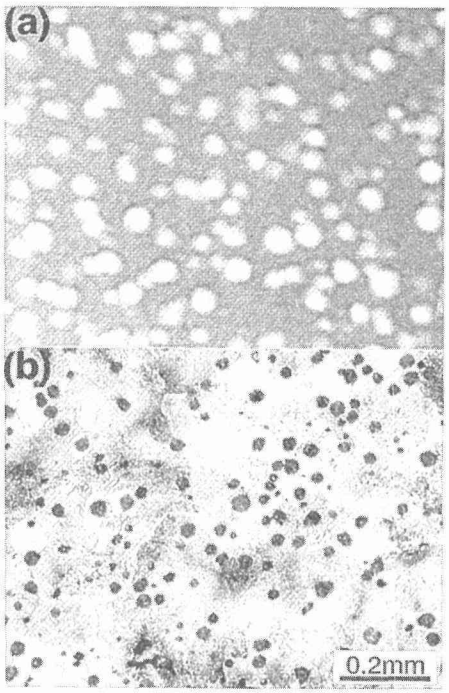


図 13　球状黒鉛鋳鉄の実験結果（a）と光学顕微鏡写真（b）

同様の試料の光顕による観察結果を図13(b)に示す。透過による観察では、光顕観察より若干大きめに観察されているが、オーダーとしては変わらないものであった。この写真の場合は屈折コントラストによる線は観察できない。

3. 3. 4 まとめ

実験時に設定されていた条件では、鉄鋼材料の内部観察をするためには試料が非常に薄い必要があることがわかった。AlやAl-Si合金の試料では、今回の実験条件でもX線は十分透過した。Al試料内部の模擬的な空洞も観察でき、また、空洞のエッジ付近に屈折コントラストが観察できた。したがって、より高エネルギーの放射光を用いた実験が可能であれば鉄鋼材料でもある程度の厚さを持った試料のき裂付近の屈折コントラスト観察が可能だと考えられる。ただし、球状黒鉛鋳鉄では試料内部の黒鉛の周りでの屈折コントラストが観察できなかった。この原因についてはさらに考察が必要である。また、今回の実験では試料直後にフィルムを置いて、試料の大きさと等倍での写真撮影を行ったが、非対称反射を用いた二次元的な拡大をした精度の高い観察が可能であればさらに応用範囲が広がると考えられる。今回は拡大像観察は一次元の拡大を予備的に行ったが、良い像は得られなかった。より精度の高い拡大像観察は装置の設計、製作が必要である。

3. 5 スチールコードのメスバウアー分光

3. 5. 1 はじめに

スチールコードは最高強度を示す鋼として知られている。パーライトが非常に微細かつ伸線方向に配向した組織を呈する。近年、冷間強加工を施したスチールコードでは、フェライト相中に固溶限以上のCが存在することや、セメンタイト相はナノクリスタルとなっていることなどが報告されており、スチールコードの強度発現機構について興味が持たれている。

3. 5. 2 実験方法

供試材は新日鐵（株）製の実炉出鋼材で、1.8 mm径の線材である。主要な化学組成は、Fe-0.97C-0.21Si-0.3Mn-0.21Cr (wt%)である。これにパテンティング処理（950 ℃ - 80 s加熱後、鉛浴中に12 s浸漬）と、燐酸亜鉛被膜処理を施し、熱処理材とした。さらに冷間引抜きを施し、伸線材（η =3.58 ：引張強度 TS=3843 MPa、およびη =5.11 ：TS=5174 MPa）とした。熱処理材および伸線材を任意の長さに切断し、それぞれ径20 mmの領域を充填するように粘着テープに貼りつけた。各試料を有機接着剤で固定しながら両面を機械研摩し、約50 mm厚にして測定に供した。
X線回折測定は、理学電機製RINT2000広角ゴニオメータ(高分解能)を用い、ターゲットはCu K α, 40 kV - 300 mA、走査範囲2 θ ： 30 ～ 120° の条件で行った。

メスバウアー分光測定は、Co線源を用い、293 Kおよび77 Kで透過法により測定した。

3. 5. 3 実験結果

フェライト相ピークは、(110), (200), (211), (220), (310)の各格子面に検出され、それらの相対強度比も粉末法による標準データと良く対応する。しかし、セメンタイト相のピークは検出できなかった。フェライト相ピークの半価幅は、冷間加工歪みの導入にともない増大しており、特に高角度側で顕著である。(211)ピークでは、僅かにピーク分離の傾向らしきものが見られるが、はっきりしない。

メスバウアー分光プロファイルには、測定温度による大きな違いは認められない。図14に冷間伸線材（η =3.58）の77 Kにおけるメスバウアー分光プロファイルを示す。プロファイル解析の結果、Fe-FeおよびFe_3Cの他にBCC-Fe格子中の1stおよび2nd近接位置にCの存在を仮定しないとプロファイルのフィッティングができない。フェライト相中のC原子がBCC格子の4面体位置にしていると仮定すると、2.3at%Cが存在することとなり、固溶限を大きく上回るCの存在が推定される。また、熱処理材ではFe_3Cはシャープなプロファイルを示すのに対し、伸線材はプロファイルがブロードになる傾向を示し、冷間加工によってセメンタイト相に欠陥が導入されていることが裏付けられる。しかしながら、熱処理材においても、Fe-FeおよびFe_3Cのみによるプロファイルフィッティングが困難であり、Cの存在状態については詳細な検討・解析が必要である。

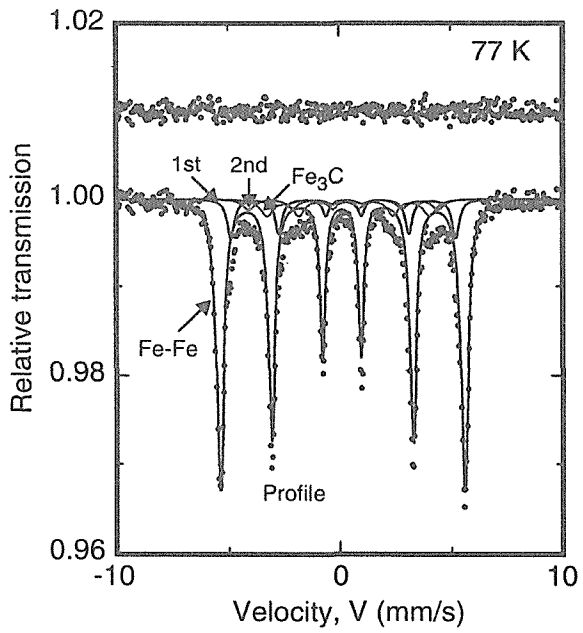


図14 冷間伸線材（η =3.58）のメスバウアースペクトルとフィッティングプロファイル

4 結言

「高輝度X線を利用した鉄鋼材料解析の研究調査」として、バルク材料の内部で生じる変形・破壊現象と金属組織の関わりについて直接的な実験事実を明らかにすることを目指し、最新の大型（高輝度）放射光施設であるSPring-8を利用した材料研究開発の可能性を調査した。

近年、金属組織の解析は、電子線を中心として高い空間分解能と高い分析精度が同時に得られるようになり、微細なスケールでの幾何学的、化学的、結晶学的、力学的解析が統合的に行えるようになりつつある。しかしながら、バルク試料内部の情報を非破壊でかつ経時変化を動的に解析することは依然として困難である。高い分析分解能と物質中への透過能力を有するX線を基本とした手法に期待が寄せられるのは当然である。SPring-8は、高輝度（強力）、平行（鮮明）、連続波長（白色）なビームを提供しており、金属組織解析にブレイクスルーをもたらすことが期待される。マイクロビームを得る手法としては、①集光ミラー、②キャピラリー、③ウォルターミラー、④フレネルゾーンプレート、⑤結晶非対称反射、⑥ブラッグフレネル、がある。このうち、①～④の手法は、発散角が大きく、点光源を与えることができる。CSIRO（オーストラリア）のS.W. Wilkinsらのグループは、姫路工大理と共同で、兵庫県ビームラインにおいてキャピラリーを用いた点光源トポグラフに挑戦している。現在は、低エミッタンスに起因した光むらを解消すべく、キャピラリーの改造を行っている。また、ESRF（グルノーブル，フランス）で開発された集光ミラーによる点光源トポグラフの試みなど、今後に期待が膨らむ。現在、鋼中のき裂観察実験等は、兵庫県ビームラインにおいて（株）神戸製鋼所が研究を進めている。その他でも、屈折イメージング法に着目した研究テーマ提案が進んでいる。点光源の開発が成功すれば、空間分解能がミクロンメーターでの屈折イメージングが実現し、硬X線による金属組織解析にブレイクスルーをもたらすことは間違いない。

参考文献

1) 岩崎英雄： Spring-8利用者情報, Vol.4, No.4 (1997. 7), p.1
2) 松井純爾，篭島　靖，津坂佳幸，勝矢良雄，目崎喜弘，兼吉高宏，泉　宏和，渡辺義夫，川村朋晃，内海裕一，岩崎英雄： Spring-8利用者情報, Vol.4, No.2 (1997. 3), p.36
3) 篭島　靖，津坂佳幸，松井純爾，横山和司，高井健吾，竹田晋吾，伊吹高志，浦川理史：第1回Spring-8兵庫県ビームライン研究成果発表会, (1999. 7)
4) 千川純一： Isotope News, (1998.11), p.2
5) 千川純一：東レリサーチセンター TRC NEWS, No.65 (1998.10), p.1
6) 大野英雄： JRCM放射光活用調査部会資料, (1998. 9.25)
7) S.W. Wilkins, T.E. Gureyev, D. Gao, A. Pogany and A.W. Stevenson ： Nature, Vol.384 (1996.11.28), p.335
8) Imaging, ESRF Highlights 1996/1997, p.4
9) 第1回SPring-8兵庫県ビームライン研究成果発表会 (1999. 7.23)

研究発表

（誌上）

1) SPring-8 User Experiment Report, No.3 (1999A), (1999.10), p.306
2) SPring-8 User Experiment Report, No.4 (1999B), (2000.4), p.301
3) SPring-8 User Experiment Report, No.5 (2000A), (2000.10), p.443

薄膜構造の力学特性評価に関する研究

評価ステーション
大村孝仁、松岡三郎
平成９年度～平成１１年度

要　約

超微小押込試験（ナノインデンテーション）技術を種々の薄膜構造体に応用して、その力学特性の評価を行った。対象とした材料は、Al、Au、Pt、SiO_2、DLC、LSI上の素子構成材料、そしてスピネル照射材料である。インデンテーション試験で得られる荷重－変位曲線上に現れる変形挙動について、膜厚、膜材料、試験条件等をパラメータに解析を行った。薄膜の評価で最も重要な課題の一つである基板の影響について、拘束の限界となる押し込み深さを各材料で検討した結果、金属膜では従来の考え方を再確認できたが、セラミックスでは必ずしもその経験則には当てはまらないことを明らかにした。薄膜のヤング率を測定するための手法として、圧子先端形状の曲率半径の異なるチップを用いた方法を試み、通常よりも大きな曲率半径を持った圧子による測定の有効性について示した。

１．緒言

次世代の半導体、航空・宇宙、原子炉材料などは各種の特性向上のために高度なプロセス制御が行われ、その基本スケールはnmオーダーに達している。このような微小領域においては、マクロスケールの特性を延長できないことが指摘されており、ナノスコピックスケールにおける実用レベルでの高精度な評価を行う必要がある。
そのようなナノスケールにおける力学特性を直接評価する手法として、ナノインデンテーション法が最近注目されており、その技術の発達はめざましい[1-5]。一般的にこの試験法は、押込荷重をμNのオーダーで制御し、そのときの試料への圧子の侵入深さをnmの分解能で測定することから、Nanoindentation（ナノインデンテーション）または超微小押込試験、あるいはその測定原理を強調してdepth sensing indentationと呼ばれている。

nmスケールで制御された材料の一つに挙げられるのが薄膜構造体である。薄膜の力学特性を支配する因子は、膜材料固有の特性の他に膜厚、膜／基板界面の密着性、基板の特性などの多岐にわたると考えられている[6, 7]。また、材料によっては、測定結果が負荷速度や最大荷重値などの試験条件に左右される可能性もあり、さらには用いる試験機や圧子による影響も少なからず存在する。これらの課題に対して、各因子を分離して把握するために、同一プロセスの試料を用いて複数の機関で系統的な測定を行い、それらを比較・検討する研究が国際ラウンドロビン試験として進められている[8, 9]。そのような標準化を目指した研究の一方で、各材料特有の問題についても同時にアプローチが行われる必要がある。例えば、材料の照射損傷は、基板材料、照射イオン種、打ち込みエネルギー等によって様々にその様相が変わるため、一般的な取り扱いが難しい側面がある。このように、薄膜の評価に関する問題は、重要かつ多様であるにもかかわらず、基礎となるデータが十分に蓄積されていないのが現状である。

本研究では、これらの課題に対してナノインデンテーション法を応用することによって、薄膜の力学特性に関する評価手法や特性発現メカニズムについて基礎的な知見を得ることを目的とする。また、評価手法の一つとして、圧子先端の曲率半径の大きな圧子を用いたヤング率の測定を試み、その有効性について検討を行う。

２．超微小押込試験

２．１ 試験機

本研究で使用した超微小押込試験機は、金材技研で開発されたAFM一体型試験機および市販機であるHysitron Triboscopeである。前者についての詳細は文献10)を参照されたい。

圧子は、ダイヤモンド製の対稜角115°の三角錐(Berkovich型）を用いた。制御方式はいずれも荷重制御型である。測定精度は、荷重と変位の分解能がそれぞれ数μN、1nm程度である。両装置はともにAFMを搭載した形式で、押込試験とAFM観察のプローブを共有しているために同軸で二つの測定を行うことができるので、測定箇所をnmの精度で位置決めすることが可能である。また、測定後の圧痕形状を簡便に観察することも可能で、これによって試験が正常に行われたか否かの判断をすることができ、さらに変形挙動等についても検討を行うことができる。測定データは、温度変化によるドリフト等の誤差を考慮した上で荷重－変位関係に整理して解析を行った。

2．2 解析方法

測定されたデータは、Doerner and Nix[4], Oliver and Pharr[5]の方法に準じて解析を行った。すなわち、接触深さや圧痕面積は除荷曲線の接触剛性を用いて算出し、圧子先端の校正はarea functionを用いて行った。塑性変形抵抗を表す指標として、接触深さ並びに平均面圧を用い、後者についてはこれを硬さと表現した。すべての測定は同一条件で3回以上行い、その平均値をプロットした。エラーバーは標準偏差である。

3．種々の薄膜の超微小押込試験による荷重－変位挙動

3．1 Al薄膜

3．1．1 試料

試料は、純Alをサファイア単結晶の基板上に成膜したものである。膜厚は、0.3、1.0、3.0μmの3種類で、電子ビーム加熱による真空蒸着によって作成した。成膜条件の詳細を表1に示す。また、参照用のバルク材として、ターゲットから5×5×1mm³に切り出した後に表面を電解研磨した試料を作成した。

表1 Al、Au、Pt薄膜の成膜条件.

Thermal Evaporation

仕様膜厚 (μm)	Al 0.3	Al 1.0	Al 3.0	Au 0.1	Au 1.0
蒸発材料純度 (%)	99.999	99.999	99.999	99.99	99.99
到達圧力 (Pa)	6.7×10^{-5}	6.7×10^{-5}	6.7×10^{-5}	5×10^{-4}	5×10^{-4}
蒸発源加熱方法	EB	EB	EB	EB	EB
蒸発中圧力 (Pa)	1.5×10^{-4}	2.0×10^{-4}	1.8×10^{-4}	5×10^{-3}	5×10^{-3}
基板温度 (°C)	25	25	25	25	25
析出速度 (nm/s)	49	51	55	0.6～0.7	0.6～0.7
膜厚測定結果(μm)	0.27±0.01	0.92±0.02	2.78±0.08	0.1±15%狙い	1.0±15%狙い

Ar Sputtering

仕様膜厚 (μm)	Au 0.1	Au 1.0	Pt 0.1	Pt 1.0
ターゲット材料純度 (%)	99.99	99.99	99.99	99.99
到達圧力 (Pa)	5×10^{-4}	5×10^{-4}	5×10^{-4}	5×10^{-4}
スパッタ電力 (W)	500	500	500	500
スパッタ圧力 (Pa)	6.7×10^{-1}	6.7×10^{-1}	6.7×10^{-1}	6.7×10^{-1}
基板温度 (°C)	25	25	25	25
析出速度 (nm/s)	0.6	0.6	0.5	0.5
膜厚測定結果 (μm)	0.1±15%狙い	1.0±15%狙い	0.1±15%狙い	1.0±15%狙い

3．1．2 実験結果と考察

図1は、3μm厚の試料を測定して得られた荷重—押込深さ曲線の例である。約0.23mNの最大荷重に対して押込深さは100nm程度まで到達している。負荷過程の曲線上には矢印で示されるような不連続点が多く見られ、この材料の特異な挙動が顕著に示されている。図中では、不連続点の形は押込深さの急激な増加として現れているが、変位制御型の試験機では荷重の低下として検出されることが知られている[11]。いずれの場合も材料の変形抵抗の急激な低下として理解されることから、同じ変形挙動に対応する現象と考えられる。このように、ナノインデンテーションは、試験機や制御システムが異なる場合でも、数10nm程度の極めて局所的な材料の変形挙動を同じように検出できる点で非常に有用な技術と言える。

図2は、0.3～3.0μmの各膜厚について最大荷重P_{max}とそれに対応する接触深さh_cの関係をバルクの参照データとともにプロットしたものである。すべての試験条件においてh_cは膜厚を越えていないにもかかわらず、押込深さには明らかな差があり、膜厚が薄いほど押込深さが浅い、すなわち見かけ上の硬さが高くなる傾向がみられる。これは、圧子下に形成される塑性変形域が押込深さよりも深い領域まで拡がるため、それが膜材料よりも硬いサファイア基板に達した段階で変形抵抗が変化するためであると考えられる。変形抵抗が変化する遷移点は、基板の影響を受け始める限界の押込深さh_{cr}を膜厚tで規格化したh_{cr}/tを用いて表すことができる。図2からこの試料のh_{cr}/tを求めると、3種類の膜厚で差が現れ始める押込深さは約50nmと見積もられることから、最も薄い0.3μmの膜厚に対してh_{cr}/t = 1/6と算出される。この値は、Si基板上の1μm厚のAl薄膜に対するDoernerらの解析結果[4]とほぼ一致する。また、3.0μm厚の結果はバルクとほぼ一致しており、この範囲では基板の影響は受けていない。このh_{cr}/tについては、測定者や材料、試験条件によって異る様々な報告があり[12]、実用的な観点から重要視されているパラメータであるにもか

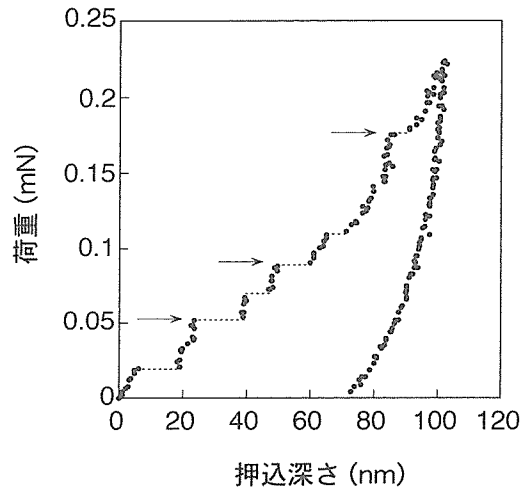


図1 Al薄膜の荷重－変位曲線.

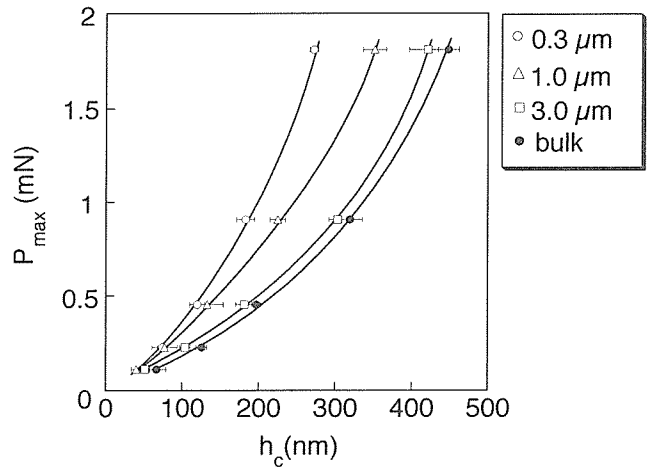


図2 Al薄膜におけるpeak荷重P_{max}と接触深さh_cの関係.

かわらず、統一的な解釈がなされていないのが現状である。今後さらに系統的な試験を進めることが必要である。

図３は、３μm厚のAl薄膜に関する弾性定数の解析結果である。縦軸は接触剛性Sの逆数、すなわちコンプライアンスを、横軸は接触深さh_cの逆数を表しており、ヤング率はこのプロットのslopeから求められ、slopeが小さいほどヤング率が高いことを意味する。図中には参照としてバルク試料に関する結果も合わせてプロットした。バルクのプロットから求められるヤング率は、約61GPaで文献値（68GPa）にほぼ一致しているのに対し、膜材の平均値は約145GPaでバルクに比べて高い値を示している。これは、サファイア基板のヤング率がAlの７倍程度の約480GPaであることから、基板の影響を強く受けて複合体として測定されているためと考えられる。しかし、測定された押込深さの範囲は30～250nmであり、膜厚の1/100～1/10の範囲に留まっている。前述のように、塑性硬さの場合は膜厚の1/6程度が押込深さの限界値であるのに対し、弾性定数はさらに浅い押込深さでも基板の影響を受けていることが分かる。弾性変形域は弾塑性変形域の外側に形成されることを考慮すれば当然の結果と言えるが、重要な点は、塑性変形の場合に比べて1桁程度浅い領域でも影響を受けてしまうことである。今後の課題は、塑性硬さと同じようにその限界値を決められるかどうか、あるいは膜／基板の複合体として捉えて、そこから膜のヤング率のみを抽出できるかどうかである。

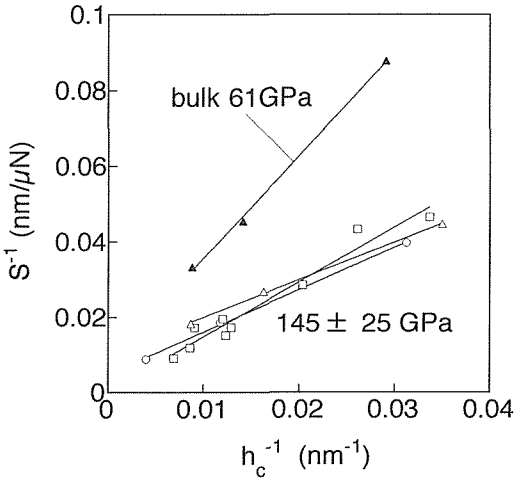


図３　Al薄膜に関する弾性定数の解析結果.

３．２　Au、Pt薄膜

３．２．１ 試料

試料は、純Alと同様のサファイア単結晶を基板として用いた。膜厚は、0.1および1.0μmで、Auに関しては成膜方法の影響を確認するため、電子ビーム加熱による真空蒸着とArスパッタの両プロセスによって作成した。PtはArスパッタによる作成のみである。成膜条件の詳細を表１に示す。

３．２．２ 実験結果と考察

図４(a)～(c)は、各材料の荷重－変位曲線である。Au膜に関して成膜方法の異なる(a)と(b)の結果を比較すると、Arスパッタによって作成したものよりも真空蒸着による方が、同じpeak荷重に対して接触深さh_cが深い、すなわち軟らかい傾向を示している。これは、真空蒸着の場合は欠陥の密度が比較的低いために塑性変形抵抗が低くなるためと考えられる。また、Au、Pt薄膜では、Al薄膜の負荷曲線上に見られたpop-inが現れていない。これに関してさらに考察するために、Alを含めた各膜材料に対して、オージェ分光分析による表面元素の解析を行った。図５(a)～(c)は主な検出元素をdepth profileとしてプロットしたものである。Alは表面付近に酸素が多く検出されており、これは試料表面の自然酸化膜に対応すると考えられる。これに対し、酸化抵抗の強いAu、Ptは酸素がほとんど検出されておらず、Alとは対照的な結果となった。これらより、負荷曲線上に現れるpop-inは、試料表面に存在する自然酸化膜の存在と深くかかわっていることが示唆される。

図６は、Au、Pt両材料におけるpeak荷重P_{max}とそれに対応した接触深さh_cの関係である。いずれの材料も、膜厚が厚いほど軟らかい傾向を示している。これは、Alの場合と同様に、膜厚が薄いほど硬いサファイア基板の影響を強く受けるためと考えられる。これらの膜材料について求めたh_{cr}/tの値は約1/5であり、Alの結果と一致した。Auにおいて、成膜方法の異なる膜について比較すると、膜厚1.0μmでは図４と同様に真空蒸着の方が軟らかいが、

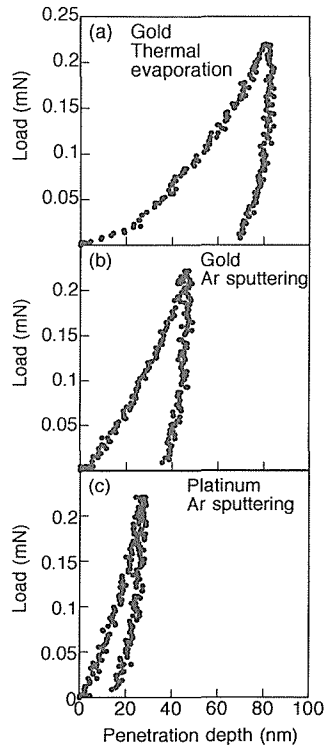


図４　Au、Pt薄膜の荷重－変位曲線.

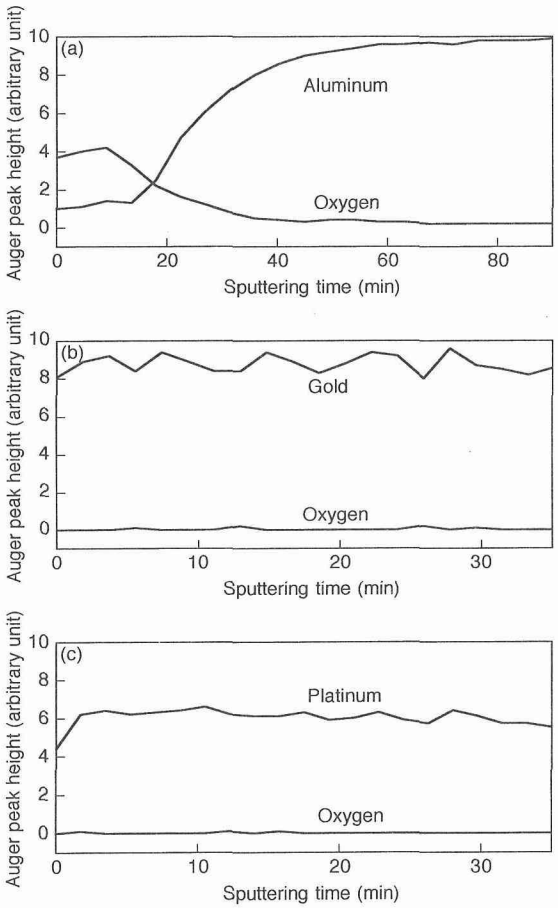


図5　オージェ分光分析によるAl、Au、Pt膜の元素分析の深さプロファイル.

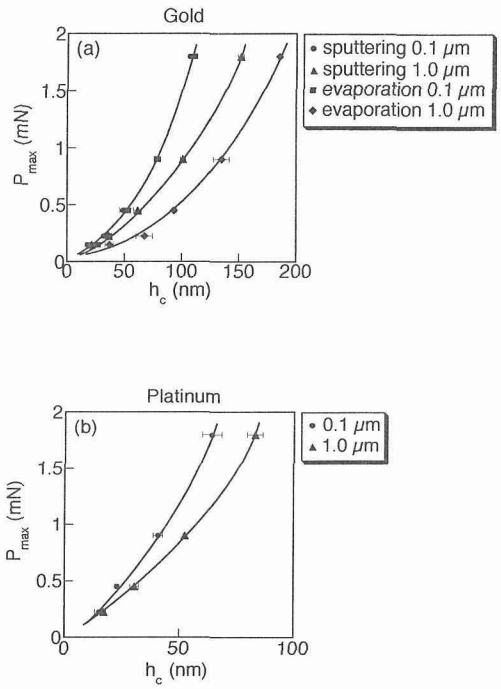


図6　Au、Pt膜におけるpeak荷重P_{max}と接触深さh_cの関係.

0.1μm膜では両者の差はほとんど見られない。これは、膜厚0.1μmの場合、押込深さ50nm程度以上では膜内の強度よりも基板からの拘束による影響が支配的となるために、両者の差がほとんど現れなかったものと考えられる。

3．3 SiO_2、DLC

3．3．1 試料

SiO_2試料はAu、Ptと同条件のArスッパタによって、DLCはP-CDVによってそれぞれ作成した。基板は金属膜と同様のサファイア単結晶で、膜厚は両材料ともに0.1, 0.3, 1.0μmの3種類である。

3．3．2 実験結果と考察

図7は、SiO_2膜とAu膜の0.1μm材の圧痕AFM像である。また、それぞれの圧痕の最深部を含む断面形状を下に示している。Au膜では、三角形のくぼみの周辺にpile-upと呼ばれる盛り上がり部分が観察されている。それに対してSiO_2では、盛り上がり部分がほとんど観察されず、Auの場合とは形状が全く異なっている。断面プロファイルの形状もこの観察結果と一致した傾向を示している。これらの測定は、peak荷重を同一にして行ったために、圧痕の深さがSiO_2で比較的浅くなっているものの、それを考慮しても両膜材の変形挙動の違いは明らかである。これは、圧痕が形成される際の変形機構が異なることを示唆する結果である。このように、材料によって変形機構が異なる場合の評価法についても、今後の検討課題の一つとすべきである。

図8(a)、(b)は、両膜材料の荷重－変位曲線の例である。SiO_2では、膜厚の変化とともに硬さも変化しているが、DLCの場合は膜厚依存性がほとんど見られない。これは、作成されたDLCの特性が基板の力学特性に近いために基板の影響がほとんど生じず、その結果として膜厚依存が現れないものと考えられる。

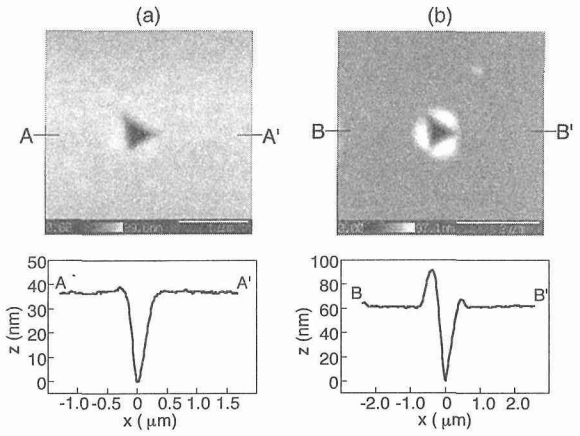


図7　(a)SiO_2、(b)Au薄膜の圧痕AFM像と断面形状. 膜厚はいずれも0.1μm.

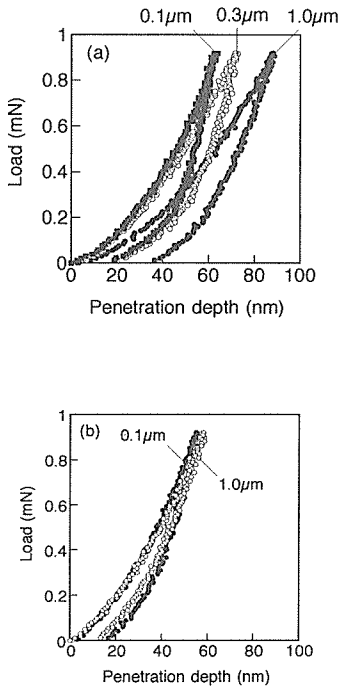


図８　(a)SiO_2と(b)DLCの荷重－変位曲線.

金属膜と同様に、基板の影響限界を見積もるためにSiO_2に関してP_{max}-h_cプロット行った結果を図９に示す。最小膜厚0.1μmの1/5程度に対応する20～30nm付近においても膜厚による差が明らかに存在しており、この領域でも基板の影響が無視できないことを示している。これよりも押し込み深さの浅い領域では、測定精度と同程度になってしまうために、限界値の見積もりは困難であった。これらの結果から、セラミックス等の硬質膜の場合は、より浅い領域から基板の影響を受け始め、金属膜の場合に成り立つ経験則が適用できないことが明らかとなった。

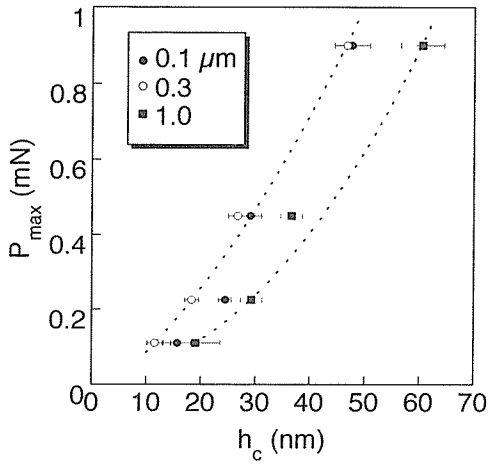


図９　SiO_2薄膜におけるpeak荷重P_{max}と接触深さh_cの関係.

３．４　LSI構成素子

３．４．１　試料

測定に供した試料は、有機系Spin on glass(SOG)膜、絶縁性のTetraEthOxySilane/ozone (TEOS/O_3)、TEOSに埋め込まれたAlCu配線である。SOGはスピンコートによって作成され膜厚は約500nm、TEOSはSiを基板としてCVDで作成され膜厚が約900nm、AlCu配線はスパッタ成膜で、厚さ約0.4μm、配線幅とピッチは約0.5μmである。TEOSはas-depositedと900°Cおよび1190°Cで1hアニールしたものの計３種類を作成した。各試料の詳細を表２に示す。

表２　SOG、TEOS、AlCu薄膜の作成条件.

Films	t (nm)	Method	Anneal
SOG	500	Spin Coat	450°C
$TEOS/O_3$	900	CVD	as-deposited
			900°C, 1h
			1190°C, 1h
AlCu	400	Sputtering	as-deposited

３．４．２　実験結果と考察

図１０は、SOG膜の荷重－変位曲線である。黒塗りと白抜きのマークはそれぞれ負荷と除荷の過程に対応している。２つのカーブは測定範囲の全域でほぼ重なっており、完全弾性的な挙動を示している。この変形曲線をHertz接触の公式に当てはめて算出されるヤング率は約6GPaで、通常の金属材料等に比べて１桁も小さい値となっている。一方、このSOGを層間絶縁膜に利用したLSIでは、エレクトロマイグレーションが抑制されることが報告されている[13]。これらの結果から、エレクトロマイグレーションが抑制されるのは、金属配線を包含しているSOG膜が柔軟性に富んでいるために、配線中の応力が解放されやすくなるためと考えられる。

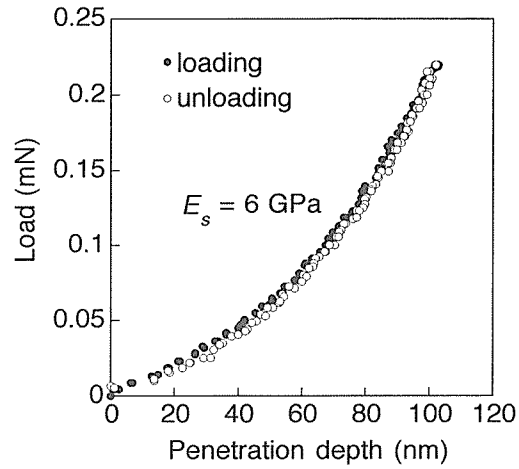


図10　SOG膜の荷重－変位曲線.

図１１は、３種類のTEOS膜の荷重－変位曲線である。図中に示されている曲線の押し込み深さの最大値は80nm以下であり、膜厚約900nmの1/10以下である。したがって、この測定条件の場合、膜の塑性変形に対する基板の影響は小さいものと見なすことができる。３種類の材料を比較すると、同一peak荷重に対してas-depositedが最も深く押し込まれており、アニール温度が高いほど押し込み深さが浅くなる、すなわち硬くなる傾向を示している。これは、処理温度が高いほどSiO_2のネットワークが形成されやすくなり、より密な構造に変化するために硬さが上昇するものと考えられる。

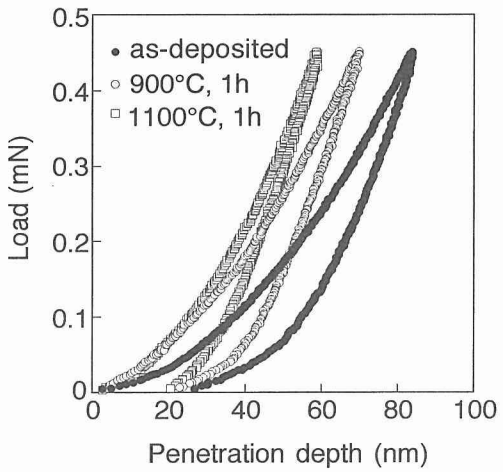


図11　TEOS膜の荷重－変位曲線.

図１２(a)は、AlCu配線とそれを囲むTEOS膜に対してインデンテーション試験を行った後の試料表面のAFM像である。試料断面の模式図を像の左側に示す。灰色の薄い部分がAlCu配線であり、その間の濃い部分がTEOSに相当する。図中矢印で示されているように、AlCuとTEOSそれぞれの部分に圧痕が形成されているのが確認できる。このように、AFM一体型の装置では数10nm以下の精度で測定位置を決めることが可能であるため、幅0.5μmの配線に対しても十分な確度で測定を行うことが可能である。これらの圧痕を比較すると、AlCu部分の圧痕が大きく配線幅と同程度の大きさであるのに対し、TEOS部分の圧痕はそれよりも小さい。これらの試験は、同一のpeak荷重で行われており、TEOSがAlCuよりも硬いことを示している。図12(b)は、それぞれの圧痕に対応する荷重－変位曲線である。AFM上の圧痕サイズの比較と同じように、TEOSが比較的硬い特性を示している。このように、AFM像上で測定位置の同定を行い、それと対応する荷重－変位曲線を得ることによって、サブ・ミクロンの部材や組織単位の力学特性を直接評価することができる点で、この測定技術が非常に有効であることが示された。

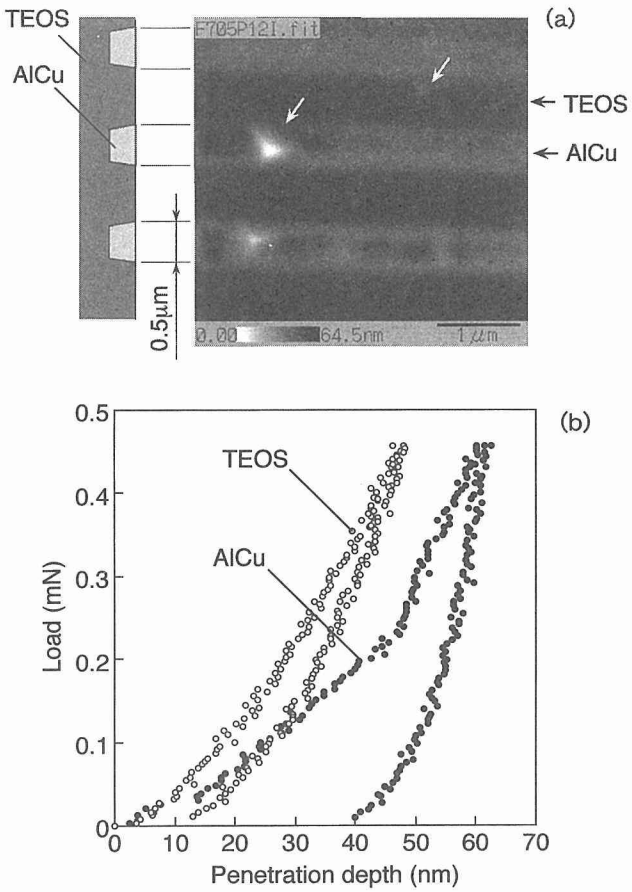


図12　(a)AlCu配線とTEOSの圧痕AFM像.

３．５　$MgO \cdot Al_2O_3$スピネル照射材

３．５．１　試料

試料は$MgO \cdot nAl_2O_3$スピネル単結晶で組成比は化学量論組成のn=1である。測定面の結晶方位は{001}である。イオン照射条件は、プラズマスパッタタイプのイオン源でイオン種はCu^-、加速電圧は60KeVである。線量率は1-100 μA/cm²の範囲で変化させ、線量は3×10^{16}ions/cm²で一定とした。

３．５．２　実験結果と考察

照射材の損傷深さを同定するために、TRIMコードによる損傷量の深さ分布を計算したものが図１３である。表面からの深さ約10nmでピークを示し、その深さでの損傷量は約20dpaである。損傷域の最深部は約60nmである。照射による硬さ変化は通常0.1dpa程度で飽和するので、最深部までの全領域を照射損傷領域とし、領域内での硬さの分布は少ないものと見なした。

図１４は、非照射材、線量率3および100 μA/cm²を例とする荷重－変位曲線である。各材料につき同一条件で２～３回の測定を行った結果を重ねて示している。押し込み

深さの範囲は20nm以下であるが、そのような極めて微小な領域においても各曲線は良く重なっており、非常に再現性の良い測定であることを示している。各曲線を比較すると、非照射材が最も硬く、照射材はいずれも非照射材よりも軟らかい照射軟化の傾向を示している。これらの除荷曲線から接触深さを決定し、平均面圧を硬さとして算出した。

図１５は、照射材の硬さの線量率依存性である。測定を行ったすべての線量率の条件で硬さが低下していることがわかる。図には、照射によるswellingの程度を表す照射／非照射境界の段差を同時にプロットしている。段差が高いほどswellingの程度が大きいことを表す。これら硬さと段差の対応については、硬さが低いもので段差が大きい、すなわち体積膨張が大きい傾向を示しており、すべての線量率でほぼその対応関係が成り立つ。照射による組織変化については、アモルファスへの相変化が起きることが報告されており[14]、本研究における硬さとswelling特性もアモルファス化に関係していることが予想される。今後は、X線やTEMによる解析を進め、照射による組織と力学特性の変化の対応について検討を行う必要がある。

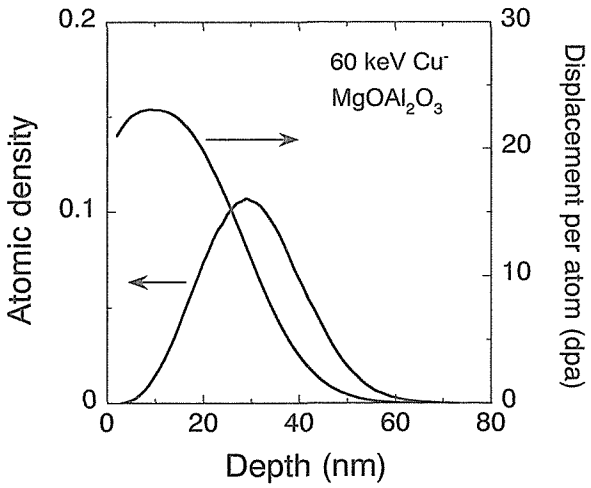


図13　MgO・Al_2O_3スピネル照射材の損傷深さ.

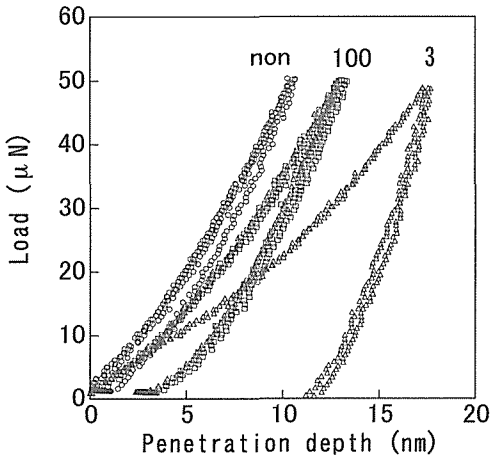


図14　MgO・Al_2O_3スピネル照射材の荷重－変位曲線.

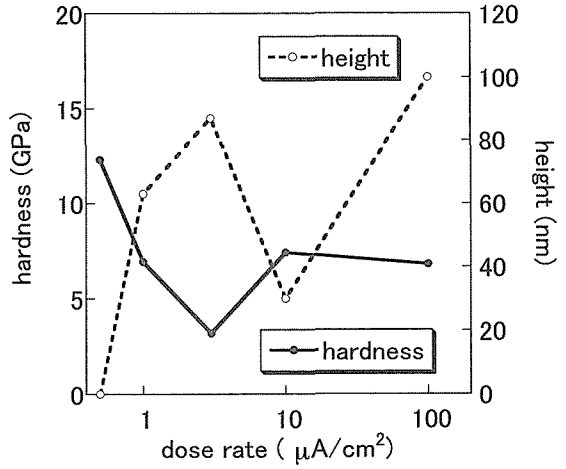


図15　MgO・Al_2O_3スピネル照射材における硬さおよび隆起高さと線量率の関係.

３．６　先端曲率半径の大きな圧子による測定手法

３．６．１　先端曲率半径と降伏荷重

インデンテーションを用いたヤング率の測定は、除荷曲線を解析する方法が一般的である[4]。厚さ１μm以下の薄膜等を測定対象とする場合は、可能な限り基板の影響を小さくするために、浅い押し込み深さの領域における解析が有効と考えられる。より浅い領域での弾性変形曲線を得るためには、除荷過程ではなく、押し込み過程初期の弾性限内の挙動をとらえる方が有効と考える。しかし、降伏応力の低い材料では、負荷過程の初期段階で塑性変形が開始されるので弾性曲線を得にくい。そこで、負荷過程初期の弾性曲線を精度良く得るために次のようなアプローチを試みた。

Hertz接触の弾性解から、降伏荷重P_yは次式で表される。

$$P_y = \left(\frac{R}{E^*}\right)^2 \left(\frac{\tau_y}{0.18}\right)^2 \qquad (1)$$

ここで、Rは圧子先端の曲率半径、τ_yは試料の降伏応力、E^*は圧子と試料からなる複合ヤング率で次式のように表される。

$$E^{-1} = \frac{1-\nu_S^2}{E_S} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \qquad (2)$$

Eとνはそれぞれヤング率とポアソン比を表し、sとiはそ

れぞれ試料と圧子を表す。(1)式より、同一試料ではE^*とτ_yが一定なので、荷重－変位曲線上に現れる降伏荷重P_yはR^2に比例して大きくなると予想される。したがって、降伏応力の小さな材料でも、曲率半径Rの大きな圧子を用いることによって、高荷重まで弾性変形曲線が得られるようになると考えられる。そこで本研究では、様々な圧子先端曲率半径の圧子を用いて、負荷過程初期の弾性曲線からヤング率を算出する方法について検討を行った。

3．6．2　先端曲率半径Rの算出

先端曲率半径Rの測定は、弾性率が既知で明確な降伏挙動を示すタングステン単結晶の電解研磨面を用いて行った[15]。Hertz接触、すなわち圧子が半径Rの球（ただし$h \ll R$）もしくは曲率半径Rの回転放物面の場合には、弾性変形曲線は次式で表される[16]。

$$P = \left(\frac{4}{3}\right) E^* R^{\frac{1}{2}} h^{\frac{3}{2}} \qquad (3)$$

(3)式に荷重－変位曲線からP、hをフィットさせることによってRを求める。このとき合成ヤング率E^*に用いた値は、ダイヤモンド圧子のヤング率E_i=1141GPa、ポアソン比ν_i=0.07、タングステンのヤング率E_f=402GPa、ポアソン比ν_i=0.28である。図１６は、タングステン単結晶の弾性変形曲線にP、h、Rをパラメータとしてフィットさせた結果である。５種類の圧子に対して、Rの大きい順に4820nm、1870nm、1080nm、370nm、150nmと算出された。

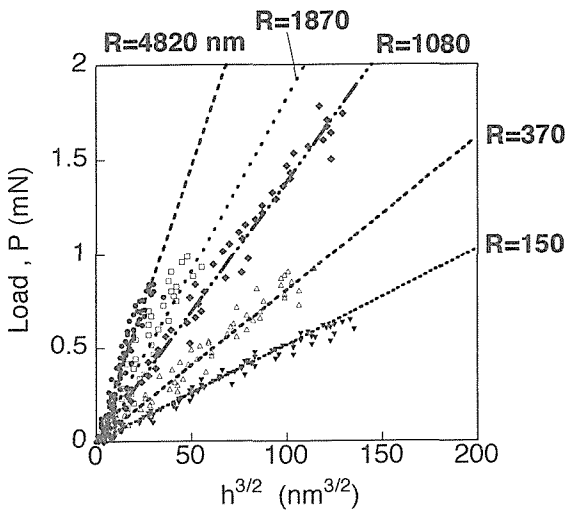


図16　各圧子による電解研磨したW(001)面のP-$h^{3/2}$プロット.

3．6．3　Pt、SiO_2薄膜のヤング率の測定

膜厚0.1、1.0μmのPt、SiO_2薄膜について、R=1870nmの圧子を用いて押し込み試験を行った結果から、負荷過程初期の弾性変形部分についてP - $h^{2/3}$プロットを行ったものを図１７、１８に示す。基板のサファイアの文献値430GPaを表す直線も破線で重ねて示す。図１７より、1.0μm膜厚のPt薄膜について、押込深さが20nm、荷重0.8mNまでの弾性変形部分の直線（破線で示す）の傾きから、ヤング率は175GPaと算出され、文献値（168GPa）とほぼ一致した。この部分より高荷重側では破線より押込深さが深くなる方向にずれ始め、塑性変形が開始していることがわかる。しかし、0.1μm厚ではその変形挙動は高荷重になるにつれて基板のサファイアの直線に近づいた。したがって、この膜厚では基板の影響を除いたヤング率の算

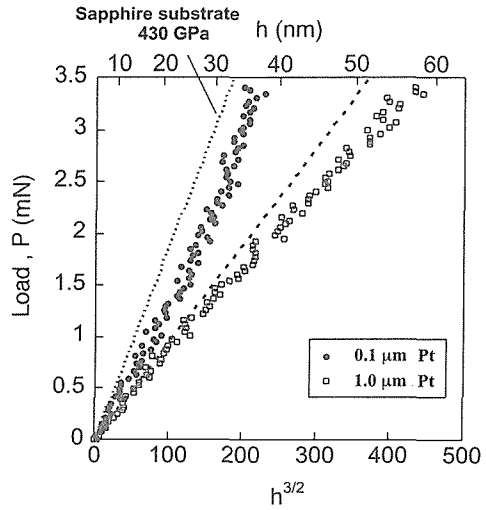


図17　PtにおけるP-$h^{3/2}$プロット.

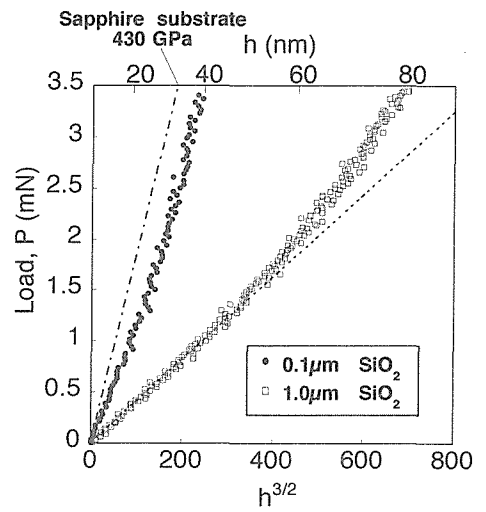


図18　SiO_2におけるP-$h^{3/2}$プロット.

出は不可能であった。このように、降伏応力の低い材料でも、Rの大きな圧子を用いることによって、1μm程度の膜厚に対してはヤング率の測定が可能であることが示された。図１８に示すSiO_2膜に関しては、1.0μm厚の場合はPtとは異なり、ある荷重から押込深さが浅くなる方向にずれており、塑性変形開始前に基板の影響を受けていることがわかる。直線にフィットされる領域、すなわち基板の影響が無視できると考えられる変形曲線（押込深さ43nm以下、荷重1.3mN以下）からヤング率を算出した結果、75GPaと見積もられ文献値（73GPa）に近い値を得た。しかし、0.1μm膜厚ではPtの場合と同様に、負荷過程初期から基板の影響を強く受けており、ヤング率の算出は不可能であった。

4．結言

ナノインデンテーション法を厚さ1μm以下の薄膜に応用して、種々の薄膜材料の力学特性評価を行い、以下の結論を得た。

(1)Al薄膜に対する応用では硬さの膜厚依存性を明確化し、基板の影響が現れる限界の押込深さを膜厚の1/6程度と見積もることができた。また、負荷過程に現れるpop-in現象を手がかりに、ナノインデンテーション技術が数10nm程度の極めて局所的な材料の変形挙動を検出できる点で非常に有用な技術であることを確認した。

(2)Au、Pt薄膜に対する測定では、Al薄膜に見られるようなpop-inが現れなかった。オージェ分光分析の結果から、Al薄膜の表面層のみに酸化被膜が検出されたことから、pop-inの一因は表面酸化被膜であることが示唆された。また、基板の影響限界については、Al薄膜の結果と一致した。

(3)SiO_2膜は圧痕の形状が金属膜とは異なることから、圧入の際の変形挙動が異なる可能性が示された。また、DLC膜の硬さが膜厚にほとんど依存しないことから、膜と基板の特性差が測定結果に影響を及ぼすことが明らかとなった。SiO_2膜に関する基板の影響限界は金属膜よりも浅く、経験則が適用できない。

(4)単位寸法が0.5μmと非常に小さいLSI構成素子に対しても、AFM一体型の装置を用いることによって、高い確度で測定対象を狙うことが可能である。また、有機系の低弾性率材料に対しても測定が可能である。

(5)スピネルの照射材において、60nm程度の極めて浅い損傷領域の特性評価を行うことが示された。また、線量率と硬さの関係において、すべての条件で照射軟化が認められ、swelling特性と良い対応関係にあることが見いだされた。

(6)先端曲率半径の大きな圧子を用いることによって、比較的降伏応力の低いPtとSiO_2膜のヤング率を負荷過程の弾性曲線から算出することが可能で、測定された値は文献値に近い値を得た。

参考文献

1）M. Nishibori and K. Kinoshita, Thin Solid Films, 48, 325 (1978).
2）D. Newey, M. A. Willkins and H. M. Pollock, J. Phys. E: Sci. Instrum., 15, 119 (1982).
3）J. B. Pethica, in Ion Implantation into Metals, p.147, Pergamon Press, Oxford (1982).
4）M. F. Doerner and W. D. Nix, J. Mater. Res., 1, 601 (1986).
5）W. C. Oliver and G. M. Pharr, J. Mater. Res., 7, 1564 (1992).
6）D. Stone, W. R. LaFontaine, P. Alexopoulos, T.-W. Wu and Che-Yu Li; J. Mater. Res., 3, 141 (1988).
7）B. D. Fabes, W. C. Oliver, R. A. McKee and F.J. Walker; J. Mater. Res., 7, 3056 (1992).
8）S. R. J. Saunders, D. Smith and T. Yoshida; VAMAS Bulletin 21, 11 (1997).
9）S. R. J. Saunders and H. R. Vetters; Thin Solid films, 229, 82 (1997).
10) 宮原健介, 松岡三郎, 長島伸夫, 三島周三：日本機械学会論文集（A編）61, 2321 (1995).
11) 吉田豊信, 大村孝仁：表面技術 51, 38 (2000).
12) 例えば、松田健次; トライボロジスト, 40, 234 (1994).
13) T. Usui, T. Watanabe, S. Ito. M. Hasunuma, M. Kawai and H. Kaneko, Proc. 37th Int. Reliability Physics Symp., 221 (1999).
14) K. E. Sickafus, C. J. Wetteland, N. P. Baker, N. Yu, R. Devanathan, M. Nastasi and N. Bordes, Mater. Sci. Eng. A253, (1998) 78.
15) 宮原健介、松岡三郎、長島伸夫：日本機械学会論文集（A編）63, 2220 (1997).
16) Y. Murakami, K. Tanaka, M. Itokazu and A. Shimamoto, Phil. Mag. A69, 1131 (1994).

研究発表

(口頭)

1）大村孝仁、宮原健介、松岡三郎
「Al薄膜の超微小押し込み試験」
日本金属学会1997年秋期大会、仙台

2）大村孝仁、宮原健介、松岡三郎
「種々の金属薄膜の超微小押し込み試験」
日本金属学会1998年春期大会、東京

3）大村孝仁、宮原健介、松岡三郎
「ナノインデンテーションによる硬質薄膜の力学特性

評価」
日本金属学会1998年秋期大会、愛媛
4）大村孝仁、松岡三郎、藤井修
「薄膜のナノインデンテーション」
日本材料学会第９回マイクロマテリアル部門委員会、東京
5）藤井修、泉聡志、牛久幸広、大村孝仁、松岡三郎
「超微小押込試験によるTEOS薄膜の力学特性」
1998年秋期第５９回応用物理学会学術講演会、広島
6）大村孝仁、宮原健介、松岡三郎、國次真輔
「先端曲率半径の大きな圧子を用いた薄膜のナノインデンテーション」
日本金属学会1999年春季大会、東京
7）藤井修、泉聡志、牛久幸広、中田錬平、大村孝仁、松岡三郎
「ナノインデンテーションの半導体素子用薄膜への応用」
日本機械学会1999年度年次大会講演会、東京
8）　大村孝仁、宮原健介、松岡三郎、國次真輔
「先端曲率半径の大きな圧子を用いた薄膜のナノインデンテーション」
日本機械学会1999年度年次大会講演会 、東京
9）國次真輔、大村孝仁、宮原健介、松岡三郎
「先端曲率半径の大きな圧子を用いたナノインデンテーションによるコーティングの弾性定数の測定」
2000年６月、10TH IKETANI CONFERENCE ON MATERIALS RESEARCH: Symposium on Advanced Ceramics and coatings
10）大村孝仁、藤井修、松岡三郎
「ナノインデンテーションによる半導体薄膜の力学特性評価」
2000年６月、10TH IKETANI CONFERENCE ON MATERIALS RESEARCH: Symposium on Advanced Ceramics and coatings
11）李致圭、武田良彦、大村孝仁、松岡三郎、岸本直樹
「大電流イオン注入したMgOnAl$_2$O^{3}スピネルの構造変化の熱処理効果」
2000年秋季第61回応用物理学会学術講演会、札幌
12）大村孝仁、李致圭、武田良彦、岸本直樹、松岡三郎
「イオン照射したMgOnAl$_2$O^{3}スピネルのナノインデンテーション」
日本金属学会2000年秋期大会、名古屋

（誌上）
1）大村孝仁、嶋本篤
「日本での超微小押し込み試験装置と薄膜への応用」
非破壊検査、47,(1998) 364-369.
2）大村孝仁
「ナノインデンテーション法の装置と原理」
表面技術,51 (2000) 31-37
3）吉田豊信、大村孝仁
「VAMASによる国際共同研究」
表面技術、51 (2000) 38-41
4）S. Kunitsugu, T. Ohmura, K. Miyahara and S. Matsuoka
「Measurement of elastic modulus for thin coatings by nanoindentation with large tip curvature indenter」
Proc. 10TH IKETANI CONFERENCE ON MATERIALS RESEARCH: Symposium on Advanced Ceramics and coatings,
Karuizawa, Japan, 2000, 267.
5）T. Ohmura, O. Fujii and S. Matsuoka
「Evaluation of the mechanical properties of thin films for semiconductor device using nanoindentation technique」
Proc. 10TH IKETANI CONFERENCE ON MATERIALS RESEARCH: Symposium on Advanced Ceramics and coatings,
Karuizawa, Japan, 2000, 223.
6）T. Ohmura, S. Matsuoka, K. Tanaka and T. Yoshida
「Nanoindentation load-displacement behavior of pure fcc metal thin films on a hard substrate」
Thin Solid Films, 385, 198(2001).

材料照射損傷による原子レベル組成変動と物性変化の分析・評価に関する研究

精密励起場ステーション
古屋一夫、石川信博*1、三石和貴、宋明暉、斎藤鉄哉*2

平成７年度～平成１１年度
*1現在：物性解析研究部
*2現在：研究総務官

要　約

原子力材料開発において重要な、放射線環境下における照射損傷に起因した材質劣化機構の解明と新材料開発を目指した研究開発の一環として平成元年から５年度の期間に開発された、「材料照射損傷その場分析・評価装置」（サブナノトロン）によって、イオン・電子ビームを利用し、材料の表面及び内部の照射損傷のダイナミズムを原子レベルで直視することにより解明する技術の開発は確立されつつある。本研究ではこの技術を踏まえて、さらに材料照射損傷による原子レベル組成変動とこれにともなう物性変化の分析・評価に関する研究を行い、照射に起因する材料の変化を総合的に解明することを目的として行われた。本研究では特にサブナノトロンの重点的な活用を図り、周辺設備の整備を行うとともに以下の研究を実施した。

1）サブナノトロンを用い、材料中の照射誘起希ガス析出物の振る舞いを動的その場観察を行った。観察ではオフブラック条件を用いることで母相材料中に埋め込まれた希ガス析出物のみを観察することに成功し、微結晶中に欠陥が入る様子や、欠陥の合体の様子、異種イオン混合の影響などの研究を行った。
2）局所組成分析法である電子エネルギー損失分光法（ＥＥＬＳ）の開発を行いイオン照射による構造変化と同時に発生する原子レベル組成変動を計測・評価す手法の確立を目指し、Ｘｅ析出物の相変化の温度依存性をエネルギーフィルター像によるその場観察とＥＥＬＳスペクトルの解析から評価した。
3）大角度走査透過暗視野法像のシミュレーションソフトを開発し、これにより今まで測ることの出来なかった材料中の希ガス析出物の原子位置の精密測定を行った。

1．緒　言

原子力材料開発は、放射線環境下における照射損傷に起因した材質劣化機構の解明と新材料開発に重点がある。照射損傷は材料原子と放射線（中性子、イオン、電子等）の衝突による原子レベルの構造変化を伴うため[1)－2)]、その本質はこれまで実験的に明らかにされていない。

結晶格子の照射損傷の模型を図１に示したが[2)]、その形態は３種類に大別できる。第１は十分なエネルギーを持った放射線が結晶個体に照射された場合、原子が正規の位置から格子間にはじき出され（格子間原子）、そのあとが空孔子点となるフレンケル型の損傷である。第２は照射粒子の運動エネルギーがさらに大きな場合に生じるもので、はじき出された格子間原子が他の結晶原子をはじき出すのに十分なエネルギーを持つため、はじき出しが高次にわたって起こるカスケード型の損傷であり、粒子が照射した近傍の結晶構造を破壊し、空孔子点の集合体である希薄帯やクラウディオン型、スプリット型等の複雑な格子間原子を生成する。第３は核変換による損傷であり、特に反応断面積の大きな中性子の場合、核変換により固体原子が生成するばかりか、（ｎ，α）、（ｎ，ｐ）反応でＨｅや水素のガス原子が多量に材料内に生成し、結晶中の格子欠陥と相互作用を持つものである。

これらの照射損傷を分離し、解析的に評価することの難しさは①実際の照射環境で起こる損傷を原子レベルの分解能で観察することができないこと、②照射損傷による格子欠陥は熱的に不安定なため、照射環境から取り出す過程で容易に変化してしまうことである[3) 4)]。このため、照射損傷の素過程を実験的に解明するためには、材料の組織を原子レベル（サブナノメーターの分解能）で観察しながら、同時に放射線照射を行い、その時に起こる損傷を”その場分析・評価”する技術（動的に連続観察し、迅速に状態分析・構造解析する技術）と装置の開発が必要であった。本研究では、上記３種類の損傷形態がシミュレートでき、かつ高度なビーム制御が可能なイオン・電子ビームを利用して、材料の表面及び内部の照射損傷のダイナミズムの本質的な解明する技術を開発することを目標として、平成元年から５年度の期間に開発された、「材料照射損傷その場分析・評価装置」（サブナノトロン）を用い、材料照射損傷による原子レベル組成変動とこれにともなう物性変化の

分析・評価に関する研究を行い、照射に起因する材料の変化を総合的に解明することを目的として行われた。

2．照射誘起希ガス析出物の動的その場観察

2．1　オフブラック条件による観察

「材料照射損傷その場分析・評価装置」（サブナノトロン）を用い、材料照射によって材料中の生成する希ガス析出物の振る舞いについてその場観察によって研究を行った。　加速電圧１０００ｋＶ，分解能０．１３ｎｍで、Ａｌの［１１０］方位から、＜１１０＞方向に約３度傾けたオフブラック条件で行った。電子線の電流値は１．３ｘ１０６Ａ／ｍ２で、室温で観察御行った。

図１（ａ）はＡｌ中のＸｅ析出物の高分解能観察の例である。（ｂ）は制限視野回折図形で、入射方位は［０１１］である。焦点はずれ量は－５５ｎｍであり、この近傍ではＡｌ原子は黒いコントラストとして観察される。制限視野回折図形においては、Ａｌの｛２００｝｛１１１｝の各スポットの内側に、Ｘｅのエキストラスポットが観察され、それぞれの方位に対して、２／３の位置に観察されていることから、Ｘｅ析出物はＡｌと同じ方位関係を持ったＦＣＣ結晶状態であることがわかる。しかし高分解能観察像からは、それぞれの回折斑点に対応したモアレ縞が観察されるのみであり、Ｘｅ析出物の形状や、界面などの情報は得ることが出来ない。図２には立法八面体のＸｅ微結晶モデルを仮定したときのマルチスライス法による高分解能像のシミュレーション結果を示したが、この計算結果からもいかなる焦点はずれ量においてもＸｅ微結晶それ自体のコントラストは弱く、形状や界面の情報は得られないことがわかる。図３にさまざまなマスクによるフーリエ変換による画像処理の結果を示した。Ｘｅのスポットを選ぶことで、Ｘｅの格子縞と同じ周期を持った成分を抽出することができるが、形状の情報は逆空間で広く分布するために失われてしまい、やはり形状や界面に関するう情報を得ることは出来ない。また、これらの像はマスクに強く依存するため一意的でない上に、電子顕微鏡観察中に見ることが出来ないなどの欠点がある。　そこで我々は、オフブラック条件によるＸｅ析出物の観察を試みた。

Ｘｅ微結晶は母層のＡｌにくらべて最図が非常に小さいことから、逆格子空間では広がっていることが期待される。このことから、電子線を傾けることにより、単結晶状態であり非常に鋭い回折斑点を持つＡｌのみをＬａｕｅの回折条件から除外し、Ｘｅの回折斑点のみを励起するような角度を見つけることが出来る。図４にそのような傾斜の様子を示した。実際には、０ｔｈラウエゾーンは２次元的に広がっているため、傾けることによって影響を消せるＡｌの回折斑点は限られるため、コントラスト伝達関数から、最適な焦点はずれ量を見積もる必要がある。図５に３つの異なる焦点はずれ量でのコントラスト伝達関数のグラフの様

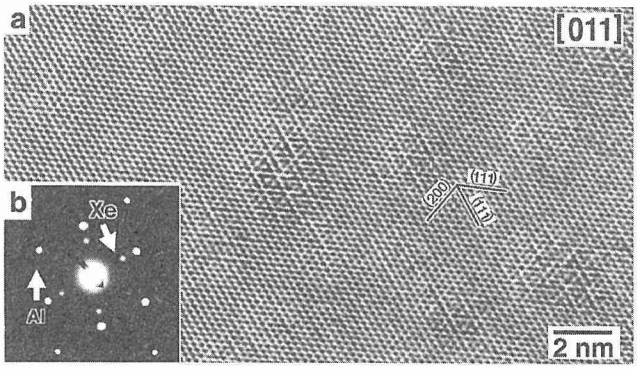


図１　（ａ）サブナノトロンによるＡｌ中のＸｅ微結晶の高分解能観察像（ｂ）制限視野回折図形

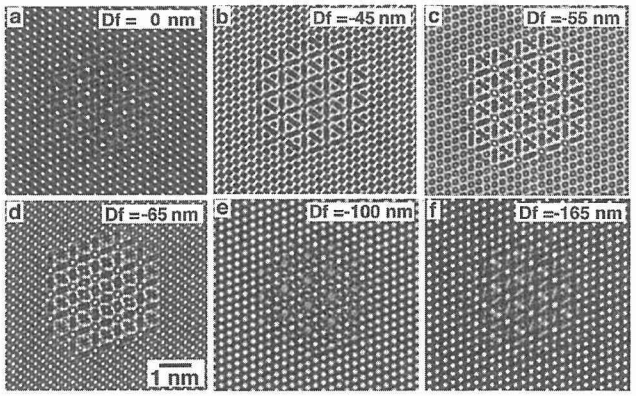


図２　立方八面体モデルによるＡｌ中のＸｅ微結晶のマルチスライスシミュレーション結果

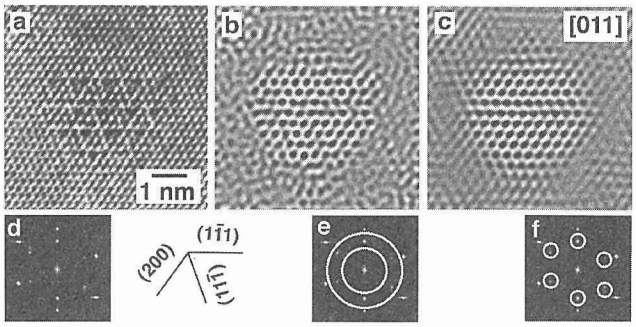


図３　Ａｌ中のＸｅ析出物のさまざまなマスクフィルターによるフーリエ変換処理像

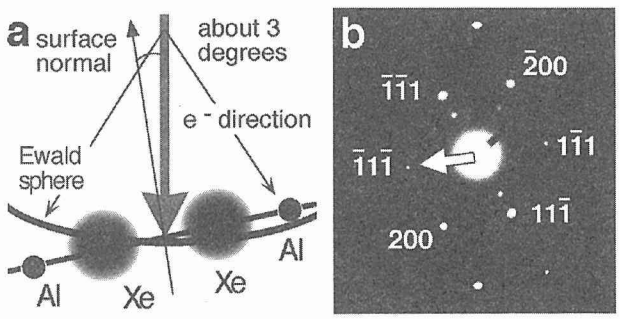


図４　オフブラック条件における試料傾斜による効果の模式図

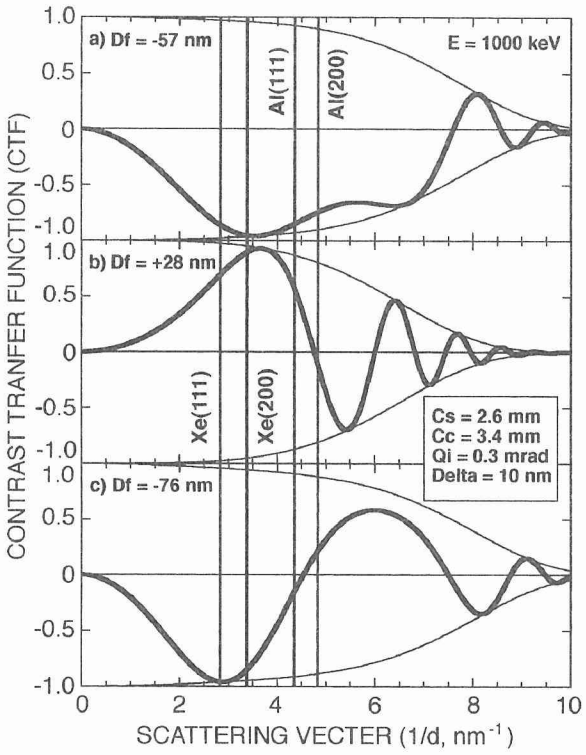


図５　サブナノトロンのコントラスト伝達関数の様子

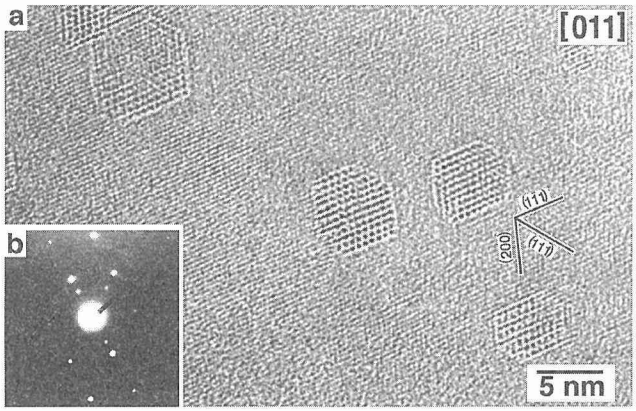


図６　オフブラック条件によるＡｌ中のＸｅ微結晶の高分解能観察像

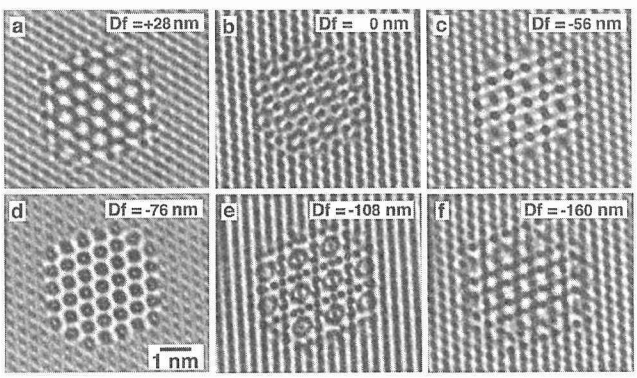


図７　オフブラック条件でのＡｌ中のＸｅ微結晶のマルチスライスによるシミュレーション結果

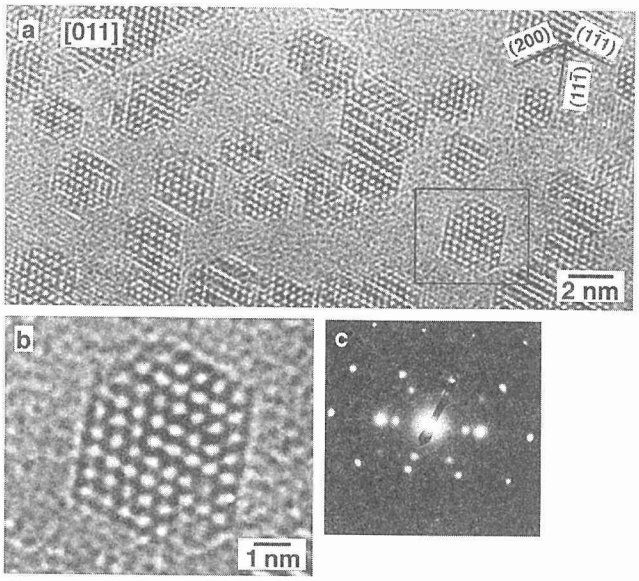


図８　アンダーフォーカスでのＡｌ中のＸｅオフブラック観察結果

子を示した。一般的に高分解能観察で用いられるシェルツァー条件では、コントラスト伝達関数のグラフは広い空間周波数に対してなだらかで同一の位相を持っている。このことから観察対象に含まれるすべての周波数成分を均等に取り込むことが出来、観察対象を反映した像を得ることが出来る。一方で（ｂ）、（ｃ）に示したようなフォーカスを用いると、Ｘｅの回折斑点は取り込みつつ、Ａｌの回折斑点の位置で値が小さいために像にＡｌ現れるＡｌのこうしじまを低減することが出来る。この傾斜と焦点はずれ量の調整をあわせて行うことで、オフブラック条件による観察を行うことが出来る。

図６にその例を示した。像ではＡｌの格子縞が弱まり、Ｘｅ微結晶の輪郭がはっきりと捉えられている。また、同様の条件を再現したマルチスライスシミュレーションの結果を図７に示す。このシミュレーションから、フォーカスによってＸｅ原子位置が白く見えるときと、黒く見えるときがあり、そのどちらも原子位置に正確に対応していることがわかった。白く見えるときの例を図８に示した。

２．２　希ガス微結晶原子の動的振る舞い

このオフブラック条件をもしいて観察を行うことで、Ｘｅ微結晶中に欠陥が入る様子をリアルタイムでビデオ観察することに成功した。図９はその様子であり、白い矢印で示された原子列から右と左で、原子列がずれる様子が観察された。また、その欠陥は図１０のように時間と共に欠陥の起きている原子列を微結晶の右側に追い出す形で回復する様子が観察された。原子位置の精密な測定から、この原子変異はショックレーの部分転移に対応するものであることがわかった。　また、サイズの異なる別のＸｅ微結晶においても、同様の部分転移が導入される様子が観察された。

その様子を図１１に示す。驚くべきことに転移の導入される位置は、サイズが異なる別の微結晶においても同じ位置であった。この位置は立方八面体のりょうの位置に相当し、電子線照射による刺激によってマトリックス中に存在していたＸｅが流入してくることによって、面を押すのではないかと考えられる。少なくとも図平面上の各面方向からの力によって変位したのでないことは、各原子位置の転移のずれ方向の変異量を場所によってプロットすることによって明らかとなる。図１２は図９に示された微結晶に置ける変異量を原子の位置に対してプロットしたものであり、図１３は同様のグラフを図１１に示した微結晶に対してプロットしたものである。転移の導入された面原子の変異と面同士のずれの様子が示されている。どちらの微結晶においても、変位量は中ほどで最大となっており、微結晶の端部で小さくなっている。また、結晶に対して横方向の変位の様子を図１３に示した。横方向においても変位は微結晶端部で小さくなっている。このことはＸｅ原子がまわりのＡｌ原子によって束縛されているためと考えられる。

また、このオフブラック条件を用いて、Ｘｅ微結晶同士が合体する様子も観察された。これらは希ガス析出物の成長の初期過程を解明する上で非常に重要な問題である。例えばＨｅの析出物どうしが合体するときはそれら析出物おのおのの体積ではなく、表面積が保存されることがわかっており、このことはＨｅ析出物が理想気体の様に振る舞い、析出物のサイズによって母相の表面張力から決まる圧力に応じて、それと平衡状態になるようにＨｅ析出物の体積が決まっていることを示してる。一方で、Ｃｕの中のＣｏなどでは、非圧縮性であり合体の前後で体積が保存することが知られており、これまでＸｅのように圧縮性であるが、結晶状態にあるもの同士の合体がどのように起こるかは観察された例がなかった。

図１４はＡｌにＸｅイオンを２ｘ１０^{15}ｉｏｎ／ｃｍ^{2}注入して生成されたＸｅ微結晶が合体する時の変化を示している。（ａ）が合体前、（ｂ）が合体の途中、（ｃ）が合体後のものである。（ａ）で孤立していた二つの微結晶はやがて（ｃ）で見られるように一つの大きな立方八面体になってゆく過程が観察されている。残念ながら完全な安定な形になる前に、この微結晶は表面に抜けてしまい、最終的な体積と面積を精密に見積もることは出来ないが、直前の像から、格子常数を測定すると合体の前と後でほとんど変化していないことがわる。これは合体の前後で圧力がほとんど変化していないことを示している。また、合体の前後での体積変化は約４％と少なく、表面積ではなく体積が合体の前後で保存していると考えらる。これらのことから母相の表面張力だけがこの系の安定性を支配している要因ではないとの知見を得ることが出来た。

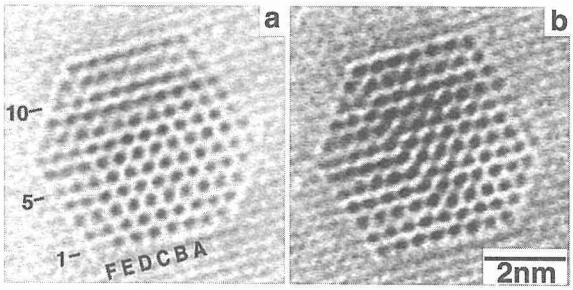


図９　Ａｌ中のＸｅ微結晶への欠陥導入の様子　（ａ）導入前、（ｂ）導入後

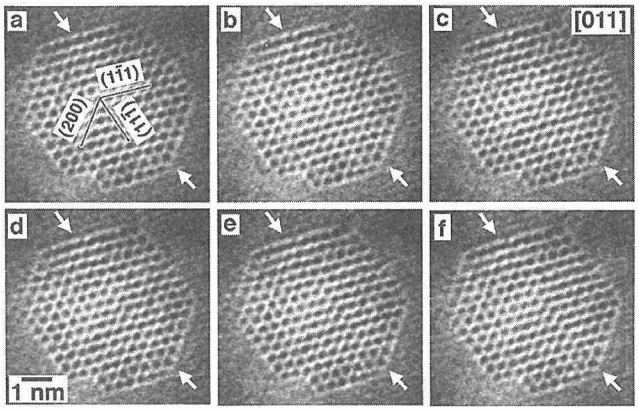


図10　Ａｌ中のＸｅ微結晶中の欠陥の回復過程の様子

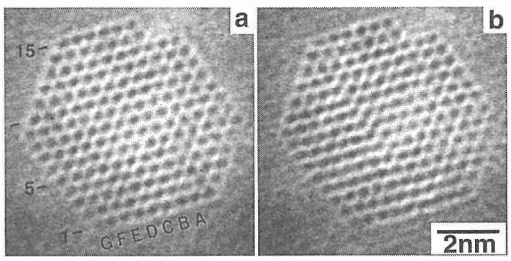


図11　サイズの異なるＸｅ微結晶中に転移が入る様子

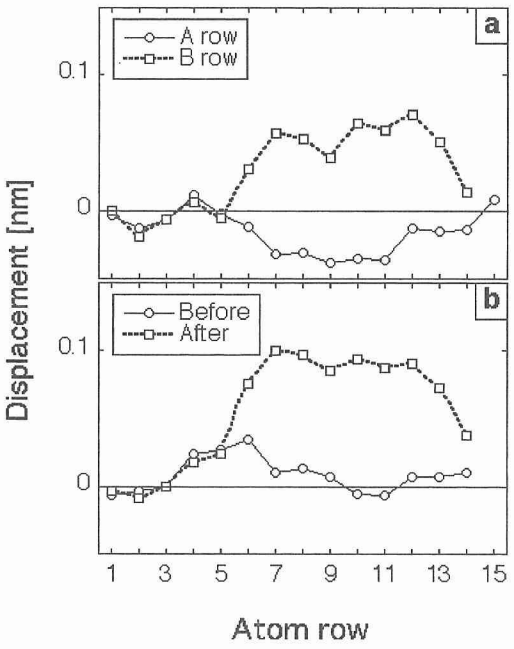


図12　欠陥導入時のＸｅ原子位置による変位の違い

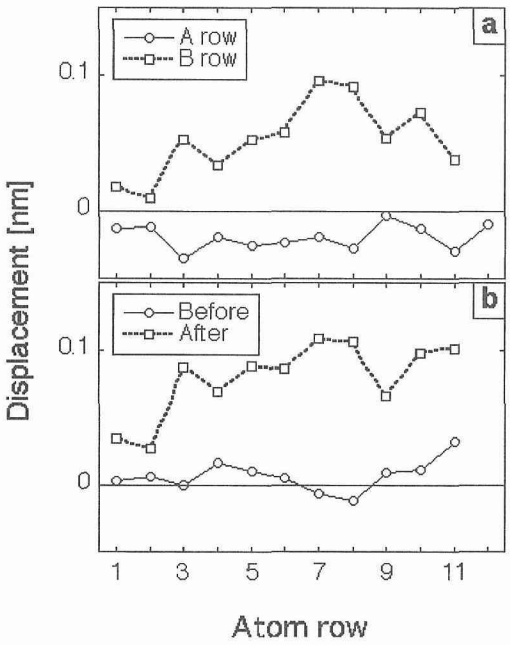


図13　サイズの大きな結晶における欠陥導入時のＸｅ原子位置による変位の違い

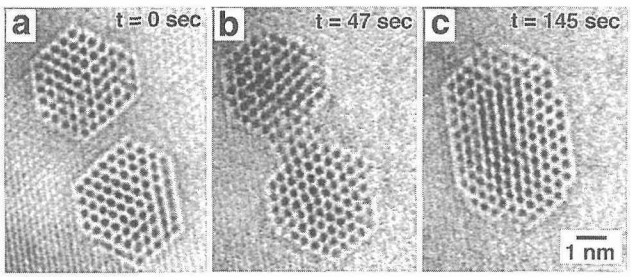


図14　二つのＸｅ微結晶の合体過程

２．３　２重イオン注入装置によるイオンミキシングの効果

希ガス析出物が材料中で結晶化することは母相材料結晶の表面張力によって説明されており、希ガス析出物原子はその半径に反比例する圧力を受け、よってある臨界サイズ以下では希ガス析出物は室温であっても結晶化するに十分な圧力を受ける。しかし原子炉の炉壁材料では、中性子の照射によって材料中にさまざまな希ガスイオンが生成するため、材料中での複数種の希ガスイオン照射時の析出物の振る舞いを理解することが不可欠となっている。それら複数種のイオンが混合して析出する過程では、それら希ガス原子同士の固溶度によて臨界サイズの変化や、希ガス原子の合金的な析出が起こることが予想される。５０年代の終わりに、Ｓｉｎｇｌｅｔｏｎ　と　Ｈａｌｓｅｙ[5]　は７８ＫにおいてＡｒとＸｅが溶け合わないとの報告をしている。またＹｕｎｋｅｒ　と　Ｈａｌｓｅｙ[6]　は固体Ｘｅの液体Ａｒへの固溶度が０．５％以下であるとの報告をしている。しかしこれらの仕事は低温でなされたものであり、表面張力により室温で固化した希ガス結晶に関する報告はない。ＸｅとＨｅの固溶度に関しては低温の実験においても報告されいてない。今回我々は、「材料照射損傷、その場観察・評価装置」を用い、材料中に析出したＸｅ微結晶に対して引き続きＨｅまたはＡｒイオンを照射することで材料中でそれらイオンが混ざったときの微結晶の変化を高分解能電子顕微鏡を用いて観察した。

実験は５－９のＡｌをＨＮＯ３：　ＣＨ３ＯＨ＝　１：２の溶液で２５３　Ｋで電解研磨し電顕試料とした。Ｘｅ照射は５０　ｋｅＶの加速電圧で１ｘ１０[16]ｉｏｎ／ｃｍ[2]　まで電子顕微鏡中で室温において照射し、後に６７３Ｋで３０分アニールを行った。　Ｔｅｍｐｌｉｅｒ[7]　らによってこのようなアニールによってより明瞭な析出物の像とより強いＸｅの回折斑点が得られるとの報告がなされている。Ｈｅ照射は上記試料に対して４ｋｅＶで１ｘ１０[17]ｉｏｎ／ｃｍ[2]　まで室温で行った。　Ａｒ照射に関しては、２５ｋｅＶで２ｘ１０[16]ｉｏｎ／ｃｍ[2]まで照射を行った。高分解能電子顕微鏡観察はＪＥＭ　ＡＲＭ－１０００　によって＜１１０＞Ａｌ　方位から室温において観察を行った。

Ｈｅ照射は最大１ｘ１０１７ｉｏｎ／ｃｍ[2]　まで行った。図１５に高分解能電子顕微鏡写真と制限視野回折図形を示す。　電子線の入射方位は、＜１１０＞である。　Ａｌの中に埋もれたＸｅ微結晶の格子像のみを抽出するためにｏｆｆ－Ｂｒａｇｇ条件[15]で観察を行った。　Ｈｅ照射前の様子を図１（ａ）に示した。Ｈｅ照射前の最大の固体Ｘｅ析出物のサイズは約１０ｎｍであった。制限視野回折図形においてはＡｌの回折斑点の２／３に対応した位置にＸｅ微結晶からの回折斑点が明瞭に観察されている。１ｘ１０[16]ｉｏｎ／ｃｍ[2]　までＨｅを注入した後も、照射損傷によると思われる像の劣化はあるものの、観察される最大サイズの固体析出物のサイズはほぼ１０ｎｍであり、固体―液体の臨界サイズには変化は見られなかった。８ｘ１０[16]ｉｏｎ／ｃｍ[2]　までＨｅを注入した後も、この傾向は変わらず最大サイズの変化や微結晶それ自体の変化も観察されなかった。この注入量での明視野像を図２に示す。

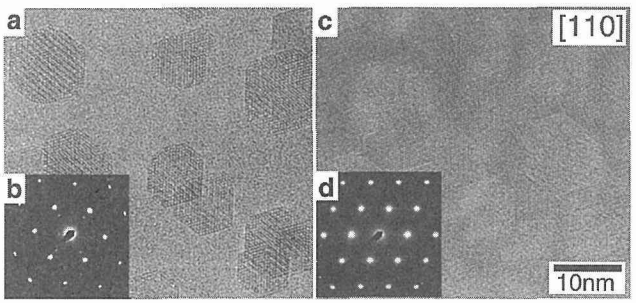


図15　Ａｌ中のＸｅ微結晶へのＨｅイオン照射による影響（ａ）照射前（ｂ）１ｘ１０[16]ｉｏｎ／ｃｍ[2]後、（ｃ）８ｘ１０[16]ｉｏｎ／ｃｍ[2]後

図１６中にはＸｅ微結晶のほかにＨｅバブルを思われる小さな白いコントラストが多数観察され、確かにＨｅが材料中に注入されていること、および特にＸｅに偏析するような傾向は見られないことがわかる。１ｘ１０^{17}ｉｏｎ／ｃｍ^{2}　まで注入されると状況は一変し、観察されるすべてのサイズにおいて固体のＸｅ析出物は観察されなかった。図中に見られる格子像はＡｌの物でありまたおよそ５ｎｍ程度の析出物も見られることから、このＨｅの注入量の間に臨界サイズが大きく変化しすべてのサイズのＸｅ微結晶で液化が起こった考えられる。回折図形においてもＸｅからの回折斑点が消失するのが確認された。

図１７はＸｅ微結晶に対してＡｒを照射していったときの高分解能写真と制限視野回折図形である。観察は＜１１０＞方位から行った。図１７（ａ）に示したようにＡｒ注入前の最大のＸｅ微結晶のサイズは約１１ｎｍで、図１５（ａ）とほぼ同じであった。１ｘ１０^{16}ｉｏｎ／ｃｍ^{2}までのＡｒの照射によっても、Ｈｅの場合と同じように画質は悪くなるものの、最大サイズの変化は観察されなかった。２ｘ１０^{16}ｉｏｎ／ｃｍ^{2}の注入量においては回折斑点に変化が観察された。Ａｒ結晶の格子定数はＸｅよりも小さいため、回折図形ではより遠くに観察される。図１７（ｃ）の回折図形にはＸｅの回折斑点の位置と、Ａｒの回折斑点の位置にまたがるように、横長の回折斑点が観察された。これはＡｒの微結晶がＨｅの場合と同じようにＸｅ微結晶と独立の生成していることを示してる。また、そのようなＡｒ微結晶は高分解能電子顕微鏡象でも観察され、図１８に示したようにＡｒとＡｌもモアレ縞を持った微結晶象が観察された。Ａｒ微結晶はＸｅ微結晶よりも格子定数がＡｌに近いため、ｏｆｆ－Ｂｒａｇｇ条件が難しく、Ａｌとのモアレ縞として観察されている。　臨界サイズにおいては明確な変化が観察されなかったが、Ａｒを５ｘ１０^{15}ｉｏｎ／ｃｍ^{2}注入した試料においてはＸｅの格子が六角形をしていない不完全な形のＸｅ微結晶が多数観察され、すべてのフォーカスにおいてこの不完全な微結晶の上下に重なった別な微結晶の像や、転移などの像は観察されず、部分的に液化したＸｅ微結晶か、もしくは部分的に液体Ａｒである微結晶ではないかと考えられる。低温の実験からＸｅとＡｒの固溶度が小さいことと、Ａｒが結晶化するのに必要な圧力はＸｅよりも非常に大きいことなどから、Ａｒのみが液体として観察される可能性があると考えられるが、より詳細な議論が必要であると考えられる。

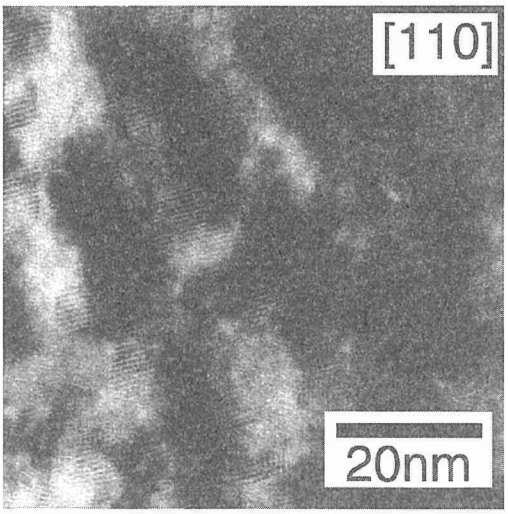


図16　Ａｌ中にＸｅ微結晶とは独立に成長したＨｅバブル

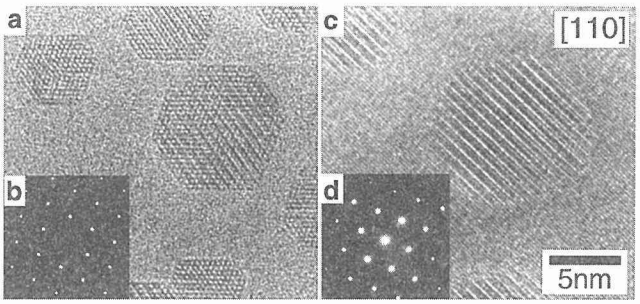


図17　Ａｌ中のＸｅ微結晶へのＡｒイオン照射による影響（ａ）照射前（ｂ）１ｘ１０^{16}ｉｏｎ／ｃｍ^{2}後、（ｃ）２ｘ１０^{16}ｉｏｎ／ｃｍ^{2}後

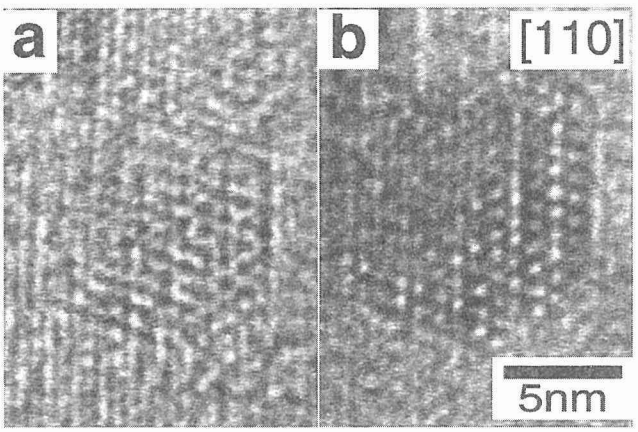


図18　Ａｌ中でＸｅと独立に成長したＡｒ微結晶の高分解能電子顕微鏡像

３．局所組成分析法による構造変化と組成変動の計測・評価

３　照射誘起希ガス析出物の電子エネルギー損失分光法によるその場状態測定

Ａｌに打ち込まれたＸｅイオンは、数ナノメートルのサイズにおいてはＦＣＣ結晶状態として析出することが知られており、高分解能電子顕微鏡観察による観察が成功しているが、ＥＦＩによる観察はＸｅのＡｌに対する信号が非常に微弱であることからＳ／Ｎが悪く、成功していなかった。これを克服するために、本件旧では４２３Ｋと４７３Ｋという高温における照射を行い、比較的大きなＸｅ粒子を生成し、かつＡｌの欠陥を抑えることで解決することを試みた。

純度９９．９９９％のアルミニウム薄膜を３mm直径の円盤状に打ち抜き、７２３Ｋで１時間焼鈍の後、HNO_3：CH_3OH＝１：２の研磨液で２５３Ｋで電界研磨を行い、電子顕微鏡試料とした。イオン注入は５０ｋｅＶのキセノン原子を用い、４２３Ｋと４７３Ｋにて２．９ｘ１０^{17}ｉｏｎｓ／m^2ｓのレートで最大２．６ｘ１０^{21}ｉｏｎｓ／m^{-2}　まで、サブナノトロン中で行った。その後サブナノトロン中で、室温、７７３Ｋおよび８５８Ｋでガタン社製のポストカラム型イメージングフィルターによってエネルギー選択された像（ＥＦＩ）の観察を行った。観察はゲインノーマライズドモードで行った。超高圧電子顕微鏡部は１０００ｋＶの加速電圧を用い、エネルギー分解能は１．５ｅＶであった。観察した領域は直径１００から２００ｎｍの範囲で、電子エネルギー損失分光法（ＥＥＬＳ）観察時のエネルギー分解能はチャンネルあたり０．２ｅＶであった。ＥＥＬＳおよびＥＦＩ測定時のコレクタアングルは２．５ｍｒａｄとした。ＥＥＬＳ測定時の電子顕微鏡の直接倍率は１０万から２０万倍とし、ＥＦＩ時の倍率は４万から１０万倍とした。　ＥＦＩ時のスリット幅はゼロロスに対して２０ｅＶ、コアロスに対して４０－６０ｅＶを用いた。

図１９は４７３Ｋで照射された試料のＥＦＩ像である。（ａ）はゼロロスによる像を表し、（ｂ）はＸｅのＭ４，５エッジによるコアロス像である。（ｃ）は対応する領域の制限視野回折像である。入射軸は［０１１］方位である。Ｘｅ微結晶から来る解説斑点がＡｌの｛１１１｝｛２００｝それぞれの位置の内側に観察されており、Ｘｅ微結晶が結晶状態にあり、Ａｌと同じ方位を持ったＦＣＣ結晶として析出していることがわかる。図中ＡＢＣで示されたサイズの異なるＸｅ析出物はゼロロス像、コアロス像の双方において観察されている。これらのＥＦＩによる、Ｘｅ析出物の観察結果は、先に述べた高分解能電子顕微鏡観察の結果と一致するものである。　小さい粒子から来る信号は小さいために、図中では大きい粒子ほどはっきり写っており、小さい粒子の象は荒れたようになっている。このことはＳ／Ｎ比はそのまま原子数に比例していることを表している。

これら結晶状態で観察されていたＸｅ微結晶は、温度の上昇と共に非結晶化することが期待される。蛍光板上で観察した結果では、Ｘｅからの回折斑点は６２３Ｋ付近から弱くなり始め、７７３Ｋにおいてはかんぜんに消失した。図２０は、８５８Ｋにおける同様の観察例であり、ＡＢＣで示されたＸｅ析出物は図１９中の物と同じ物をさしている。（ｃ）の制限視野回折図形中に見られるように、＜１１１＞方向のストリークが観察されている。ＥＦＩ像ではいくつかの粒子は縮み、あるものは消失している。多くのものは形状が変わり、より｛１１１｝や｛１００｝のファセットがはっきりしてきている。焼鈍中に回折図形中のストリークの強度は大きくなっていく。

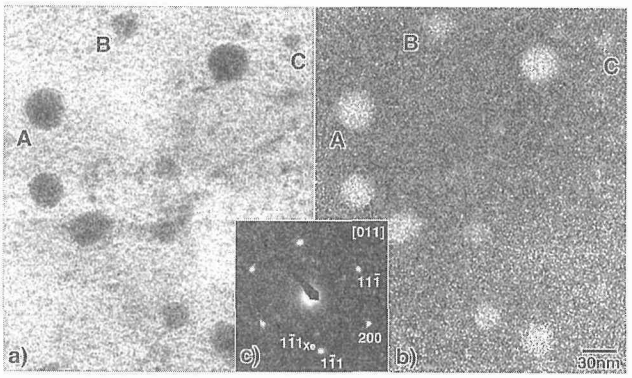


図19　４７３ＫでＸｅ照射されたＡｌ試料のＥＦＩ像図19　４７３ＫでＸｅ照射されたＡｌ試料のＥＦＩ像

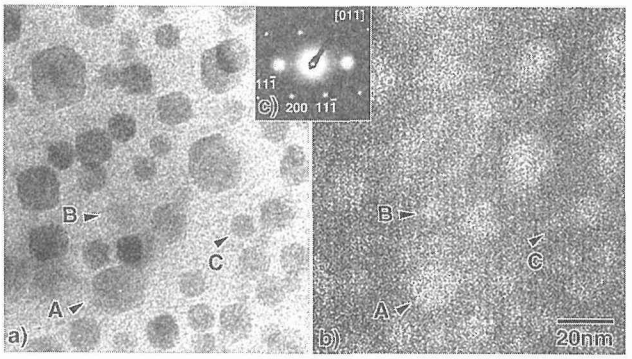


図20　８５８ＫでＸｅ照射されたＡｌ試料のＥＦＩ像

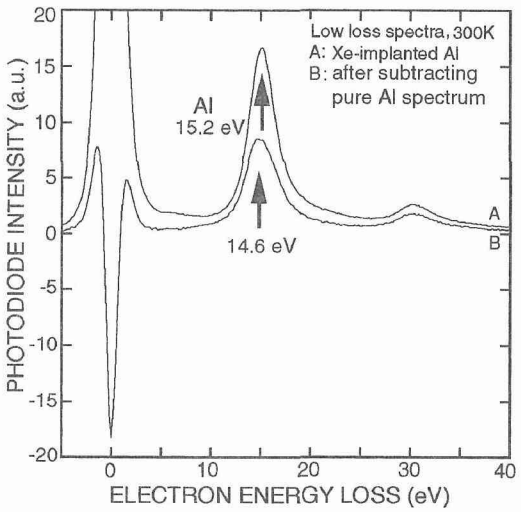


図21　３００ＫにおけるＸｅ照射されたＡｌ試料のＥＥＬＳスペクトル

ＥＥＬＳスペクトルの観察も、３００Ｋと７７３Ｋにおいて行った。図２１には３００Ｋにおける低エネルギー側のスペクトルを示した。Ａで示されたＸｅを含んだＡｌからのスペクトルは純粋なアルミニウムのものと非常に類似しており、ほとんど変化は観察されなかった。このことはＸｅの濃度が約４％とわずかなこと、プラズモンによってピ

ーク自体がブロードになっていること、サブナノトロン自体のエネルギー分解能が、１．５ｅＶであることなどが重なっているためと思われる。

ＥＥＬＳスペクトルから、Ｘｅ析出物からの信号を抽出するために、ＡｌとＸｅとの科学的相互作用が無視できるという仮定の上で差分法を用いた。この仮定はＸｅが希ガスであり反応性が低いと期待されることから十分妥当な仮定であると考えられる。純Ａｌに対するＥＥＬＳスペクトルの測定はＸｅスペクトルの測定時と同じになるように注意深く選定し行った。特に厚さに関してはゼロロスピークとプラズモンピークの比が同じになるようにし、ほぼ同一の厚さと考えられるところで測定を行った。差分はそれぞれの強度を、プラズモンに対する比を用いて校正した後行った。このようにして得られたスペクトルが図２１のＢである。１４．６ｅＶのところに吸収ピークがあることがわかる。これはＡｌのピークと比較して約０．６ｅＶ小さい。７７３Ｋにおける低エネルギー域での同様のＥＥＬＳスペクトルの様子を図２２に示した。Ｘｅに関係したピークがここでも観察され、エネルギーロスは約１５．３ｅＶのところに観察された。これは室温で観察したピーク位置に比べて約０．７ｅＶ高い。Ａｌのプラズモンピークは約１４．８ｅＶずれていることから７７３ＫにおけるＸｅとＡｌのプラズモンピークのずれは約０．５ｅＶはなれている。

ガス状態のＸｅは１２．０ｅＶにピークを持つことが知られている。したがってこの実験で観察されたＸｅに関係した二つのピーク、１４．６ｅＶ（３００Ｋ）と１５．３ｅＶ（７７３Ｋ）はこのガス状態の結果と一致しない。　一方でＡｌ中に埋め込まれたＸｅ析出物は室温においても高圧状態にあることが知られており、この圧力は２．３ＧＰａに達することが報告されている。今回観察されてた７７３ＫにおけるＸｅ微結晶も同様の高圧状態にあり、周りのＡｌと平衡状態にあると考えられる。これらのＸｅのサイズは室温に戻したときもほとんど変化が観察されなかった。これらＸｅ粒子のプラズモンピークを観察することが出来、今回観察された１４．６ｅＶと１５．３ｅＶのピーク位置はプラズモンレゾナンスによるものと考えられる。Ｘｅ析出物のプラズモンオシレーションはＥｇｅｒｔｏｎによる以下のような式によって与えられる。

$$Ep = h/2\pi\omega_p = h/2\pi\,[ne^2/(\varepsilon 0 m)]^{1/2}$$

この式においてｈはプランク常数、ωはプラズモン振動数、ｎは単位堆積あたりの電子数、ｅは素電荷、ｍは外郭価電子の有効質量である。格子常数ａは制限視野回折図形から０．６２５ｎｍと見積もられ、これは０Ｋでのデーターから外挿された値、０．６１５ｎｍと良く一致している。単位体積あたりの電子数は単位格子あたら８個として計算した。得られたＥｐの値は１３．４ｅＶとなり、観測で得られた値とそれぞれ１ｅＶと２ｅＶと、かなりのずれを示した。このずれの原因はダンピングフォースによるものと考えられる。

３００Ｋと７７３ＫにおけるＸｅのＭ$_{4,5}$のコアロスによるスペクトルを図２３に示した。図の右下にはガス状態のＸｅのスペクトルを示した。３００ＫにおけるスペクトルにはＡＢＣで示した３つの明確なピークがあるのに対して、７７３Ｋにおけるスペクトルでは、３つ目のピーク、Ｃは非常に弱くなっており、判別することが出来ない。一方、ガス状態のスペクトルにおいても、Ｃのピークはなく、このことから７７３ＫにおいてはＸｅ析出物はガス状態にあると考えられる。また、Ａ，Ｂのピーク位置に関しても３００Ｋと７７３Ｋではわずかに異なっており、３００Ｋと７７３Ｋに置ける電子状態がＸｅ析出物の結晶性と共に異なっていることを示している。ピークＣはＮｅａｒ　Ｅｄｇｅ　Ｆｉｎｅ　Ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ（ＥＬＮＥＳ）によって生じたと考えられ、これはフェルミレベル近傍の電子配位の変化によって引き起こされたと考えれられる。

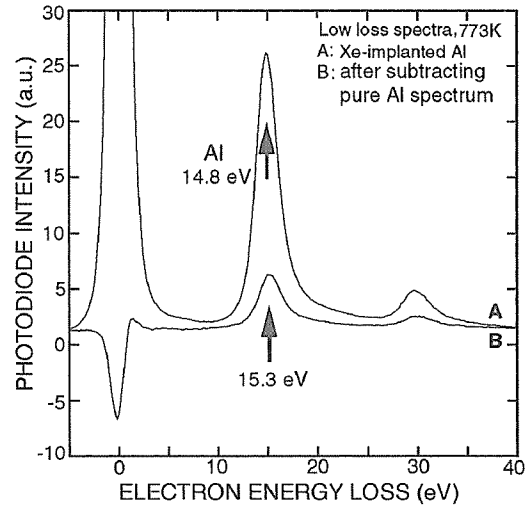


図22　７７３Ｋにおける低エネルギー域でのＥＥＬＳスペクトル

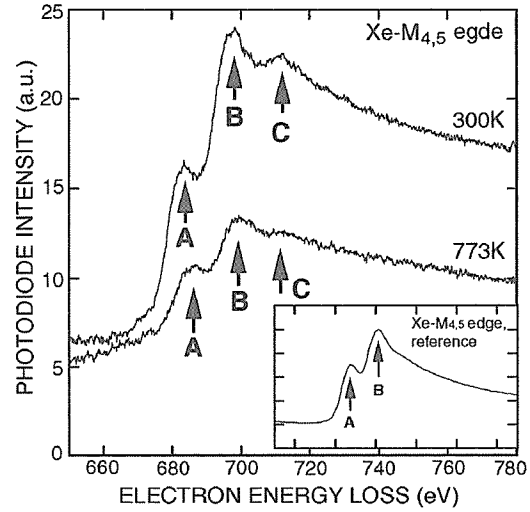


図23　３００Ｋと７７３ＫにおけるＸｅのＭ４，５のコアロスによるスペクトル

4．大角度走査透過暗視野法像による結晶中の異種物質原子位置の精密測定

金属中に照射などによって埋め込まれた異種原子ナノ結晶の観察は、現在、主に高分解能電子顕微鏡法（ＨＲＴＥＭ）によって行われている。我々はＯｆｆ－Ｂｒａｇｇ条件による観察で、母相の結晶格子像を消し異種原子ナノ結晶のみの映像を抽出して観察し、一つ一つの原子の動きを追うことにすでに成功しているが、異種物質原子の母相原子に対する位置などはＯｆｆ－Ｂｒａｇｇ条件では観察することは出来ず、また元来ＨＲＴＥＭ像は焦点はずれ量や試料の厚さに強く依存するため、ＨＲＴＥＭを用いた異種物質原子位置の精密測定にはそのようなパラメーターを同時に決定する必要があり、困難であった。

暗視野走査透過電子顕微鏡（ＡＤＦ－ＳＴＥＭ）は電子顕微鏡技術の一つで、細く絞った電子線を材料に当て、そのとき散乱されてくる電子のうちの大角度に散乱される熱散漫散乱電子を、ドーナツ状の検出器で測定する方法である。　図２４にＨＲＴＥＭとＡＤＦ－ＳＴＥＭの光学系の模式図を示した。ＨＲＴＥＭでは透過波の干渉によって像が作られるが、ＡＤＦ－ＳＴＥＭでは原子番号に比例して大角度に散乱される電子の数によって像が作られるため、画像強度が原子番号に比例する。　また、焦点はずれ量に伴う像の変化が少なく、直感的な像解釈を行うことが出来る。この手法の分解能は主に電子線をどれほど細く絞れるかに依存するが、１．３Åのプローブサイズまで小さくすることが可能となっている。

試料はアルミニウムに対して５０ｋｅＶのキセノンイオンを1×10^{15}ｉｏｎ／ｃｍ^{2}まで注入し、［１１０］方位から観察を行った。図２５に得られたキセノン微結晶の像を示す。ＨＲＴＥＭによる観察から、キセノン微結晶はアルミニウムの１．５倍の格子常数をもち同じ方位をもって析出している事が分かっている。図２６（ａ）にＨＲＴＥＭによる格子モデルを示した。このモデルではＸｅ原子の位置に、アルミニウム原子と重なる位置と原子列間の位置の二通りがあり、アルミニウム原子上のキセノン原子を中心に６個の原子列間キセノンが取り囲む対称的な形をしているが、図２５の実験像ではそのような対称性は観察されていない。　我々はこの違いはキセノン微結晶が母相アルミニウムの格子位置から僅かにずれているのためではないかと考え、図２６（ｂ）に示したモデルを作りＡＤＦ－ＳＴＥＭ像のシミュレーションを行った。このシミュレーションではキセノン微結晶は［００１］方向に約０．５Å変位させてた。

図２７に図２５の像の中心部分の拡大図（ａ）とキセノン微結晶原子を微少に変位させたモデルによるシミュレーション像の対応する部分（ｂ）を示す。実験像はアルミニウム原子６個で構成させる大きな三角形と３個がくっついた小さな三角形の２つのパターンから構成されているが、変位を導入したモデルではこれらの三角形が非常によく再現されていることが分かる。ＡＤＦ－ＳＴＥＭは像がフォーカスに強く依存しないという特徴を持つためこのような微少変位の観察に有効な手法であると考えられる。これらの変位がすべてのキセノン微結晶にあてはまるか、また、微結晶のサイズや方位に依存するかどうかなどは、今後より系統的な観察を行い決定していく必要がありる。また、ＡＤＦ－ＳＴＥＭの結像に関しては、微結晶と母相原子との微少な変位のみならず方位のずれによる影響や、析出物の試料中での深さの像への影響などの研究を行う必要がある。

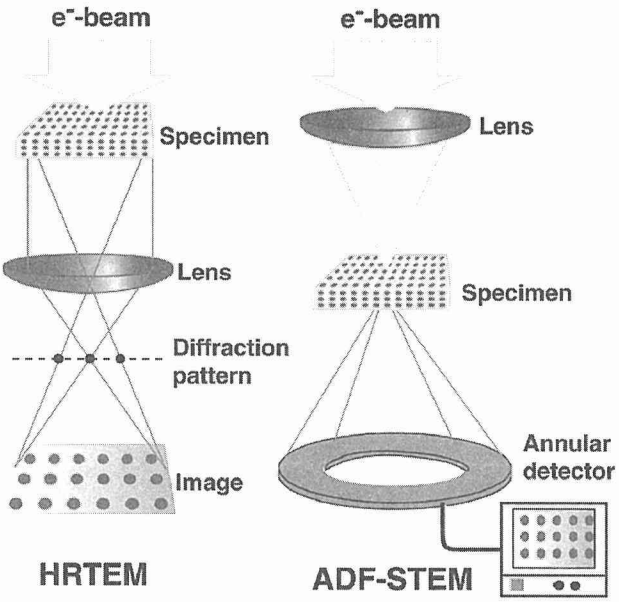


図24　ＨＲＴＥＭとＡＤＦ－ＳＴＥＭの光学系の模式図

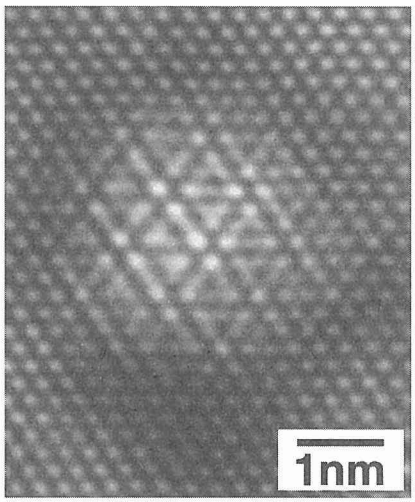


図25　ＡＤＦ－ＳＴＥＭによるアルミニウム中のキセノン微結晶の像

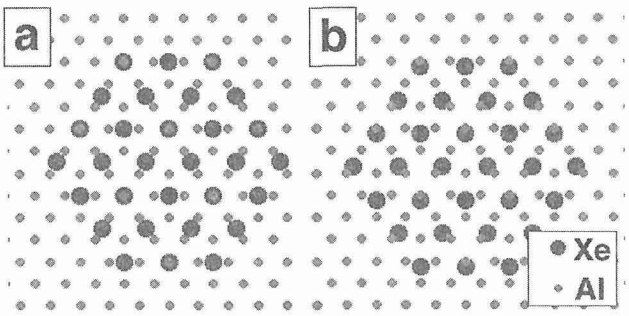


図26　（a）ＨＲＴＥＭにより得られていたアルミニウム中のキセノン微結晶のモデル（b）［００１］方向に微少な変位を導入したモデル

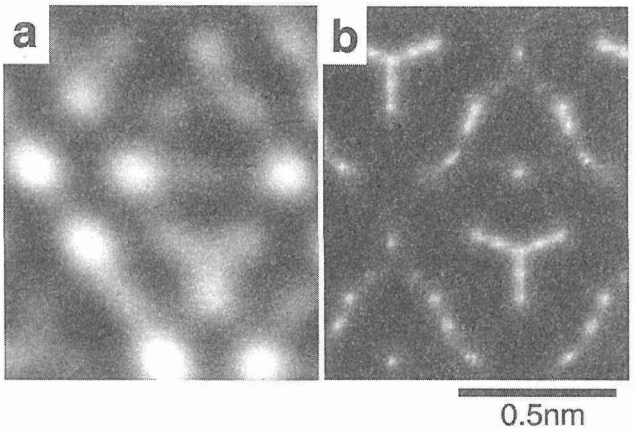


図27　（a）ＡＤＦ－ＳＴＥＭによって得られた実験像の中心部分の拡大図（b）微少な変位を導入したモデルでの対応する領域の計算像

5．結語

「材料照射損傷その場分析・評価装置」（サブナノトロン）によって、イオン・電子ビームを利用し、材料の表面及び内部の照射損傷のダイナミズムを原子レベルで直視することにより解明する技術を用い、さらに材料照射損傷による原子レベル組成変動とこれにともなう物性変化の分析・評価に関する研究を行い、照射に起因する材料の変化を総合的に解明することを目的として行われた。本研究では特にサブナノトロンの重点的な活用を図り、周辺設備の整備を行うとともに以下の研究を実施した。

1）サブナノトロンを用い、材料中の照射誘起希ガス析出物の振る舞いを動的その場観察を行った。観察ではオフブラック条件を用いることで母相材料中に埋め込まれた希ガス析出物のみを観察することに成功し、微結晶中に欠陥が入る様子や、欠陥の合体の様子、異種イオン混合の影響などの研究を行い、世界ではじめて希ガス析出物微結晶の原子レベルでの動的な振る舞いの観察に成功した。

2）局所組成分析法である電子エネルギー損失分光法（ＥＬＳ）の開発を行いイオン照射による構造変化と同時に発生する原子レベル組成変動を計測・評価す手法の確立を目指し、Ｘｅ析出物の相変化の温度依存性をエネルギーフィルター像によるその場観察とＥＥＬＳスペクトルの解析から評価した。これらのことから、スペクトルにより照射誘起析出物の相の変化等の物性を測定する技術を得ることが出来た。

3）大角度走査透過暗視野法像のシミュレーションソフトを開発し、これにより今まで測ることの出来なかった材料中の希ガス析出物の原子位置の精密測定を行った。これにより、HRTEMでは位相コントラストにより決定することが難しい界面付近の原子位置の精密測定などへの応用が期待される。

参考文献

1）石野　栞：　照射損傷、(1979), [東大出版会]
2 9　Olander, D. R.: Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements, (1973), ERDA TID-26711-P1
3）出井数彦：　JAERI-memo 63-066
4）Furuno, S., Hojou, K., Izui, K. and Kino, T., J. Nucl. Mater., 155-157(1988), 1149
5）J. H. Singleton and G. D. Halsey, Jr., J. Chem. Phys., 58 330 (1954).
6）W. H. Yunker and G. D. Halsey, Jr., J. Chem. Phys., 64 484 (1959).
7）C. Templier, H. Garem, J. P. Riviere and J. Delafond, Nucl. Instr. and Meth. B18 24 (1986).

研究発表

(論文発表)

1）"Practical performance of energy-dispersive X-ray spectroscopy with a high-voltage TEM up to 1000 kV",K. Furuya, M. Osaki, M. Awaji and T. Saito, J. Electron Microsc., 45, 285-290 (1996)
2）"HRTEM analysis of solid precipitates in Xe-implanted aluminum", N. Ishikawa, M. Awaji, K. Furuya, R. C. Bitcher and C. W. Allen, Nucl. Instl. Methods, B 127, 123-126 (1997)
3）"Chemical analysis and HRTEM of porous silicon with a HVTEM at 1000 keV", K. Furuya, M. Song, Y. Fukuda, T. Noda and T. Saito, J. Surf. Anal., 3, 233-239 (1997)
4）"Correlation between photoluminescence and local chemical states of porous silicon by means of electron energy loss spectroscope", M. Song, Y.

Fukuda, and K. Furuya, J. Surf. Anal., 3, 446-450 (1997)

5) "Modeling of precipitated Xe atoms in aluminum and the fresnel effect in HRTEM imageing", M. Awaji, N. Ishikawa and K. Furya, Nano Struct. Mat. Vol.8, 7, 899-908 (1997).

6) "Energy loss spectroscopy and electron microscopy of photoluminescent p-type porous silicon treated with NaOH solution", M. Song, W. Zhou, Y. Fukuda, and K. Furuya, J. Surf. Anal., 4, 365-371 (1998).

7) "In-situ observation of xenon nanocrystals in aluminum under electron and ion irradiation in transmission electron microscopy", K. Furuya, M. Song, K. Mitsuishi, C.W.Allen, R.C.Birtcher and S.E. Donnelly, Elec.Micro, 507-508 (1998).

8) "Behavior of crystalline Xe nanoprecipitate during coalescence", R.C. Birtcher, S.E. Donnelly, M. Song, K. Furuya, K. Mitsuishi, and C.W. Allen, Phys. Rev. Lett. 83, 8, 1617-1620 (1999).

9) "Electron energy loss spectroscopy and energy filtered imaging of Xe cavities embedded in al at 423 and 473K", M. Song, K. Mitsuishi and K. Furuya, Micron 30, 129-133 (1999).

10) "In-situ observation of shape and atomic structure of Xe nanocrystals embedded in aluminium", K. Furuya, N. Ishikawa and C.W. Allen, J. Microscopy vol. 194, 152-160 (1999).

11) "Determination of atomic positions in a solid Xe precipitate embedded in an Al matrix", K. Mitsuishi, M. Kawasaki, M. Takeguchi and K. Furuya, Phys. Rev. Lett. 82, 15, 3082-3084 (1999).

12) "Observation of atomic processes in Xe nanocrystals embedded in Al under 1MeV electron irradiation", K. Mitsuishi, M. Song, K. Furuya, R.C. Birtcher, C.W. Allen, S.E. Donnelly, Nucl. Inst. Methods B 148, 184-188 (1999).

13) "High-resolution electron microscopy of γ-TiAl irradiated with 15keV helium ions at room temperature", M. Song, K. Furuya, T. Tanabe and T. Noda, J. Nucl. Mater., 271&272, 200-204 (1999).

14) "Migration and coalescence of Xe nanoprecipitates in Al induced by electron irradiation at 300K", C.W. Allen, R.C. Birtcher, S.E. Donnelly, K. Furuya, N. Ishikawa, and M. Song, Appl. Phys. Lett. 74, 18, 2611-2613 (1999).

15) "High-resolution electron microscopy study of defect structures in γ-TiAl irradiated with 15keV He ions in a high-voltage transimission electron microscope", M. Song, K. Furya, T. Tanabe and T. Noda, J. Elec. Micro. 48, 4, 355-360 (1999).

16) "In-situ, analytical, high-voltage and high-resolution transmisstion electron microscopy of Xe ion implantation into Al", K. Furuya, K. Mitsuishi, M. Song and T. Saito, J. Elec. Micro. 48, 5, 511-518 (1999).

17) "The displacement observation of solid Xe precipitates embedded in Al using HRTEM", K. Mitsuishi, M. Song and K. Furuya, J. Elec. Micro. 48, 5, 591-594 (1999).

18) "Xe precipitate at grain boundaries in Al under 1MeV electron irradiation", C.W. Allen, M. Song, K.. Furuya, R.C.Birtcher, K.Mitsuishi, and Ulrich Dahmen, J. Elec. Micro.48,5,503-509 (1999)

19) "Behaviour of nanocrystalline Xe precipitates in Al under 1MeV electron irradiation", C.W. Allen, M. Song, K.. Furuya, R.C.Birtcher, S.E.Donnelly and K.Mitsuishi, J. Elec. Micro.48,5,1025-1030 (1999)

20) "Local chemical states and microstructure of photoluminecent porous silicon studied by means of EELS and TEM, M.Song, Y.Fukuda,K. Furuya, Micron, 31, 429-434 (2000).

21) "Imaging and modeling of nanocrystalline Xe in Al containing defects", K.Furuya, K.Mitsuishi, N.Ishizuka, C.W.Allen, Mat. Sci. and Eng. A385,85-90 (2000).

22) "Orientation of γ to α transformation in Xe-implanted austenitic 304 stainless steel, G.Xie, M.Song, K.Mitsuishi, K. Furuya, J. Nucl. Mat. 281, 80-83 (2000).

(Proceedings)

1) "High-resolution transmission electron microscopy of damage structures in 316 SS irradiated by 1000 keV electrons", M. Piao, K. Furuya and T. Saito, Proc. Intern. Conf. Microstrct. Funct. Mater., (1996) pp261-264

2) "High resolution transmission electron microscopy of defect clusters in aluminum during electron and ion irradiation at room temperature", K. Furuya, M. Piao, N. Ishikawa and T. Saito, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 439, 313-318 (1997)

3) "In-situ observation of atomic proesses in Xe nanocrystals embedded in Al", K. Mitsuishi, M. Song, K. Furuya, R.C. Birtcher, C.W. Allen and S.E.

Donnelly, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 504, 417 (1998).
4) "EELS and TEM studies on NaOH solution treated ptype porous silicon after anodization", M. Song, Y. Fukuda and K. Furuya, Electron Microscopy Symposium I, vol. III (1998).EELS and EDS for a high-voltage TEM:Hardware and its performance, K. Furuya, M. Song and Y. Fukuda, Proc. 41th sym. Jpn, Soc. Elec. Micro. 107-110 (1996).
5) "EDS analysis and HRTEM observation of slicide thin films with high voltage electron microscope at 1000keV", K.Furuya, M. Tanaka, N. Ishikawa and T. Saito, 6th Asia Paci. conf. Elec. Micro. 99-100 (1996)
6) 「Al中に埋め込まれたXeナノ結晶の構造と原子レベル緩和過程」、古屋一夫、シンポジウム：最新の電顕技術を用いたナノ材料の構造と物性のダイナミックスの研究
7) "Direct imaging of the atomic structure of Xe nanocrystals embedded in Al", K. Furuya, M. Song, R.C.Birtcher, C.W.Allen and S.E. Donnelly, Proc. Int. Centennial Symp. on Electron, 341-347 (1998)
8) "1MeV electron irradiation of solid Xe nanoclusters in Al - an in-situ HRTEM study", S.E.Donnelly, K. Furuya, M. Song, R.C.Birtcher, C.W.Allen, Proc. Int. Centennial Symp. on Electron, 306-312 (1998)
9) "Irradiation effects of rare-gas ion toward solid Xe preicipitate embedde in Al matrix", K. Mitsuishi, M. Song and K. Furuya, Proc. 18th symp. on Mat. Sci. and Eng. Res. Cent. Ion Beam Tech. Hosei Univ. 169-172 (1999).
10) "Factors related to structure change of γ-TiAl Alloys under inert Gas ion implantation / irradiation", M. Song, K. Mitsuishi, K. Furuya, T. Tanabe and T. Noda, Proc. 18th symp. on Mat. Sci. and Eng. Res. Cent. Ion Beam Tech. Hosei Univ. 173-178 (1999).
11) "Phase transformation induced by Xe ion implantation in 304 stainless steel", G. Xie, M. Song, K. Mitsuishi and K. Furuya, Proc. 18th symp. on Mat. Sci. and Eng. Res. Cent. Ion Beam Tech. Hosei Univ. 183-187 (1999).
12) "Fabrication and analysis of dimensionally controlled materials with transmission electron microscopy", K.Furuya, Y.Fukuda, M. Takeguchi, M. Tanaka, K. Mitsuishi, M. Song, M. Awaji, Q.Chen, Y. Yu, Y, Wu and G.Xie, Proc. of 5th Int. Symp. on Advanced Physical Fields, 1-31 (2000).
13) "HRTEM and HAADF-STEM observation of solid Xe precipitate embedded in Al matrix", Proc. of 5th Int. Symp. on Advanced Physical Fields, 65-69 (2000).
14) "HRTEM Observation of Argon Precipitate in Al introduced with ion implantation", M.Song, K.Mitsuishi and K.Furuya, Proc. of 5th Int. Symp. on Advanced Physical Fields, 71-76 (2000).
15) "Structure of irradiation induced phase in molybdenum film with 100keV Xe ion", F. Chu, M.Song, K.Mitsuishi, and K.Furuya, Proc. of 5th Int. Symp. on Advanced Physical Fields, 77-82 (2000).
16) "Xe implanted induced phase transformation in auteniteic 304 stainless steel", G.Xie, M.Song, K.Mitsuishi and K.Furuya, Proc. of 5th Int. Symp. on Advanced Physical Fields, 83-87 (2000).
17) "The rare gas ion irradiation effects on the critical size of solidification of Xe precipiate", K.Misuishi, M. Song and K. Furuya, Transactions of Mat. Res. Soc. of Jpn. 25,3,837-840 (2000).

(解説)

1) 「EDSを備えたその場観察用分析型高分解能超高圧電子顕微鏡」、古屋一夫、電子顕微鏡, 30, 245-253 (1996)
2) 「イオン照射による原子配列変化の直接観察」、古屋一夫、Isotope News, 2, 2-7, (1999).
3) 「その場電子顕微鏡法によるイオン照射・注入析出物の原子レベル解析」古屋一夫、ふぇらむ, Vol.5,4,9-15 (2000).

(受賞)

1) "In-situ observation of atomic proesses in Xe nanocrystals embedded in Al",K. Mitsuishi, M. Song, K. Furuya, R.C. Birtcher, C.W. Allen and S.E. Donnelly, 米材料学会最優秀ポスター賞 (1997)

2) 「その場電子顕微鏡法による材料の原子レベル操作・観察技術の開発」古屋一夫、市村学術賞 (1998).

(口頭発表)

日本金属学会、日本電子顕微鏡学会、日本物理学会、応用物理学会の定期大会で口頭発表多数

基盤原子力用材料データフリーウェイの利用技術に関する研究

原子力研究
第２研究グループ
藤田充苗＊、栗原豊＊、衣川純一、北島正弘、永川城正、山本徳和、野田哲二、八木晃一
客員研究官　　小野　陽
平成７年度～平成１１年度

＊退官

要　約

平成２年度から第I期として分散型材料データベースであるデータフリーウェイを、当研究所、日本原子力研究所、核燃料サイクル開発機構の３機関が共同研究として構築してきた。さらに、平成７年度から第II期としてデータフリーウェイのデータ量の増大とシステムの充実を図るために、システムの利用技術を3機関に科学技術振興事業団が加わった４機関の共同研究として進めてきた。インターネットの急速な進歩に合わせて、第I期での専用回線を利用したシステムからインターネットを介して利用できるシステムに、４機関とも変更し、世界中のインターネットに接続したＰＣからこのデータベースへの接続を可能にし、システムを充実するとともに公開に向けての詰めを行ってきた。当研究所は、データフリーウェイの充実に参画するとともに、独自なシステムとして鉄鋼やアルミニウムの拡散情報、材料用核データの利用技術を開発し、拡散と核データに関するデータシステムの充実を図った。さらに、本研究で培った技術を活用して、先進７ヶ国首脳会議で合意された広域帯回線利用に関するプロジェクトに参加し、科学技術振興事業団とともに米国ミシガン州立大との太平洋を越えたネットワーク利用技術の検討を行ってきた。また、科学技術振興事業団のデータベース支援事業に参加し、当研究所で長年に渡って蓄積された溶接用CCT図と溶接熱履歴予測に関する成果をデータベース化し、溶接施工最適条件決定を支援するシミュレータムの開発を行った。この溶接用シミュレータは機械技術研究所の溶接情報とインターネット上で連携して、より総合的な溶接情報提供システムへと発展しつつある。

1，緒言

特殊な極限環境で使用される原子力用材料は、中性子照射、腐食、高温などのさまざまな使用条件下での検証が必要である。これらの試験結果がデータベース化され、この情報が共有されれば、材料の選択や新材料開発が効率的に進められるであろう。また、原子力関係研究機関がそれぞれの得意分野において実施している原子力用材料に関する基盤研究の成果を相互に利用出来れば、原子力用の材料問題の解明がより容易になるであろう。そこで、金属材料技術研究所(金材技研)、日本原子力研究所(原研)、動力炉・核燃料開発事業団（動燃、現在の核燃料サイクル開発機構(サイクル機構)と日本科学技術情報センター（現在の科学技術振興事業団(ＪＳＴ)）の４機関は共同して、データフリーウェイ（以後DFWと略記）と称する分散型材料データベースをインターネット上に構築し、４機関の間で材料情報を共有するシステムを平成２年度から開発を進めてきた。平成６年度からシステムの充実図るため、各機関でデータ量の増大を図るとともに、４機関が共同してシステムの利用技術の開発を行ってきた。

DFWの開発の現状と活動状況を示し、さらに、当研究所で整備してきた材料情報システムの、データベース（以後DBと略記）・シミュレータ・遠隔実験の３つの基本機能について、Web (http://inaba.nrim.go.jp/)で提供している活動について示す。

2 データフリーウェイ開発の現状

2.1 構築の基本的な考え方

2.1.1 開発経緯

金材技研、原研およびサイクル機構が、基盤原子力材料研究の成果等を各々の研究機関が得意分野を担当してDB化し、それらをネットワークによって統合する相互利用が可能な分散型DBを共同で構築することにより、技術革新の先導となる原子力用新材料の研究開発等の効率的展開に資すること」を目的として、平成3年12月2日付で3機関間の共同研究契約を締結し、分散型材料DBの構築を開始した。この分散型材料DBを「データフリーウェイ・システム」と名付けた。

3機関による共同研究は平成7年3月末まで行われ、3機関間を専用回線で接続したプロトタイプシステムを構築し、相互にデータ利用が可能な環境を整えた。この間、平成5年11月1日付で上記3機関と通産省計量研究所、運輸省船舶技術研究所およびＪＳＴの6機関の間でDFWの利用に関する覚書を締結するとともに後者の3機関がこのシステムに接続され、これらの機関からもデータ利用が可能となった。

平成7年度からは「平成6年度までに構築したDFWの利用技術の共同開発等を行い、DFWをさらに充実させ、技術革新の先導となる原子力用新材料の研究開発等の効率的展開に資すること」を目的として、金材技研、原研、サイクル機構にＪＳＴを加えた4機関による共同研究を平成11年度までの計画で進めた。この共同研究の開始に当たり、共同研究終了時点でDFWを公開することを計画に組み入れた。なお、DFWは、当初の専用回線による接続に代わって、現在ではインターネットによって結ばれている。

2.1.2 構築思想

材料DBを構築することの第一義的な意義は、材料研究で得た成果であるデータの散逸を防いで一元的に管理することにより、多くの研究者・技術者等が必要に応じて迅速に利用可能な状況を整備することにある。そうした状況を整えることにより、①同じデータを繰り返して取得するといった無駄が省ける、②技術の伝承が円滑に進む、等の効用がもたらされるであろうことは容易に想像できる。そうした材料DBを構築するに当たって、多くの機関・人が共同して進めることは、①DBに収録可能なデータ量の増大、②発想や専門分野の異なる視点からのシステム機能向上の発案、③総費用の低減、等の利点が大きいとの判断から、上記の機関は共同して材料DBを構築することにした。こうして構築・整備された材料DBは多くの研究者・技術者等に利用されてこそ、その意義に叶うことになる。また、すでに論文を書いてしまったから等の理由でデータ取得者が用済みと考えているようなデータも別の研究者・技術者等にとっては機器・材料の設計用、機器の安全評価用等に利用価値の高いものである可能性や、データ取得者が実施した解析とは別の切り口、別の角度から検討を加え、新たな定量的知見を抽出する可能性もある。

上に述べたように、材料DBは、多くの研究者・技術者等に利用されてこそ、その第一義的な意義に叶うばかりでなく、発想の異なる多くの研究者・技術者等が多様な視点からデータを見ることによって多くの定量的知見が抽出されるという道が開ける。そのためには、整備・構築された材料DBの存在を多くの研究者・技術者等に広報し、その利用を呼びかけることがデータベースそのものの価値・意義を高める道であるとの基本的な考えの基に、上に述べたように、DFWの開発・整備に携わった4機関は、11年度の共同研究終了時点でDFWを公開することを計画に組み入れた。多くの研究者・技術者等にDFWが認知されると同時に利用され、DFWが機器・材料の設計用、機器の安全評価用等に役立つばかりでなく、DFWに入力されているデータを発想の異なる多くの研究者・技術者等が多様な視点から見ることによって次々と斬新な多くの定量的知見が抽出されるという状況が生まれることがDFWのあるべき理想の姿である。幸い、このプロジェクトを開始した時点では予想できなかったほどにインターネットの普及が進み、インターネットを利用すれば、多くの研究者・技術者等が容易にDFWにアクセスしうる社会的基盤は整っている。DFWのあるべき理想の姿とインターネットの普及の程度を考えると、公開に当たっては、CD-ROM等の電子媒体によるパッケージタイプの公開ではなく、インターネットを通じたオンラインタイプの公開とすることが、DFWの持つ特徴を最大限に活かす方法であると考えられる。

2.2 開発経緯と現状

ここでは、DFWの開発経緯や目的などにもとづいて、これまでに開発・整備を行ってきたシステムの現状、および現状システムが抱える問題・課題の解決などの状況について整理し、公開に向けたDFWの現状について述べる。

2.2.1 整備状況

4機関は、第Ⅱ期システム開発以降のDFW利用技術開発を目的として、材料情報共有の高度化およびシステム利用における利便性を図るためのネットワークのインターネット化を進め、これに対応する新たな検索インターフェイスの開発などを中心に、さらにインターネット技術を応用したデータ解析機能の開発などを実施した。

インターネット化を進めたDFWは、インターネット上での基本的なインターフェイスツールであるWebブラウザーを利用いる。このため図2-1に示すように、インターネットが利用可能なネットワーク環境にあるパソコンなどで、WWWブラウザーのソフトウェアさえあれば、ネットワーク上のどこからでも容易にDFWシステムを利用することができ、またDFWのインターネット化を図ることは、システム利用者の拡大においても有効な手段となる。

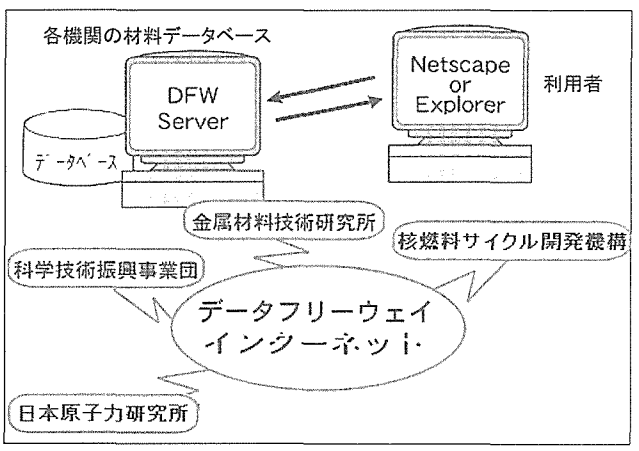


図2-1 DFW参加機関の材料DBと利用者の関係
（いずれかの機関にアクセスすれば利用可能）

このようなDFWの基本的機能ともいうべきDB検索を行うデータ検索インターフェイスには、汎用検索および定型検索の2種類の画面を用意した。汎用検索画面には、DB内のあらゆるデータ項目を組み合わせてデータ検索ができる基本機能を備えている。この画面は、図2-2に示すような検索インターフェイスで、DB検索をはじめとして、後述する定型検索画面の作成などを行うための機能などもあ。検索インターフェイスはかなり複雑に構成されており、これはDFWシステムにおける複雑かつ大規模なDB構造に対応するために汎用性を持たせ、さらにDB検索に必要なデータベース操作言語であるSQL（Structured Query Language）の作成を効率よくできるような設計となっているためである。したがって、この汎用検索画面を使用してデータベース検索を行うためには、DFWシステムのデータベース構造を熟知し、さらにSQLの知識を有している必要があるため、主に格納データの管理用にデータベース管理者が使用するものである。

定型検索画面を図2-3に示す。汎用検索画面のような複雑な画面構成を廃止し、DB利用者が複雑な検索手順やデータベース構造を意識することなく、簡単な手順のみでDB検索を可能にするために開発した検索インターフェイスである。この定型検索画面内にはあらかじめ検索対象項目や検索条件などが設定されて、DB利用者は検索実行のボタンを押すだけでDB検索を行うことができる。このような定型検索画面は、汎用検索画面の定型検索画面自動生成機能で作成され、検索対象材料の種類や各特性に応じて複数のものを用意している。

検索インターフェイスによるDB検索の例として、図2-4に中性子照射されたType316ステンレス鋼の引張特性など各種の機械的性質データを検索するための定型検索画面、およびその各機関別の検索結果を示す。

DFWシステムでは、DB検索例のようにして得られた材料特性データをもとに、データ解析を行うために、検索結果のデータ処理を簡易グラフ機能とファイル変換機能の２つを整備した。

簡易グラフ機能は、図2-5に示すようなもので材料特性データの解析に便利なように検索結果データの可視化を可能にするものであり、検索結果データをその場で簡単な作図ができ、検索されたデータについて、任意のパラメータ間の相関などの傾向を知ることができる。

一方のファイル変換機能は、検索結果データをファイル化しDB利用者自身のパソコン等に取り込める。検索結果データをもとにさらに詳細な解析処理などをDB利用者自身のパソコン上で行える。ファイル形式は、表計算ソフトやグラフソフトなどでも読み込めるCSV（Comma Separated Values）形式となっており、また取り込む際には各機関ごとの検索結果データにそれぞれ分割されるため、必要な機関のデータファイルだけをダウンロードする

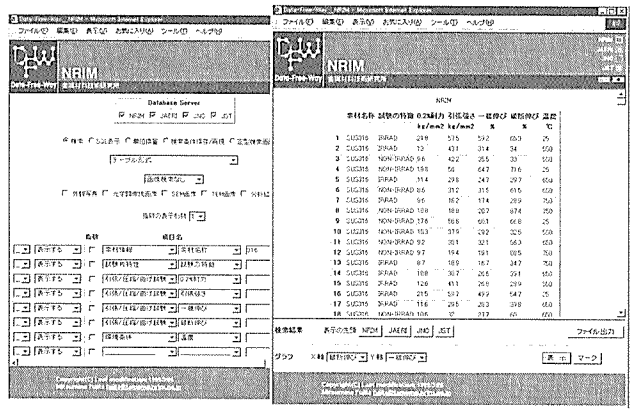


図2-2　検索画面と検索結果画面

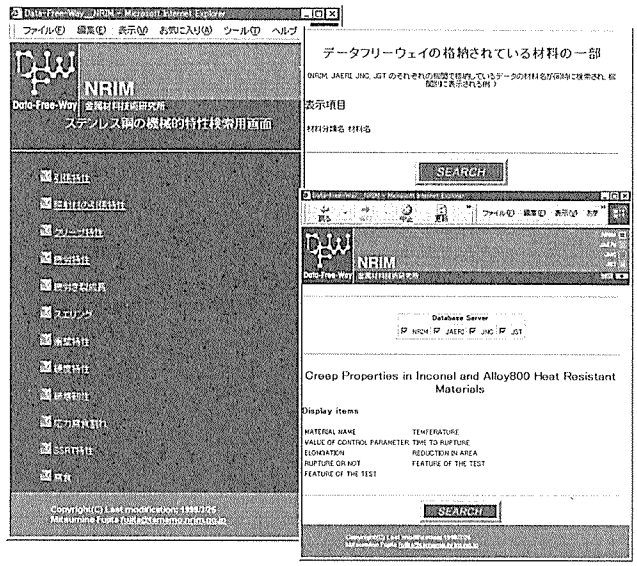


図2-3　ステンレス鋼の各種機械的性質の定型画面

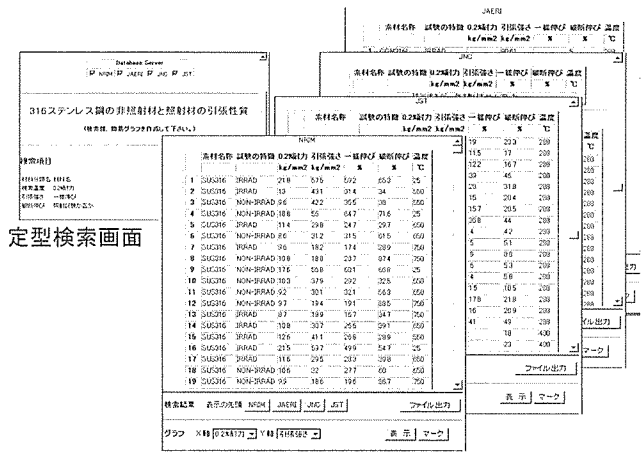


図2-4　引張試験データの検索画面と各機関別の検索結果

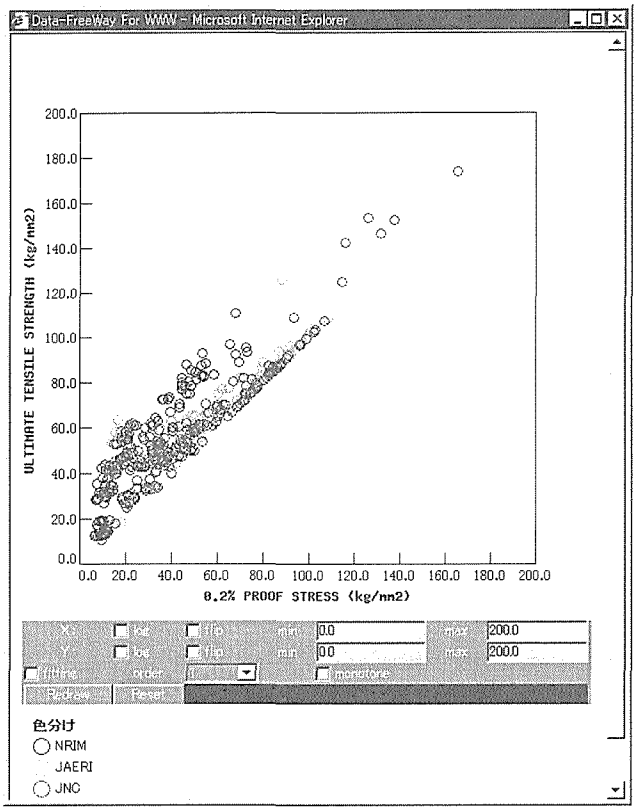


図2-5　Type316ステンレス鋼の0.2%耐力と引張強さの関係を示す簡易グラフ

ことも可能である。

さらにDFWでは、材料特性データの解析に欠かせない各種の画像情報も取り扱っている。画像データを取扱うために画像検索・表示機能、および数値データ・画像データリンク表示機能の２つを整備した。画像検索・表示機能は、数値的な材料特性データに付属して格納した画像データを、DB検索と同時に検索し、表示できるようにした。定型検索画面において検索対象の画像データの種類ごとに指定できる。検索結果は、その材料特性データに付属する画像データのタイトルおよびサムネールとよばれる縮小画像が表示される。画像データ本体を参照する場合は、画像のタイトルまたは縮小画像をクリックすると表示できる。この機能は、インターネット技術の基本的なものでもあるハイパーリンクとよばれる技術を応用した。

一方の数値データ・画像データリンク機能は、材料特性データの解析等においてより効果的に画像データを結びつけることを可能にするために開発したものであり、前述の画像データ検索・表示機能により得られた検索結果の数値データをもとに簡易グラフ機能により作図した後に、そのグラフ上のデータ点をクリックすることで画像データをリアルタイムに参照することができ、各データ間の比較が数値データおよび画像データの両方で行うことができる。

また画像データの取扱いは、パソコンやインターネットで一般的に使用されている画像ファイル形式（JPEG, GIF）を用いてデータベース化し、画像データを表示するために特別なソフトウェアなどは必要なく、検索インターフェイスなどと同様にWebブラウザーで表示できる。

このほかDFWシステムでは、これまで説明してきたような材料特性データの解析などに役立つものとして開発した機能以外に、特に汎用検索画面においてDB管理者用として開発した幾つかの機能があり、SQL表示・編集機能、検索条件式保存・再現機能、データ修正機能、単位換算機能および前述した定型検索自動生成機能などはDBに格納されているデータの管理やDB利用者用の定型検索画面の作成などに利用されている。また、DFWシステムには、システムおよびデータに関する情報など、4機関の間でのさまざまな情報交換を円滑に行えるようにするために掲示板機能なども整備した。

2.2.2　データ整備状況

DFWシステムに格納されているデータは、原子力用材料特性データとして各機関特色のあるデータの整備が進められており、全機関の合計で37000件あまりに及んでおり、現状これらの各機関において格納されているデータの内訳としては、表2-1に示す。

表2.1　データ入力状況

	各機関のデータ入力状況		データベース整備状況
金材技研	超耐熱合金のクリープ、高温引張、	約1000件	拡散データベース 材料用核データベース
	高温の空気・He・H中ガス腐食		
	ステンレス鋼のクリープ、引張	約500件	
	Ni 基スーパー アロイ	約1000件	
	溶接構造用鋼熱影響部のCCT図	約200件	
	金属の拡散、材料用核データ	約4000件	
原研	原子炉構造材料(低合金鋼・ステンレス鋼)の低サイクル疲労・疲労き裂成長	約1100件	研究炉・軽水炉・高温ガス炉・核融合炉のための金属材料データベース
	高温ガス炉用材料(アロイ800H・ハステロイXR・クロモリ鋼)の強度特　性	約1500件	
	試験研究炉用アルミニウム合金の強度特性	約500件	
	超耐熱合金の強度特性	約200件	
	ステンレス鋼の照射特性	約1000件	
サイクル機構	セラミックスのNa共存性・照射特性	約1400件	高速炉のための 液体金属腐食データベース ステンレス鋼照射データベース
	Li／Kによる金属材料の共存性・機械的性質	約600件	
	ステンレス鋼の照射特性	約500件	
	Nb／Mo基耐熱合金の照射特性・Li／K共存性	約100件	
JST	ステンレス鋼の照射効果	約5300件	ステンレス鋼データベース 原子間ポテンシャル文献データベース レビュー文献の全文データベース
	金属元素、構造用鋼・合金の拡散データ	約1000件	
	原子間ポテンシャルに関する文献データ	約17000件	
4機関の合計　約37000件　（平成12年3月末現在　）			

機関別に格納データの整備状況を見ていくと、まず金材技研では、ステンレス鋼や超耐熱合金などの金属材料の機械的特性データを中心に2500件ほどが整備されており、このほかにDFWに付属するかたちで整備されている「拡散データベース」および「材料用核データベース」というものがあり、これらの合計で4000件ほどのデータが整備されている。原研では、「研究炉・軽水炉・高温ガス炉・核融合炉のための金属材料データベース」という位置付けのデータベースとして整備されており、これらの原子力用材料の機械的特性データを中心に4200件ほどが整備されている。サイクル機構では、「高速炉のための液体金属腐食DB」および「ステンレス鋼照射DB」という位置付けのデータベースとして整備されており、それぞれ2100件、500件ほどが整備されている。JSTでは、「ステンレス鋼DB」として

5300件ほどのデータが整備されており、格納されているデータは主に海外の原子力用材料に関する文献などから収集し、データ入力されたものである。また金材技研同様に、DFWに付属するかたちで整備されている「原子間ポテンシャル文献DB」および「レビュー文献の全文DB」というものがあり、「原子間ポテンシャル文献DB」では17000件ほどの文献情報が整備されている。

このように4機関では、各機関それぞれにおいて原子力用材料に関する材料情報が数多く収集されそしてDFWシステムに蓄積してきており、今後も原子力用材料の研究開発等に資することを目的に、積極的なデータ入力・整備を行い格納データの拡充を行った。

2.2.3 公開に向けて

これまで説明してきたように、DFWの利用技術開発を目的とした第２期システム開発を行ってきた4機関は、DFWシステムのインターネット利用による高度な材料情報共有を可能にし、材料特性データの解析などに効率的かつ効果的な機能などを整備してきた。さらに4機関は、原子力用材料の研究開発等に有効的に利用されるような格納データの拡充を図るため積極的なデータ入力および整備も実施してきた。そして4機関は、このようなDFWシステムを第Ⅱ期システム開発の最終目標としているシステム利用者の拡大を目的とした各機関からのシステムの公開を予定している。現在、公開のための各機関の合意を文書にまとめている段階である。

使い勝手を良くするために、ユーザマニュアルやガイダンス機能の整備に関しては、システム公開までに対応する予定で現在4機関共同による開発が進められており、具体的にはXML（eXtensible Markup Language）を用いたキーワード検索機能を有するユーザマニュアルの作成、およびバルーンヘルプを用いた操作方法のリアルタイムガイダンス機能などの開発している。

このようなシステム公開に向けて残されている課題などの早期解決がなされれば、これまで開発を進めてきたDFWは、原子力用材料の研究開発等においてより便利なものとしてさらに多くの研究者たちに利用されることが期待される。

3 構築活動

3.1 開発における成果

これまで整備してきたDFWを利用して得た種々の材料特性に関する知見の例を以下に簡単に示す。またこれまでに発表した成果リストを章末に示す。

3.1.1 ステンレス鋼の引張特性データ[1)]

316ステンレス鋼の照射後の引張試験データの検索例として、各機関ごと及びDFWを利用した全機関の格納されている照射材の引張破断伸びの試験温度依存性を図3-1に示す。機関により格納されているデータの試験温度範囲が異なっていることから、1機関だけでは材料特性の全体像が把握できない。しかしDFWを利用することにより、網羅性に優れたデータの収集が可能で広範囲な材料特性を把握することができ、図3-1下図に示すような照射材の引張破断伸びの試験温度依存性の抽出が可能となった。

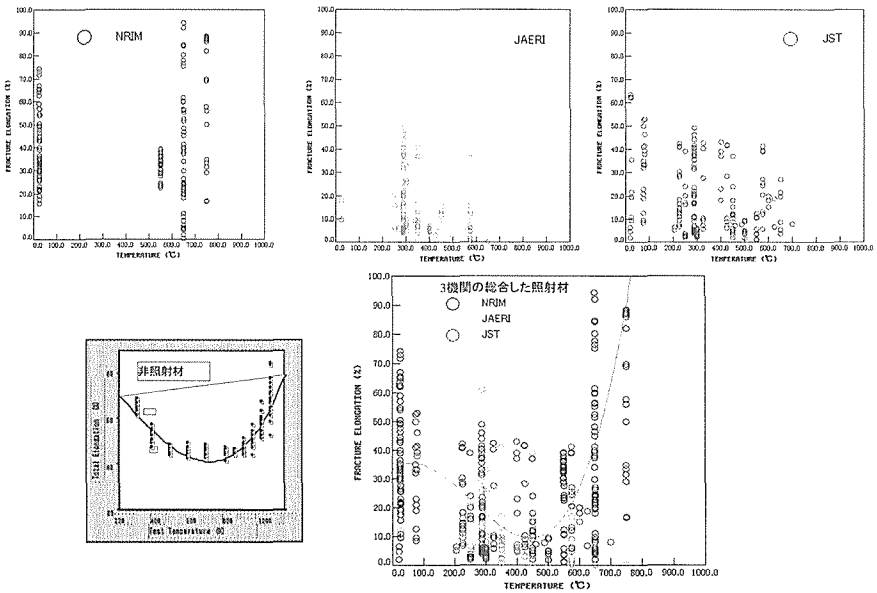


図3-1 3機関に格納されている316ステンレス鋼の照射材の伸びと試験温度の関係
金材技研(NRIM)、原研(JAERI)、サイクル機構(JNC)、JSTの各機関で格納されているSUS316鋼の非照射・照射材の引張試験結果を統合した破断伸びと一様伸びの関係（破断伸びと一様伸びが直線関係にある場合(A)と照射材(C)は非照射材(B)より一様伸びが低下する場合とがある。）

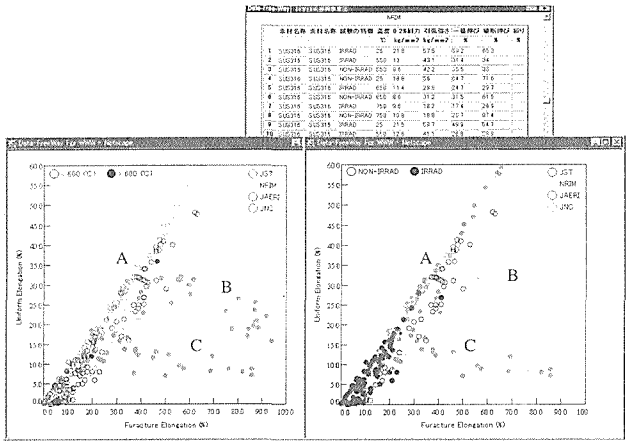


図3-2　316ステンレス鋼の非照射・照射材の引張試験における一様伸びと破断伸びの関係

316ステンレス鋼の種々の引張条件下における全伸びと均一伸びの関係を図3-2に示す。この結果から、試験温度が低い非照射材と照射材のA群、試験温度が高い非照射材のB群、試験温度が高い照射材のC群の3つの特性がみられ、全伸びと均一伸びの関係は、試験温度と照射の影響によって特性変化することがわかった。

3.1.2　スエリングと疲労特性データ[1)]

316ステンレス鋼のスエリングと疲労特性データの解析例を図3-3に示す。この結果から、冷間加工率が高いと、スエリング量は小さいが、疲労特性はほとんど変わらないことがわかった。しかし試験温度430°Cの20%冷間加工した照射材の疲労データは、他のデータよりも疲労寿命が短いこともわかった。

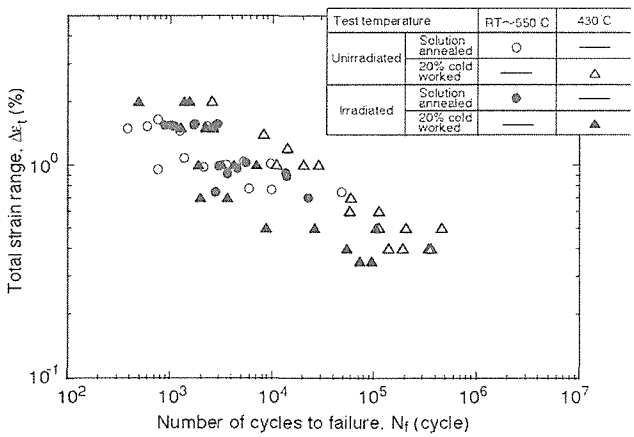


図3-3　316ステンレス鋼の疲労特性におよぼす中性子照射の効果

3.1.3　クリープ破断強度データ[2)]

クリープ破断強度データの解析例を図3-4に示す。ニッケル基合金ハステロイXRと鉄基合金アロイ800Hの応力とクリープ破断時間の関係を抽出した結果、ハステロイXRの方がアロイ800Hよりもクリープ破断強度が高いことが確認できた。しかし高温・長破断時間側では、逆の傾向を

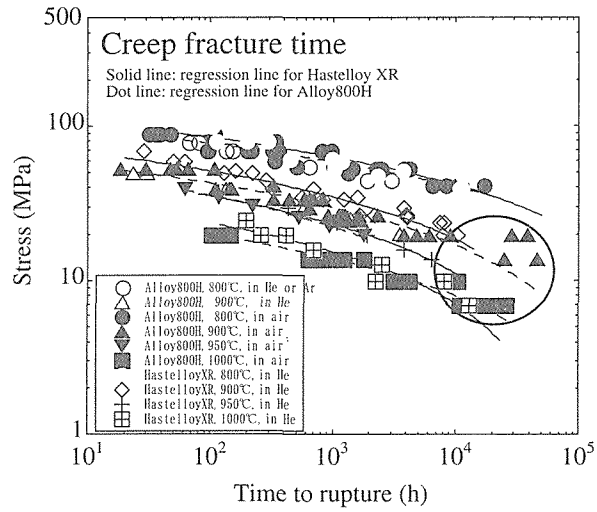


図3-4　ハステロイXRとアロイ800Hの応力とクリープ破断時間の関係

示している。これは検索データの解析から試験雰囲気の影響と考えられる。

3.1.4　スエリング挙動

図3-5に、316ステンレス鋼の中性子照射に伴うスエリングと冷間加工度の関係を示す。スエリングは加工度によらずdpaで示す照射量が増加するにしたがって増加する。加工度が増加するとスエリングは減少し、20%の加工度では照射量が50dpa以上になるとはじめてスエリングが認められるようになる。すなわち、20%程度の加工によって、スエリングが防止できると言えよう。

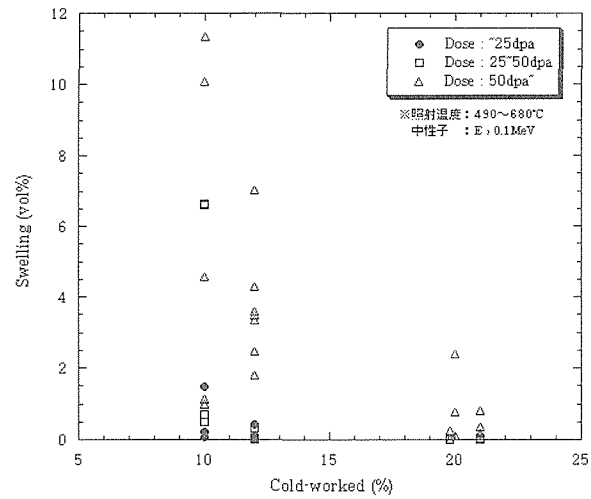


図3-5　スエリングに及ぼす冷間加工の影響

3.2　材料分類

3.2.1　収集データと問題点

これまで4機関でDFWに蓄積してきた試験データの件数として1万5千件以上、材料名の異なりとして材料データが約650件ほどとなってきている。これらのデータに関する検索を行うにあたっては、試験データの検索については

ユーザインターフェイスに検討の余地があるものの数値検索機能等の一般的なRDBMS（Relational Database Management System）の機能を利用することにより必要なデータが得られるようになっている。しかし、材料についての検索は以下のような問題があるため、まず材料名についての整理を行わないと、現在の文字列検索では十分な検索が不可能である。

1) 国により規格が異なり、それぞれの規格名称も異なるため同一素材と見なせるものでも材料名が異なる。これらの規格間の対応関係はハンドブックにまとめられているものもあるが、計算機可読形式で自由に使えるものがないため、人手による調査が必要である。
2) 規格に基づく名称だけでなく、商品名や俗称さらには材料組成をそのまま名称にしたもの等があり、それらが必ずしも１対１に対応しない。
3) 文献データベースでは、検索補助資料として材料関連のキーワードを階層的に整理したシソーラスが作られているが、DFWのような材料データベースで使うには分類が荒すぎる。

これらの問題点に対応するため、DFWで集積した材料について特にステンレス鋼を中心として分類整理を行い、XML化した上で、材料名からの検索を支援するシステムのプロトタイプを作成した。

3.2.2 分類手法

材料分類は以下の手順で進めた。

１）材料名の体系化

材料名を分類して階層化させたツリー構造を作成するにあたっては以下の資料を参考にした。

・ ASME Boiler & pressure Vessel Code: QW-20
・ JIS Z 3040-95 「溶接施工方法の確認試験方法」

２）UNS(Unified Numbering System)番号による整理

各材料名には各国規格との対応関係が比較的はっきりしているUNSの番号を対応付け、これを整理のためのキー項目とした。

３）ツリー構造とデータベース内材料名との対応付け

この対応付けの際には、それぞれの規格番号はむしろ整理番号であると割り切り、検索の容易さを優先し、成分の概略一致のみであっても各データベース内の格納されている材料名に付番するようにした。

3.2.3 XML化

XML(eXtensible Markup Language)はSGML(Standard Generalized Markup Language)を元にインターネットでの利用も考慮してタグ付け規格を軽量化する一方で現状のWWW(World Wide Web)システムで一般的に使用されているHTML(HyperText Markup Language)ではデータとしての意味づけが出来ないという問題点に対応できるよう策定されたものである。最近はインターネットにおけるデータ交換や、データ表現の標準形式となりつつある。

このＸＭＬには、階層化したデータ構造表現に適していることや、スタイルシートの使用によりWebブラウザでも表示可能なことなどの利点もあるため、今回DFWの材料分類を表現するのにもXMLを利用することとした。

作成したＸＭＬファイルを、ＸＭＬエディタであるXMLSpy上では、図3-6に示すように表示できる。

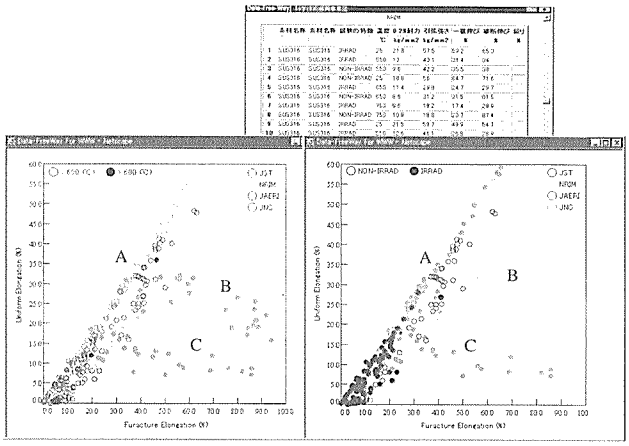


図3-6　材料分類XMLファイル

3.2.4 ブラウザでの表示と検索

材料分類をXML化したものと、スタイルシートとしてXSL(eXtensible Stylesheet Language)を用いて表示形式を指定し、さらにJavaScriptによる動作制御のためのスクリプトとを組み合わせて、材料名分類から材料名集合を検索するプロトタイプシステムを作成した。このプロトタイプ検索システムの表示例を図3-7に示す。

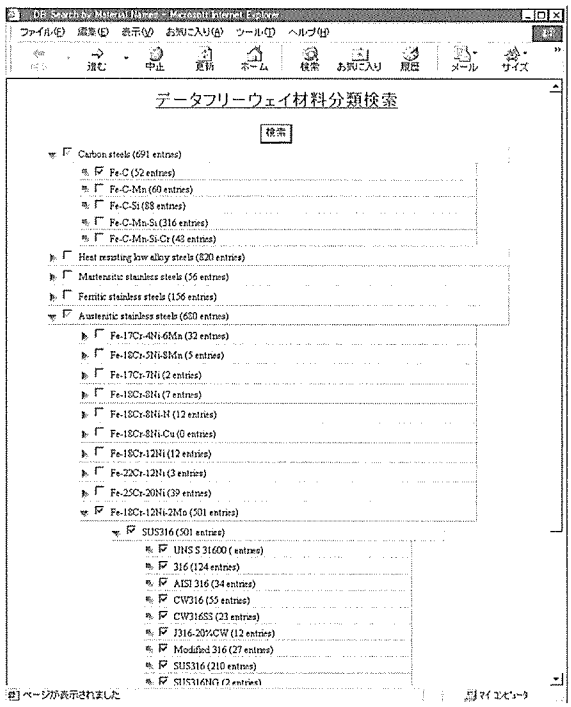


図3-7　材料分類プロットタイプ

3.2.4 今後の課題

今後は実際に検索プロトタイプシステムを使ってみながら、データベース利用者がより使いやすいように分類体系の改善を行っていく必要がある。その一方で分類にあわせてデータベースに登録済みの材料名の再整理も平行して進めてゆく必要がある。さらに、それらの作業を行ってもUNSとうまく対応付けすることの出来ない材料の処理の検討が必要となろう。また、ステンレス鋼以外の材料への拡張や成分検索とのリンク機能開発も、これからの課題である。

3.3 活動のまとめ

平成２年度から金材技研、原研、動燃の３機関ではじまったDFWは、各機関で材料データベースを構築し、それらをNTTのDDXPの専用回線で接続したネットワーク網を用いて、相互にデータベースを利用できるシステムを確立した。すなわち、必要なデータが存在する機関を意識することなく、データ検索が可能なシステムを開発した。さらに、システム構築機関の他に計量研、船舶研、JSTの３機関の参加があり、これらの機関が共同して格納データを参照・利用して、システムの充実を行うこととなった。これは、このネットワークが省庁間を越えて拡大したことになり、インターネットの先駆けとなった。

当時は、ネットワークがめずらしく、それもTCP/IP接続など無謀だと言われたりした。しかし、このプロトコルを使用したため、その後急速に発展したインターネットの情報提供基地としての地位を早期に確立するとともに、日本の研究用ネットワークの基幹回線となった省際ネット(IM-net)などの敷設構想の指針を与えるのに寄与した。

平成７年度から第２期に入り、新たにJSTがシステム構築に加わり、４機関共同してデータ量の拡大とシステムを充実するとともに、利用技術を充実することを行った。第１期の終わりから発展したWWW技術を各機関が平成８年度には取り入れ、インターネット上での材料データベースの相互利用システムとなった。本システムは、国内ばかりでなく、海外でも知られる情報発信基地として、世界中の主用な材料分野の大学や研究機関のWWWからDFWへのリンクが張られ、本システムの情報が参照されている。

各機関が提供している情報の利用状況をWWWのアクセス数から推察する。データベースサイトへのアクセス数は、４機関の総数で月12,000件程度ある。これは、試験的に行っているデモンストレーション用のデータ検索のみの回数である。金材技研サイトのWWWでは、データベース以外のものも含めると月70,000件程度である。今も各機関のそのアクセス件数は増加しつつある。今後、データベースを公開すれば、その数は飛躍的に増加することが考えられる。しかも、データ検索が日本語と英語の２種類あるので、海外からのアクセスの割合が多くなることが予想される。

公開へ向けて容易にデータ検索が行えるように、材料別に引張、疲労、クリープ等の試験結果に必要項目をセットにして検索ができる定型の検索画面を用意した。さらに、４機関が共同して同一コンセプトの基に分散型材料データベースを構築していることを印象づけるために、図3-8に示すように機関ごとに異なる色でホームページの基本デザインを統一した。

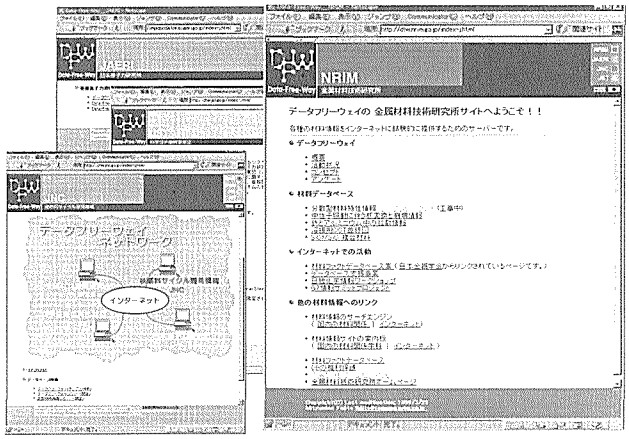


図3-8 DFWの各機関のホームページ

これらの成果は、多くの機関が協力して開発に当たる利点として、以下のことを共通に認識してきたことによる。

1) １機関では少ないデータでも多くの機関で集めれば、データ量は増加し、網羅性に優れたデータベースとなる。
2) 各機関の得意とする解析手法や知識が活用でき、データ解析・評価の質的向上が図れる。
3) 多数の人に利用されるシステムは、多数の人の意見を反映することが不可欠であり、意見交換により得られた成果や結論は、本システムのみならず各機関の材料情報提供技術の向上をもたらした。

DFWは世界的にも注目され、技術情報分野で認知つつあり、当研究所のサイトは図3-9に示すように最近では月10万ページ近く利用されている。また、DFW開発において培われた技術やノウハウが、各機関の材料情報関連DB構築

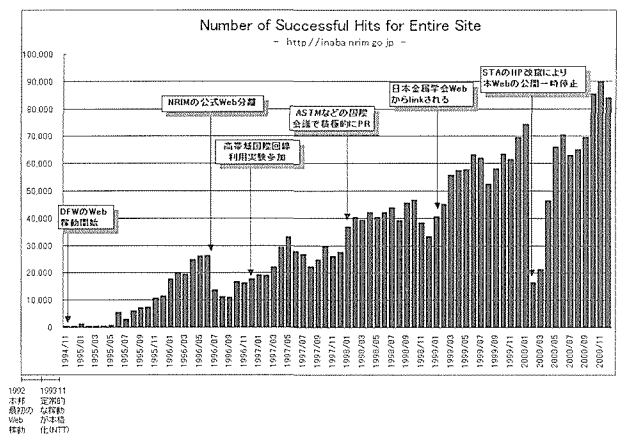


図3-9 6年間のDFWの金材技研サイトのWebへの月別アクセス推移

や管理に活用されてきた。研究用ネットワークの基幹回線となった省際ネット（IM-net)などの敷設構想の指針を与えるのに寄与した。さらに、当研究所では、国際的な広帯域回線の利用、鉄鋼材料熱履歴DB構築、原研では原子力用材料総合DB（JMPD）およびJSTでは高機能基盤物質DBの機能向上や管理に活用されている。

参考文献

1）Hirokazu Tsuji, Norio Yokoyama, Mitsutane Fujita, Shigeki Kano, Yoshiaki Tachi, Kazuki Shimura, Ritsuko Nakajima and Shuichi Iwata, "Distributed Database System for Mutual Usage of Material Information (Data-Free-Way)", 6th Inter. Conf. on Materials for Advanced Power Engineering (October, 1998), Liege (Belgium).

2）Hirokazu Tsuji, Norio Yokoyama, Mitsutane Fujita, Yutaka Kurihara, Shigeki Kano, Yoshiaki Tachi, Kazuki Shimura, Ritsuko Nakajima, Shuichi Iwata, "Present status of Data-Free-Way (Distributed database system for advanced nuclear materials)", J. Nuclear Materials, Vol.271&272 (1999) pp.486-490.

4. 当研究所独自の活動

DFWの当研究所サイトでは材料情報の統合を目指し、図3-8に示したように、材料データベース、材料現象を予測するシミュレータ、遠隔材料実験についての情報をインターネットに提供するとともに、他の材料上提供サイトへのリンクや材料情報のキーワード検索の機能を提供している。

データベースとして、　拡散DB：　鉄・鉄合金およびアルミニウム中の各種元素の拡散に関する活性化エネルギなどのデータや解説を収録している。　核反応・崩壊ＤＢ：　FENDL-IIの核データを基に材料に中性子を照射させた際に生じる核反応の予測および、その際生成した核種の崩壊過程の情報を提供している。超耐熱合金ＤＢ：　Ni基耐熱合金の高温特性を収録したＤＢである。SiCf/SiC複合材料DB、分子動力学のポテンシャル文献DB、さらには溶接用CCT図DB：　当研究所が長年に渡って作成してきた溶接用CCT図を収録したもので、溶接材の熱影響部の組織やかたさの変化を知ることができる。

シミュレータとして、　超耐熱合金設計：　Ni基超耐熱合金中の化学組成を入力すると、その合金の高温強度や酸化特性などの性質を予測できる。　核変換挙動予測：　これにより核変換による材料の化学組成の変化や放射化の程度が分かる。遮蔽効果予測：選択した不安定核種が崩壊の際に放出するγ線の遮蔽効果を、遮蔽材料の化学組成を入力すると分かる。　溶接用熱履歴：　解析解と差分法の２種類の方法で、溶融溶接を行った際の熱影響部の各点における加熱と冷却時の熱履歴サイクルが予測できる。

遠隔実験として、　将来のネットワーク利用の一つに、遠隔地から特殊な実験施設を、ネットワークを介して、あたかも身近の施設であるかのように利用するのに必要な要素技術の開発を行っている。

当研究所独自に開発したいデータベースを主にくつかのシステムを以下に紹介する。

4.1 拡散情報

4.1.1　情報の内容

鉄や鉄合金の拡散変態挙動や他の熱活性過程を明らかにするには、鉄や鉄合金における各種の元素の拡散挙動を知る必要がある。拡散情報とは、種々の基質中を種々の元素の拡散挙動を示す拡散係数や活性化エネルギのデータが主要ものである。その他、文献や測定方法が付随データとしてデータベースに収録されている。さらに、現在、鉄の自己拡散と鉄中の不純物拡散の論文[1-3]を著者の許可を得て電子化し、インターネットからアクセスを可能にした。この試みは、論文とは違ったより必要な拡散データの要求に答える方法を検討するために行った。アルミニュウムの自己拡散とアルミニュウム中の不純物拡散の論文[4),5)]を著者の許可を得て同様に電子化した。これらの拡散情報は、図4-1に示すデータフリーウェイの金材技研Webの拡散情報の表紙画面からそれぞれアクセスできるようになっている。

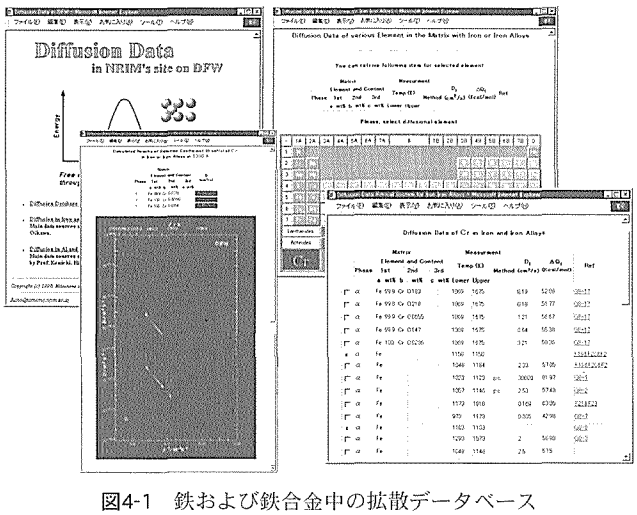


図4-1　鉄および鉄合金中の拡散データベース

4.1.2　鉄および鉄合金中の拡散ＤＢ

図4-1には、Cr元素の拡散データを検索する場合、周期律表からCrを選択する画面と、その検索結果が示されている。それぞれのデータの文献は各行末尾の文献カラムをマウスクリックすると表示される。さらに、得られた結果の中から、適応するデータを選択し、所定の温度を入力すれば、その温度における拡散係数が計算され、それらの値と

測定範囲の温度間の拡散係数が、グラフとして表示される。これにより、Cr元素の濃度変化が増加すれば拡散係数が低下することが、容易にわかる。

4.1.3　拡散データ収録論文の電子化

鉄中の拡散データを収録した論文を電子化したもののWeb上の検索画面とその検索結果画面を示す。周期律表で対象の拡散元素を選択することによって、目的の元素の拡散データを検索できる。論文では、収録者の個々の元素の推奨データが示されており、検索された拡散データの中で、いかなるデータが標準的な値であるかを知ることができる。

参考文献

1）Hiroshi Oikawa; Technology Reports of the Tohoku University, vol.47 (1982) No.1 p.67-77.

2）Hiroshi Oikawa; Technology Reports of the Tohoku University, vol.47 (1982) No.2 p.215-224.

3）Hiroshi Oikawa; Technology Reports of the Tohoku University, vol.48 (1983) p.7-77.

4）平野賢一；軽金属, (1979) Vol.29, No.6, p249.

5）平野賢一；軽金属, (1969) Vol.19, No.12, p577.

4.2 材料用核反応データベース

4.2.1　構築に当たって

急速に発展するインターネットでは種々の情報が公開されつつあり、専門性の高いデータの入手も容易になって来た。しかし、そのようなデータそのままでは、専門以外の分野で容易に利用することは難しい。専門以外の分野でも利用されるようにするには、その分野で必要とする形式のデータに編集・加工し、別のデータとも組み合わせ、さらにより利用し易いユーザーインターフェイスを備える必要がある。

原子力用材料は、中性子照射によって核変換反応を生じ、放射化や化学組成の変化をもたらす。種々の核種（同位体）において、中性子との種々の核反応の中で如何なる核反応が容易に生じるかは、核データを調べることによって知ることができる。すなわち、核データの１つである中性子捕獲断面積の大きさで、核反応の容易さが分かる。この断面積は核種と核反応によって異なり、中性子エネルギにも依存する。さらに、核反応で生成した放射性核種（不安定同位体）は種々の放射線を放出して、別の核種へと崩壊する。このため、原子力材料の材料選択や材料設計を行う場合、中性子核変換反応の種類と核反応の容易さを示したり、核反応生成核種が如何なる種類の放射線を放出しながら如何なる核種に崩壊するかを示す核反応情報システムが必要である。

そこで、中性子捕獲断面積などの核データと崩壊過程の各種のデータをインターネットや書籍から収集し、編集加工して、材料に中性子照射した際にどの如何なる核反応が生じ易いか、また生成核種の崩壊過程を容易に知ることのできるデータベースを構築した。なお、このデータベースは、DFWと称する分散型材料情報システム[1)]の金材技研サイトの機能の一つである。WWW (http://inaba.nrim.go.jp/Irra/)にPCを接続し、インターネットのブラウザで容易に利用できる。ここでは、収集したデータの種類や編集方法、データベースのデータ構造、ユーザーインターフェイスの機能などの概要と利用例を紹介する。

4.2.2　DBの概要

本データベースは、OSがUNIXのワークステーションで稼働する市販のデータベース管理ソフトウェアー(RDBMS)を使用し、RDBMSとWWWとを連携し、インターネットで使用されるNetscapeやExplorerのブラウザーから手軽に世界中から利用できる。材料が中性子照射される際の核変換や生成核種の崩壊挙動を、定性的ではあるが容易に知ることができる。なお、核変換に伴う化学組成の変化や放射化と崩壊挙動を定量的に知るには、照射される中性子のフラックスとエネルギースペクトラム、照射時間、中性子捕獲断面積などを基に予測計算が行われている[2),3)]。この予測には長時間を要し、手軽でない。定量的にはこの予測計算が必要であり、中性子照射に伴う化学組成変化や放射化の程度を計算するシミュレータをインターネットから利用できるように整備中である。試験的ではあるが(http://inaba.nrim.go.jp/) でアクセス可能である。

収集すべきデータは、材料中の核反応現象を計算機上に表現するに充分なものでなければならない。材料を構成するのは元素であり、元素を構成するのは核種（同位体）であり、核種を構成するのは電子、原子核であり、原子核を構成するのは中性子と陽子である。したがって、材料を表現するには、元素では元素名と原子量、核種では核種名と中性子と陽子の数、放射性核種であるか否か、放射性核種であれば半減期や崩壊に伴う過程やそのエネルギなどが必要なデータである。また、核反応を表現するには、核種名、核反応の種類、中性子エネルギと中性子捕獲断面積、核反応生成核種が必要なデータである。

これらのデータを下記の図表、書籍やイターネットからを収集した。

元素："Elsevier's Periodic Table of the Elements", compiled by P. Lof, 1987.

核種：”核図表”, compiled T. Horiguchi, T. Tachibana and J. Katakura, 1996, JNDC and NDC in JAERI. なお、核図表は、各核種を原子番号(Z)と中性子数(N)の座標上に配列したものである。

崩壊：”放射線データハンドブック”, 村上悠紀、圀野浩文、小林昌敏, 1982, 地人書館および"Table of

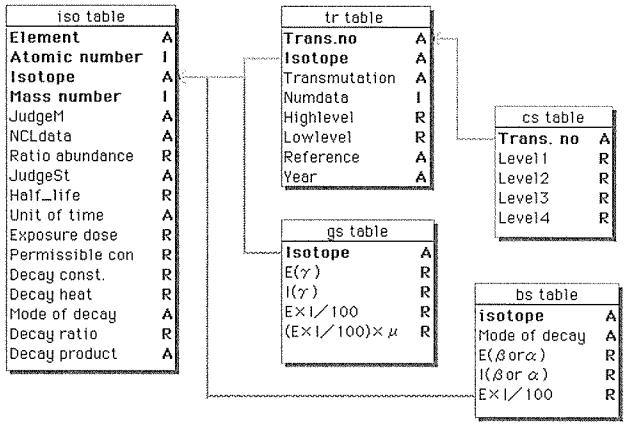


図4-2　材料用核反応データベースのデータ構造

Radioactive Isotopes", E. Browne and R. B. Firestone, 1986, LBLU of C, John Wiley & Sons.
中性子捕獲断面積： "FENDL/A-2.0"(http://iaeand.iaea.or.at/fendl/ fen -activation.htm).
収集したデータ数は、約3500種類の核種と約8500種類の核反応についての中性子捕獲断面積、約7300種類の崩壊エネルギーである。

収集したそれぞれのデータは、図4-2に示すような５種類の表に格納することにして、データベースを構築した。iso.tableには、元素：(元素記号,原子量,密度,--)と核種（同位体）：(核種の名称,安定か否か,存在比,半減期,崩壊エネルギ,--)に関するデータを格納した。崩壊エネルギの詳細はgs.tableとbs.tableにγ線とβ線に関するそれぞれ格納した。tr.tableには、核反応：(核反応形式,生成核種,--)に関するデータを、cs.tableには、中性子捕獲断面積(10-3?107eVの中性子エネルギを42分割)のデータを格納した。各表には、それぞれの表との連携を行うために各レコードにキーとなる項目が格納されている。このキーによってそれぞれの表は、図4-2中に示される線に従った連携を持ち、表と表を関係づけたデータ検索を行うことができる。

原子炉材料では、原子炉などの核反応炉で使用中に如何なる核種が生成するか、その核種は如何なる崩壊挙動をするかがまず明確になれば良いので、個々の核反応や崩壊挙動を詳細に知る必要は一般にはない。すなわち、核変換反応では、中性子エネルギのわずかな変化によって、中性子捕獲断面積が大きく変化する場合があるが、ここでは10^{-3}～10^{7}eVの中性子エネルギを42分割して、核核種のそれぞれの核反応の中性子捕獲断面積を編集することにした。インターネットから収集したFEND/A-2.0の中性子捕獲断面積には、中性子エネルギ間隔が詳細なものと大まかなものがあり、これらを42分割となるようにした。さらに、核断面積があまりにも小さく、材料の観点からは中性子照射によって化学組成変化や放射化が認め難い10-7 barn以下の断面積は格納しないことにした。崩壊については、β、γ、α崩壊などにおけるエネルギから崩壊エネルギを計算し、その値も格納した。

4.2.3　ユーザーインターフェイス

データベースにおける個々の表のデータを検索できる他に、核図表から核種のデータをクリックのみで検索できるユーザーインターフェイスを整備した。それらを、図4-3、図4-4、図4-5、図4-6に示す。図4-3、約3500種類の核種

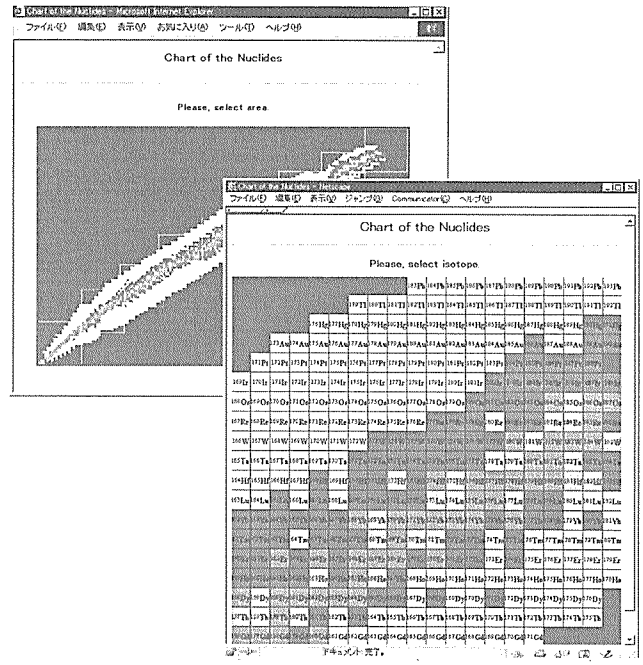


図4-3　核種特定用の核図表と検索した^{185}W核種の特性例

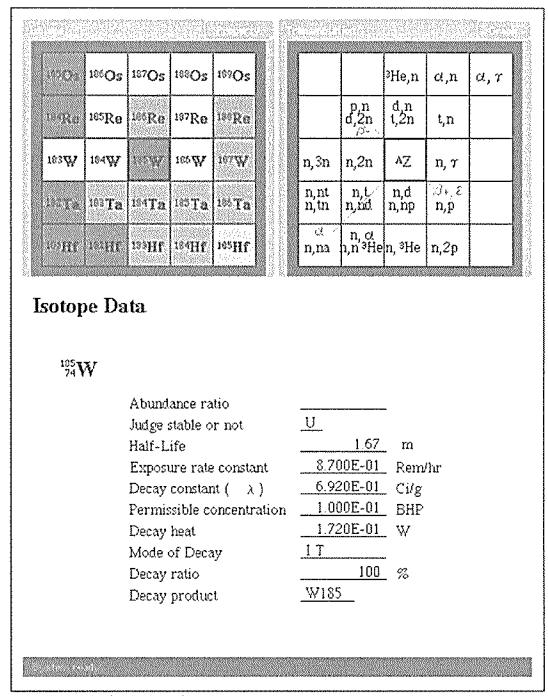


図4-4　^{185}W核種の特性を検索した例

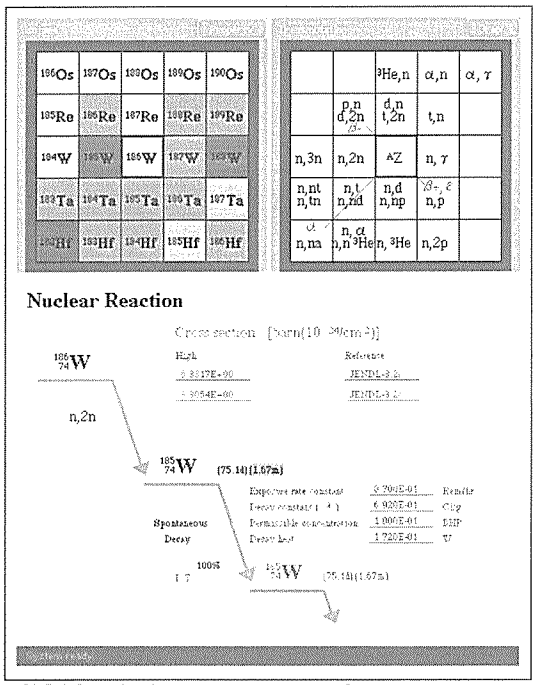


図4-5　^{186}Wが中性子との(n,2n)反応によって不安定^{186}W核種が生じ、その^{186}Wの崩壊過程を示す検索結果画面

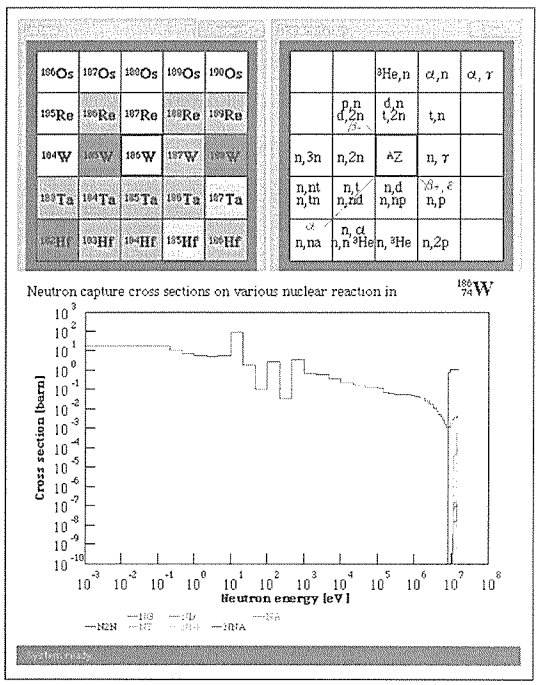


図4-6　中性子照射に伴って^{186}Wに生じる各種の核反応の中性子スペクトラムに対する中性子捕獲断面のグラフ表示

の中で、検索する核種を選択するための画面である。(a)の核図表全体図から希望の範囲を選択し、(b)で検索する核種を決定すると図4-4の検索核種が中央に位置する核図表（上左の図）とその核種に中性子核変換反応が生じた際の核変換生成核種との位置関係を示す図（上右の図）が現れる。図4-4において、Propertyボタンをクリックすれば、その核種が不安定（放射性核種）であれば、半減期や崩壊エネルギが図の下表示される。また、図4-4において、Graphボタンをクリックすると、検索する核種の中性子スペクトラムに対する各中性子捕獲断面積のグラフが表示され、如何なる中性子エネルギ範囲で個々の核反応が生じ易いかを知ることができる。さらに、図4-5において、各核反応において中性子捕獲断面積のデータが格納されていれば、それぞれの核反応ボタンをクリックすると図4-6が表示される。この画面では、指定した核反応によって生成する核種とその中性子捕獲断面積が表示され、さらに生成核種が不安定であれば、いかなる核種に崩壊するか、そのときの半減期や崩壊エネルギーが表示される。図4-6 から、半減期が長い核種が生成する場合には、長時間に渡る放射性廃棄物の管理が必要であるとか崩壊熱の利用が可能か否かなどを知ることができる。また、放射性核種を非放射性核種（安定同位体）に変換させる消滅処理を考える場合、いかなる核反応を行えば良いかなども知ることができ、その際の核反応が生じ易いか否かも知ることができる。

4.2.4　利用例

ある核種においてある核反応が生じ易いか否かを軽水炉と高速炉で比較することは多いし、さらに核融合炉ではどうか等の問に対して、定性的ではあるが、このデータベースでは答えることができる。図4-7は、周期律表で選択した元素（ここではWの例を示す。）の核種に中性子を照射した際にそれぞれの核反応によって生成した核種が生じ易いか否かを示している。軽水炉は大部分の中性子エネルギは10^5eV以下(Low energy)であり、高速炉のそれは10^5eV(High energy)以上である。42に分割した中性子捕獲断面積を10^5eV以下と以上で加算したそれぞれの値が0.001barn以上であれば生じ易い反応として、○印で示した。このように、定性的ではあるが、容易に如何なる核反応が生じ易いかを知ることができる。

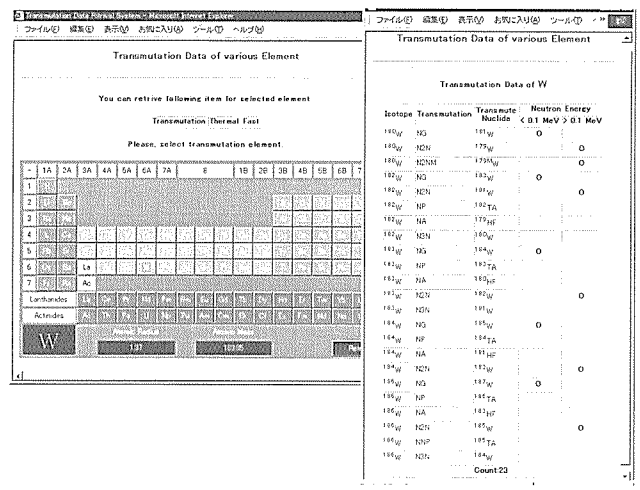


図4-7　熱中性子と高速中性子照射によるW安定同位体の各種核反応の生じやすさの検索画面(左）と結果(右）（検索結果画面で生じやすい反応は○印で表示）

インターネット上にこのような核反応情報を提供することによって、インターネットに接続したPCを使用すれば、原子力材料の選択や探査を定性的ではあるが世界中に如何なる場所からも容易に行える。今後は、遮蔽などの情報も整備し、より充実した材料用核反応情報を提供する予定である・

4.2.5 まとめ

材料用核反応データベースをインターネット上に構築し、その概要と機能を紹介し、以下の情報提供が容易に行えるようになった。

(1) 材料に中性子を照射した際の核反応は、元素、核種、崩壊、崩壊エネルギ、中性子捕獲断面積などの表と表中の項目で表現することができる。
(2) 中性子照射に伴う材料中の化学組成変化や放射化の程度を定性的ではあるが容易に知ることができる。
(3) 特定の核反応が軽水炉と高速炉で、どちらの炉で生じ易い核反応かを容易に知ることができる。
(4) インターネット上で提供しているので、世界の各場所から利用が可能である。

参考文献

1) M. Fujita, Y. Kurihara, H. Shindo, N. Yokoyama, F. Ueno, S. Kano, and S. Iwata: ASTM STP 1311, ASTM (1997) pp. 249-260.
2) M. Fujita and T. Noda: COMP '93, ISIJ (1993) pp. 404-409.
3) T. Noda, H. araki, F. Abe and M. Okada: Trans. NRIM, 30 (1988) pp. 1-31.

4.3 シミュレータと遠隔実験

材料情報システムでは、材料DBの格納データを活用するには各種の計算プログラムを用いて材料現象の各種の予測が必要であり、さらにその予測の検証実験が必要となる。これらの現状を以下に示す。

4.3.1 シミュレータ

シミュレータとし、Ni基超耐熱合金の特性予測のための材料設計プログラムを整備した。材料設計プログラムには既存の実験データを重回帰分析した経験則モデル(A.D.P)と統計熱力学を用いたクラスター変分法による原子レベルの平衡計算モデル(C.V.M)の２種がある。A.D.Pでは900°Cにおけるγおよびγ'相の組成や量比などの組織予測，高温での強度などの機械的特性の予測ができる。また，C.V.Mでは任意温度での２相の平衡計算からγおよびγ'相の組成や合金元素の各相への分配比などが予測可能である。

核変換挙動予測： これにより核変換による材料の化学組成の変化や放射化の程度が分かる。遮蔽効果予測：選択した不安定核種が崩壊の際に放出するγ線の遮蔽効果を、遮蔽材料の化学組成を入力すると分かる。

4.3.2 遠隔実験

開発したシステムを、図4-8と4-9に示す。図4-8に示す光学顕微鏡のステージのX軸とY軸を、図4-9に示す遠隔地にあるインターネットブラウザで操作できるシステムである。多くの測定装置では測定を試料のX軸とY軸を変えて各種の測定が行われる。遠隔実験に必要な画像転送機能は、ネットワークの容量によってその転送速度を制御でき、しかも試料の温度などの数値も表示される。それぞれの機能を、世界各地から接続テストを行った。その結果、遠隔地から光学顕微鏡の画像が観察できること、しかも試料の位置を0.2mm単位で変更できることを確認した。今後は、実験実施者が行っている顕微鏡の焦点合わせを遠隔地から可能にすることおよび動画像との連携を行って高品質の画像と実験の臨場感のあるシステムへ充実させる必要がある。

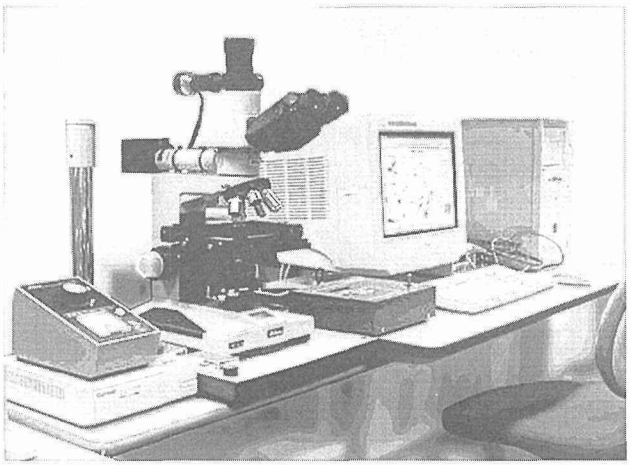


図4-8 金属顕微鏡遠隔操作システム

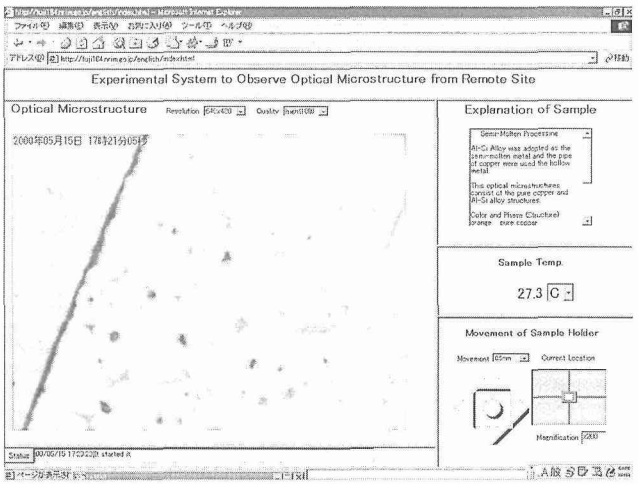


図4-9 インターネット・ブラウザのXとY方向移動操作画面と電送された顕微鏡組織画面

5. 他のプロジェクトへの参加

DFW開発において培われた技術やノウハウが、DFW参加機関において材料情報関連DB、ネットワークの構築・管理に活用されてきた。その例として、当研究所では、先

進７ヶ国首脳会議で採択された国際的な広帯域回線の利用、JSTのDB支援事業の課題に採用された鉄鋼材料熱履歴DB構築・管理に活用されてきた。これらの概要を以下に示す。

5.1　45Mbps高広帯域回線の利用

図5-1に示すように、先進７ヶ国首脳会議で提言されたインターネットの利用の１つとして遠隔実験のための基礎実験を試みた。これは、高価なあるいは管理に高度な専門知識が必要な高機能の実験施設をより手軽に利用しようとするものである。遠隔実験手法が確立すれば、インターネットを介することで、高度な実験を、遠隔地にある施設まで出向か無くても身近で行える。金材技研では、４５Ｍｂｐｓの試験高速回線が金材技研－ＪＳＴ－ミシガン州立大学との間で平成８年１０月から平成９年３月まで利用できる。この回線を使っての遠隔実験の基本機能としてリアルタイムの動画像転送、テレビ会議システム、高品質動画像転送などの性能実験を行った。さらに、遠隔地から光学・透過顕微鏡やアトムプローブ(ATFIM)を遠隔利用のための予備実験を行った。試料の取付や装置の取扱いは実験施設の者がテレビ会議システムを使って話し合いを行い、測定画像を遠隔地の実験依頼者にリアルタイムに送られることを確認した。予備実験の結果では、回線速度よりも、インターネットで一般に使用されている画像転送や会議システムのソフトウェアではデータ転送が制限されており、ハードウェアーでも大量の画像データの表示能力が充分でなく、これらの改良が必要であろう。画質は、モニターの解像度によるが材料画像の識別が可能な程度でった。しかし、音質はかろうじて会話が成立する程度で、音声の圧縮・解凍・転送技術の向上が待たれる。また、遠距離へのデータ転送に伴う転送時間遅れの影響も問題となることが明かになった。

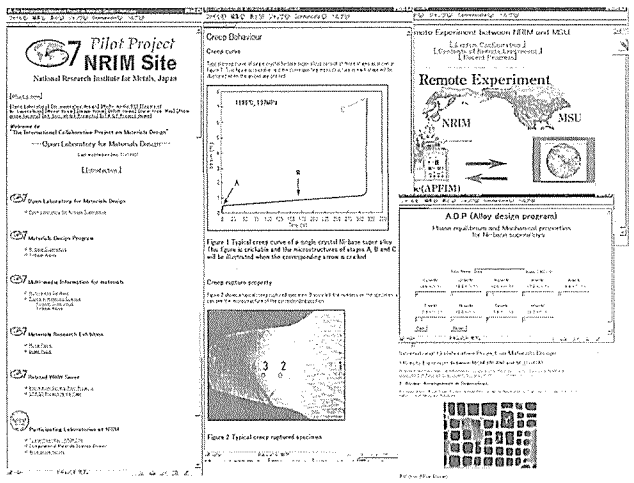


図5-1　広帯域通信回線利用G7プロジェクトの実験に使用した画面例

以上述べたように、本システムは、利用者が必要なデータを容易に検索やデータ解析できるユーザーインターフェイスをDFWで開発しつつあり、しかも遠隔実験のためとして必要となる基本機能の試験を行った。

5.2　鉄鋼材料熱履歴データベース

金属材料技術研究所では、各種の材料情報をインターネットに提供している[1]。一方で、長年にわたって鉄鋼材料の溶接用CCT図作成、溶接熱伝導計算コード開発などを行ってきた[2]。それらの成果を、最適溶接施工条件を決定するエキスパート構築してインターネットに提供して、より多くの人が利用可能な「鉄鋼材料熱履歴DB」の開発を進めてきた[2-4]。この熱履歴DB すなわち溶接用データシステムは３つのサブシステムからなっている。１つは、溶接用CCT図および冷却速度に対応する硬さとミクロ組織構成比とを示す線図との２種類の画像データとCCT図の主要曲線の関数や数値データを格納したファクトDB である。他の１つは、鋼材の熱物性と溶接施工条件に対応する溶接部のピーク温度や熱履歴を予測する溶接熱伝導シミュレータである。さらに、CCT図 DB および熱伝導シミュレータを連携した溶接熱影響部特性予測サブシステムで構成されている。

5.2.1 CCT図データベース

溶接用CCT図DBはインターネットから利用できる。データの検索は、Ｗｅｂブラウザーを用いて(http://inaba.nrim.go.jp/Weld/cct/)にアクセスし、画面に現れる指示にしたがって容易に行える。CCT図は、鋼種、鋼の性質、鋼の化学組成、変態開始時間、CCTの形状などからCCT図が検索できる。画像データのCCT図表示したり、数値データから再構成したCCT図では硬さや組織割合が計算できる。さらに、冷却時間と硬さやミクロ組織割合の関係を示す図とともに組織写真が表示できる。図5-2にCCT

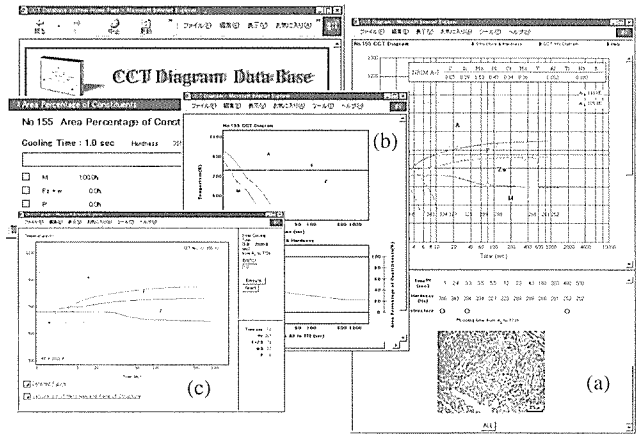


図5-2　CCT図の画像データによる表示(a)と数値データの再構成図 (b, c)
(a)溶融部と熱影響部、(b)熱履歴曲線、(c)温度分布

図の種々の表示例を示す。画像データを表示した(a)は、種々の曲線が複雑な形状でも詳細に表示でき、通常見慣れた図なので違和感がない。

数値データを基に作成した(b)は、かなり簡略化されているが、数値データであるためデータ量は少なく短時間で表示が可能であり、ネットワークへの負荷は少ない。またいくつかのCCT図を同時に比較することができる。数値データを使ったインターラクティブな表示方法(c)も試みている。この方法では、任意の冷却測度における硬さと組織割合をCCT図と同時に表示できる。金属組織写真の表示も印刷物とは異なり、必要な時に単独あるいは集合写真として、表示できる。それぞれの格納データの利点を生かしたCCT図や組織写真の表示や種々の予測計算ができ、溶接における各種の現象をより容易に理解できる。

5.2.2 溶接熱履歴シミュレータ

このシミュレータは、溶接部の各点の最高到達温度を算出し、ボンドの形状と熱影響部の領域を示すとともに、溶接部の各点の熱履歴曲線を予測する。溶接熱が2次元に伝達する場合と3次元に伝導する場合とを想定した2種類のシミュレータを整備した。2次元シミュレータは、数値解析による計算方法で計算時間を短縮できるが、開先があるような場合には適用できない。3次元シミュレータは差分法を用いており、開先が存在しても予測が可能である。いずれのシミュレータもインターネットから所定のデータを入力すれば、予測ができる。

溶接熱履歴計算には、溶接鋼材の熱伝導率、比熱、溶解温度、Ac_1点等の熱物性値、板厚・開先・溶接開始温度等施工前処理、電流・電圧・溶接速度等の溶接施工条件、熱源形状・エネルギー密度等のアーク条件が必要である。差分法で予測した例を 図5-3に示す。(a)は溶接方向に対して垂直な断面において溶融温度以上およびAc_1点以上に加熱される領域を、(b)は熱影響部で指定した点の熱履歴を、(c)は横と縦断面における温度分布を示している。

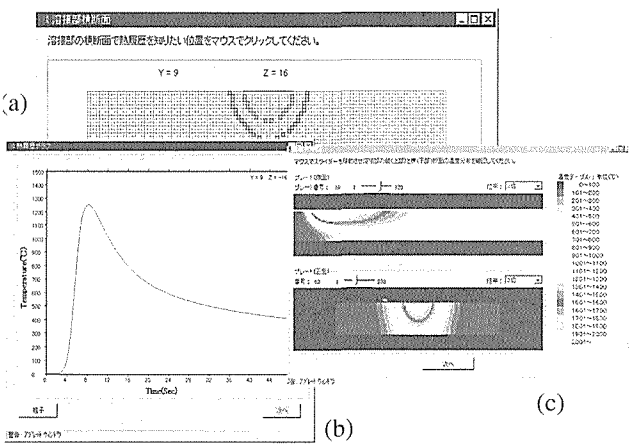


図5-3　溶接部熱履歴予測計算結果

5.2.3 溶接熱影響部特性予測

鉄鋼材料熱履歴データシステムには、前述の溶接用CCT図DBと熱伝導シミュレータとを連携した溶接熱影響部特性予測機能がある。調べたい鋼材に近い化学組成の鋼材を検索し、その鋼材の硬さと冷却時間に関するデータと鋼材の熱物性をCCT図DBから検索して、計算機に一時記憶させる。次に、鋼材の熱物性と溶接条件のデータを熱伝導シミュレータに入力し、熱影響部各点の冷却時間を計算する。さらに、それらの冷却時間に対応する硬さを一時記憶中の冷却時間－硬さデータと照合してすべての点の硬さを割り出し、硬さを色階層別に分け、硬さ分布図として表示する。

図5-4に、溶接方向に垂直な横断面における硬さ分布の例を示す。熱影響部は、中央部の白い半円形をした溶接金属部と周りの母材とに囲まれた部分である。熱影響部の硬さ分布は、溶接金属部に近い程高くなる傾向にあることが分かる。このように、特性予測機能を用いれば、熱影響部の全域にわたる硬さ分布が図示される。硬さの測定には時間と人手を要するがこの予測では瞬時で行えることになる。ここでは、1mm間隔での予測を示しているが、さらに細かい間隔での予測も可能であり、このシステムを活用すれば、見落としがちな微妙な変化や思い違いを少なくでき、ひいては溶接施工の信頼性と継手の品質向上につながるであろう。

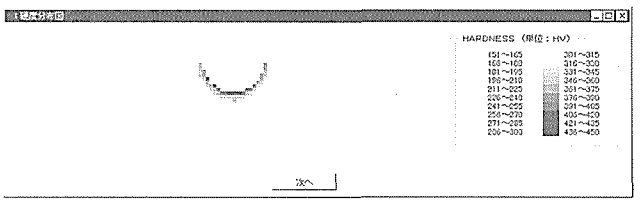


図5-4　熱影響部の硬さ分布図

5.2.4　溶接情報のインターネット上での連携

インターネット上に存在する溶接関連情報は、たとえば(http://inaba.nrim.go/netnavi/link_F0831.htm) からリンクされている米国のエジソン溶接研究所（http://www.ewi.org/）や英国のTWI(http://www.twi.co.uk/) にある情報検索のページで

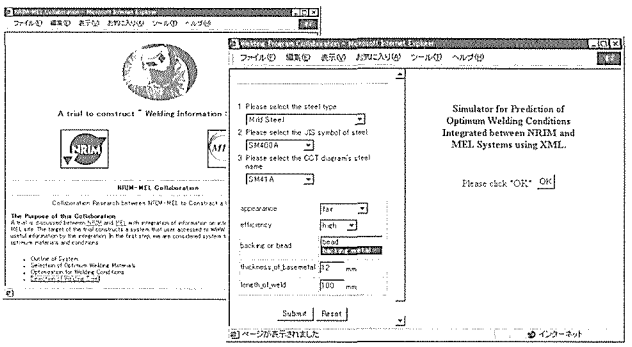


図5-5　金材技研のNRIM-MELのWeb連携のホームページと初期データ入力画面　熱影響部の硬さ分布図

溶接の専門用語をキーワードにして検索すれば、なんらかの答えが返ってくる。しかし、溶接上の個々の問題について直接役立つ情報は少ない。そこで、金属材料技術研究所（金材技研）の情報（http://inaba.nrim.go.jp/Weld/）と機械技術研究所（機技研）の情報（http://www.aist.go.jp/RIODB/manufacturing/jp-weld.html)とを連携し、有用な情報提供の可能性を検討している。図5-5に示すような両研究所が共同して、情報の連携を試みている金材技研サイト（http://inaba.nrim.go.jp/mel/)の画面を示す。

金材技研の情報は、これまでに述べたような、溶接の際に溶接部の各位置が何度まで加熱され、そこでの冷却速度（便宜的にAc1から723K（500℃)までの冷却時間であらわす）が予測できる熱伝導シミュレータおよび溶接熱影響部の硬さとミクロ組織割合がわかる溶接用CCT図データベースをWebで提供している。一方、機技研ではJIS規格の鋼材の性質や溶接ワイヤの性質および接合しようとする２枚の鋼材の隙間を溶接ワイヤで効率的に埋めるための溶接施工条件予測の情報を提供している。両者を連携することによって、ある鋼材の溶接施工条件が、外見だけでなく、溶接を施した鋼材内部の熱影響部を含めて適切かどうかの判定が可能になる。

Web上の情報を相互に連携するには、データベースの検索やオンラインシミュレータを稼動させるための入力データの書式やデータ入力画面の用語や概念を双方で統一・標準化しておかなければ、双方のWebが提供する情報に統制がとれたものでなくなる。たとえば、対象材料の表記においても、金材技研の材料は用途、性質、化学組成でしかも各元素の割合が１つの数値で表現されている。一方、機技研ではJIS規格であり化学組成は各元素の割合がそれぞれ範囲をもっている。このため、金材技研の材料表現にJIS規格の表現を加え、連携システムでは、材料の表現はJIS規格で行うこととした。また、溶接パス間温度は、熱履歴シミュレータでは鋼材の初期温度に反映させるなど、溶接施工方法の違いなどによって生じる予測結果を、双方で利用できるように改める必要があった。このため、XMLを使用して用語や入力データの統一・標準化をおこなった。さらに、機技研では、Webで提供している情報を加えるたびにXMLで記述する情報量が増加するようすが見えるように工夫した。この工夫が、利用者個人の知見ノートとして、各自の知見が順次増大することが期待される。

両Webの連携は、提供情報のどの段階から行っても良いが、すべての機能を利用すると、まず機技研の情報で溶接用鋼材をJIS規格の中から選択し、溶接コンサルティングを使って、溶接電圧、電流、速度など最適溶接施工条件を予測し、その結果を金材技研の熱伝導シミュレータの入力データとして、熱影響部の冷却時間を予測し、さらにその冷却時間での硬さやミクロ組織割合をCCT図データベースから検索し、溶接条件の妥当性を検討できる操作手順となる。

選択した溶接条件で、熱影響部の硬さが350Hv以上であれば、水素割れが懸念されるので、溶接施工条件や鋼材を変えて再度予測を行う。すなわち、両研究所で提供している溶接関連の情報を連携することによって、より高度な情報提供が可能となった。

5.2.5 まとめ

溶接用鋼材のＣＣＴ図ＤＢにおける格納データの種類、データ検索方法や検索結果の表示方法をもとにＤＢを概要した。さらにＣＣＴ図、硬さと組織割合の図を画像と数値データの２種類のデータとしてＤＢに格納し、それぞれのデータの利点を生かした検索結果の表示を示した。このＤＢが材料分野の多数の専門家が容易に利用できるように、通常に接する情報と違和感がなく、しかも多量の情報を解析するような完成度の高いＤＢを目指す。

鉄鋼材料熱履歴DBシステムの溶接用CCT図サブシステムと熱伝導シミュレータとを連携することによって、種々の鋼材に対して種々の溶接施工条件に応じた溶接熱影響部の硬さ分布図を作図し、それをインターネットへ提供システムを構築した。これにより、インターネットを介して専門性の高いより高度な情報の入手が可能になった。

鉄鋼材料熱履歴DBシステムの溶接用CCT図サブシステムと熱伝導シミュレータとをインターネット上の他の溶接関連情報と連携することによってより高度な情報が得られることを示した。それには、個々のWebサイトの情報提供を共通に利用できるようなXMLを用い、使用語彙や概念が共有できる書式へ統一・標準化を行う必要がある。今後は、広範囲な溶接関連情報との連携を模索し、より高度な情報提供を行う。

参考文献

1）Fujita, M., Kurihara, Y., Shindo, M., Yokoyama, N., Tachi, Y., Kano, S. and Iwata, S.； "A Distributed Database System for Mutual Usage of Materials Information (Data-Free-Way)", ASTM STP1311, (1997) p.249-260.

2）岡田、春日井、頴娃、平岡、村松；”溶接用CCT図データベースシステム”、溶接学会誌、vol.31, (1985) p.358-364.

3）Edited by Kasugai, S. and Fujita, M. "Atlas of CCT Diagrams for Welding (I)", NRIM-Special Report No. 99-02 (1999).

4）藤田充苗．鉄鋼材料の熱履歴データベース．(http://inaba.nrim.go.jp/Weld/)

6　総括

最近ITへの関心が高まっているが、多くの人が材料情報を利用するには、これまでの研究成果を電子化し、インターネットに材料情報として提供しなければならない。それ

には多大な労力と費用が必要であることは言うまでもないが、より利用し易い集約された知識情報からその知識を生成した基となるファクトデータまでの整備が不可欠である。そのため、データフリーウェイはファクトデータベースから見出された知識をデータベース化する分散型知識ベースの創成のプロジェクトを平成12年度から開始した。このデータベースの整備によって、材料設計・選択や材料問題解決がより効率的になることが期待される。

研究発表

4機関の共同研究

(口頭)

1 藤田充苗、栗原豊、舘義昭、加納茂機、新藤雅美、横山憲夫、志村和樹、岩田修一、“データフリーウェイ・システム（分散型材料特性データベース）”第３２回情報科学技術研究集会、(1995) 10月, 東京.

2 M. Fujita, Y. Kurihara, M. Shindo, N. Yokoyama, Y. Tachi, S. Kano, and S. Iwata, "A Computer Network Syste for Mutual Usage of Materials Information (Data-Free-Way)" , Inter. Sympo. on Material Chemistry in Nuclear Env. Mc'96(1996) March, Tsukuba.

3 M. Fujita, Y. Kurihara, M. Shindo, N. Yokoyama, Y. Tachi, S. Kano, and S.Iwata, "A Distributed Database System for Mutual Usage of Material Information (Data-Free-Way)", 5th Inter. Sympo. on Computerization and Networking of Mat. Property Data, (1995) November, Tsukuba.

5 M. Fujita, Y. Kurihara, M. Shindo, N. Yokoyama, Y. Tachi, S. Kano, K. Shimura K. Iijima and S. Iwata, "Some Trials on WWW Severs in "Data-Free-Way"", 15th CODATA (1996) September, Tsukuba.

5 志村和樹、中島律子、藤田充苗、栗原豊、辻宏和、横山憲夫、舘義昭、加納茂機、岩田修一、“原子力用材料データフリーウェイのWWW用インターフェイスの作成”、日本原子力学会1997年春の年会, (1997), 3月, 東京.

6 R. Nakajima and M. Fujita, "Retrieval of Data in Distributed Database Named "Data-Free-Way"", 7th German-Japanese WS on Chemical Info., (1997) April, Nara.

7 舘義昭、加納茂機、藤田充苗、栗原豊、辻宏和、横山憲夫、志村和樹、中島律子、岩田修一、“原子力用材料データフリーウェイのWWW用インターフェイスの作成(II)”、 日本原子力学会1998年秋の大会、(1997) 10月, 沖縄.

8 H. Tsuji, N. Yokoyama, M Fujita, Y. Kurihara, S. Kano, Y. Tachi, K. Shimura, R. Nakajima, S. Iwata, "Present status of Data-Free-Way (Distributed database system for advanced nuclear materials) ", 8th ICFRM (1997), October, Sendai.

9 藤田充苗、辻宏和、横山憲夫、志村和樹、中島律子、岩田修一、“原子力用材料データフリーウェイを用いた316ステンレス鋼の諸性質の検索結果”、日本原子力学会1998春の年会、(1998) 3月, 大阪.

10 中島律子、志村和樹、藤田充苗、辻宏和、横山憲夫、舘義昭、加納茂機、“インターネット上の分散型材料データベース（データフリーウェイの現状）”第６回情報知識学会研究報告講演会、(1998) 5月, 東京.

11 舘義昭、加納茂機、藤田充苗、栗原豊、辻宏和、横山憲夫、中島律子、岩田修一、“データフリーウェイにおける画像データ利用”、 35回情報科学技術研究集会、(1998), 10月, 東京

12 H. Tsuji, N. Yokoyama, M Fujita, Y. Kurihara, S. Kano, Y. Tachi, K. Shimura, R. Nakajima, S. Iwata, "Distributed Database System for Advanced Nuclear Mutual Materials (Data-Free-Way)", 9th Inter. Conf. on Modern Materials & Technologies (July 14-19, 1998), Florence (Italy).

13 加治芳行、辻宏和、崎野孝夫、藤田充苗、衣川純一、舘義昭、斎藤淳一、加納茂機、志村和樹、中島律子、岩田修一、“原子力用材料データフリーウェイを用いた耐熱合金諸特性の検索結果”、 日本原子力学会1998秋の大会, (1998) 9月(福井) .

14 H. Tsuji, N. Yokoyama, M Fujita, Y. Kurihara, S. Kano, Y. Tachi, K. Shimura, R. Nakajima, S. Iwata, "Distributed Database System for Mutual Usage of Material Information (Data-Free-Way)", 6th Inter. Conf. on Materials for Power Engineering (October 5-7, 1998), Liege (Belgium).

15 M. Fujita, J. Kinugawa, H. Tsuji, Y. Kaji, S. Kano, Y. Tachi, K. Shimura, R. Nakajima, S. Iwata: "Some Analyses of Mechanical Properties in Neutron-Irradiated 316 Stainless Steel Using Distributed Database (Data-Free-Way)", ISFNT-5, (1999) September 21-25. Roma.

16 J. Kinugawa, M. Fujita, T. Noda, H. Tsuji, Y. Kaji, Y. Tachi, K. Kaneda, S. Mashiko, K. Shimura, R. Nakajima and S. Iwata: "Data-Free-Way - Attempt at Developing Distributed Database for Nuclear Materials", Proc. of 9th German - Japanese Chemical Information WS, (2000) May 25-27., Tsukuba

(誌上)

1 藤田充苗、栗原豊、舘義昭、加納茂機、新藤雅美、横

山憲夫、志村和樹、岩田修一、“DFW・システム（分散型材料特性データベース）”、 第３２回情報科学技術研究集会発表論文、（1996） p.67-72.
2 M. Fujita, Y. Kurihara, M. Shindo, N. Yokoyama, Y. Tachi, S. Kano, and S.Iwata, "A Computer Network System for Mutual Usage of Materials Information (Data-Free-Way)" , Proc. of Inter. Symp. on Material Chemistry Nuclear Env. Mc´96, (1996) p.875-884, Tsukuba
3 M. Fujita, Y. Kurihara, M. Shindo, N. Yokoyama, Y. Tachi, S. Kano, and S.Iwata, “A Distributed Database System for Mutual Usage of Materials Information (Data-Free-Way) ” , ASTM STP 1311, (1997), p.249-260.
4 藤田充苗、横山憲夫、舘義昭、中島律子、“インターネット上の分散型材料データベース（データフリーウェイの現状）”、RIST News, No.24, (1997), p.25-34.
5 中島律子、志村和樹、藤田充苗、辻宏和、横山憲夫、舘義昭、加納茂機、“インターネット上の分散型材料データベース（データフリーウェイの現状）” 情報知識学会研究報告会講演論文集 (1998), p.43-46.
6 舘義昭、加納茂機、藤田充苗、栗原豊、辻宏和、横山憲夫、中島律子、岩田修一、“データフリーウェイにおける画像データ利用”、 35回情報科学技術研究集会予稿集、(1998), p.97-106
7 H. Tsuji, N. Yokoyama, M. Fujita, S. Kano, Y. Tachi, K. Shimura, R. Nakajima and S. Iwata: "Distributed Database System for Mutual Usage of Material Information (Data-Free-Way)", Proc. 6th Inter. Conf. on Materials for Advanced Power Engineering, Part III (1998) p1739-1745. Liege (Belgium).
8 H. Tsuji, N. Yokoyama, M. Fujita, S. Kano, Y. Tachi, K. Shimura, R. Nakajima and S. Iwata: "Distributed Database System for Advanced Nuclear Mutual Materials (Data-Free-Way)", Proc. 9th Inter. Conf. on Modern Materials & Technologies, (1999) p417-424. Florence (Italy).
9 H. Tsuji, N. Yokoyama, M Fujita, Y. Kurihara, S. Kano, Y. Tachi, K. Shimura, R. Nakajima, S. Iwata: "Present status of Data-Free-Way Distributed database system for advanced nuclear materials)", J. Nucl. Mater. 271&272, (1999) p.486-490.
10 M. Fujita, J. Kinugawa, H. Tsuji, Y. Kaji, S. Kano, Y. Tachi, K. Shimura, R. Nakajima, S. Iwata: "Some Analyses of Mechanical Properties in Neutron-Irradiated 316 Stainless Steel Using Distributed Database (Data-Free-Way)", to be published in Proc. ISFNT-5, Roma, 1999.
11 Y. Tachi, J.Saito, M. Fujita, J. Kinugawa, H. Tsuji, Y. Kaji, K. Shimura, R. Nakajima, S. wata: "Utilization of Image Data in Distributed Material Database named Data-Free-Way", to be published in J. Nucl. Sci. Technol., (2000).
12 J. Kinugawa, M. Fujita, T. Noda, H. Tsuji, Y. Kaji, Y. Tachi, K. Kaneda, S. Mashiko, K. Shimura, R. Nakajima and S. Iwata: "Data-Free-Way -Attempt at Developing Distributed Database for Nuclear Materials", Proc. of 9th German - Japanese Chemical Information WS, (2000) p112-113, Tsukuba.

（研究報告書）

1 藤田充苗、栗原 豊、中島 甫、新藤雅美、横山憲夫、上野文義、加納茂機、“基盤原子力用材料データフリーウェイ・システムの開発”、動燃、金材技研、原研共同研究成果報告書、 PNC ZY9502 95 001, (1995)
2 第６回データフリーウェイ技術検討会報告、“インターネット材料情報の統合と解析”、(1995) ７月.
3 横山憲夫、新藤雅美、藤田充苗、栗原 豊、舘義昭、加納茂機、“基盤原子力用材料データフリーウェイ・システムの利用手引書”、 JAERI-Tech 96-021, (1996)
4 舘義昭、加納茂機 、藤田充苗、栗原豊、辻宏和、横山憲夫、志村和樹、中島律子、“データフリーウェイ・システム共同研究成果報告書”、PNC TY9449 97-001, (1997) 3月.
5 志村和樹、中島律子、藤田充苗、栗原豊、辻宏和、横山憲夫、舘義昭、加納茂機 、岩田修一、“原子力用材料データフリーウェイのWWW用インターフェイスの作成 － 日本原子力学会「1997年春の年会」発表記録－ （共同研究）” , JAERI-memo 09-136, (1997).
6 志村和樹、中島律子、藤田充苗、栗原豊、辻宏和、横山憲夫、舘義昭、加納茂機 、岩田修一、“原子力用材料データフリーウェイのWWW用インターフェイスの作成（共同研究）” , JAERI-Tech 97-047, (1997).
7 益子真一、金田健一郎、藤田充苗、衣川純一、辻宏和、加治芳行、志村和樹、中島律子、“基盤原子力用材料データフリーウェイ・システムの開発”、核サイクル、金材技研、原研共同研究成果報告書、 PNC ZY9502 95 001, (1999)
8 益子真一、金田健一郎、藤田充苗、衣川純一、辻宏和、加治芳行、志村和樹、中島律子、“基盤原子力用材料データフリーウェイ・システムの開発に関する最終報告書”、核サイクル、金材技研、原研共同研究成果報告書、 PNC ZY9502 01 001, (2001)

金材技研独自の研究発表

(口頭発表)

1 横川忠晴、原田広史、藤田充苗、“インターネットを利用した材料設計のための公開実験室”、 第33回情報科学技術研究集会、(1996), 10月, 東京.

2 藤田充苗、“材料分野におけるインターネットの利用”、'96北陸技術交流・テクノフェア、(1996) 11月、福井

3 野田哲二、藤田充苗、荒木弘、鈴木裕、“核融合第一壁材料としてのWの組織変化および誘導放射能”、日本原子力学会1997春の年会, (1997), 3月, 東大.

4 M. Fujita, "Remote Material Laboratory System based on Internet", 7th German-Japanese WS on Chemical Info., (1997) April 10, Nara.

5 藤田充苗、楠克之、“ネッキング中のチゼルポイントにおけるICOSクラスタの形成”、日本金属学会秋季講演会, (1997), 9月, 仙台.

6 藤田充苗、内海美砂子、野田哲二、“核反応データベースの開発”、日本原子力学会1997年秋の大会、(1997)、10月, 沖縄.

7 野田哲二、藤田充苗、荒木弘、鈴木裕、“低エネルギー中性子照射による長半減期核種Al-26の消滅”、日本原子力学会1997年秋の大会、(1997)、10月, 沖縄.

8 横川忠晴、原田広史、藤田充苗、“広帯域ネットワークを利用した材料分野における遠隔実験”、 第34回情報科学技術研究集会、(1997), 10月, 浜松.

9 M. Fujita, Misako Utsumi and Tetsuji Noda, "A Database for Transmutation of Nuclear Materials on Internet", Proc. of '97 Sympo. on Nuclear Data, (1997), November, p.346-351, Tokai.

10 藤田充苗、内海美砂子、宮本一代、横川忠晴、春日井孝昌、岡田 明、“溶接用鋼材の熱履歴データベース”、第35回情報科学技術研究集会、10月13日　予稿集、p.102-106 (東京).

11 藤田充苗、内海美砂子、宮本一代、横川忠晴、春日井孝昌、岡田 明、“鉄鋼材料熱履歴データベース (溶接用データベース)”、 第123回日本金属学会1998年秋期大会、9月29日 (松山).

12 藤田充苗、春日井孝昌、岡田 明、“溶接熱影響部特性予測サブシステム”、 第36回情報科学技術研究集会、(1999), 10月15日 予稿集、p.133-137 (東京).

13 M.Fujita and J.Kinugawa: "Material Information System on Internet", Proc. SMiRT Post Conf. Semi. 13Th SAFE799, Aug. 22-24., Kyungju, Korea.

14 宮本一代、藤田充苗、衣川純一、野田哲二、楊文、“SiCf/SiC 複合材料データベースの試作” 36回情報科学技術研究集会、(1999) 10月15日 予稿集、p.133-137 (東京).

15 藤田充苗、内海美砂子、野田哲二、“インターネット上の材料用核反応データベース”、第124回日本金属学会1999年春季講演大会、3月30日 (東工大).

16 藤田充苗、宮本一代、衣川純一、野田哲二、楊文、“SiCf/SiC 複合材料データベース”、第125回日本金属学会1999年秋期講演大会、11月29日 (金沢工大).

17 大谷成子、小島俊雄、藤田充苗、衣川純一、小林秀雄、中原征治 “XMLを用いた加工支援システムのプログラム連携” 精密工学会春季講演会、(2000), 4月.

18 H. Irie and M. Fujita, "Material Information System in NRIM", 9th German-Japanese Chemical Information Workshop, (2000) p.9-11, 2000, May, 25-27, Tsukuba.

19 M. Fujita and H. Irie, "Integrated Information Database for Materials", 9th German-Japanese Chemical Information Workshop, 2000, May, 25-27, Tsukuba

20 K. Miyamoto, M. Fujita and T. Noda, "SiCf/SiC Composites Material Database", 9th German-Japanese Chemical Information Workshop, (2000) p.136-137, 2000, May, 25-27, Tsukuba

21 T. Noda and M. Fujita, "Nuclear Reaction Database for Materials on Transmutation under Neutron Irradiation", 9th German-Japanese Chemical Information Workshop, (2000) p.138-140, 2000, May, 25-27, Tsukuba

22 M. Fujita, K. Miyamoto, K. Miyamoto, Y. Matsuzaki, and T. Noda, "Remote Optical Microscope System in the Internet", 9th German-Japanese Chemical Information Workshop, (2000) p.141-142, 2000, May, 25-27, Tsukuba

23 S. Ootani, T. Kojima, S. Nakahara, H. Kobayashi, M. Fujita and J. Kinugawa, " WWW Based System Integration of Welding Support Systems at MEL and NRIM", 9th German-Japanese Chemical Information Workshop, (2000) p.148-151, 2000, May, 25-27, Tsukuba

24 T. Kasugai and M. Fujita, "CCT Diagrams Database for Welding", 9th German-Japanese Chemical Information Workshop, (2000) p.157-160, 2000, May, 25-27, Tsukuba

25 J. Kinugawa, M. Fujita, T. Noda and K. Yagi, "Plans of Data-Free-Way in NRIM Site to Intelligent Database", 9th German-Japanese Chemical Information Workshop, (2000) p.68-69, 2000, May, 25-27, Tsukuba

26 藤田充苗、衣川純一、岡田 明、春日井孝昌、宮本一代、大谷成子、小島俊雄、小林秀雄、中原征治、“鉄鋼材料熱履歴データベースの利用例”、37回情報科学技術研

究集会、2000、10月12-13日（大阪）.
27 宮本一代、藤田充苗、松崎義昭、入江宏定、“材料情報の検索方法の検討”、37回情報科学技術研究集会、2000、10月12-13日（大阪）.
28 藤田充苗、衣川純一、岡田 明、春日井孝昌：“鉄鋼材料熱履歴データベース”、第13回「化学工学物性定数の最近の動向」講演会、(2000), 10.23, 東京
29 藤田充苗、宮本一代、衣川純一、岡田 明、春日井孝昌：“鋼材の溶接部の３次元熱履歴予測システム”、化学ソフトウェア学会年会、(2000), 11.3-4, 筑波.
30 藤田充苗：“材料設計支援データシステムの開発”、東京理科大学新素材セミナー、(2000), 11.8, 東京
31 M. Fujita and T. Noda, "Nuclear Reaction and Shielding Effects of Gamma-ray Database for Materials", (2000), 11.17, Tokai.

（誌上発表）
1 小野寺秀博、阿部太一、大沼正人、木村一弘、藤田充苗、田中千秋、“炭素鋼の基底クリープ強度に及ぼす母相フェライト中の微量固溶元素の効果”、鉄と鋼、Vol.81, (1995) No.8, p.821-826.
2 M. Fujita, T. Noda and M. Utsumi, "Nuclear Data Information System for Nuclear Materials", Proc. of ′95 Sympo. on Nuclear Data, (1995), p.326-331, Tokai.
3 M. Utsumi, M. Fujita and T. Noda, "An User-Interface for Retrieval of Nuclear Data", Proc. of ′95 Sympo. on Nuclear Data, (1995), p.332-337, Tokai.
4 横川忠晴、原田広史、藤田充苗、“インターネットを利用した材料設計のための公開実験室”、第33回情報科学技術研究集会発表論文集（1997）p.79-84.
5 M. Fujita and K. Kusunoki, "Formation of ICOS Cluster at chisel Point in Necking Process", J. Surface Analysis, Vol.3 (1997) p521-523.
6 愛宕隆治、菊池俊一、舘山純、藤田充苗、原田広史、横川忠晴、菅原秀明、宮崎智、“超高速ネットワークを利用した日米間の研究協力実験”、情報管理 vol.40 No.5 Aug.（1997）p.404-413.
7 M. Fujita, Tadaharu Yokokawa and Tetsuji Noda, "A Material Information System by Using the Internet", Proc. of Post 14th SMiRT Seminar, (1997) p.33-44, Paris.
8 M. Fujita and K. Kusunoki, "Formation of ICOS Cluster at Chisel Point in Necking Process", Proc. of 2nd Inter. Symp. on Adv. Physical Field Characterization of Nanostructures, (1997), p.521-523, Tsukba.
9 横川忠晴、原田広史、藤田充苗、“広帯域ネットワークを利用した材料分野における遠隔実験”、第34回情報科学技術研究発表論文集、(1998) p.131-139.
10 藤田充苗、内海美砂子、宮本一代、横川忠晴、春日井孝昌、岡田 明、“溶接用鋼材の熱履歴データベース”、第35回情報科学技術研究集会予稿集、(1998), p.102-106.
11 M. Fujita, M. Utsumi and T. Noda, "A Database for Transformation of Nuclear Materials on Internet", Proc. of the 1997 Symp. on Nuclear Data, (1998) p.346-351, Tokai.
12 藤田充苗、“材料ファクトデータベースの試み”、まてりあ、 Vol.38, (1999) p24-28.
13 横川忠晴、藤田充苗、原田広志、“Ni基超耐熱合金設計のための広帯域ネットワークを利用した遠隔実験の試み”、鉄と鋼、Vol.85, (1999), 282-287.
14 M. Fujita, M. Utsumi and T. Noda: "Retrieval Transmutation and Decay Process of Nuclides Using Nuclear Reaction Database on Internet", Proc. 1998 Symp. on Nuclear Data, (1999), p.302-307 Tokai.
15 藤田充苗、春日井孝昌、岡田明、“インターネット上での溶接熱影響部特性予測システム”、溶接学会論文誌、Vo.17 (1999) p168-173.
16 宮本一代、藤田充苗、衣川純一、野田哲二、楊文、“SiCf/SiC 複合材料データベースの試作” 36回情報科学技術研究集会予稿集、(1999), p.133-137.
17 藤田充苗、春日井孝昌、岡田 明、“溶接熱影響部特性予測サブシステム”、第36回情報科学技術研究集会予稿集、(1999), p.133-137.
18 M. Fujita and J. Kinugawa: "Material Information System on Internet", Proc. SMiRT Post Conf. Semi. 13Th SAFE799, Kyungju, Korea Aug. 22-24, (1999), p.127-138.
19 M. Fujita and T. Noda, "A Plan and Present Status on Remote Laboratory Between MPA and NRIM", Proc. of 8th German-Japanese WS., (1998), p.86-89, Karlsruhe
20 J. Kinugawa and M. Fujita, "Some Problems with Predicting Creep Lifetime of Welded Joints", Proc. of 8th German-Japanese′s WS., (1998), p.86-89, Karlsruhe
21 藤田充苗、内海美砂子、野田哲二、“核変換と崩壊データのインターネット上での提供”、日本金属学会誌 Vol.63, (1999) p.1141-1144.
22 T. Kasugai and M. Fujita, "Atlas of CCT Diagrams for Welding", NRIM-Special Report No.99-02, (1999) p1-385.

23 J. Kinugawa, M. Fujita, T. Noda and K. Yagi, "Plans of Data-Free-Way in NRIM Site to Intelligent Database", Proceedings of 9th German-Japanese Chemical Information WS, (2000) p.68-69, Tsukuba.
24 H. Irie and M. Fujita, "Material Information System in NRIM", Proceedings of 9th German-Japanese Chemical Information WS, (2000) p.9-11, Tsukuba.
25 藤田充苗、“インターネットを通して幅広いニーズに応える「データフリーウェイ」の構築目指す”、M&E、(2000) p44-45.
26 藤田充苗、衣川純一、岡田 明、春日井孝昌、宮本一代、大谷成子、小島俊雄、小林秀雄、中原征治、“鉄鋼材料熱履歴データベースの利用例”、37回情報科学技術研究集会予稿集、(2000), p.103-107.
27 宮本一代、藤田充苗、松崎義昭、入江宏定、“材料情報の検索方法の検討”、37回情報科学技術研究集会予稿集、(2000), p.149-153.
28 藤田充苗、“分散型材料データシステムからの知識の発見”、学振122委員会報告、11月, (2000) , p.74-81.
29 藤田充苗、 宮本一代、入江宏定、” インターネット上の材料テキストデータの検索”、学振122委員会報告、7月, (2000) p138-141
30 大谷成子、小島俊雄、小林秀雄、中原征治、藤田充苗、衣川純一、“XMLを用いた溶接支援システムのプログラム連携”、学振122委員会報告、7月, (2000) p.126-129.
31 藤田充苗、宮本一代、岡田 明、春日井孝昌、衣川純一、“鉄鋼材料熱履歴データベースとその利用例”、情報管理、Vol.43, No.9 (2000) p.819-831.
32 藤田充苗、“溶接・接合情報のデータベース化とインターネット上での連携”、溶接学会誌、Vol.70 No.1 (2001) p.54-69.

(新聞)
(広帯域ネットワーク関連)
1 Business Extra, (1996) 11. 4.
High tech, high hopes (computer-focused business from job-producing network)
2 MSU News Bulletin, (1996) 11. 21
MSU serves as test site for ATM
3 Lansing State Journal, (1996) 11. 4
Computer Experts See more growth
4 日刊工業新聞、(1996) 12.6. (金)
動画送って研究協力 (日米の研究機関・大学広帯域網を使った実験)

機能調和酸化物新機能材料創製に関する研究
—状態を制御した分子線による合成過程制御—

科学技術振興調整費　総合研究

第２研究グループ
　矢田　雅規、齋藤　有紀
第１研究グループ
　羽多野　毅、石井　明
第４研究グループ
　知京　豊裕

平成９年度～平成11年度

要　約

遷移金属酸化物をはじめとする複酸化物系物質群は、一般に強い電子相関相互作用（電子相関効果）を示す。従来の電子機能材料が電子の持つ電荷の自由度だけを活用していたのに対し、これらの物質群は電子のスピンと電荷が複合した物性を示すことが知られており、より多彩な物性や機能の発現が期待できる。こうした酸化物を原子レベルで人工的に積層して複合機能を発現させることがこのプロジェクトの目標である。本研究では、そのプロセス基礎として、原子レベルで制御して酸化物を作成することを目的とし、銅酸化物を対象にその酸化反応-酸化物格子形成過程と反応のメカニズムを解析し、反応過程および酸化物格子形成の制御性を検証した。

1　緒　言

金属酸化物、とりわけ、３ｄ遷移金属酸化物は、磁性、誘電性、導電性、光学および電気光学特性に顕著な物性、機能を示す極めて興味深い材料である。なかでも、ペロブスカイト構造を持つ３ｄ遷移金属酸化物群は、“強電子相関系”として知られており、機能材料としては、高誘電体、強誘電体、磁性体、高温超伝導体等、様々な物性を示す。電子相関効果は、格子歪や格子内の元素置換、隣接する原子層からのキャリアの導入等によって制御可能であり、この特徴を利用して複数の金属酸化物を原子スケールで制御して人工的に積層できれば、構造上に無理がなく、かつ、新規な複合機能を持った人工格子が形成されることが期待できる。こうした金属酸化物人工格子による新機能発現の実現には、金属酸化物を設計通りに原子オーダーで制御しながら形成するための新しい技術の開発、並びにその制御形成過程の解明が不可欠である。

金属酸化物格子の形成過程を微視的に眺めていくと、金属原子と酸化反応分子の衝突過程にたどり着く。衝突によって生成される酸化物格子の反応経路は、衝突前の反応分子の“状態”（分子の運動の自由度（並進、回転、振動等）へのエネルギーの分配）に大きく依存する。本研究は、Cu酸化物を対象とし、酸化反応分子であるO_2分子について、（１）　O_2分子の状態は、如何に制御できるのか？　（２）　O_2分子の初状態が酸化物格子の形成にどのような影響を及ぼすのか？　（３）　O_2分子の初状態の制御により、如何に酸化物格子形成過程を制御して、狙いとする酸化物格子を形成させられるか？を明らかにすることを目的とする。

2　実験方法

2．1　超音速分子線発生装置による反応分子の状態制御

反応分子の状態を制御するために超音速分子線法を用いた。　超音速分子線とは、気体が圧力の高い状態から真空中に断熱膨張することにより、気体分子の並進、回転、振動分布が極低温、かつ、分子の流速が超音速となった孤立分子流のことである。本研究のために試作した超音速分子線発生装置は、高圧の気体を真空中に噴出させるためのパルス分子バルブ、噴出した気体を断熱膨張させるための真空槽からなる。真空槽は、気体が噴出するにも関わらず高い真空度を維持するこが必要であり、そのため３段階の差動排気系を有する。この装置を用い、超音速のO_2分子線を発生させ、O_2分子の状態制御を行った。

本装置では、パルス分子バルブ（最短開口時間：200 μs、変調周波数：100 Hz）を用いることにより分子の噴出

時間を連続的な噴出に比べて短縮し、さらに第１差動排気真空槽部の排気には、低真空中でも排気特性の劣化しない広帯域排気ターボ分子ポンプ（排気速度：450 l/s）-高排気速度油回転ポンプ（排気速度：35 m^3 /h）を用いて気体噴出時の真空度の低下を極力抑えた。これにより、断熱膨張後のO_2分子の並進温度を最低7.6 Kまで冷却することができた。また、膨張前の酸素気体にHe気体を混合することにより、断熱膨張後の酸素分子の並進速度を変化させ、その並進エネルギーを70 meV～325 meVの範囲で制御して変化させた。これら酸素分子の並進エネルギーおよび回転・振動温度およびそれらの制御性について飛行時間質量分析法（Time-of flight:TOF)を用いて計測、評価した。

２．２　酸化物格子形成過程の解析

超音速分子線発生装置により並進エネルギーを制御したO_2分子線を発生させ、この分子線を超高真空中（2×10^{-8} Pa以下）でCu(001)表面に入射する。 O_2分子の吸着確率をKing and Wells 法[1]を用いて測定し、表面から散乱、脱離するO_2分子の空間強度、並進エネルギー分布を飛行時間質量分析法を用いて解析した。さらに、 O_2分子吸着、酸化物格子形成に伴う表面近傍の構造の変化、生成酸化物の構造等を表面電子回折法（低エネルギー電子回折法および反射高エネルギー電子回折法）を用いてその場観察した。

３　結果と考察

３．１　反応分子の状態制御

図１に超音速分子線の発生の模式図を示す。 貯気槽部にある、圧力P_0, 温度T_0の理想気体が、直径Ｄの噴出口（ノズル）から圧力 Pbの低圧側（$P_b \ll P_0$）へ噴出する場合を考える。貯気槽部での気体の平均自由行程が、ノズルの直径Dよりも十分小さければ、分子は噴出直後お互いに衝突を繰り返しながら断熱膨張し、次第に並進速度の揃った流れを形成する。 やがて衝突がなくなったところで断熱膨張が終了し、そこで分散の小さい並進速度分布を持った、互いに衝突のない孤立分子の流れとなる。並進速度分布のせばまり、すなわち、並進温度の低下とともに、分子の回転や分子内振動などの分子自由度の分配関数も減少する。図２にO_2超音速分子線についてのTOFスペクトル（プロット）と理論曲線を示す。この実験条件は、貯気圧が1.2atmである。最適化した理論曲線から求められた並進速度uは673.72 m/s、マッハ数11.4、並進エネルギー 75.3 meV、並進温度T_t = 8.55 Kである。このような超音速分子線の速度分布を室温、1atmにおいて平衡状態にあるO_2の速度分布と比較したのが図３である。室温で平衡状態にあるO_2の速度分布は、400 m/s付近で最大となり、その分布の広がり($\Delta v/v$)は、1.13なる。一方、超音速分子線の方は、速度分布が670 m/s付近で最大となり、分布の広がりは0.11と平衡状態の場合に比べ１桁以上小さくなっている。 O_2

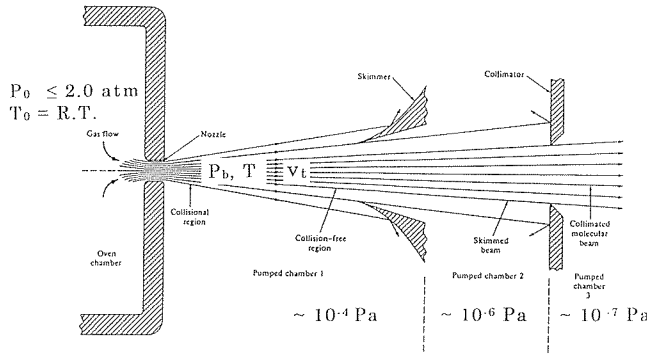


図１　超音速分子線発生の模式図

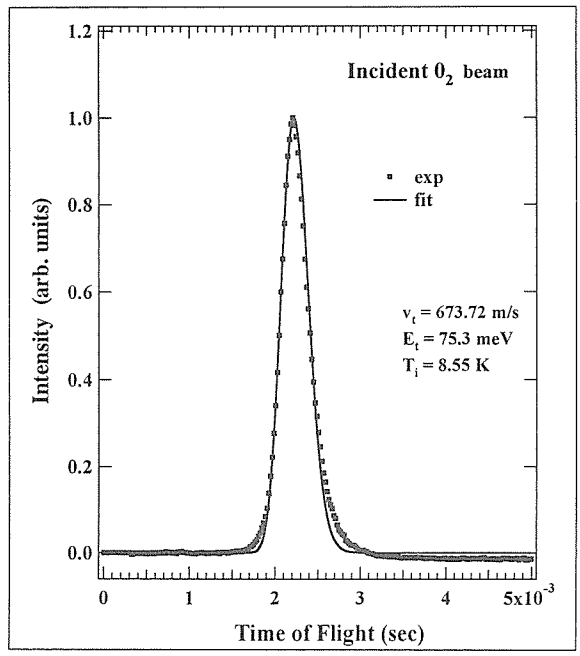


図２　O_2超音速分子の飛行時間型質量分析（ＴＯＦ）スペクトルとその論理曲線貯気圧P0：1.2atm、並進速度ｕ：673.72m/s、マッハ数Ｍ：11.4、並進エネルギーEt：75.3m/s、並進温度 T_t：8.55K.

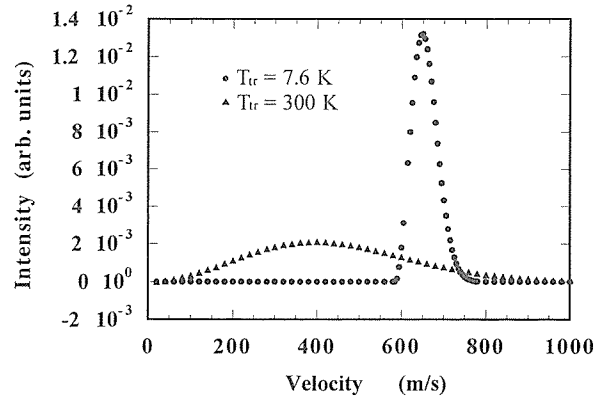


図３　O_2超音速分子線および室温と熱平衡状態にあるO_2分子の速度分布の比較

分子の回転温度T_rついては、気体の膨張前後のエンタルピー変化と並進から回転へのエネルギー移動の際のエネルギー保存を考慮すると、２原子分子については次のような関係式が成り立つ。

$$T_0=5T_t/7 + 2T_r/7 + mu/7k \qquad (1)$$

ここで、T_0は貯気圧の温度、T_tおよびuはそれぞれ超音速分子線の並進温度および並進速度、mは分子の質量、kはボルツマン定数である。通常、T_0は室温であり、例えば図２の結果より得られたTおよびuを(1)式に代入すると、この分子線の回転温度は、152.23 Kなる。この値は、並進温度の8.55 Kと比較すると１桁以上大きい。これは、O_2分子においては、並進-回転遷移の断面積が大きく並進から回転へのエネルギー変換が断熱膨張の途中の段階から起きなくなっていることを示している。図４は、O_2の貯気圧を変化させた場合の、O_2の並進速度の変化を、また、図5は、HeにO_2を混合させた気体を用いて超音速分子線を発生させたときのO_2分子の並進速度のO_2/He混合比依存性を示す。こうして、貯気圧や不活性気体との混合比を変化させることによってO_2分子の並進速度を650 m/s～1400 m/sの範囲で制御して変化させられた。これは、並進エネルギーにして、70 meV～ 325 meVの範囲の変化に相当する。

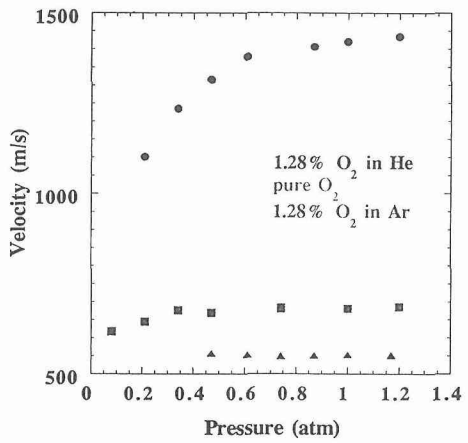


図４　貯気圧を変化させた場合のO_2超音速分子線の並進速度の変化

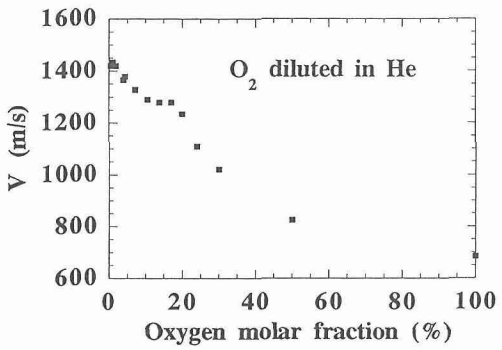


図５　O_2-He混合気体の混合比(O_2/He)とO_2超音速分子線の並進速度との関係　貯気圧：1.5atm

３．２　Cu酸化物格子の形成素過程

図６は、Cu(001)表面にO_2分子を照射したときの表面構造変化を反射高エネルギー電子回折法で観察したものである[2]。O_2分子は清浄なCu(001)表面上では室温以上で解離吸着する。解離吸着した酸素原子は、吸着量が少ない場合には、無秩序に配列するが、吸着量が増すにつれ秩序配列し、やがて熱的に安定なCu-O２次元格子を形成する（図６(Ⅱ)）。この構造は、〈100〉方向に沿ったCu原子列が４列おきに欠損し（missing-row）、その２次元基本格子はCu(001)の基本格子に対して45°回転し、かつ、$2\sqrt{2}\times\sqrt{2}$の長周期であることが報告されており[3-5]、Cu(001)-$(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})$R45°-O再配列構造と称される。その構造モデルを図７に示す。このCu-O２次元格子は、酸素原子が0.5原子層（monolayer)で形成が完了する。さらに酸素原子が解離吸着すると、Cu-O２次元格子の上にCu_2O３次元微結晶が形成される（図６(Ⅲ)）。こうして、Cu(001)表面における酸化物格子の形成過程は、（１）Cu(001)面上でのO_2分子の解離吸着、（２）Cu-O２次元格子形成、（３）Cu-O２次元格子上での O_2分子の解離吸着、（４）Cu_2O３次元微結晶形成、と進行することが明らかとなった。

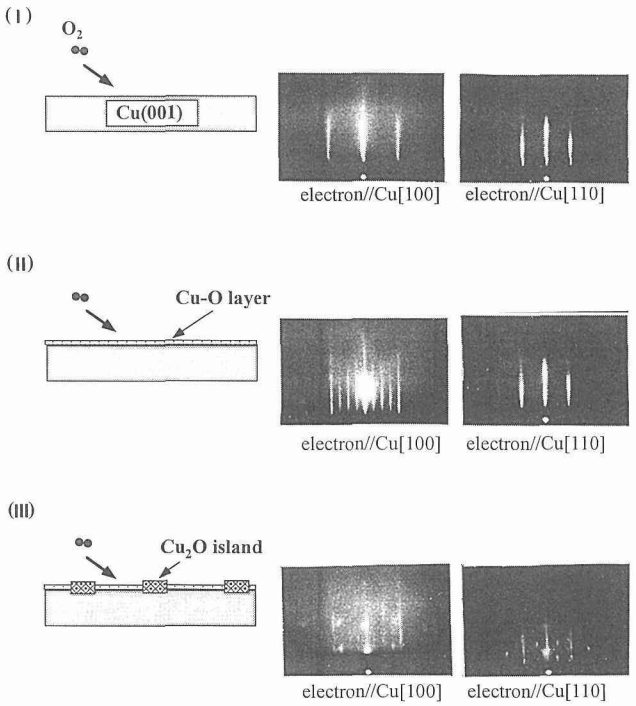


図６　Cu(001)表面におけるCu酸化物格子形成過程の模式図とそれに対応する表面電子回折模様（反射型高エネルギー電子回折模様：RHEED patterns）（Ⅰ）清浄なCu(001)表面　（Ⅱ）Cu-O 2次元格子：Cu(001)-$(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})$R45°-O　（Ⅲ）Cu-O 2次元格子上の$Cu_2O$ 3次元微結晶

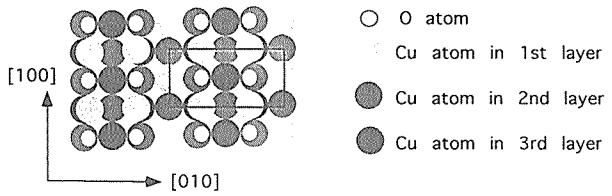


図7　Cu(001)-(2√2×√2)R45°-O構造モデル

3．2．1　Cu(001)面上での O_2分子の解離吸着とCu-O 2次元格子形成

清浄なCu(001)面に並進エネルギーを制御したO_2分子を入射させた。図8に、Cu(001)表面上でのO_2分子の解離吸着確率の並進エネルギー依存性を示す。解離吸着確率は、O_2分子の並進エネルギーが増すにつれて増大する。また、並進エネルギーについては、表面垂直方向の成分のみが解離吸着に寄与する。一方、表面から散乱されるO_2分子については、表面垂直方向の散乱強度はきわめて弱く、鏡面反射に相当する角度に鋭い強度分布を持っている。こうした傾向は、表面温度にはほとんど影響されない。これらの結果から、この解離吸着は、O_2分子が表面に衝突した際の直接活性化過程によって進行すると結論できる。

また、表面に入射するO_2分子の表面垂直方向の並進エネルギー成分のみが解離吸着に寄与することから、ポテンシャルエネルギーの波形（corrugation)は平坦であることがわかる。表面における解離吸着サイトとして、しばしば表面ステップが重要な役割を果たすことが報告されている[6-9]。しかしこの系においては、表面に入射するO_2分子の並進エネルギーが増加するだけで直接解離吸着の確率が0.8以上になり得ることから、表面ステップのところで優先的に直接解離吸着が起きているとは考えにくい。走査トンネル顕微鏡によるその場観察においても、O_2解離吸着に起因するCu(001)-(2√2×√2)R45°-O再配列構造がテラスで形成され始めることが確認されており[10]、我々の結論とは矛盾しない。しかし、解離吸着したO原子が即座にCu(001)-(2√2×√2)R45°-O再配列構造を形成するわけではない。解離吸着したO原子は、その被覆率が低いときは、無秩序に配列し、被覆率が増すにつれて準安定な2×2構造を経て、被覆率0.34以上で安定な2√2×√2再配列構造となる[11]。この2√2×√2再配列構造は、表面温度が500 K～650 Kの領域で最も大きなドメインを形成し、それ以上の温度では、ファセッテイング、O原子のCuバルク内への拡散等が生じる。これらの結果から、Cu-O 2次元格子の形成は、表面に入射するO_2分子の解離吸着速度が律速であり、従って、格子形成の速度を高めるためには、表面に入射するO_2分子の並進エネルギーが高いほどよく、また、格子の完全性を高めるには、表面温度が500 K～650 K範囲に設定することが必要である。

3．1．2　Cu-O 2次元格子上での O_2分子の解離吸着とCu_2O 3次元微結晶形成

図9に、Cu-O 2次元格子上に入射したO_2分子の吸着確率の並進エネルギー依存性を示す。吸着確率は、並進エネルギーが小さいほど促進する。これは、清浄なCu(001)表面上での場合と全く逆の傾向である。表面で解離吸着しないO_2分子は表面から散乱・脱離する。散乱・脱離したO_2分子の並進エネルギーおよび並進温度を飛行時間法により解析した。表面から散乱・脱離するO_2分子の並進温度は表面温度より低くなっている。これは、表面に入射したO_2分子が並進エネルギーを散逸して表面に一旦捕獲(trapping)され、前駆状態を経て、解離吸着あるいは脱離に移行することを意味する。従って、並進エネルギーが低い方が表面でのエネルギー散逸により捕獲されやすい。また、脱離分子の並進温度が表面温度より低くなっていることは、前駆状態からの脱離には活性障壁が存在しないこと、および並進エネルギーが他の内部エネルギー（回転、振動等）に移行

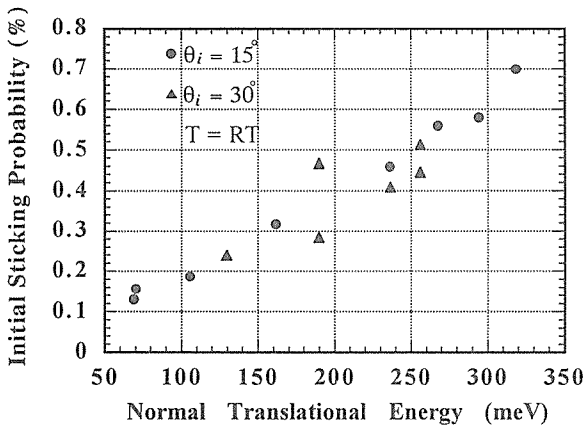


図8　Cu(001)表面に入射するO_2分子の並進エネルギーとO_2分子の解離吸着確率との関係

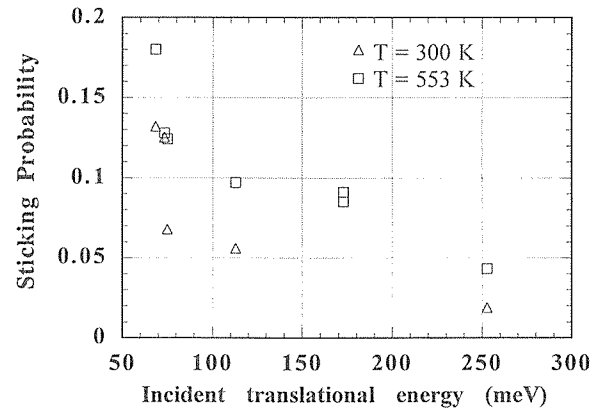


図9　CuO 次元格子上に入射したO_2分子の吸着確率の並進エネルギー依存性

することを示唆する。こうした解離吸着が進行するとやがてCu_2Oの３次元微結晶がエピタキシャル成長し始める(図６(Ⅲ)。 表面温度が高いほどO_2分子の解離吸着の確率は増大し、エピタキシャル成長するCu_2O3微結晶の結晶性も良くなる。これらの結果から、Cu_2O３次元微結晶の形成を促進させるには、表面に入射するO_2分子の並進エネルギーを低くし、表面温度を高めることが効果的であることがわかる。

4 結　言

反応分子の状態（主として並進エネルギー）の制御が可能な超音速分子線装置を開発し、これを用いてCu酸化物格子の形成過程について分子論的な知見を得た。また、酸化物格子を形成する際の反応分子であるO_2分子の並進エネルギーの制御が酸化物格子の原子レベルでの制御形成に非常に有効であることを実証した。

開発した超音速分子線装置によりO_2分子の並進温度を7.6 Kまで冷却し、かつ、その並進エネルギーを 70 meV～325 meVの範囲で自在に制御することができた。Cu酸化物格子の形成過程は、初期のCu-O２次元格子の形成、それに続くCu_2O３次元格子の形成へと進行する。これら両形成過程における律速は、 O_2分子の解離吸着にあることを明らかとした。Cu-O２次元格子形成の際に起きるO_2分子の解離吸着では、表面に入射したO_2分子の直接衝突により解離反応が起き、 O_2分子の並進エネルギーが高いほど解離吸着確率が増大する。一方、Cu_2O３次元格子形成の際のO_2分子の解離吸着では、表面に到達したO_2分子は一旦表面に捕獲され、表面の熱活性によりO_2分子が解離する。この解離吸着過程では、 O_2分子の並進エネルギーが低いほど解離吸着の確率が増大することを明らかとした。

参 考 文 献

1) D.A. King and M.G. Wells, Surf. Sci., 29(1972)454.
2) M.Yata and H.Rouch, Appl. Phys. Lett., 75(1999)1021.
3) H.C. Zeng, R.A. McFarlane and K.A.R. Mitchell, Surf. Sci. Lett., 208(1989)L7.
4) M. Wuttig, R. Franchy and H. Ibach, Surf. Sci. Lett., 224(1989)L979.
5) F.M. Leibsle, Surf. Sci., 337(1995)51.
6) B. Lang, R.W. Joyner and G.A. Somorjai, Surf. Sci., 30(1972)454; S.M. Davis and G.A. Somorjai, in The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis, edited by D.A. King and D.P. Woodruff (Elsevier, Amsterdam, 1982), p.217; R.D. Ramsier, Q. Gao, H.Neergaard Waltenburg and J.T. Yates, Jr., J. Chem. Phys., 251/251 (1994)6837.
7) T. Zambelli, J. Wintterlin, J. Trost and F. Ertl, Science, 273(1996)1688.
8) P. Kratzer, E. Pehlke, M. Scheffler, M.B. Raschke and U. Höfer, Phys. Rev. Lett., 81(1998)5596.
9) S. Dahl, A. Logadottir, R.C. Egeberg, J.H. Larsen, I. Chorkendorff, E. Tönqvist and J.K. Nϕrskov, Phys. Rev. Lett., 83(1999)1814.
10) F. Besenbacher, F. Jensen, E. Lægsgaard, K. Mortensen and I. Stensgaard, J. Vac. Sci. Technol., B9(1991)874.
11) M. Wuttig, R. Franchy and H. Ibach, Surf. Sci., 213(1989)103.

研 究 発 表

(口　頭)

1) Role of oxygen adatoms in homoepitaxial growth, M. Yata, H. Rouch and K. Nakamura, Material Research Society Symposium, 1998.4, San Francisco.
2) Kinetics of the initial oxidation of Cu(001)surface, M. Yata, 14th International vacuum Congtress and 10th International Conference on Solid Surface, 1998.8, Birmingham.
3) Control of the initial oxidation on Cu(001) surface using supersonic molecular beam technique, M. Yata, 1st International Symposium on Automic Scale Processing and Novel Properties in Nanoscopic Materials, M. Yara, 1998. 11, Osaka.
4) Cu(001)表面における酸素分子の吸着－脱離の動的過程、矢田雅規、日本物理学会、1998.3
5) Cu(001)表面初期酸化の動的過程、矢田雅規、日本物理学会、1998.9
6) Dynamics of Cu_2O initial formation on Cu(001)surface, M. Yata, 日本MRS学術シンポジウム、1998. 12
7) Cu(001)表面上酸素分子の解離吸着の動的過程、矢田雅規、第18回表面科学講演大会、1998. 12
8) Cu(001)表面の初期酸化のカイネテイクス、矢田雅規、第22回表面科学研究会、1999. 3
9) 並進エネルギーを選択した酸素分子によるCu(001)初期酸化の制御性、矢田雅規、第46回応用物理学会、1999. 3
10) The interactionof O_2 molecules with clean and O-covered Cu(001), M. Yata, 18th European Conference on Surface Science, 1999. 9, Vienma.
11) Cu(001)表面上酸素分子の吸着・錯乱過程、矢田雅規、齋藤有紀、第19回表面料学講演大会、1999. 12

12) Cu(001)-2√2×√2-O表面上O_2分子の吸着・錯乱過程、矢田雅規、齋藤有紀、第47回応用物理学関係連合講演会、1999. 3
13) マイクロ波放電による水素原子パルスビーム装置の制作、久保敦、北島正弘、矢田雅規、福谷博仁、1999. 12

(誌　上)
1) Kinetics of oxygen surfactant in Cu(001) homoepitaxial growth, M. Yata, H. Rouch and K. Nakamura, Phys. Rev. B56(1997)10579.
2) Cu(001)ホモエピタキシャル成長おける酸素サーファクタントの運動学的挙動、矢田雅規、Herve Rouch, 中村恵吉、表面科学、19(1998)92.
3) Role of Oxygen adatoms in homoepitaxial growth of Cu(001), M. Yata, H. Rouch and K. Nakammmura, Material Research Society Symposium Proceedings vol. 528(1998)59.
4) An interpretation of the temperature-dependent growth mode of copper on the Cu(001)-(2√2×√2) R45°-O surface, K. Nakamura and M. Yata, Surf. Sci. 417(1998)268.
5) Control of the initial oxidation on Cu(001) surface by selection of translational energy O2 molecules, M. Yata and H. Rouch, Appl. Phys. Lett., 75(1999)1021.
6) Precursor-mediated dissociation and trapping desorption of oxygen on Cu(001)-(2√2×√2)R45°-O surface, M. Yata and Y. Saitoh, J. Chem. Phys., in press.
7) Cu(001)表面上の酸素分子の錯乱・吸着過程、矢田雅規、齋藤有紀、表面科学（印刷中）

QOLを指向した生体融和材料の新創出に関する研究

科学技術振興調整費総合研究
生体融和材料研究チーム
塙　隆夫、中澤興三、丸山典夫、山本玲子、廣本祥子、角田方衛*、慕　鷹
非周期系物質・材料研究チーム
蔡　安邦
物性解析研究部
小林　剛
平成９年度～平成１１年度

*退官
**現在：京都大学

要　約

細胞増殖阻害能の高い金属元素、DNA障害性を有する金属元素、アモルファス合金の疑似体液中における耐食性改善に有効な添加金属元素が明らかにされ、生体融和性に優れた新アモルファス合金の開発に有用な情報を集積した。また、これらの情報、既存アモルファス合金の生体疑似環境での耐食性に及ぼす添加元素の影響および合金のアモルファス化における経験則を基に、新たなTi基アモルファス合金を開発した。本課題で得られた細胞毒性、細胞接着特性、生体疑似環境下における耐食性及び耐久性評価技術は、新アモルファス合金の評価に有用であるばかりでなく、金属系生体材料の研究に大いに貢献するものである。

1　緒　言

既存の金属系生体材料は、安全性、親和性、耐食性、耐久性等に問題があることが指摘されている。一方、生体内には余分のものを埋込む空間が元々ないので、脊椎固定器具、ボーンプレート、人工関節、センサー等はダウンサイジングが望まれている。アモルファス合金は一般に同組成の結晶合金と比較して、機械的強度および耐食性に優れるため、小型生体材料の素材として適していると考えられる。本研究は、上記のことを考慮して、生体に対して化学的・力学的刺激が低く、高い生体親和性を有し、耐食性、耐摩耗性、疲労強度の高い生体融和アモルファス合金の開発を目指した基礎研究を行うこととした。

本課題の目標は、1)金属元素の細胞毒性データの収集及び細胞毒性発現機構の解明、2)材料表面の細胞接着性の定量的評価、3)生体用アモルファス合金の試作およびその耐食性の解明、4)アモルファス合金の生体疑似環境下での耐久性評価方法の開発である。

2　生体材料の細胞毒性に関する研究

2．1　方法

4種類の細胞、マウスマクロファージJ774A.1、ヒト子宮上皮癌細胞HeLa S3、ヒト神経芽細胞IMR-32、ヒト正常二倍体線維芽細胞IMR-90を用いて、12種類の金属イオンの細胞毒性評価を行い、既に得られている結果と比較し、金属イオンの細胞毒性の細胞種依存性を検討した。

金属イオンのDNA障害性を明らかにするために、細菌を用いた簡易変異原性試験法であるumu-テストにより、約40種の金属イオンについて変異原性評価を行った。

金属イオンの細胞毒性発現機構を明らかにするために、蛍光プローブを用いて個々の細胞内のDNA量を測定し、金属イオンが細胞周期に及ぼす影響を調べた。

2．2 結果

金属イオンの細胞毒性評価を行った結果を、既に得られているマウス線維芽細胞L929、マウス骨原性細胞MC3T3-E1の結果と共に図１に示す。また、金属イオンのIC_{50}（細胞増殖率が50%となる金属イオン濃度）の各細胞間における相関性を調べた結果を表１に示す。この6種類の細胞で比較する限り、マクロファージについては若干相関性が低いものの、金属イオンの各細胞間の細胞毒性の相関係数は0.7-0.9であった。

変異原性評価結果を表２に示す。変異原性が認められた金属イオンは、変異原性が現れる濃度の低い順にCu^{2+}、V^{3+}、Cu^{+}、Rh^{3+}、$Cr_2O_4^{-}$、Ir^{4+}、Mg^{2+}であった。Rh^{3+}、Ir^{4+}は代謝酵素（S-9 mix）共存下、非共存下いずれも変異

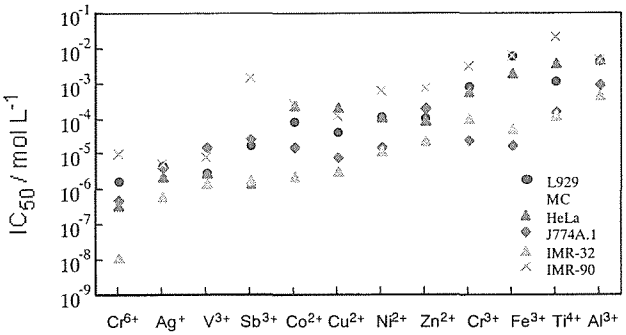


図１　各細胞に対する金属イオンの細胞毒性

表１　金属イオンの細胞毒性の細胞種間相関性

	L929* (n=43)	MC3T3-E1* (n=43)	J774A.1 (n=12)	HeLa 53 (n=12)	IMR-32 (n=12)	IMR-90 (n=12)
L929*	-	082	0.69	0.94	0.90	0.89
MC3T3-E1*	082	-	0.70	0.82	0.73	0.73
J774A.1	0.69	0.70	-	0.69	0.87	0.70
HeLa 53	0.94	0.82	0.69	-	0.89	0.80
IMR-32	0.90	0.73	0.87	0.89	-	0.83
IMR-90	0.89	0.73	0.70	0.80	0.83	-

細胞種の相関性は IC_{50}（細胞の増殖率を 50%に低下させる培地中の金属塩濃度）の相対値に基づいて求めた。n は細胞毒性評価を行った金属イオンの種類。*L929 と MC3T3-E1 のデータは当研究室における過去の研究結果から引用した。

表２　umu-テストによる金属イオンの変異原性評価結果

	S-9 mix (-)	C_{max} (mol L^{-1})	S-9 mix (+) (mol L^{-1})	C_{max} (mol L^{-1})
$CuCl_2$	-	−	+	1.57×10^{-5}
VCl_3	-	−	+	3.93×10^{-5}
CuCl	-	−	+	1.57×10^{-4}
$RhCl_3$	++	9.72×10^{-5}	+++	1.94×10^{-4}
$K_2Cr_2O_7$	-	−	+	3.85×10^{-4}
$IrCl_4$	+	1.56×10^{-3}	++	1.56×10^{-2}
$MgCl_2$	+	4.11×10^{-3}	-	−

S-9 mix（酵素代謝）共存下、非共存下いずれも変異原性を示さなかった金属塩は、$Al(NO_3)_3$、$AgNO_3$、$BaCl_2$、$BeSO_4$、$Bi(NO_3)_3$、$CdCl_3$、$CoCl_3$、$Cr(NO_3)_3$、CsCl、$FeSO_4$、$FeCl_3$、$GaCl_3$、$HfCl_4$、Hg_3Cl_3、$HgCl_3$、$InCl_3$、LiCl、$MnCl_3$、$NbCl_5$、$NiCl_2$、$Pb(NO_3)_2$、$PbCl_2$、RbCl、$RuCl_3$、$SbCl_3$、$SnCl_3$、$SrCl_3$、$TaCl_5$、$TiCl_4$、$TlNO_3$、$Tl(NO_3)_3$、VCl_3、WCl_6、YCl_3、$ZnCl_3$ である。金属塩は水溶液中で解離して金属イオンを生じる。

原性を示したが、その程度は酵素共存下の方が強かった。Cu^{2+}、V^{3+}、Cu^{+}、$Cr_2O_4^{-}$は酵素共存下でのみ変異原性を示し、Mg^{2+}は酵素非共存下でのみ変異原性を示した。

金属イオンがHeLa S3の細胞周期に及ぼす影響を調べた結果、以下のことがわかった。①金属イオンはその濃度に依存して細胞周期に影響を及ぼす。②金属イオンが細胞周期に影響を及ぼすパターンとして、i）S期の細胞の割合が増加する（Sn^{2+}）、ii）G2-M期の細胞の割合が増加する（Cd^{2+}）、iii）G2-M期の細胞の割合が低下する（Mn^{2+}、Li^{+}）、iv）G2-M期の細胞の割合が一旦低下した後、増加する（Tl^{+}、Tl^{3+}、In^{3+}、Be^{2+}、Ag^{+}）、v）G1-0期の細胞の割合が低下する（Hg^{+}、Ga^{3+}、Pd^{2+}、Ir^{4+}）、vi）DNA量が変化する（Hg^{2+}、Ti^{4+}）例が確認された。

２．３　考察

計6種類の細胞について12種類の金属イオンの細胞毒性を比較したところ、細胞間で高い相関性が認められたことから、金属イオンの細胞増殖阻害効果は細胞種間で差が小さいと予想される。細胞にとって増殖は最も基本的な機能の一つであり、細胞間で共通した機構であると推測される。したがって、金属イオンが細胞に作用する機構も共通性が高く、細胞毒性評価結果も高い相関性を示したと考えられる。また、得られた結果はどの細胞に対しても相対的に細胞毒性の低い金属元素が存在する可能性を示唆しており、このような金属元素で構成された合金を開発することにより、より生体適合性の高い生体用金属材料が実現することが期待される。

これまで金属イオンの変異原性について40種に及ぶ金属イオンについて系統的・定量的に調べたデータは存在せず、貴重な成果である。本研究において変異原性が認められたCu^{2+}、V^{3+}、Cu^{+}、Rh^{3+}、$Cr_2O_4^{-}$、Ir^{4+}、Mg^{2+}に関しては、これらのイオンが引き起こすDNA損傷が引きがねとなって、細胞毒性が生じている可能性がある。変異原性が認められなかった他の金属イオンに関しては、DNA損傷以外の機構によってその細胞毒性が生じていると推察される。これらの知見は、金属イオンの細胞毒性発現機構解明に有用であると考えられる。

金属イオンが細胞周期に及ぼす影響は幾つかのパターンに分類できる可能性が高いこと、またそのパターンは金属イオンの種類により違うことが示された。これは、金属イオンの細胞毒性発現機構が幾つかの型に限定されることを示しており、今後の金属イオンの細胞に対する作用機構を解明するための大きな手がかりとなりうる。また、これまでに金属イオンが細胞周期に及ぼす影響を系統的に調べた例はなく、金属イオンが細胞の特定の機能あるいは器官に及ぼす影響を明らかにすることは、材料の生体に対する毒性のより正確な評価に寄与すると考えられる。

さらに金属イオンの細胞に対する作用機構解明を進めるために、細胞の有する各機能について金属イオンの障害性を評価していく必要がある。また、将来的には細胞による金属イオンの摂取速度や機構について明らかにすることが望ましい。

３　生体材料の細胞接着性に関する研究

３．１ 方法

材料―細胞間剪断接着力測定装置により、ガラス表面上で培養したマウスおよびヒト由来の細胞数種の接着特性を測定し、既に得られているマウス線維芽細胞の結果と比較した。

材料―細胞間剪断接着力測定装置により、細胞外マトリックスタンパク質（コラーゲン、フィブロネクチン）で被覆した材料表面上で培養した細胞の接着特性を測定し、非被覆表面と比較した。

材料―細胞間剪断接着力測定装置により、Ti、Au、Ag、Cr、Al、Pd蒸着膜上で培養した細胞の接着特性を測定し、純金属表面の細胞接着性を評価した。

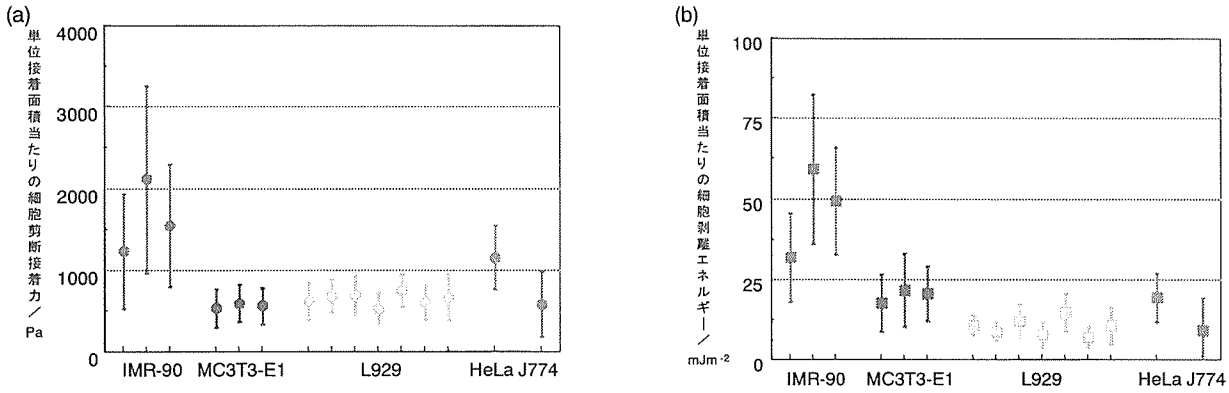


図２　種々の細胞のガラスに対する単位接着面積当たりの細胞剪断接着力（a）と細胞剥離エネルギー（b）

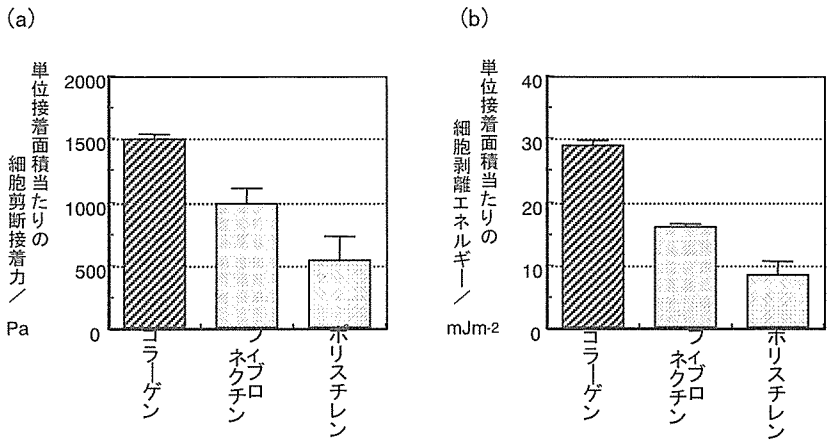


図３　細胞外マトリックス被覆表面に対する単位接着面積当たりの細胞剪断接着力（a）と細胞剥離エネルギー（b）

３．２ 結果

ガラスに対するIMR-90、MC3T3-E1、L929、J774A.1、HeLa S3の細胞接着特性を測定した結果を図２に示す。IMR-32の細胞剪断接着力は装置の測定限界以下であり、測定できなかった。単位接着面積当たりの細胞剪断接着力及び細胞剥離エネルギーは細胞種によって異なり、最も高いIMR-90は、最も低い細胞と比較して接着力で倍以上、剥離エネルギーでは3～5倍高い値を示した。

コラーゲンあるいはフィブロネクチン被覆ポリスチレン表面及び非被覆ポリスチレン表面に対するL929の細胞接着特性を図３に示す。被覆表面上の細胞は非被覆表面上の細胞よりも有意に高い接着特性を有することが明らかになった。

各金属蒸着膜に対するL929の接着特性をコントロール（ガラス）で規格化した値を図４に示す。Ti、Crに対する単位面積当たりの細胞剪断接着力及び細胞剥離エネルギーはガラスに対する値とほぼ同じだが、Al、Ag、Au、Pdに対してはガラスよりも有意に低い値を示した。金属蒸着膜を作製したシャーレ内に放置した培地を分析したところ、各金属元素が35-200 ppbの濃度で検出された。このことから、溶出金属イオンが金属蒸着膜に対するL929の接着性に影響する可能性が示唆された。

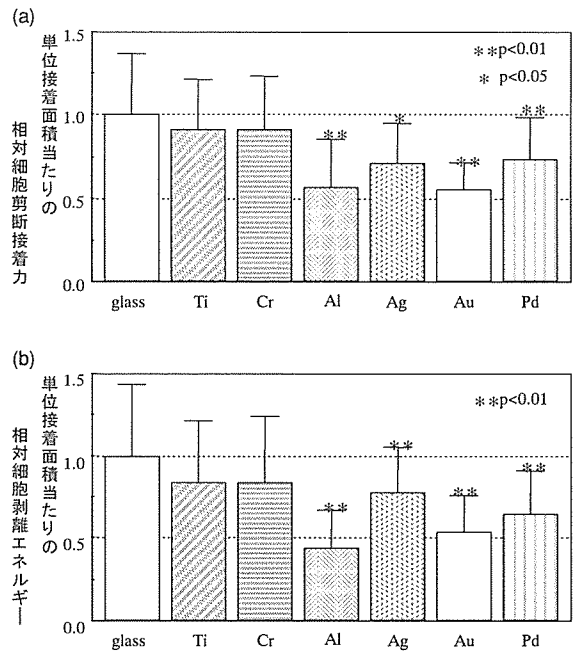


図４　金属蒸着に対する単位接着面積当たりの細胞剪断接着力（a）と細胞剥離エネルギー（b）
いずれもガラスに対する値を１として相対的に示した

3．3 考察

ガラス上に接着したマウスおよびヒト由来の細胞数種の接着特性を測定した結果、材料—細胞間の接着特性は細胞の種類により異なることがわかった。同じ線維芽細胞であっても、ヒト由来の細胞はマウス由来の細胞に比べて細胞接着面積当たりで2倍以上高い細胞剪断接着力および細胞剥離エネルギーを持つことが判明した。これまで、細胞の種類により材料に対する接着特性が異なることを定量的に明らかにした例はなく、これらの結果は、材料—細胞間の定量的接着特性評価法の確立や細胞の力学的性質の解明に有用である。

コラーゲンあるいはフィブロネクチン被覆表面は、非被覆表面よりも有意に高い細胞接着特性を示すことから、これら細胞外マトリックスで材料表面を被覆することにより、材料の細胞接着性を向上させることが出来ることが判明した。一方、細胞がこれらの生体由来タンパク質上で、人工材料上よりも大きな接着特性を示すということは、材料—細胞間の接着機構が、生体内組織における細胞の接着機構と異なっている可能性も示唆しており、今後の材料—細胞間接着機構の解明に有用な知見である。

純金属蒸着膜に対するL929の細胞接着特性を調べた結果、細胞の接着特性は金属の種類により異なること、また培養液中に溶出した金属イオンが細胞の接着特性を変化させる可能性が示唆された。これまでに純金属表面の細胞接着性を定量的に評価し比較したデータはなく、金属の種類によりその細胞接着性が異なることを明らかにした意義は大きい。また、Ti、Crのように、培地中の耐食性が高く、また表面酸化皮膜を有する金属の方が、他の金属よりも高い細胞接着性を示したことは、今後の金属系生体材料の開発指針の一つとして注目すべきであろう。

現在のところ、金属材料表面に対する細胞の接着機構は解明されておらず、材料表面の細胞接着性を制御指針は得られていない。今後、細胞接着性を制御された材料表面開発のために、材料—細胞間の接着特性の定量的評価により細胞接着性の高い材料表面を明らかにし、材料—細胞間の接着機構の解明を進める必要がある。

4　生体用アモルファス合金系探索と試作

4．1 方法

実用的な大きさの材料作製が可能な既存の$Pd_{78}Si_{16}Cu_6$および$Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$アモルファス合金の腐食挙動に及ぼす置換元素の影響について検討を行った。Pd基合金についてはCuをCrで置換した結晶性合金およびアモルファス合金を作製し、リン酸塩類緩衝溶液(PBS(-))中において分極を行い、腐食電位(E_{corr})、腐食電流密度(I_{corr})等の分極曲線上の腐食特性値を求めた。Zr基合金についてはNiをCr、Nb、Pd等で置換した合金を作製し、PBS(-)中における分極試験より分極抵抗(R_p)、浸漬電位(E_{open})および孔食電位(E_{pit})を求めた。これらの合金の耐食性に寄与した元素および細胞毒性の低い元素を用いて、合金のアモルファス化のための経験則に基づいて新規Ti基アモルファス合金の試作を行った。試作は液体急冷法によって行った。

4．2 結果および考察

$Pd_{78}Si_{16}Cu_{6-x}Cr_x$アモルファス合金のPBS(-)中における$I_{corr}$はCr含有量の増加にしたがって減少し、腐食速度が低下することが明らかになった。I_{corr}はμA cm^{-2}オーダーであることから、Pd基アモルファス合金の腐食速度は低いことが示唆された。同じ組成の結晶性合金のI_{corr}はアモルファス合金よりも10倍ほど高い値を示し、生体用金属材料においては合金のアモルファス化により耐食性の向上が図れることが明らかになった。$Zr_{60}M_5A_{17.5}Cu_{27.5}$アモルファス合金の$R_p$および$E_{pit}$はそれぞれM = Ti、Mn、Ni、Nb、Pd、Inのとき（図5）およびM = Ti、Nb、Inのときに高かった。これらの元素を用いることで生体内での耐食性に優れるアモルファス合金が得られることが明らかになった。

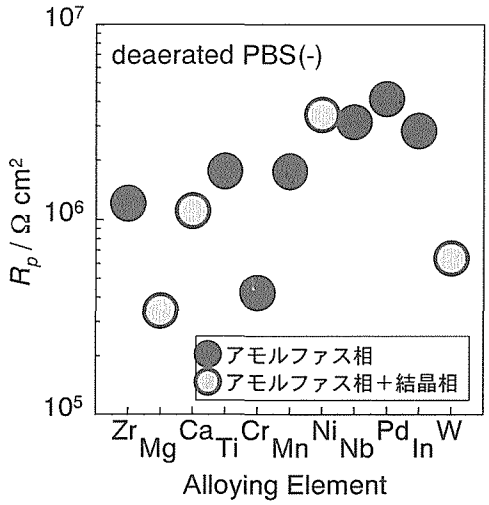


図5　$Zr_{60}M_5AL_{7.5}CU_{27.5}$アモルファス合金の脱気PBS(-)中における分極抵抗

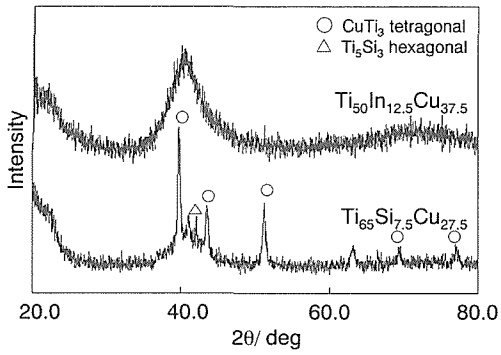


図6　試作Ti基アモルファス合金のX線回析パターン

Ti-In-Cuの組成で、X線回折の結果では完全にアモルファス化したリボン合金を作製できた。Ti-Si-Cuの組成においてもアモルファス相に結晶相が多く分散しているリボン合金を作製できた（図6）。上記組成のアモルファス合金の作製は本研究が初めてである。

5　生体用アモルファス合金の特性評価

5．1 方法

Tiと同族のZrが主元素である$Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$アモルファス合金の腐食特性に及ぼす環境因子について検討した。Cl^-濃度、pHおよび溶存酸素濃度の異なる緩衝液中においてアモルファス合金の分極を行い、R_p、E_{open}およびE_{pit}を求めた。対照として純TiのPBS(-)中における分極試験を行った。

また、生体内では金属材料に生体組織が接触した状態で使用されるので、細胞を培養しながらアモルファス合金の腐食特性をその場測定できる装置の開発を行った。開発した装置を用いてマウス線維芽細胞L929培養下および非培養下における純Tiの交流インピーダンス測定を行った。

5．2 結果

$Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$アモルファス合金はPBS(-)中において純Tiと同程度の高いR_pを示し、純Tiと同様に金属イオン溶出量は非常に小さいことが明らかになった。$Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$アモルファス合金の$E_{pit}$は$Cl^-$濃度の増加にともない低下して耐孔食性が低下する傾向を示した。しかし、生体内でのCl^-濃度範囲ではE_{pit}は常にE_{open}よりも高く、他の外的因子なしに孔食は発生しないことが示唆された。pHの低下にともないE_{pit}は影響を受けなかったが、E_{open}は貴に移動したことより本合金の耐孔食性の低下が示唆された。一方、生体内と同じ溶存酸素濃度になるように4%O_2/N_2ガスを通気した場合、N_2ガス通気により脱気した場合よりもE_{pit}が高かった（図7）。溶存酸素は本合金の孔食の発生を抑制することが明らかになった。

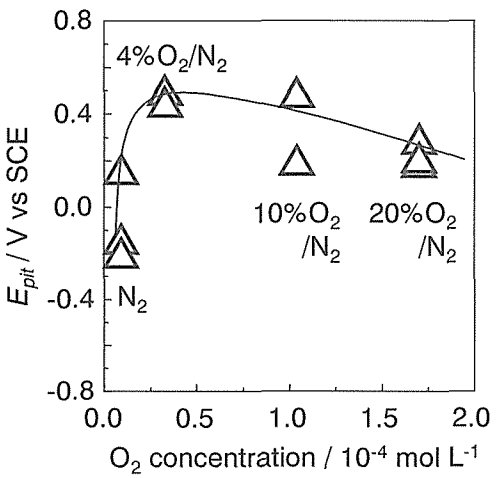


図7　$Ar_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$アモルファス合金のPBS(-)中における孔食電位の溶存酸素濃度依存性

細胞培養用容器および電解槽の機能を組み合わせて細胞培養下電気化学測定装置を開発した。細胞(L929)の共存により純Ti－溶液界面に生成した酸化チタン層およびタンパク質や細胞の吸着・接着層の電気化学的性質が変化することが明らかになった。金属材料の腐食特性評価環境には細胞の存在が必要であることが示唆された。

5．3 考察

$Pd_{78}Si_{16}Cu_{6-x}Cr_x$合金の生体疑似環境での耐食性を調べた結果より、生体環境においても合金のアモルファス化は耐食性の向上に有効であることが明らかになった。本合金は細胞毒性の低い元素で構成され、腐食速度が小さいことから生体材料として用いることができると考えられる。

浸漬電位付近における$Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$アモルファス合金の耐食性は純Tiに匹敵すること、Zr基合金を用いる場合に問題となる孔食は生体内でのCl^-濃度およびpH範囲では自発的には起こらず溶存酸素によりその発生が抑制されること、およびアレルギーの原因となるNiを他の元素で置換できることから、Zr基アモルファス合金は生体材料として有望であることが明らかになった。また、本研究において開発したTiを主成分とするアモルファス合金組成を改良することで生体適合性に優れたアモルファス合金の可能性が示唆された。さらに、細胞培養下電気化学測定装置により試作合金の腐食特性の評価を行うことで、より正確な生体外耐食性評価を行うことができると考えられる。

6　生体材料の耐久性に関する研究

6．1　方法

アモルファス合金の耐久性試験を行うためには、小型試料に適用できるフレッティング疲労試験装置が必要である。そこで試験片の長さ80mm（従来は180mm）、板厚2.5mmの試験片を、容量約70 mL（外寸80 x 70 x 30 mm）の温度37℃、酸素分圧4%に制御した疑似体液中で試験できるチャンバーを試作した。

また、バルクアモルファス合金の疲労に関する報告は少なく[1]、疑似体液中における疲労の報告は全くないのが現状である。そこで、市販Zr基バルクアモルファス合金を用いて、大気中と疑似体液中における疲労特性を比較検討した。試料はZr-7.6Ni-12.3Cu-3.5Al(mass%)のアモルファス微粉末を20mmφの丸棒に固化成形した後、3mm厚の板材にプレス加工した試料を用いた。機械的性質を表3に示す。

表3　Zr基バルクアモルファス合金の機械的性質

U.T.S. (MPa)	E (GPa)	Hv
1300	75	450

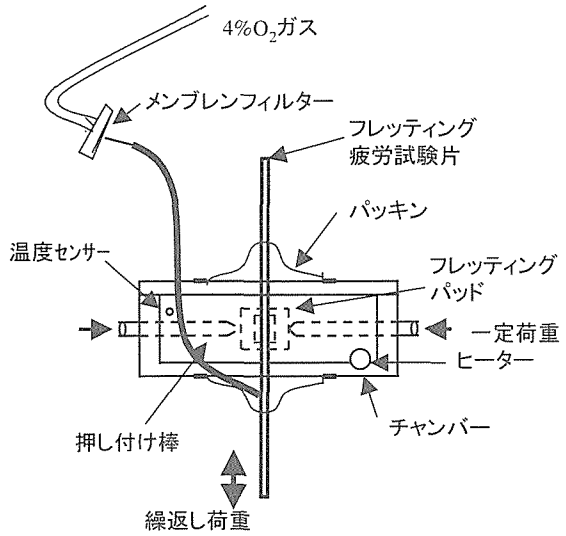


図８　生体疑似環境下フレッティング疲労試験装置模式図

表４　リン酸塩類緩衝液（PBS(-)）の組成（mgL^{-1}）

NaCl	KCl	Na_2HPO_4	KH_2PO_4
8000	200	1150	200

また、X線回析によりアモルファス特有のハローパターンが示されアモルファスであることを確認した。試験片は全長約85mm、平行部長さ16mm、平行部の幅4mm、板厚2.5mmの板状試験片を用いた。試験片表面はバフ研摩により鏡面仕上げし、その後アセトンで脱脂して引張試験および疲労試験に供した。図８に疑似体液中フレッティング疲労試験装置の試料取り付け部を模式的に示す。疲労試験は、同装置の横方向から接触するパッドを取り付けずに行った。疑似体液として表４に示すpH 7.5のPBS(-)を用いた。液温を37℃とし、(4%O2+96%N_2)ガスを常時バブリングして溶存酸素濃度を約1.2 ppm一定にした。試験には容量25 kNの電気油圧サーボ式疲労試験機を用いた。繰返し応力波形はサイン波形を用い、応力比0.1、繰返し速度2Hzで行った。大気中の疲労試験は、図８中チャンバー内に乾燥空気を常時流して相対湿度0.05%以下にて繰返し速度20 Hzで行った。

６．２ 結果

アモルファス合金などの小型試料の耐久性を評価するために、図８に示す小型チャンバーを開発した。

Zr基バルクアモルファス合金の大気中および疑似体液中における疲労のS-N曲線を図９に示す。大気中および疑似体液中でS-N曲線に差は見られず、10^7回で耐久限が認められ、10^7回疲労強度はいずれも150 MPaであった。

引張破面はマクロ的には凹凸の激しい破面を呈していたが、ミクロ的にはアモルファス特有のヴェインパターンが観察された。

疲労破面は大気中と疑似体液中で差は見られず、き裂発生個所は試験片平行部のコーナーから発生したものを除くと、試験片表面に近い欠陥および不純物を起点として発生していた。両者ともに疲労き裂発生個所近傍に疲労き裂伝播領域が認められ、その他の領域は引張破面と同様のヴェインパターンの破面を呈していた。

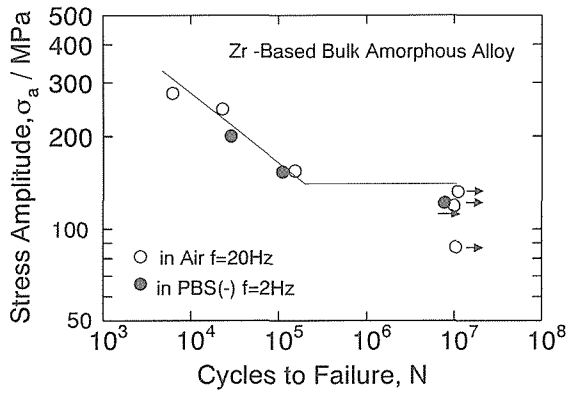


図９　大気中およびPBS(-)におけるZr基バルクアモルファス合金のS-N曲線

表５　疲労強度（F.S.）の引張強さ（U.T.S.）に対する比

	U.T.S. (MPa)	F.S.* (MPa)	F.S./U.T.S.
Ti-6Al-4V (STA) [2]	1100	270	0.25
Ti (JIS3) [3]	440	150	0.34
Zr-11Ti-13Cu-10Ni-3.7Be[1]	1900	72	0.04
Zr-7.6Ni-12Cu-3.5Al	1300	150	0.12

F.S.*: 10^7回での疲労強度

表５にバルクアモルファス合金および結晶質金属の例として代表的生体用金属材料であるTi系材料について、引張強さに対する大気中10^7回疲労強度の比を示す。全て応力比0.1における結果を示す。結晶質金属と比べてアモルファス金属ではその比が低い。Gilbertら[1]のバルクアモルファス合金の結果（４点曲げ）では、その比が0.04と著しく低いのに対し、本研究の試料における比は0.12と高い値を示す。両バルクアモルファス合金における比の値に大きな相違を生じた原因として、後者の引張強さが前者の約2/3と小さいにもかかわらず疲労強度が前者の約２倍であったことが挙げられる。ビッカース硬さは前者が約540、後者が450であり、それぞれの引張強さの大小によく対応しているが、疲労強度には対応していない。したがって、比の値の相違は主に疲労強度の相違に起因していると考えられる。疲労強度には材料組成、試験方法、試験環境などが影響を及ぼすと考えられる。この他に前者が溶解材、後者は粉末固化成形材であるので製造方法の違いも影響を及ぼすと考えられる。前者の疲労強度は４点曲げ、後者は単軸引張のいずれも応力比0.1における結果であるが、両者の引張強さが1000 MPa以上であることを考慮すると、試験方法の違いは疲労強度にほとんど影響しないと考えられる。

６．３　考察

Zr基アモルファス合金の疲労試験環境として、Gilbertら

は相対湿度約45%の大気、本研究では0.05%以下の乾燥大気を用いたが、後者では大気中とPBS(-)中で疲労強度に差がなかったことから、試験環境の違いが疲労強度に及ぼす影響は小さかったと考えられる。以上のようにGilbertらの報告と本研究における引張強さに対する疲労強度の比の大きな違いは、疲労き裂発生あるいは伝播が試料の組成と製造方法に大きく影響を受けたためと考えられるが、この点については今後さらに検討が必要である。

7 結 言

これまで細胞毒性、細胞接着性、耐食性、耐久性に対する金属材料構成元素の影響を総合的に明らかにした研究は行われていなかった。本研究により、細胞増殖阻害能の高い金属元素、DNA障害性を有する金属元素、アモルファス合金の疑似体液中における耐食性改善に有効な添加金属元素が明らかにされ、生体融和性に優れた新アモルファス合金の開発に有用な情報が集積できた。また、本研究ではこれらの情報と合金のアモルファス化における経験則を基に、新たなTi基アモルファス合金が開発された。これは実用化に向けて非常に有望であり高く評価できる。また、本課題で得られた細胞毒性、細胞接着特性、生体疑似環境下における耐食性及び耐久性評価技術は、新アモルファス合金の評価に有用であるばかりでなく、さらに、金属系生体材料の研究に大いに貢献するものである。理想的生体用アモルファス合金開発のためには、さらに試作アモルファス合金の細胞に及ぼす影響、細胞接着性、耐食性発現機構、耐久性を明らかにする必要がある。そのためには、細胞内の各機能に対する金属イオンの障害性評価、細胞による金属イオンの取込機構の解明及び金属イオンが細胞接着に及ぼす影響、従来の試験環境には含まれていなかった細胞・生体分子存在下での耐食性及び耐久性を明らかにする必要がある。その際、これまで得られた個々の要素技術の深化、改良とともに、これらを統合する理論に関する研究も考慮する必要がある。

参 考 文 献

1) C. J. Gilbert, V. Schroeder, and R.O.Ritchie, Metall. Mater. Trans. A, 30A, (1999) 1739-1753.
2) 丸山典夫、小林　剛、角田方衛、生体材料、13 (1)、(1995) 14-20.
3) 丸山典夫、中沢興三、角田方衛、佐藤充典、生体材料、18 (1)、(2000) 17-23.

研 究 発 表

(口頭発表)

1) 角田方衛：「細胞剪断接着力測定装置の開発とその測定値に及ぼす種々の因子」第10回Bone cell biology研究会、(1997. 6).
2) 角田方衛：「Chemical and Mechanical Stresses in Living Body Caused by Metallic Biomaterials」、The Third Far-Eastern Symposium on Biomedical Materials、(1997. 7).
3) 角田方衛、山本玲子、丸山典夫、三島周三：「細胞のメカニカルストレスに対する応答反応」、第９回理学診療医学会、(1997. 7).
4) 山本玲子、三島周三、丸山典夫、角田方衛：「種々の材料表面に対する線維芽細胞の接着強度」、第6回再生医工学委員会、(1997. 8).
5) 角田方衛：「金属材料の生体組織に対する安全性研究の現状と問題点」日本金属学会1997年秋期講演大会Overview講演、(1997. 9).
6) 角田方衛：「チタン材料の生体適合性」、日本鉄鋼協会「耐環境高機能チタン材料」フォーラム、(1997. 11).
7) 塙　隆夫：「Surface properties and modification of material surfaces that influence biocompatibility」、76th General Session of the International Association for Dental Research、(1998. 6).
8) 塙　隆夫：「生体材料の表面とその改質」、第5回つくばバイオマテリアル研究会、(1998. 7).
9) 塙　隆夫：「Surface modification of titanium implants that improve bone conduction」、4th International Symposium on Titanium in Dentistry、(1998. 9).
10) 塙　隆夫：「Calcium ion implanted titanium for biomaterials」、5th International Symposium on Electrochemical/Chemical Reactivity of Novel Materials、(1998. 10).
11) 塙　隆夫：「生体用金属材料の表面改質」、日本金属学会1998年秋期大会Overview講演、(1998. 9).
12) 塙　隆夫：「Metallic biomaterials in living bodies and its surface modification」、韓国機械研究院講演会、(1998. 11).
13) 塙　隆夫：「生体内環境における金属材料表面とその改質」、日本材料学会腐食防食部門委員会第208回例会「医療用生体材料の耐環境性」、(1999. 1).
14) 塙　隆夫：「生体融和金属材料の現状と将来」、明海大学大学院総合セミナー、(1999. 1).
15) 塙　隆夫：「硬組織適合性改善のための生体用金属材料の表面改質」、先進バイオマテリアル・生体組織工学国際シンポジウム、(1999. 2).
16) 塙　隆夫：「歯科チタン合金の現状」、第１２回歯科チタン研究会、(1999. 2).
17) 山本玲子：「金属イオンの細胞傷害性」、第18回日本画像医学会、(1999. 2).

18) 塙　隆夫：「生体内環境における金属イオン溶出」、「生体用金属材料からの金属イオン溶出機構と人体への影響」研究会、(1999. 4).
19) 山本玲子：「金属イオンの細胞に対する作用とその機構」、「生体用金属材料からの金属イオン溶出機構と人体への影響」研究会、(1999. 4).
20) 中沢興三：「シミュレータによる人工股関節の摩耗特性評価」、第6回つくばバイオマテリアル研究会、(1999. 4).
21) 丸山典夫：「生体用金属材料のフレッティング疲労特性」、第6回つくばバイオマテリアル研究会、(1999. 4).
22) 塙　隆夫：「生体内での金属の腐食と人体への影響」、第26回コロージョン・セミナー「生命と環境と材料と」、(1999. 9).
23) 塙　隆夫：「医用材料の腐食計測」、第126回腐食防食シンポジウム「材料と生体環境」、(1999. 12).
24) 廣本祥子：「アモルファス合金の耐生体環境性ーアモルファス合金の生体環境での特異的腐食挙動」、第126回腐食防食シンポジウム「材料と生体環境」、(1999. 12).
25) 塙　隆夫：「Dissolution of titanium in human body」、Senior Lecture in Korea Institute of Machinery and Materials、(2000. 2).
26) 塙　隆夫：「金属材料と生体組織との化学的、力学的相互作用」、岡山大学大学院自然科学研究科第5回VBL材料研究会ー生体材料の新展開（II)、(2000. 2).
27) 塙　隆夫：「イオンビームの人工骨、人工歯根への応用」、日本物理学会　放射線分科会　シンポジウム　重粒子線と生体組織の相互作用の基礎と応用、(2000. 3).
28) 山本玲子、三島周三、丸山典夫、角田方衛：「Evaluation of Shearing Cell Adhesive Strengths of Murine Fibroblasts to Metal Films and Extra Cellular Matrices」、The Third Far-Eastern Symposium on Biomedical Materials、(1997. 7).
29) 山本玲子、本間理恵子、角田方衛：「Comparison of Metal Salts' Cytotoxicity Cell Lines」、The Third Far-Eastern Symposium on Biomedical Materials、(1997. 7).
30) 中沢興三、小林　剛、丸山典夫、角田方衛：「フェライト系30Crステンレス鋼の疑似体液中疲労およびフレッティング疲労」、日本金属学会1997年秋期講演大会、(1997. 9).
31) 慕　鷹、小林　剛、角田方衛：「In vitroマクロファージによるチタン合金の溶出」、日本金属学会1997年秋期講演大会、(1997. 9).
32) 山本玲子、三島周三、丸山典夫、角田方衛：「材料—細胞間の剥離エネルギーによる材料の組織親和性評価の試み」、日本金属学会1997年秋期講演大会、(1997. 9).
33) 山本玲子、角田方衛：「金属酸化物微粒子のマクロファージに対する細胞毒性」、日本金属学会1997年秋期講演大会、(1997. 9).
34) 丸山典夫、小林　剛、角田方衛、佐藤充典：「生体用Co-Cr-Mo合金の疑似体液中における疲労特性」、日本金属学会1997年秋期講演大会、(1997. 9).
35) 山本玲子、三島周三、丸山典夫、角田方衛：「材料—細胞間の接着特性の細胞剥離エネルギーによる評価」、日本生物物理学会第35回年会、(1997. 10).
36) 慕　鷹、小林　剛、角田方衛：「in vitroマクロファージによるチタン合金の溶出」、第12日本整形学会基礎学術集会、(1997. 10).
37) 中沢興三、丸山典夫、山本玲子、角田方衛：「シミュレータによる人工股関節の長時間摩耗特性評価」、第19回日本バイオマテリアル学会大会、(1997. 12).
38) 山本玲子、三島周三、丸山典夫、角田方衛：「細胞剥離エネルギーによる材料の組織親和性評価の試み」、第19回日本バイオマテリアル学会大会、(1997. 12).
39) 山本玲子、本間理恵子、角田方衛：「金属塩の細胞毒性の細胞種間の比較」、第19回日本バイオマテリアル学会大会、(1997. 12).
40) 慕　鷹、小林　剛、角田方衛、辻紘一郎：「in vivoにおける純チタンボーンプレートの溶出」、第19回日本バイオマテリアル学会大会、(1997. 12).
41) 慕　鷹、小林　剛、角田方衛：「in vitroにおけるマクロファージによる純チタンの溶出」、第19回日本バイオマテリアル学会大会、(1997. 12).
42) 角田方衛、山本玲子、三島周三：「細胞と生体材料の接着力の測定」、第50回日本細胞生物学会、(1997. 9).
43) 慕鷹、小林剛、角田方衛、辻紘一郎：「ウサギ体内における純チタンボーンプレートの溶出」、日本金属学会1998年春期大会、(1998. 3).
44) 廣本祥子、沼田英夫、蔡　安邦、中沢興三、角田方衛：「Pd-Si-Cu-Cr系アモルファス合金および純チタンの疑似体液中における耐食性評価」、日本金属学会1998年春期大会、(1998. 3).
45) 廣本祥子、沼田英夫、蔡　安邦、中沢興三、角田方衛：「疑似体液中におけるPd-Si-Cu-Crアモルファス合金の分極挙動におよぼすCr量の影響」、材料と環境'98講演大会、(1998. 5).
46) 鵜飼英實、村上晃一、塙　隆夫：「カルシウムイオン注入チタンの表面改質層構造に及ぼす注入エネルギーの影響」、日本金属学会第123回大会、(1998. 9).
47) 村上晃一、鵜飼英實、塙　隆夫：「骨/Ti界面のナノ解析」、日本金属学会第123回大会、(1998. 9).
48) 山本玲子、三島周三、丸山典夫、小林　剛、塙　隆夫、角田方衛：「金属蒸着膜に対する細胞接着性評価」、日

本金属学会1998年秋期大会、(1998. 9).
49) 塙　隆夫、浅見勝彦：「$CaTiO_3$スパッタ蒸着によるTiの表面改質」、日本金属学会1998年秋期大会、(1998. 9).
50) 慕　鷹、小林　剛、角田方衛、辻紘一郎：「in vivoにおける純チタンボーンプレート・スクリュウの腐食」、第13回日本整形外科学会基礎学術集会、(1998. 9).
51) 廣本祥子、蔡　安邦、中沢興三、角田方衛、塙　隆夫：「Zr基アモルファス合金の疑似体液中における分極挙動」、日本金属学会1998年秋期大会、(1998. 9).
52) 山本玲子、三島周三、角田方衛、塙　隆夫：「材料に対する細胞接着性の細胞種依存性」、日本生物物理学会第36回年会、(1998. 10).
3) 塙　隆夫、奥野　攻、浅岡憲三：「Ti-Zr合金の擦過による溶出金属イオン量と表面酸化物の変化」、第32回日本歯科理工学会、(1998. 10).
54) 丸山典夫、中沢興三、角田方衛、佐藤充典：「生体用Co-Cr-Mo合金の疑似体液中における疲労およびフレッティング疲労特性」、第20回日本バイオマテリアル学会大会、(1998. 11).
55) 塙　隆夫：「生体内環境における金属材料」、東北大学金属材料研究所研究会「２１世紀の材料と環境を考える」、(1998. 11).
56) 丸山典夫、中沢興三、角田方衛、佐藤充典：「生体用Co-Cr-Mo合金の疑似体液中における疲労およびフレッティング疲労特性」、第20回日本バイオマテリアル学会大会、(1998. 11).
57) 山本玲子、丸山典夫、三島周三、角田方衛、塙　隆夫：「金属蒸着膜に対する細胞の接着特性評価」、第20回日本バイオマテリアル学会大会、(1998. 11).
58) 塙　隆夫、廣本祥子、神山祐子：「生体疑似環境での表面酸化皮膜破壊による金属材料からの溶出金属イオンの定量」、第20回日本バイオマテリアル学会大会、(1998. 11).
59) 廣本祥子、蔡　安邦、中沢興三、角田方衛、塙　隆夫：「Zr基アモルファス合金の疑似体液中における腐食挙動に対する添加元素の影響」、第20回日本バイオマテリアル学会大会、(1998. 11).
60) 山本玲子、三島周三、角田方衛、塙　隆夫：「材料ー細胞間の接着特性の細胞種依存性」、第20回日本バイオマテリアル学会大会、(1998. 11).
61) 塙　隆夫、廣本祥子、山本玲子：「$CaTiO_3$改質Tiの生体疑似環境適合性」、第20回日本バイオマテリアル学会大会、(1998. 11).
62) 中沢興三、角田方衛、丸山典夫：「SNCM439鋼のフレッティング疲労に及ぼすフレッティングパッドの形状および押付け力付与方法の影響」、日本機械学会、第75期通常総会講演会、(1998. 3).
63) 李　聖根、中沢興三、角田方衛、丸山典夫：「Effects of contact load and contact curvature radius of cylinder pad on fretting fatigue in high strength steel」、Second International Symposium on Fretting Fatigue、(1998. 8).
64) 塙　隆夫、廣本祥子、神山祐子：「生体中での表面酸化物皮膜破壊によるチタンからの金属イオン溶出量」、第１２回歯科チタン研究会、(1999. 2).
65) 廣本祥子、蔡　安邦、角田方衛、塙　隆夫：「Zr基アモルファス合金の生体材料への適用」、先進バイオマテリアル・生体組織工学国際シンポジウム、(1999. 2).
66) 塙　隆夫、廣本祥子、神山祐子：「チタン表面皮膜破壊による金属イオン溶出に及ぼす生体内環境因子の影響」、日本金属学会1999春期大会、(1999. 3).
67) 塙　隆夫、廣本祥子：「疑似体液中におけるチタン系材料の再不動態化とイオン溶出」、日本機械学会第11回バイオエンジニアリング講演会「21世紀の新産業に役立つバイオエンジニアリング」、(1999. 3).
68) 丸山典夫、小林　剛、中沢興三、角田方衛、佐藤充典：「生体用Co-Cr合金の疑似体液中フレッティング疲労強度とその試験溶液の定量分析」、日本金属学会1999春期大会、(1999. 3).
69) 丸山典夫、中沢興三、塙　隆夫、角田方衛：「疑似体液中における小型試験片のフレッティング疲労試験手法の開発」、日本金属学会1999春期大会、(1999. 3).
70) 丸山典夫、小林　剛、中沢興三、角田方衛、佐藤充典：「大気中および疑似体液中におけるTi系材料のフレッティング疲労特性に及ぼす繰り返し速度の影響」、日本金属学会1999春期大会、(1999. 3).
71) 山本玲子、三島周三、角田方衛、塙　隆夫：「細胞剪断接着力測定による材料の生体融和性評価」、第8回インテリジェント材料シンポジウム、(1999. 3).
72) 山本玲子、神山祐子、塙　隆夫：「umu-テストによる金属イオンの変異原性評価」、日本金属学会1999春期大会、(1999. 3).
73) 山本玲子、三島周三、角田方衛、塙　隆夫：「細胞の剪断接着力測定装置による細胞の変形抵抗評価」、日本機械学会第11回バイオエンジニアリング講演会「21世紀の新産業に役立つバイオエンジニアリング」、(1999. 3).
74) 廣本祥子、蔡　安邦、角田方衛、塙　隆夫：「Zr-M-Al-Cuアモルファス合金のリン酸緩衝液中における耐食性に及ぼす添加元素の影響」、日本金属学会1999春期大会、(1999. 3).
75) 廣本祥子、塙　隆夫：「耐生体環境性アモルファス合金の作製と評価」、第8回インテリジェント材料シンポジウム、(1999. 3).
76) 廣本祥子、蔡　安邦、角田方衛、塙　隆夫：

「$Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$アモルファス合金の分極挙動に及ぼすpH、 Cl-濃度および溶存O2濃度の影響」、材料と環境’ 99、(1999. 5).
77) 中沢興三、丸山典夫：「高張力鋼および各種ステンレス鋼のフレッティング疲労に及ぼす接触面圧の影響」、日本機械学会1999年度年次大会講演会、(1999. 7).
78) 丸山典夫、中沢興三、角田方衛、佐藤充典：「Fatigue and Fretting Fatigue Strength of a Ni Free Co-Cr Alloy in Pseudo-Body Fluid」、The Forth Asian Symposium on Biomedical Materials、(1999. 12).
79) 今 政幸、塙 隆夫、浜田賢一、浅岡憲三：「Surface modified metal-based biomaterial systems and its tailoring」、International workshop on Bio-integrated Materials & Tissue Engineering、(2000. 1) .
80) 塙 隆夫、中沢興三、丸山典夫、山本玲子、廣本祥子、角田方衛：「Development of biointegrated non-equilibrium alloys」、International workshop on Bio-integrated Materials & Tissue Engineering、(2000. 1).
81) 塙 隆夫、慕 鷹、廣本祥子、中沢興三、丸山典夫、山本玲子、角田方衛：「Surface properties and dissolution of titanium as biomaterials」、International workshop on Bio-integrated Materials & Tissue Engineering、(2000. 1).
82) 塙 隆夫、廣本祥子、神山祐子：「脱不動態チタンからの金属イオン溶出に及ぼすアミノ酸とタンパク質の影響」、第13回歯科チタン研究会、(2000. 2).
83) 廣本祥子、山本玲子、塙 隆夫：「L929細胞培養下でのチタンの交流インピーダンス測定」、第13回歯科チタン研究会、(2000. 2).
84) 塙 隆夫、廣本祥子、神山祐子：「定電位ステップ法によるTi電流応答に及ぼす生体分子の影響」、日本金属学会2000年春期大会、(2000. 3).
85) 廣本祥子、塙 隆夫：「生体材料表面の多機能化を目指した材料ー細胞界面の解析」、第9回インテリジェント材料シンポジウム、(2000. 3).
86) 廣本祥子、蔡 安邦、角田方衛、塙 隆夫：「Zr基アモルファス合金の分極挙動に及ぼす添加元素含有量の影響」、日本金属学会 2000年春期大会、(2000. 3).

(誌上発表)
1) 廣本祥子、沼田英夫、蔡 安邦、中沢興三、塙 隆夫、角田方衛：「Pd78Si16Cu6-xCrxアモルファス金の疑似体液中における分極挙動」、日本金属学会誌、63、(1999) 352-360.
2) 中沢興三、角田方衛、丸山典夫：「オーステナイト系およびフェライト系ステンレス鋼の疑似体液中疲労およびフレッティング疲労」、日本金属学会誌、63、(1999) 1600-1608.
3) 丸山典夫、中沢興三、角田方衛、佐藤充典：「Ti系生体材料の疑似体液中における疲労寿命およびフレッティング疲労寿命に及ぼす繰返し速度の影響」、生体材料、18、(2000) 17-23.
4) 丸山典夫、小林 剛、中沢興三、角田方衛、佐藤充典：「NiフリーCo-Cr合金の疑似体液中疲労およびフレッティング疲労特性」、生体材料、17、(1999) 172-179.
5) 山本玲子、三島周三、角田方衛、塙 隆夫：「純金属蒸着膜に対するマウス繊維芽細胞の剪断接着強度および細胞剥離表面エネルギー測定」、生体材料、18、(2000) 87-94.
6) 山本玲子、三島周三、丸山典夫、角田方衛：「A New Technique for Direct Measurement of The Shear Force Necessary to Detach A Cell from A Material」、Biomaterials、19、(1998) 871-879.
7) 山本玲子、本間理恵子、角田方衛：「Cytotoxicity Evaluation of 43 Metal Salts Using Murine Fibroblasts and Osteoblastic Cells」、Journal of Biomedical Materials Research、39、(1998) 331-340.
8) 塙 隆夫、浅見勝彦、浅岡憲三：「Repassivation of titanium and surface oxide film regenerated in simulated bioliquid」、Journal of Biomedical Materials Research、40、(1998) 530-538.
9) 山本玲子、本間理恵子、田中亜矢子、角田方衛：「Genetic tendency of metal salt cytotoxicity for six cell lines」、Journal of Biomedical Materials Research、47、(1999) 396-403.
10) 中沢興三、角田方衛、丸山典夫：「Fatigue and Fretting Fatigue of Austenitic and Ferritic Stainless Steels in Pseudo-Body Fluid」、The 7th International Fatigue Conference FATIGUE ‘99、(1999) 1359-1364.
11) 慕 鷹、小林 剛、角田方衛、山本玲子、塙 隆夫：「Metal Ion Release from Titanium with Active Oxygen Species Generated by Rat Macrophages in vivo」、Journal of Biomedical Materials Research、49、(2000) 238-243.
12) 山本玲子、三島周三、丸山典夫、角田方衛：「Quantitative evaluation of cell attachment to glass, polystyrene, fibronection- or collagen-coated polystyrene by measuring cell adhesive shear force and cell detachment energy」、Journal of Biomedical Materials Research、50 (2000) 114-

124.
13) 山本玲子、本間理恵子、田中亜矢子、角田方衛：「Correlation of metal salts' cytotoxicity between 6 cell lines」、Journal of Biomedical Materials Research、47、(1999) 396-403.
14) 廣本祥子、蔡　安邦、角田方衛、塙　隆夫：「Effect of Surface Finishing and Dissolved Oxygen on the Polarization Behavior of the $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ Amorphous Alloy on Phosphate Buffered Solution」、Corrosion Science、42、(2000) 2167-2185.
15) 廣本祥子、蔡　安邦、角田方衛、塙　隆夫：「Effect of pH on the Polarization Behavior of the $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ Amorphous Alloy on Phosphate Buffered Solution」、Corrosion Science、42、(2000) 2193-2200.
16) 廣本祥子、蔡　安邦、角田方衛、塙　隆夫：「Effect of Chloride Ion on the anodic Polarization Behavior of the $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ Amorphous Alloy on Phosphate Buffered Solution」、Corrosion Science、42、(2000) 1651-1660.
17) 角田方衛：「金属系生体材料の耐久性」、生体材料、15、(1997) 240-248.
18) 角田方衛：「整形外科に用いられる金属材料の基礎」、整形外科、48、(1997) 923-934.
19) 山本玲子：「生体用金属材料の体内における損傷と生体反応」、材料科学、35、(1998) 264-270.
20) 角田方衛：「最近の金属系生体材料研究の動向」、熱処理、38、(1998) 36-43.
21) 角田方衛、山本玲子：「1個の細胞の材料表面に対する剪断接着力の測定」、運動療法と物理療法、9、(1998) 10-14.
22) 角田方衛：「金属系生体材料の耐久性」、日本金属学会会報まてりあ、37、(1998) 859-862.
23) 塙　隆夫：「金属系生体材料の表面改質」、日本金属学会会報まてりあ、37、(1998) 853-855.
24) 塙　隆夫、廣本祥子：「生体内環境における金属材料とその表面改質」、材料と環境、47、(1998) 750-757.
25) 塙　隆夫：「イオン工学技術による金属材料の界面設計」、バイオマテリアルと生体、中山書店、(1998) p.463-469.
26) 塙　隆夫：「人工臓器用素材としての金属材料の性質」、人工臓器、28、(1999) 599-606.
27) 塙　隆夫：「生体用金属材料の表面とその改質」、無機マテリアル、6、(1999) 136-142.
28) 塙　隆夫：「イオンビームによる生体用金属材料の表面改質」、IONICS（アイオニクス）、25、(1999) 3-9.
29) 塙　隆夫：「生体用金属材料の表面改質」、熱処理、39、(1999) 283-288.
30) 塙　隆夫：「生体中での金属材料表面に関わる現象と表面改質」、表面科学、20、(1999) 607-612.
31) 山本玲子：「医療用金属材料と生体適合性」、日本鉄鋼協会会報ふぇらむ、4、(1999) 692-698.
32) 塙　隆夫：「医用金属材料の腐食計測」、材料と環境、49、(2000) 463-468.
33) 塙　隆夫：「金属系バイオマテリアル開発の現状と将来性」、技術予測シリーズ第５巻：２１世紀に期待される技術-その将来展望　先端素材技術編、日経ビジネスリポート（2000）251-262.
34) 塙　隆夫：「金属材料　材料と生体組織との界面及びその応用」、”界面ハンドブック”（印刷中）.
35) 塙　隆夫：「In vivo metallic biomaterials and surface modification」、Materials Science and Engineering、A267、(1999) 260-266.
36) 塙　隆夫：「Other relevant data」、IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Vol.74, Surgical implants and other foreign bodies, International Agency for Research on Cancer, World Health Organization (1999).
37) 李　聖根、中澤興三、角田方衛、丸山典夫：「Effects of contact load and contact curvature radius of cylinder pad on fretting fatigue in high strength steel」、ASTM STP 1367、(2000) 199-212.
38) 廣本祥子、塙　隆夫：「Development of the evaluation instrument for biocompatibility of metals and alloys」、英字月刊誌 LOOK JAPAN(日本の新技術シリーズ”NEW TECHNOLOGY”)、46 (532)、(2000) 32-33.

(特許等出願等)

1) 平成11年3月10日、「小型試験片の液体環境下疲労試験用チャンバーおよびフレッティングパッド取り付け構造」、丸山典夫、中沢興三、実用新案　登録第3058177号.
2) 平成11年8月17日、「チタン系アモルファス合金」、廣本祥子、塙　隆夫、特願平11-230788.
3) 平成11年11月12日、「細胞存在下における電気化学測定用セルと細胞存在下における電気化学測定方法」、廣本祥子、塙　隆夫、山本玲子、特許願11-KN-54.

フロンティアセラミックスの設計・創製に関する研究（第II期）

基盤研究
力学機構研究部
平賀啓二郎、中野恵司、金 炳男、森田孝治
プロセス制御研究部
目　義雄、打越哲郎、小澤　清、鈴木 達

要　約

ジルコニア基単相および複相材料を対象に、第I期で開発したコロイドプロセスによる界面微構造の高度制御手法を発展させるとともに、超塑性特性を支配する微視的因子の解明を図った。その結果、(1)ZrO_2-Al_2O_3O系微細粒材料を常圧で緻密化合成する手法を開拓するとともに、(2)超塑性特性を支配する動的粒成長機構を拡散機構に基づいてモデル化し、(3)超塑性変形を可能にする応力集中の緩和に粒内転位が関与するとの新たな知見を獲得した。また、(4)動的粒成長や粒界損傷の発生成長挙動などの、特性を直接支配する因子とそのプロセス依存性を明らかにし、特性向上のための指針を明らかにした。さらにこれらに基づいて、(5)正方晶ジルコニアの超塑性発現温度の低下、同速度の向上、さらに1000%に達する超塑性延性を、粒界ガラス相を使用せずに初めて達成させた。

1　緒　言

本研究の第I期では、コロイド科学に立脚して酸化物系の微構造材料の合成手法を開拓するとともに、微構造材料に期待される超塑性に着目して微構造と変形・粒界損傷過程の関係について新たな知見を得た。さらに、これらに基づいてアルミナ基材料で初めて超塑性を実現させた。以上の結果は、プロセシングと特性解析とを統合させた研究手法が、セラミックス超塑性のような未成熟分野の研究に極めて有効なことを示している。第Ⅱ期では本手法をさらに発展させ、第I期で特性開発の主対象としなかったジルコニア基料で優れた超塑性特性を実現させることを目的とした。

イットリア添加型正方晶ジルコニア(Y-TZP)はセラミックス超塑性が初めて確証された物質[1]であり、ネット塑性加工や固相接合などの技術的応用に最も近い材料と見なされている。すでに、5wt%（約13vol%相当）の純SiO_2を添加すると、超塑性が著しく促進され、引張延性が1050%に達することが明らかにされている[2]。しかし一方で、粒界ガラス相は一般に破壊靭性の低下や繰り返し疲労の要因となることが明らかにされている[3]。したがって上記のような技術的応用の観点からは、ガラス相を共存させずに超塑性特性を向上させることが重要と考えられる。

5wt%SiO2添加によって特性が向上するのは、多重点に分布するガラス相の粘性流動が、粒界すべりに伴って発生する応力集中を緩和して粒界損傷を抑制するためと考えられる。ガラス相を用いない場合にはこれに代わる物質移動の促進因子が必要である。そのためには、拡散を促進するような異元素を添加して、緩和過程を促進させることが第一の指針となる。しかし、典型的な超塑性セラミックスとされるY-TZPにあっても、粒界すべりと拡散過程のみによって、実際の変形挙動を必ずしも説明できていない。これは、従来考慮されていない緩和過程の関与を疑わせる。また超塑性変形に際しては、粒成長が加速（動的粒成長）されて特性劣化を招くが、その抑制指針を与えるようなモデルが存在しない。的確な組成・微構造制御のためには、これらの検討が不可欠である。また、実際に制御した組成や微構造で、どの因子が特性向上に最も有効であったかを明らかにすることは、特性をさらに向上させるための重要指針を与えるはずである。

以上の観点から、本研究では以下を具体的な研究項目として取り上げた。

（1）非晶質相を含まないジルコニア基材料の組成・微構造制御
（2）ジルコニアにおける変形挙動と応力緩和機構
（3）動的粒成長モデルの導出と制御指針の抽出
（4）プロセシングに起因する微構造因子と特性との相間
（5）非晶質相を含まない超塑性ジルコニアの開発

また最後に、第Ⅰおよび第Ⅱ期で得られた研究結果がセラミックス超塑性の特性開発上で占める意義を整理し、今後の組成・微構造制御の方向について考察した。

2　研究方法

2．1　非晶質相を含まないジルコニア基材料の組成・微構造制御

第I期の研究で、焼結組織中にガラス相を生じない程度（≦0.3wt%）のSiO_2をコロイドプロセスによって添加する

と、Y-TZPの超塑性が促進されることを明らかにした。しかし今期の検討で、変形中の粒成長に伴う粒界面積の減少により、Siの粒界偏析量が飽和値を越えてSiO_2相が多重点に析出し、これが粒界損傷サイトとして働くために特性向上効果が限定されることが分かった。したがって、このような因子を導入することなく応力緩和を促進する可能性のある元素としてAlに着目した。これは、Alイオンの添加によってZrO_2の焼結が促進されること[4]から、Alイオンは拡散の促進を通じて応力集中の緩和をも促進するであろうと推察されるためである。このような考え方から、ジルコニア固溶体にAl_2O_3を固溶ないし分散した系で、微細かつ緻密化した微構造をコロイドプロセスによって実現させるための条件を検討した。溶媒中の微粒子の分散・凝集制御、高密度成形と細孔分布の制御を行い、とくに溶媒中での粒子サイズと粒子間ポテンシャルの把握、ならびにその多成分系への適用、成型体と焼結挙動との相関について検討した。

2．2　ジルコニアにおける変形挙動と応力緩和機構

既存手法の問題点を克服するために、ゲージ部のみの微少ひずみを直接計測し、次項のモデルに基づいて動的粒成長の影響を構成式上で消去する手法を確立した。これより、粒径0.35μmの高純度3Y-TZPの変形挙動と変形構造を解析し、応力緩和機構を検討した。

2．3　動的粒成長モデルの導出と制御指針の抽出

粒界拡散機構に基いて変形中の粒界移動を検討し、動的粒成長モデルを導出した。その妥当性を実測値との比較によって検証するとともに、同モデルに基づいて粒成長抑制のための基礎的指針の抽出を図った。

2．4　プロセシングに起因する微構造因子と特性との相間

第I期で開発した超塑性アルミナをモデル材として、コロイドプロセスとドライプロセスによって生成する微構造の特徴を調べ、超塑性特性との関連を検討した。これより、超塑性特性を支配するプロセス依存因子の抽出を図った。

2．5　非晶質相を含まない超塑性ジルコニアの開発

以上の結果に基づき、コロイドプロセスによって組成・構造制御したジルコニア基材料の超塑性特性を検討し、非晶質相を用いずに超塑性特性を向上させることを目指した。

3　研究結果および考察

3．1　非晶質相を含まないジルコニア基材料の組成・微構造制御

高純度α-Al_2O_3（Taimei Chemical、TM-DAR、平均粒子径0.2μm）ないし、より微細な高純度γ-Al_2O_3（Taimei Chemical、TM-70R、平均粒子径0.02μm）を高純度ZrO_2（Tosoh、TZ3Y、平均粒子径0.07μm）に添加した多成分微粒子系のコロイドプロセスを検討した。微粒子系で生じる粒子間の凝集が弱い場合は、高出力の超音波照射することで再分散化が可能である。また、密度あるいは粒径の異なる多成分系でスリップキャスト時に沈降速度の違いにより生じる長距離偏析は、サスペンジョン中の固相量を30%以上とすることで抑制できる。これらの知見に基づいて、固相を30vol%以上含む水系サスペンジョンを作製して分散制御を検討した。図1にAl_2O_3およびZrO_2のζ電位の測定値を示す。酸性では大きなζ電位を示すが、アルミナの溶解によりサスペンジョンが不安定になる。アルカリ側ではζ電位の絶対値は小さいが高分子電解質（ポリカルボン酸アンモニウム）を適量添加すると、カルボキシル基のの解離によりζ電位の絶対値が増大し、かつ粒子表面への電解質の吸着によって立体障害を生じるので高分散を実現できる。図2に、スリップキャスト後の成形体の密度を示す。1次粒子径の小さいγ-Al_2O_3よりも大きなα-Al_2O_3を用いた方が成形密度が高い。これは、微粒子の分散・凝集特性によっている。図3に示す細孔分布から、α-Al_2O_3を用いると細孔分布の狭い高密度の粒子パッキングが実現されるのに対して、γ-Al_2O_3では、一次粒子の凝集によって、二次、三次粒子による大きな細孔が生成することが分かる。成形体にCIP（400MPa）を施すと密度が増大しするが、γ-Al_2O_3－ZrO_2系の大きな細孔は残留したままで、焼結材中のAl_2O_3相粒子もより粗大に分散する（図4）。

以上の知見に基づき、α-Al_2O_3－ZrO_2系のコロイドプロセスによって、細粒・緻密化制御を行った。図5より、Al_2O_3添加によって焼結速度が促進されることが分かる。0.2～3.4wt%添加では、大気中1300℃-2hの焼結により相対密度は99%以上に達し、平均結晶粒径が0.23μm(0.2%添加)～0.26μm(3.4%添加)の微細組織が得られる（図6(a)～(c)）。この粒径はドライプロセスで98%以上の緻密化を行ったものよりも約40%小さい。また、図6(d)に示すように、これらの材料の粒界および多重点に非晶質相は共存していない。以上によって、正方晶単相およびこれにAl_2O_3粒子が分散した組織を自在に制御できるようになった。

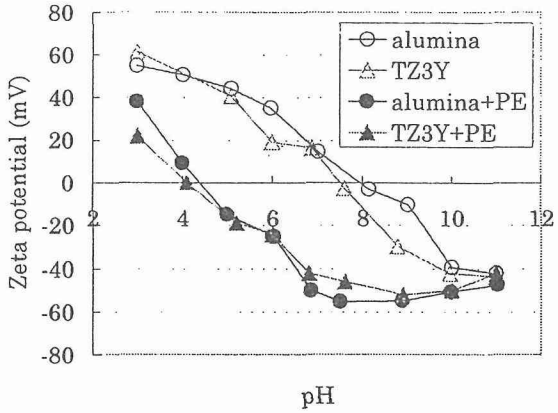


図１　Al_2O_3およびY-TZP微粒子表面のξ電位とPH値との関係。

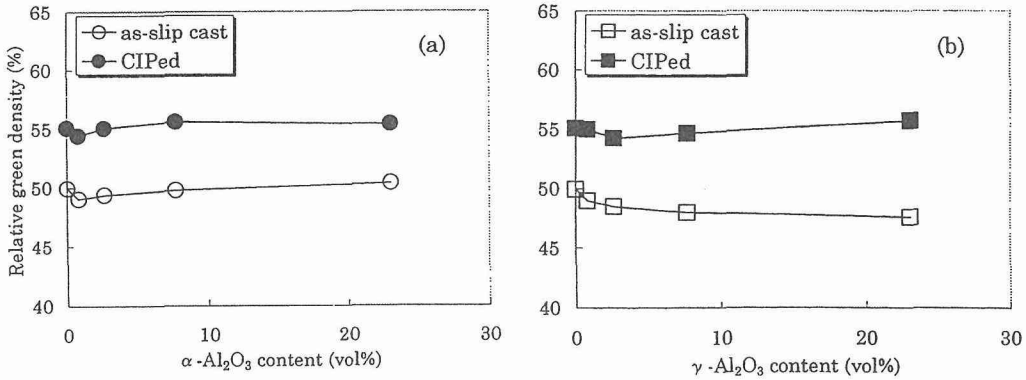


図２　成形体の相対密度（(a)α-Al_2O_3－Y-TZP、(b)γ-Al_2O_3－Y-TZP）。

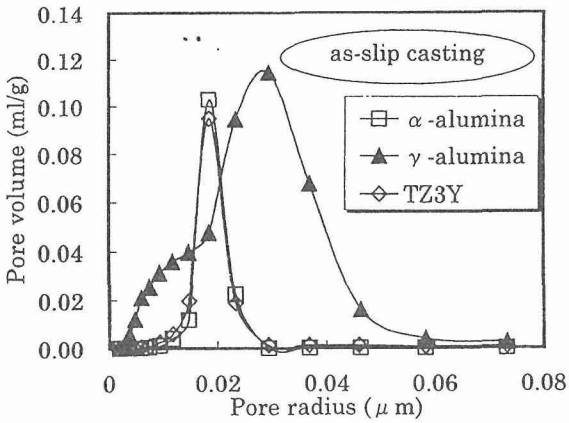


図３　スリップキャスト成形体中の空隙の寸法分布。

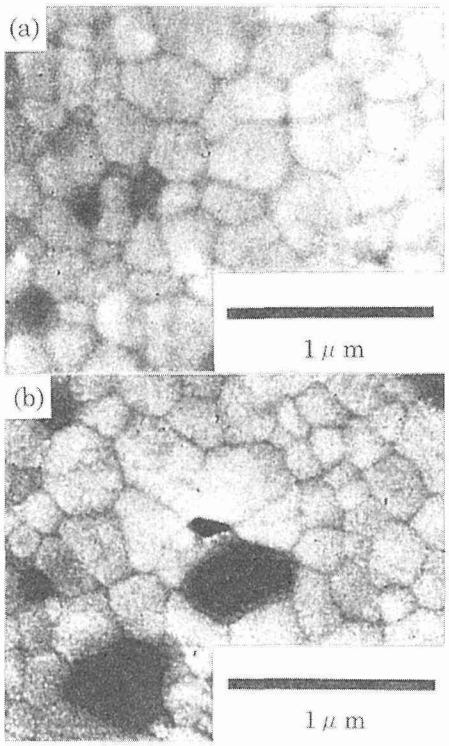


図４　7.7vol%の(a)α-Al_2O_3および(b)γ-Al_2Oを分散させた成形体の1400℃-2h焼結組織。

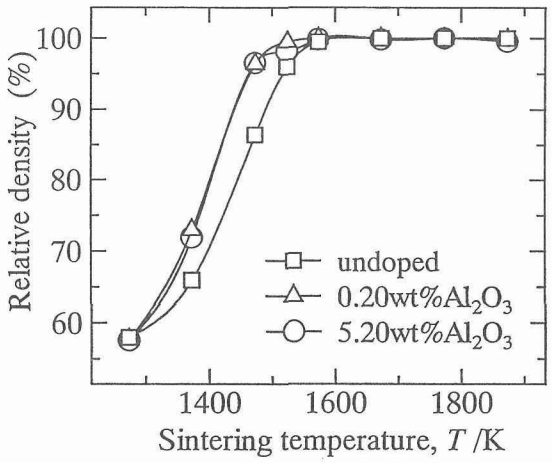


図５　Al_2O_3添加3Y-TZPの相対密度に及ぼす焼結温度の影響(焼結時間：2h)。

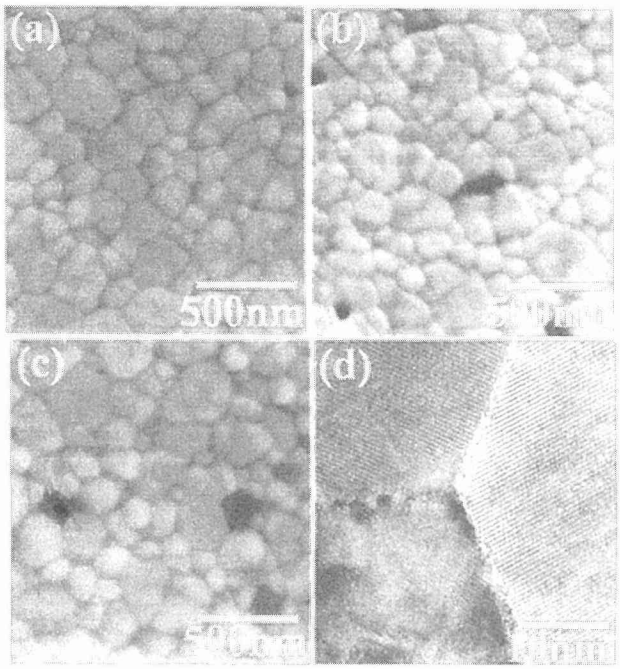


図６　１３００℃-2h焼結したAl_2O_3添加３Y-TZPの微構造。(a)0.2wt%添加材、(b)0.7wt%添加材、(c)3.4wt%添加材、(d)粒界のHRTEM(1.7wt%添加材)。

３．２　ジルコニアにおける変形挙動と応力緩和機構

図７のように、本研究の手法で計測したクリープひずみ速度曲線には、ひずみ速度が急峻に減少する遷移域とひずみ速度がほとんど変化しない定常域とが明瞭に現れる。一方、既存手法の曲線には遷移領域が広く現れ、変形が進んでも速度が緩やかに減少し続ける。すなわち、応力とひずみ速度の関係がひずみに依存し、定常域を定義できない。これは既存報告に一貫して見られるもので、粒成長とゲージ部外の変形による見みかけの挙動であり、下式の応力指数ｎ、粒径指数ｐ、活性化エネルギーＱの評価と変形機構の解釈に問題を生じる。

$$\dot{\varepsilon} = A\sigma^{n}d^{-p}\exp(-Q/R_gT), \qquad (1)$$

ただし$\dot{\varepsilon}$はひずみ速度、Ａは材料定数、ｄは粒径、R_gはガス定数、Ｔは温度である。たとえば図８では、既存データには共通して低応力側にｎ≒3、高応力側にｎ≒2が現れ、その両領域に対して粒界すべりと粒界拡散による解釈が提唱されてきた。

一方、本研究では低応力側に(ｎ=１,ｐ=2）に近づく領域、遷移域(ｎ≧4,ｐ=2)および高応力域(ｎ≒3,ｐ≒2～3）が現れ、これらの応力領域でのＱは正方晶中での陽イオンの体拡散に対応する値（580±10kJ/mol)をとることが分かった。この値は同様の高純度3Y-TZPの粒成長（体拡散支配）のそれとも一致する。これはYイオンの粒界偏析が粒界拡散を抑制することを示唆するもので、Y-TZPに固有の挙動

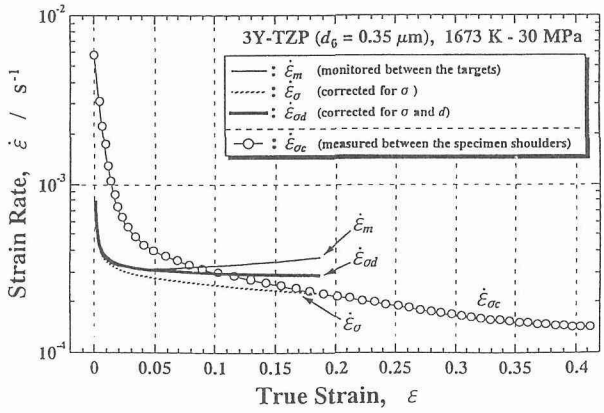


図７　高純度(99.99%)3Y-TZPのクリープひずみ速度曲線。σｄ：本研究手法での計測、σｃ：既存手法での計測。

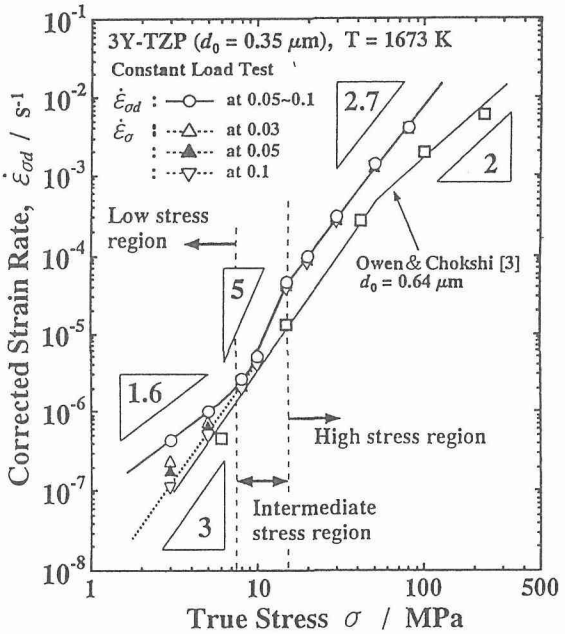


図８　応力－ひずみ速度関係の解析(Owen&Chokshiは既存データの典型例)。

と見なされる。以上の検討から、上記の全応力域で陽イオンの体拡散が変形律速に関与し、とくに低応力域ではNabarro-Herringクリープが変形を担うと結論される。ただし、より高応力側の(n,p)の組み合わせは、既存の拡散クリープモデルに当てはめて説明することは困難である。

図９は超塑性が発現する遷移域と高応力域に生じる変形組織を示す。多重点近傍の粒内に転位列が形成され、さらに粒内転位網の発達が認められる。このような組織は、未変形材と低応力域の変形材には現れないことを確認した。すなわち、図の転位組織は超塑性変形に固有のもので、明らかに、粒内転位の活動が粒界すべりに伴う応力集中の緩和に寄与することを示している。転位の集積とその回復が応力緩和に関与する場合は、変形の応力依存性は非線形（n＞1）となり、またその回復過程は体拡散で支配されるのでQは体拡散のそれを示すはずである。これらはいずれも実測の挙動と合致している。

従来、Y-TZPにおける粒内転位の活動は捨象されてきた。その根拠は①変形材中にそれとおぼしい構造が観察されなかったこと、②正方晶単結晶の臨界せん断応力が500MPa程度(1400℃)であるのに対し、Y-TZPの変形応力がその1/10程度であることによっている。しかし①は、応力を除去して炉冷した試料を観察したことに起因している。このような条件では、転位のアニールアウトすることが単結晶ですでに確認されている。本研究ではその防止のために、応力を負荷したまま$5Ks^{-1}$の速度で冷却して変形構造を凍結している。また②は、粒界すべりに伴って多重点に誘起される応力集中を無視するか、その見積もりに妥当性を欠くためである。変形中、多重点に損傷核が形成される事実は応力集中量が少なくとも外力の10倍を越えることを示すものである。さらに、図９のような転位配列から算出した局部応力は外力の14～25倍に達し、臨界せん断応力を越えている。

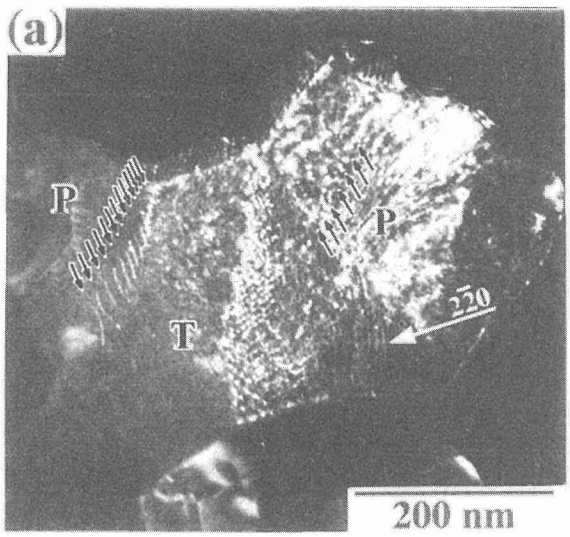


図９　1400℃-50Mpaで変形させた3Y-TZPの変形組織。

以上の結果はY-TZPの超塑性が粒界すべり、拡散、粒内転位活動の３者によって発現することを示している。ここで粒内転位の関与は結晶粒が完全な剛体として挙動しないことを意味する。従来は前２者の促進を指標としてきたが、今後、粒内転位活動を考慮した制御の可能性があると考えられる。実際に、第Ⅰ期で開発した超塑性Al_2O_3にスピネル相粒子を分散させると、これが軟質相として働き、超塑性を促進することが分かった。このような手法は、今後、新しい可能性をもたらすと期待できる。

３．３　動的粒成長モデルの導出と制御指針の抽出

動的粒成長は、粒界すべりに伴う何らかの機構によって粒界移動が促進されるために生じる。従来その機構として、金属を念頭に、多重点近傍の損傷領域の形成や晶粒スイッチングなどのモデルが提案されている。しかしいずれも超塑性の発現に必要な拡散機構と直接的な関連を持たず、種々の条件下で超塑性酸化物に生じる粒成長挙動との対応が十分ではない。したがって本研究では、応力が負荷された粒界における拡散（変形を律速するとは限らない）によって粒界の移動速度が増加する過程をモデル化した。

単一の球形結晶粒の場合、粒界拡散と結晶粒の形状変化(=塑性変形）の関係を厳密に解くことができる。しかし、この解析では粒の体積保存を境界条件とするので、物質移動は同一の結晶粒上に限られ、粒成長を生じない。粒成長を生じるには、結晶粒の集合体で粒から粒への物質移動が必要である。本研究では、拡散が活性化する高温で外力によって粒界に応力分布を生じている状態（図10）について、粒界に垂直ならびに平行な化学ポテンシャルの差、物質流収支およびこれによる粒界移動を検討した。これより、図の粒界に垂直方向な静的ポテンシャル差（粒径分布により生じる）が粒成長の静的成分を制御する一方、応力によって粒界に沿って生じたポテンシャルの勾配が粒界拡散を加速し、これが粒成長の動的効果を生むと結論された。単位時間および単位体積当たりの粒界に沿って移動する全物質量とこれによる粒界の平均移動速度を求め、静的成分と動的成分とが相互に独立に働くとの仮定を置くと、動的粒成長速度は以下の式に帰着する。

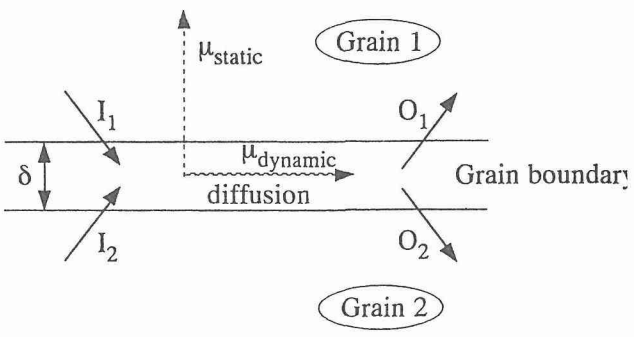


図10　高温変形中の物質移動と粒界移動のモデル化。

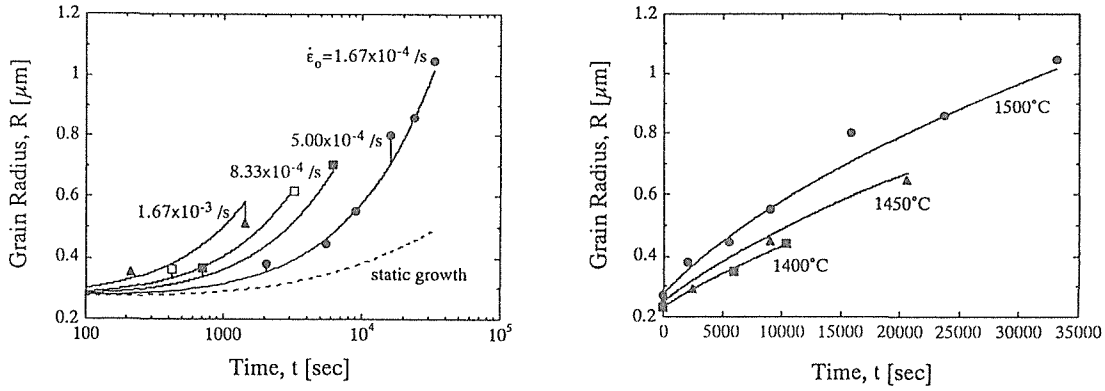


図11　10vol%ZrO_2分散Al_2O_3における動的粒成長のモデル(連続曲線)と実測値との比較。
(左)ひずみ速度の影響(1500℃)、(右)温度の影響(1.7×10-4/s)。

$$dR = (K/m)\ R^{1-m} + \alpha R\, d\varepsilon \qquad (2)$$

ここでRは粒の平均半径、εは真ひずみ、KとnとはCは応力無負荷の下での静的粒成長速度式、

$$R_s^m - R_0^m = K t \qquad (3)$$

の速度定数および指数である。αは結晶粒の形状と粒径分布に依存する定数、R0は平均の初期粒半径である。(2)式は拡散クリープ機構を出発点として導出されている。しかし、これ以外の非線形変形（$\dot{\varepsilon} = \sigma^n R^{-p}$でn＞1、p≠3）であっても、粒界拡散によって動的成分を生じる限り、単位時間および体積当たり粒界拡散による全物質の移動速度は$\sigma^n R^{-p}$に比例し、粒界の平均移動速度は$\alpha R \dot{\varepsilon}$となるので(2)式と同一の式に帰結する。つまり、この粒成長速度式は超塑性変形の律速機構に関係なく成立する。

図１１に、(3)式と第I期で開発したジルコニア分散アルミナの実測値との比較を示す。同材料の静的粒成長は粒界拡散で律速され(m＝４)、超塑性変形は(n＝２,p＝２)の非線形挙動をとることが確認された。導出モデルは、超塑性を発現する広いひずみ速度と温度にわたって実測挙動を精度良く再現している。αの値はZrO_2分散アルミナ、Y-TZP、TiO_2添加Y-TZPで約0.5～0.6、Zn-22%Alでも約0.5であり、組成に大きく依存しない。また静的成分と動的成分の独立の仮定は、３．４節の結果からも支持される。

以上から動的粒成長の抑制のために次の指針が得られる。(2)式が成り立ち、かつαの値が材料系や組成に大きく依存しないことは、静的成分が動的粒成長を強く支配することを意味する。したがってその抑制には、(3)式の静的成分の抑制が第一指針となる。同時に、(3)式のKとmの値を測定すれば、動的挙動をかなり正確に予測できることを意味し、成分の取捨選択に際しての有力指針となる。

３．４プロセシングに起因する微構造因子と特性との相間

同一原料からコロイドプロセス（高分子による分散制御－スリップキャスト－400MPaCIP－1400℃-2h焼結、以下Ｃ材と略記）とドライプロセス（粉体混合－造粒－圧力成形－Ｃ材と同様のCIP－焼結、以下Ｄ材と略記）で作製した。両者には、アルミナ母相の粒径分布、同平均粒径さらにHRTEMで観察した粒界組織にも相違は認められず、変形定数も等価である（表１）。わずかに認められるのは、誤差範囲と見なされる程度の相対密度とZrO_2粒子の平均直径の差のみである。しかし図１２に示すように、両者の変形挙動は大きく異なり、Ｄ材の延性は初期粒径を0.95μmに粗大化させた材料（Ｄ’材）と同程度に留まる。

図１２で、Ｄ材の方が変形開始後のひずみ硬化が著しいのは、動的粒成長がＣ材よりも速いこと（図１３）に起因し、Ｄ材のひずみ軟化がより早期から開始して破断するのは、粒界損傷蓄積の増加速度がＣ材よりも大きいためである（図１４(a)）。また、損傷蓄積がＤ材で速い原因の一つ（後述のように、もう一つ原因がある）は、損傷の核発生速度がより大きいこと（図１５）によっており、これは、加速された動的粒成長に伴う応力上昇が粒界の応力集中を増大させるために生じる。

３．３節に基づいて静的粒成長を検討した結果を図１６に示す。Ｃ材に比べて、Ｄ材では静的粒成長が速い。この挙動を(3)式にフィットさせて見かけのmとKを求めて(2)式を計算すると、Ｃ材と同じαに対して図１３の曲線が得られ、実測挙動を再現できる。すなわち、Ｄ材の動的粒成長が速いのは(2)式の静的成分が大きいことによる。ステレオロジー解析によって粒子の数密度分布を求めた結果（図１６）、同一の粒子体積量(10.3vol%)に対して、Ｄ材中の数密度N_vはＣ材の約1/2と低く、４重点（最も安定なピン留めサイト）のピン留め確率P_{eff}は50％に満たず、粒径が１μmを越えるまで90%に達しないことが分かった。これがＤ材の静的および動的粒成長が加速される原因である。

もう一つのプロセス依存因子は、焼結後に残留する欠陥の数密度分布である。図１７に示すように、Ｃ材の残留欠陥の総数密度はＤ材の約1/2と低く、大サイズ側の密度もやや低いことが分かる。この寸法域では、個々の欠陥の担う体積が小さいために、相対密度の測定によってこのよう

表1　コロイドプロセス材(C)とドライプロセス材(D)の微視組織と変形特性

材料	（研磨表面上での焼結組織）粒径/μm	ZrO2粒子径/μm	相対密度/%	（変形定数）n	p	Q/kJmol^{-1}
C	0.45	0.098	99.6	2.0±0.1	2.0±0.1	750±60
D	0.45	0.112	99.5	2.0±0.2	2.0±0.1	750±45

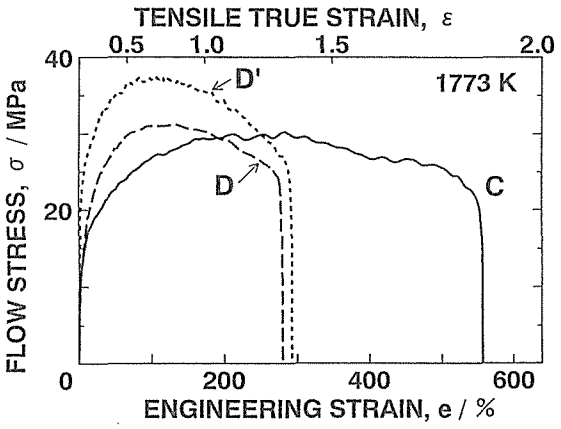


図12　1500℃-1.7×10^{-4}/sにおける引張特性の比較。

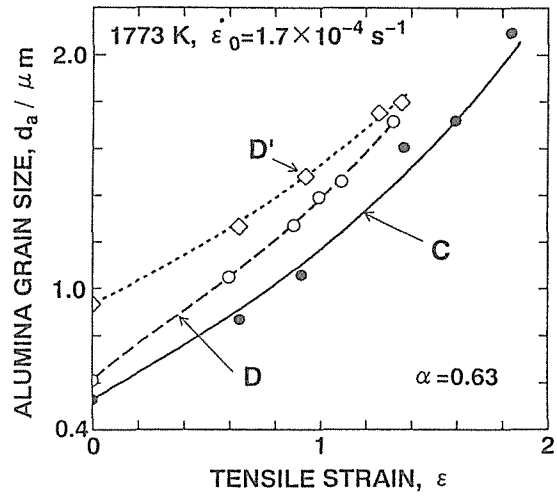


図13　動的粒成長挙動の比較(連続曲線は理論値)。

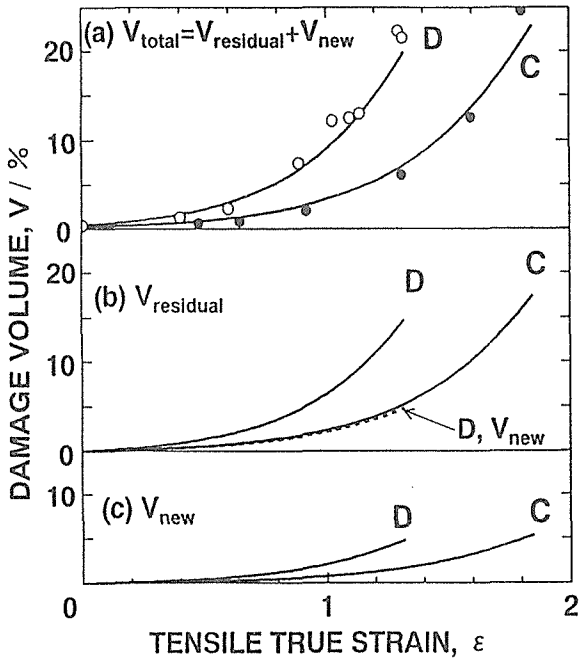


図14　粒界損傷蓄積量の比較。(a)全損傷量（連続曲線は理論値)、(b)焼結欠陥の成長による損傷量、(c)新たに連続発生・成長する欠陥による損傷量。

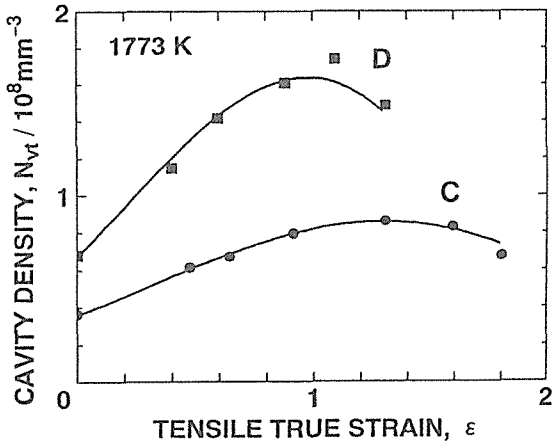


図15　損傷発生速度の比較。

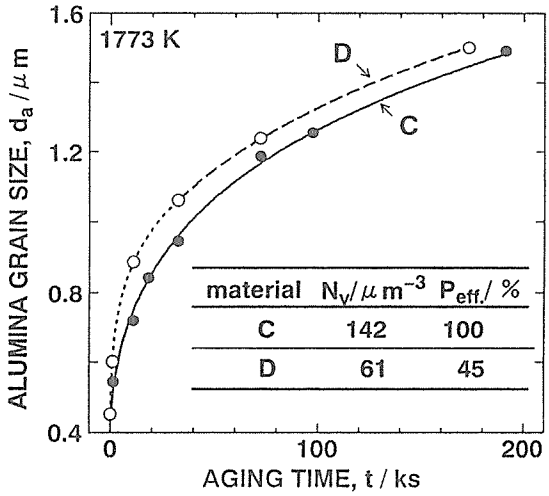


図16　静的粒成長の比較。

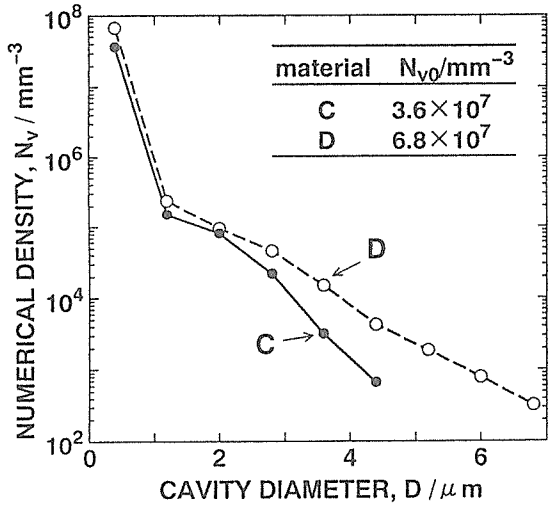


図17　焼結欠陥の寸法分布の比較。

な数密度差を検出することは困難である。

図１４(a)の連続曲線に示すように、第Ｉ期で導いた損傷蓄積モデルを図１５の発生関数と図１７の初期欠陥分布に適用すると、実際の損傷蓄積挙動を再現できる。これより、新たに発生する粒界欠陥（動的粒成長とひずみ硬化に依存）と焼結欠陥の成長による損傷蓄積をそれぞれ分離できる(図１４(b)および(c))。Ｃ、Ｄ材とも、残留欠陥の成長による損傷蓄積が全体の70～80％を占めてしまうこと；またＤ材では、相対的な寄与がより小さい新欠陥の発生・成長成分にあっても、それがＣ材の残留欠陥の成長成分とほぼ同等の損傷蓄積をもたらすことが分かる。成分とサイズの異なるZrO_2を分散させたときの粒成長と超塑性特性についても同様の結果が得られた。

以上の結果から、変形中の損傷蓄積を抑制して特性向上を図るには、第２相粒子の有無によらず、相対密度では殆ど検出されないような微少領域の残留欠陥密度を低減させることが不可欠と結論できる。次に、粒界ピン留めに際しては、同一量の第２相粒子に対して、単位体積中の分散数密度を高めることが極めて重要と結論される。いずれも合成プロセスに強く依存する因子であり、前者は微粒子間の凝集を解こうして細孔が小さくてその分布が狭いグリーン成形体を作製できるか否か、また後者は多成分系微粒子の凝集を解こうし均一分散させられるか否かが鍵である。３．１節および本節で明らかなように、コロイドプロセスがその制御に極めて有力である。また、当該因子がいずれも粒界損傷過程に深く関わることは留意すべき点と考えられる。すなわち、特性向上には変形応力の低下(変形の容易化)が前提であるが、その観点のみに留まらず、変形－粒界損傷－破断過程の総体に配慮した組成・組織制御が必要である。

３．５　非晶質相を含まない超塑性ジルコニアの開発

３．１節で明らかにした条件に基づいて、同節と同じ3Y-TZPおよびα-Al_2O_3微粉体を用い、Al_2O_3を0.2～3.4%添加した成形体を作製した。大気中1300℃-2ｈの焼結により相対密度99%以上で平均結晶粒径が0.23～0.26μｍの微細・緻密化材が得られた。図６に示したように、0.2%添加では正方晶単相((a))、それ以上の添加では微細なAl_2O_3相が少量分散した組織となる ((b)、(c))。いずれの場合も粒界および多重点にガラス相は存在しない ((d))。

図１８は、セラミックスの超塑性試験で典型的な2×10^{-4} s^{-1}における変形応力と引張延性の関係を示す。微量のAl_2O_3添加(0.2%) は変形応力を著しく減少させ、それ以上の添加では緩やかに変形応力を増大させる。ガラス相が存在しないので、前者は粒界ないし粒内にAl^{3+}イオンが添加されたこと自体による効果であり、後者はAl_2O_3粒子が粒界すべりの障害となるためと見なされる。変形応力の低下に伴って延性は200%を越え、0.2%添加材では360%に達する。試験を行った1300℃は、無添加の3Y-TZPが塑性を示すほぼ下限温度に相当する。無添加材で超塑性（引張延

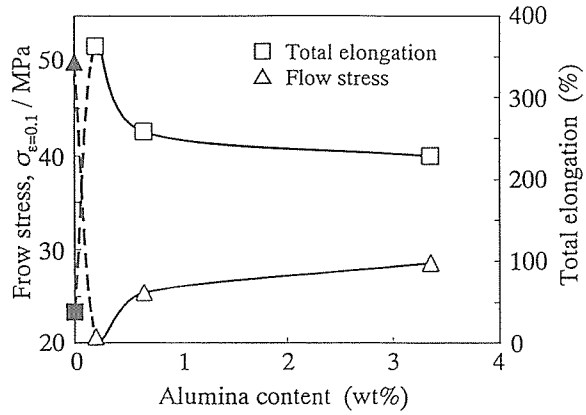


図18　コロイドプロセスによってAl_2O_3を少量添加した3Y-TZPの変形応力と引張延性
(1300℃-1.3×10^{-4}/s)。

性≧200%[5]）を得るには、1450℃以上の温度が必要である[6]。すなわち、コロイドプロセスによるAl_2O_3添加は超塑性の下限界温度を少なくとも150℃低下させている。

最も優れた特性を示した0.2%添加材を対象に、無添加材が超塑性を示す下限温度(1450℃)で、ひずみ速度が延性に及ぼす影響を検討した。表２に示すように、変形速度が通常の約100倍（$(1\sim3)\times10^{-2}/s^{-1}$）でも超塑性を発現し、$1\times10^{-2}/s^{-1}$では張延性が300%に達する。このひずみ速度は、近年金属で実現されている高速超塑性の領域に相当する。

表２と図１９に示すように、標準的な$2\times10^{-4}s^{-1}$のひずみ速度では、0.2%添加材の引張延性は約1000%に達する。これは粒界ガラス相を含まないY-TZPで初めて達成された特性である。図１９のゲージ部には、矢印で示した破断点を中心として緩やかな試料幅の変化が見られる。これは同材料の変形可能量が大きく、試験中にゲージ部下端（図では右側）が加熱炉の均熱帯を越えてしまい、均熱部分のみが優先的に変形したために生じている。破断点近傍の断面積から求めた局部破断ひずみは3900%に達しており、この材料が極めて大きな塑性変形能を持つことが明らかとなった。

表２　0.2%Al_2O_3添加3Y-TZP（粒径0.23μm）の超塑性延性に及ぼすひずみ速度の影響

初期ひずみ速度／s^{-1}	ゲージ部の破断伸び／%
1.7×10^{-4}	995
5.6×10^{-3}	380
1.2×10^{-2}	314

試験温度は1450℃。

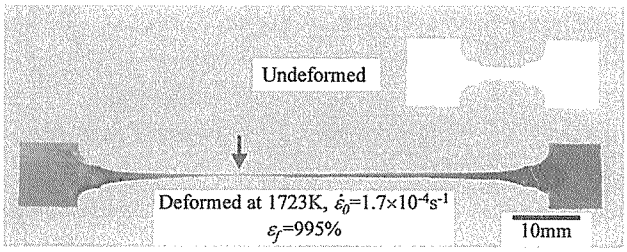


図19　非晶質相を用いずに達成されたジルコニアの巨大引張延性(0.2%Al_2O_3添加材)。

３．４節の知見によれば、図１９のような極めて大きな断面収縮にまで至る変形を可能とするには、初期欠陥密度の低減と粒界損傷の発生抑制が必要条件である。本研究のAl_2O_3添加材では、成形体中の細孔分布が小サイズ側に狭く制御され、かつAl^{+3}イオンの添加と微細粒化の並行制御が可能となった（３．１節）ことでこれらの条件が満たされている。すなわち、①初期欠陥密度の低減により、その成長による損傷蓄積成分が低減されること；②添加されたAl^{+3}イオンが拡散を促進して応力集中緩和を速めること；さらに③結晶粒の微細化により応力集中自体が軽減されることの３つの因子によって、優れた特性が実現したと考えられる。なお、拡散の促進は静的粒成長をも促進し、(2)式によって動的粒成長を加速化するはずである。Al_2O_3添加により成長加速の傾向が認められたが顕著ではなく、上記①～③の効果の方がそのマイナス効果を上回ると見なせる。

本研究で得た0.2%Al^2O_3添加材は、組成が単純であるにも拘わらず、極めて高い塑性変形能を示すとともに高速下でも超塑性を発現することから、セラミックスのネットシェイプ塑性加工への応用の端緒を拓くものとして期待できる。

4　本研究結果の意義と今後の組成・微構造制御の方向

本研究では①)コロイド科学に立脚して酸化物基セラミックス界面を高度制御するための手法を開発し、②)微構造と超塑性特性との関係を変形・損傷の微視過程から明らかにした。さらに、③)これらの基礎に基づいて制御を行い、超塑性アルミナ(Ⅰ期)やガラス相を含まない超塑性ジルコニア(Ⅱ期)に代表される新たな特性開発に成功した。以下では①～③が超塑性セラミックスの開発上で占める意義を整理し、今後の組成・微構造制御の方向について考察する。

既存研究の考え方と手法を図２０に示す。超塑性は高温下で外力によって剛体粒の集合体が粒界すべりを起こすことによって生じ、その際に、粒同士の重なりや剥離を防ぐための付随調整機構(accommodation)が物質移動によって働くので変形が持続するとされる。この過程で、(1)式を変形した次式の変形応力(σ)が上昇すると、付随調整機構が阻害され、超塑性発現が抑制されると考えられている。

$$\sigma = [\dot{\varepsilon}\exp(Q/R_gT)/A]^{1/n} d^{p/n} \qquad (4)$$

したがって、動的粒成長は$d^{p/n}$を通じてσを高めるので、抑制すべき最重要因子と見なすのである。また、物質移動の促進は$[\exp(Q/R_gT)/A]^{1/n}$項を減少させるるので、その機構が不詳であっても、特性向上に有効と見なされる。このような考え方により、本研究の開始以前から、動的粒成長が遅いY-TZPではSiO_2基ガラスの添加やTiO2添加、粒成長が速いアルミナ系ではMgO添加(粒界ドラッグ)やZrO2粒子分散(粒界ピン留め)が試みられてきた。しかし、

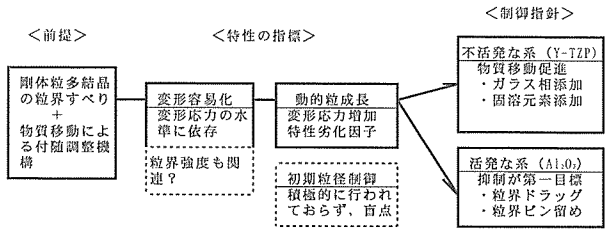


図20　既存研究の考え方と特性向上の指針

Y-TZPに13vol%の純SiO_2を添加して顕著な特性向上[2]が得られたほかは、飛躍的ないし質的な向上は殆ど得られてこなかった。

本研究では、この状況が次の問題点に起因すると考えた。[1] 変形の容易化(＝変形応力低減)に研究が集中し、(4)式に基づいた特性解釈と制御が行われてきた。このため変形時に不可避的に生じる粒界損傷に関する検討が極めて乏しく、これに対処するための組成・微構造制御も行われてこなかった。微構造内での応力集中に起因する粒界損傷の問題を(4)式によって検討することは原理的に困難である。[2] 酸化物系の特性と微構造の関係については、ほぼ焼結組織との関係の検討に限られてきた。すなわち、変形中に生じる動的な変化（分散相の寸法・数密度変化、粒界相の析出、粒形状の変化、粒界欠陥との関係）の検討が不十分で、これを念頭にした制御もなされていない。動的粒成長を考慮する場合も、実験値や経験式を(4)式と相関させるに留まり、その機構に基づいた制御は行われてこなかった。[3] 動的粒成長が活発な系では、(4)式を念頭に、その抑制に意が用いられてきた。しかし、焼結粒径（初期粒径）自体を減少させようとする試みは、純Al_2O_3に対する一例[7]を除くと、酸化物系で行われておらず盲点となってきた。[4] 均一微細で緻密な微構造は優れた超塑性特性の前提と考えられるが、それを積極的に実現しようとする手法が殆ど開拓されてこなかった。このため、たとえ［1］～［3］項の検討で重要な支配的因子が明らかとなっても、それを実際に制御することが困難である。

以上の問題点を打開するために本研究でとった考え方、それに沿って特性と合成の両面の検討を通じて明らかにした項目、および項目間の関係を図２１と図２２に示す。既存研究（図２０）が変形応力(変形の容易化)に重点を置くのに対し、力学機構の検討（図２１）では、粒界すべりに伴う微構造内の応力集中と緩和、動的な微構造変化、粒界損傷の核発成長、初期欠陥成長、粒界き裂の成長、およびこれらと焼結微構造との関連に検討の主眼を置いた。いずれも超塑性にとってマイナス側の因子であるが、焼結欠陥の数密度制御と第２相粒子の分散密度制御の重要性、新しい動的粒成長モデルの導出と制御指針の抽出、粒内転位活動による応力緩和の発見とこれによる緩和構造制御の可能性など、特性向上にとって新たな重要知見を獲得できた。

図２２(a)は上記(3)、(4)項に対応する制御を可能とするために、コロイド科学に立脚して明らかにし、開拓した項目である。サスペンジョン中での微粒子の高分散やヘテロ凝集、微粒子の表面修飾、サスペンジョンの組成とレオロジー特性の関係、成形体中で微粒子の均一分散と稠密パッキングを得るための条件をそれぞれ明らかにし、多成分系で均一微細かつ緻密化した構造を実現する手法を確立した。その結果、図２２(b)に示すように、ナノサイズ多結晶体を常圧合成できるまで合成手法を高度化させるととも

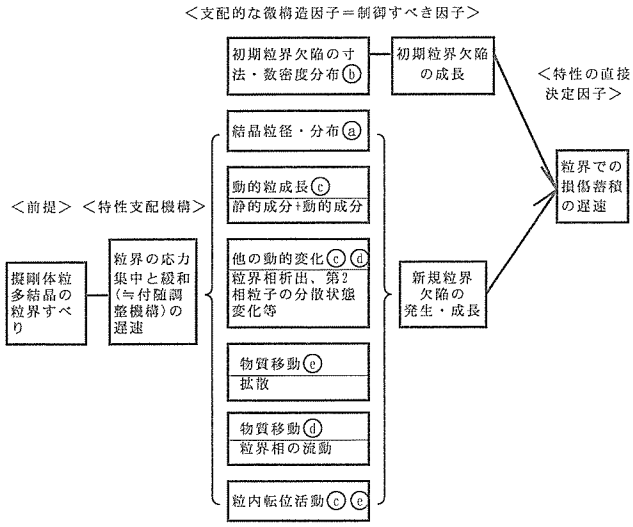
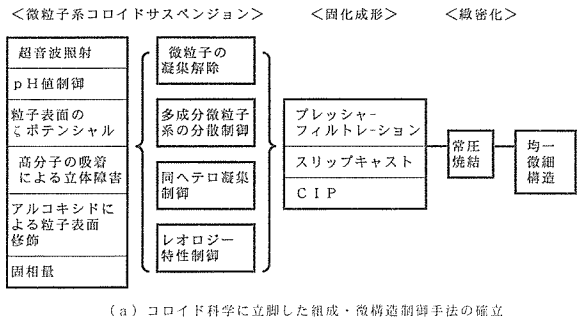
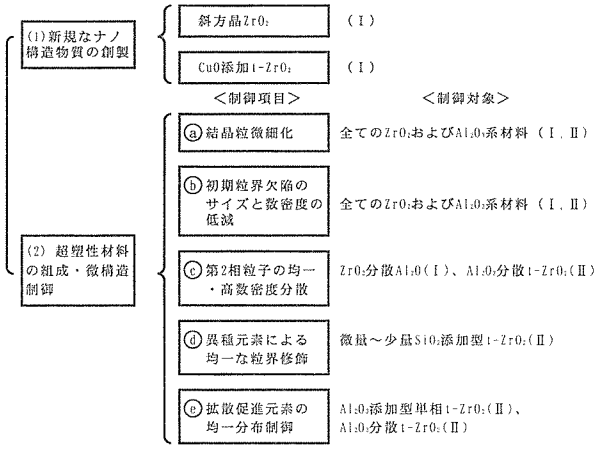


図21 本研究の検討項目と得られた指針（力学特性）



（ａ）コロイド科学に立脚した組成・微構造制御手法の確立



（ｂ）コロイドプロセスによる酸化物系材料の組成・微構造制御

図22 本研究の検討項目と得られた指針（合成）
（ａ）コロイド科学に立脚した組成・微構造制御手法の確立、
（ｂ）コロイドプロセスによる酸化物系材料の組成・微構造制御

に、変形・粒界損傷機構から要請される組成・微構造制御が可能とした。図２２(b)の項目ⓐ～ⓔは図(a)の研究から特性向上に向けて得られるアウトプットである。それぞれ図２１のⓐ～ⓔに対応しており、いすれも超塑性特性の向上をもたらすことが実証された。

本研究ではさらに、特性に関わる因子が互いにトレードオフの関係（拡散促進と粒成長促進、粒界ピン留めと変形応力上昇等）にある場合があり、制御すべき優先因子の絞り込みが不可欠なことが明らかとなった。絞り込みに際しては、本研究の知見が重要な基盤を与え、たとえば第Ⅰ期のアルミナ超塑性は、ピン留め粒子の均一分散、欠陥密度の低減、微細粒化の３者を優先因子として制御することによって実現している。また、ガラス相を使用せずに得られた超塑性ジルコニアの飛躍的な特性向上は、異種元素添加による拡散促進、初期欠陥密度の低減、微細粒化の３因子の優先的制御によって実現したものである。

セラミックス超塑性は、金属と同様の高温塑性加工（ネアないしネットシェイプ塑性加工）や固相接合を可能にするものとして期待されている。これらを工業技術として実現させるためには、超塑性発現温度の低下、発現速度の向上ならびに加工後強度の保持のための粒界損傷抑制が必要である。その場合も、図２１と２２に示す本研究の手法ならびに知見に基づいた優先因子の絞り込みと組成・微構造制御が鍵になると考えられる。

参考文献

1) F.Wakai and H.Kato, Adv. Ceram. Mater., 3, 259 (1986).

2) K.Kajihara, Y.Yoshizawa and T.Sakuma, Acta metall. mater., 43, 1235 (1995).

3) 崔乾, 堀部進, 金属臨時増刊号、15(1993).

4) M.J.Verkerk, A.J.Winnbust and A.J.Burgraaf, J. Mater. Sci., 17, 3113 (1982).

5) W-J.Kim, J.Wolfenstine and O.D.Sherby, Acta metall. mater., 39, 199 (1991).

6) Y.Ma and T.G.Langdon, Acta metall. mater., 42, 2753 (1994).

7) L.A.Xue and I-W.Chen, J. Am. Ceram. Soc., 73, 3518 (1990)

研究発表

(口頭)

1) T. Uchikoshi, Y. Sakka, K. Ozawa and K. Hiraga：Fabrication of nanostructured monoclinic zirconia ceramics by colloidal processing, MRS Spring Meetings, San Francisco(1998,5)

2) Y. Sakka, T. Uchikoshi, K. Ozawa, T. S. Suzuki and K. Hiraga： Preparation of fine-grained zirconia and alumina ceramic systems through colloidal processing, 9th CIMTEC, Florence, Italy (1998,6)

3) Y. Sakka, T. Uchikoshi, K. Ozawa, T. S. Suzuki and K. Hiraga：Preparation of fine-grained zirconia and alumina ceramic systems through colloidal processing, 9th CIMTEC, Florence, Italy (1998,6)

4) Y. Sakka, T. Uchikoshi, K. Ozawa and K. Hiraga：Preparation and some properties of SiO2-doped Zr 9 th CIMTEC, ibid.

5) 目　義雄、鈴木　達、阿久津　智、平賀啓二郎：立方晶ZrO2-Al2O3系のコロイドプロセス、粉体粉末冶金協会春季大会、早稲田(1998,6)

6) 目　義雄、鈴木　達、平賀啓二郎：ジルコニア添加アルミナ系セラミックスの微構造制御と超塑性特性、同上

7) 野沢星輝、柳谷高公、羽田肇、平賀啓二郎、中野恵司、目　義雄、一ノ瀬昇：多結晶体YAGの高温引張変形、同上

8) 鈴木　達、目　義雄、中野恵司、平賀啓二郎：コロイドプロセスで作製したZrO2分散Al2O3基セラミックスの組織と引張り変形、同上

9) 森田孝治、目　義雄、平賀啓二郎：SiO2微量添加ジルコニアの粒界損傷に及ぼすガラスポケットの影響、日本金属学会結晶性材料の高温強度研究会、長崎(1998,7)

10) 平賀啓二郎、中野恵司、鈴木　達、目　義雄：マグネシアないしジルコニアを添加したアルミナの高温引張変形におけるキャビティ損傷挙動、同上

11) 目　義雄：コロイドプロセスによる微細粒セラミックスの作製、電子セラミックス研究会、無機材研(1998,7)

12) K. Hiraga, K. Nakano, T. S. Suzuki and Y. Sakka：Cavity Damage Accumulation in Alumina Doped with Zirconia or Magnesia, Towards Innovation in Superplasticity II, 神戸(1998,9)

13) T. S. Suzuki, Y. Sakka, K. Nakano and K. Hiraga：Superlpastic Tensile Ductility in a Zirconia-Dispersed Alumina Produced by Colloidal Processing,ibid.

14) K. Morita, Y. Sakka and K. Hiraga：Crack-Like cavitation in a 0.3wt%SiO2-Doped Tetragonal Zirconia, ibid.

15) 鈴木　達、大塚秀幸、目　義雄、平賀啓二郎：コロイドプロセスによるSiCウィスカー分散アルミナの作成、日本金属学会秋季大会、松山(1998,9)

16) 目　義雄、鈴木　達、阿久津　智、平賀啓二郎：

ZrO2-Al2O3系のコロイドプロセス、　同上
17) 森田孝治、目　義雄、平賀啓二郎：ジルコニア(3Y-TZP)の一次クリープ挙動に及ぼすSiO2　添加の影響、同上
18) 中野恵司、平賀啓二郎、鈴木　達、目　義雄：ジルコニア分散アルミナの超塑性特性におよぼす焼結組織の影響、同上
19) 野沢星輝、柳谷高弘、平賀啓二郎、中野恵司、目　義雄、羽田　肇：多結晶YAGの高温引張変形(II)、同上
20) K.Morita, K.Hiraga and Y.Sakka : Creep Cavitation Enhanced by Glass Pocket Formation in a tetragonal Zirconia Doped with 0.3wt% Pure Silica, MRS Fall Meeting, Boston, (1998,11)
21) T. S. Suzuki, Y. Sakka, K. Nakano and K. Hiraga : Colloidal Processing and Superplasticity of Monoclinic-, Tetragonal-, and Cubic-zirconia Dispersed Aluminas, 日本MRS学術シンポジウム、川崎KSP(1998,12)
22) S. Akutsu, Y. Sakka, T. S. Suzuki, K. Hiraga and S. Itou : Colloidal processing and some properties of alumina dispersed tetragonal zirconia, ibid.
23) 目　義雄 、鈴木　達、平賀啓二郎：コロイドプロセスによるアルミナ基複合材料の作製、セラミックス基礎討論会、甲府(1999,1)
24) 野沢星輝、柳谷高公、羽田　肇、小松　学、平賀啓二郎、中野恵司、目 義雄：YAGセラミックスにおける高温クリープの律速過程、同上
25) 目　義雄、鈴木　達、阿久津智、平賀啓二郎：コロイドプロセスによるアルミナ添加正方晶ジルコニアの作製とその引張り変形特性、成蹊大学(1999,3)
26) 目　義雄：ナノコンポジット作製の試みとその評価、第3回ナノ粒子とその応用シンポジウム、未踏技術協会(1999,3)
27) 森田孝治、平賀啓二郎、目　義雄：ジルコニア(3Y-TZ)の変形挙動に及ぼすSiO2添加の影響、日本金属学会、東工大(1999,3)
28) 鈴木　達、目　義雄、阿久津智、平賀啓二郎：コロイドプロセスにより作成したアルミナ添加ジルコニアの超塑性、同上
29) 野沢星輝、柳谷高公、羽田　肇、小松　学、平賀啓二郎、目義雄、一ノ瀬　昇：YAGセラミックスにおける高温クリープ律速過程、粉体粉末冶金協会、早稲田国際会議場 (1999,6)
30) 目　義雄、打越哲郎、小澤　清、森田孝治、平賀啓二郎：種々の手法による微量SiO2添加正方晶ZrO2微細粒の作成とその特性、同上
31) K. Hiraga, T. S. Suzuki, Y. Sakka and K. Nakano : Superplasticity in Zirconia-Dispersed Alumina Prepared by Colloidal Processing, Eight International Conference on Mechanical Behavior of Materials (ICM-8), Victoria, Canada(1999,5)
32) 平賀啓二郎、中野恵司、鈴木　達、目　義雄：ジルコニア分散アルミナの超塑性変形における粒界損傷と破断、金属学会、結晶性材料の高温強度研究会、岩手、(1999,8)
33) 森田孝治、平賀啓二郎、目　義雄：微細結晶粒ジルコニア(3Y-ＴＺＰ)の変形挙動、同上
34) 目　義雄、平賀啓二郎：微粒子のコロイドプロセスによる微細粒セラミックスの作成と超塑性特性、機能粉末講演会、福岡(1999,8)
35) 目　義雄、鈴木　達、平賀啓二郎：コロイドプロセスによるアルミナ添加ジルコニア系微細粒の作成とその特性、固体の反応性討論会、札幌・北海道大学(1999,9)
36) O. Vasylkiv, H. Borodians' ka and Y. Sakka : Control Synthesis of zirconia(3Y-TZ), nano-powders by oxalate processing,日本化学会秋期大会、札幌・北海道大学(1999,9)
37) 目　義雄、平賀啓二郎：微粒子プロセッシングによる微構造セラミックスの作成と特性、ニューセラミックス懇話会、大阪(1999,9)
38) O. Vasylkiv, H. Borodians' ka, Y. Sakka, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi and K. Hiraga : Control synthesis and colloidal processing of zirconia (3Y-TZ)nano-powder by oxalate processing, 日本セラミックス協会第１２回秋季大会、島根県民会館(1999,10)
39) Y. Sakka, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, K. Morita and K. Hiraga : Preparation methods and superplastic properties of fine-grained silica or alumina doped tetragonal zirconia, MRS, 1999 Fall Meeting , Boston(1999,11)
40) 目　義雄、石井辰典、平賀啓二郎、伊藤　滋：MgO微粒子水系スラリーのコロイドプロセス、粉体粉末冶金協会秋季講演会、大阪大学(1999,11)
41) 鈴木　達、目　義雄、平賀啓二郎：スリップキャスト成形体の放電焼結、同上
42) 中野恵司、平賀啓二郎、鈴木　達、目　義雄：ジルコニア粒子を含む超塑性アルミナにおける引張破断、日本金属学会Ｈ１１年度秋期大会、金沢工業大学(1999,11)
43) 平賀啓二郎、中野恵司、鈴木　達、目　義雄：ジルコニア粒子を含む超塑性アルミナにおけるキャビティ発生と成長、同上
44) 森田孝治、平賀啓二郎、目　義雄：ジルコニア(３Y-TZP)の変形挙動の温度依存性、同上

45) 鈴木　達、目　義雄、森田孝治、平賀啓二郎：コロイドプロセスで作成したアルミナ微量添加ジルコニアの高速超塑性、同上
46) Y. Sakka, T. S. Suzuki, S. Akutsu and K. Hiraga : Ionic conductivity and superplasticity of fine-grained alumina dispersed zirconia ceramics prepared by colloidal processing, Composites at Lake Louise' 99, Lake Louise, Canada(1999,11)
47) K. Hiraga, Y. Sakka, T. S. Suzuki and K. Nakano : Cavitation Failure in a Superplastic Alumina with Zirconia-Particle Dispersion, The English International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structure, Tukuba (1999,11)
48) Y. Sakka, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, K. Morita and K. Hiraga : Preparation methods and superplastic properties of fine-grained silica or alumina doped tetragonal zirconia, MRS, 1999 Fall Meeting, Boston (1999.11)
49) K. Morita, K. Hiraga and Y. Sakka : Creep deformation in a 3mol%.Y2O3-stabiliged tetragonal zirconia , ibid.
50) 目 義雄、平賀啓二郎：コロイドプロセスによる微粒セラミックスの作成とその特性、微粒子・界面研究会、つくば(1999,12)
51) O. Vasylkiv, Y. Sakka, K. Hiraga and H. Borodians' ka : Nonisothermal Synthesis of zirconia and zirconia-based nano-powder through oxalate processing, 日本ＭＲＳ学術講演会・秋季大会、川崎KSP (1999.12)
52) Y. Sakka, H. Okuyama, T. Uchikoshi and S. Ohno : Morphology and Hydrogen Desorption Characteristic of Ni-TiN Nanocomposite Particles Prepared by DC Plasma and RF Plasma,ibid.
53) 鈴木 達、大塚 秀幸、目 義雄、平賀 啓二郎、廣田 憲之(東大)、北沢 宏一(東大)：SiC-アルミナ系サスペンションの磁場中スリップキャストによるSiCウィスカーの配向、同上
54) 目　義雄、平賀啓二郎、鈴木　達：コロイドプロセスによる超塑性微細粒セラミックの作成、つくば講座、つくば研究支援センター(2000,1)
55) 目　義雄：Fine-Particles Processing and properties of Ceramic with highly-controlled microstructure、フルラス賞受賞記念講演、早稲田大材料研究所(2000,3)
56) 打越哲郎、B.Hatton、目　義雄：電気泳動析出法によるアルミナ/ジルコニア積層体の作製、日本セラミックス協会2000年年会、東北大学(2000,3)
57) 森田孝治、平賀啓二郎、目　義雄：SiO2添加ジルコニア(3Y-TZP)の変動挙動、日本金属学会2000年春期大会、横浜国立大学(2000,3)
58) K. Morita, K. Hiraga and Y. Sakka: High Temperature Deformation of a Yttria- Stabilized Tetragonal Zirconia, K. Morita, K. Hiraga and Y.Sakka, International Conference on Superplasticity in Advanced Materials, Orlando, (2000.8).
59) B-N. Kim, K. Morita, K. Hiraga and Y. Sakka: Superplastic alumina ceramics dispersed with zirconina and spinel particles, ibid.
60) K. Hiraga, K. Nakano, T. S. Suzuki and Y. Sakka: Cavity formation and growth in a superplastic alumina containing zirconia particles, ibid.

(誌上)

1) T. Uchikoshi, Y. Sakka, K. Ozawa and K. Hiraga : Preparation of fine-grained monoclinic zirconia ceramics by colloidal processing, J. Mater. Res.,13 (1998), 840-43.
2) T. S. Suzuki, Y. Sakka, K. Nakano and K. Hiraga : Effect of Ultrasonication on Colloidal Dispersion of Al2O3 and ZrO2 powders in pH Controlled Suspensions, Mater. Trans. JIM, 39 (1998), 689-92.
3) T. Uchikoshi, Y. Sakka and K. Ozawa and K. Hiraga : Pressure Filtration and Sintering of Fine Zirconia Powder, J. Europ. Ceram. Soc., 18 (1998), 669-74.
4) T. Uchikoshi, Y. Sakka, K. Ozawa and K. Hiraga : Fabrication of Nanostructured Monoclinic Zirconia Ceramics by Colloidal Processing, MRS Symp. Proc., 520 (1998), 103-7.
1) 目　義雄、鈴木　達、中野恵司、平賀啓二郎：ジルコニア添加アルミナ系セラミックスの微構造制御と超塑性特性、粉体および粉末冶金、45 (1998) 1186-95.
5) K. Hiraga, K. Nakano,T. S. Suzuki and Y. Sakka : Cavitation Damage During High Temperature Tensile Deformation in Fine-Grained Alumina Doped with Magnesia or Zirconia, Scripta Materialia, 39 (1998), 1273-79.
6) Y. Sakka, T. Uchikoshi, K. Ozawa and K. Hiraga : Preparation of Fine-Grained Zirconia Systems by Colloidal Processing, Ceramic Trans., 83 (1998), 233-40.
7) Y. Sakka and K. Sodeyama : Preparation of Shirasu/alumina lightweight composites through a colloidal processing, Ceramic Trans., 83 (1998),

283-90.
8) 金　金 炳男、平賀啓二郎、目　義雄、安　禾旭：粒界拡散機構による超塑性変形時の動的粒成長挙動の解析、日本金属学会誌、63 (1999), 589-92.
9) K. Hiraga,K. Nakano,T. S. Suzuki and Y. Sakka : Cavity Damage Accumulation in Alumina Doped with Zirconia or Magnesia, Materials Science Forum., 304-306 (1999), 431-36.
10) K. Morita, Y. Sakka and K. Hiraga : Crack-Like Cavitation in a 0.3 wt% SiO2-Doped Tetragonal Zirconia, Materials Science Forum, 304-306 (1999), 663-68.
11) T. S. Suzuki, Y. Sakka, K. Nakano and K. Hiraga : Superplastic Tensile Ductility in a Zirconia-Dispersed Alumina Produced by Colloidal Processing, Mater.Sci.Forum.,304-306 (1999), 489-94.
12) K. Morita, K. Hiraga and Y. Sakka : Creep Cavitation Enhanced by Glass Pocket Formation in a Tetragonal Zirconia Doped with 0.3 wt% Pure Silica, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.,539 (1999), 125-30.
13) Y. Sakka,T.Uchikoshi,K.Ozawa and K. Hiraga : Preparation and some Properties of SiO2-Doped ZrO2, Advances in Science and Technology, 14 (1999), 81-88.
14) Y. Sakka,T. Uchikosi,K. Ozawa,T.S.Suzuki and K.Hiraga : Preparation of Fine-Grained Zirconia and Alumina Ceramic Systems thrugh Colloidal Processing, Advances in Science and Technology, 14 (1999), 593-604.
15) B -N. Kim,K. Hiraga and Y. Sakka : Dynamic Grain Growth Enhanced by Diffusion Mechanism during Superplastic Deformation of Ceramics, The fourth International Conference on Recrystallization and Related Phenomena,(1999), 507-14.
16) H. Hiraga,T. S. Suzuki,Y. Sakka and K. Nakano : Superplasticity in Zirconia-Dispersed Alumina Prepared by Colloidal Processing, Progress in Mechanical Behavior of Materials, 3 (1999), 981-86.
17) 目　義雄、平賀啓二郎：ジルコニアおよびアルミナ系微細粒セラミックスの調整と超塑性特性、日本化学会誌、8 (1999), 497-508.
18) B-N. Kim, K. Hiraga, Y. Sakka and B-W. Ahn : A Grain-Boundary Diffusion Model of Dynamic Grain Growth During Superplastic Deformation, Acta mater.,47 (1999), 3433-39.
19) T. Uchikoshi, Y. Sakka and K. Hiraga : Effect of Silica Doping on the Electrical Conductivity of 3 mol% Yttria-stabilized Tetragonal Zircinia Prepared by Colloidal Processing, J. Electroceram., 4:S1 (1999), 113-20.
20) S. Akutsu, Y. Sakka, T. S. Suzuki, K. Hiraga and S.Ito : Colloidal processing and some properties of alumina dispersed tetragonal zirconia, Trans. MRS Japan.,24 (1999), 623-26.
21) T. S. Suzuki, Y. Sakka, K. Nakano and K. Hiraga : Colloidal Processing and Superplasticity of Monoclinic-, Tetragonal-, and Cubic-Zirconia Dispersed Aluminas, Trans.MRS Japan.,24(1999), 675-78.
22) 平賀啓二郎、目　義雄：フロンティアセラミックスの超塑性、フロンティアセラミックスが拓く新世紀、柳田博明監修、(工業調査会,2000.1.), pp.207-32.
23) K. Hiraga,Y. Sakka,T.S. Suzuki and K. Nakano : Cavitation Failure in a Superplastic Alumina with Zirconia-Particle Dispersion, Key Engineering Materials, 171-174 (2000), 763-70.
24) K. Morita,K. Hiraga and Y. Sakka : Creep Behavior of a Fine-Grained Tetragonal Zirconia, Key Engineering Materials, 171-174 (2000), 847-54.
25) K. Morita, K. Hiraga and Y. Sakka: Creep Deformation in a 3mol% Y2O3-Stabilized Tetragonal Zirconia, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 601 (2000), 93-98.
26) O. Vasylkiv, Y. Sakka and K. Hiraga, H.Borodians'ka : Nonisothermal Synthesis of zirconia and zirconia-based nano-powder throug oxalate processing, Trans. Mater. Res. Japan., in press.
27) O. Vasylkiv and Y. Sakka : Nonisothermal Synthesis of Yttria Stabilized Zirconia Nano-Powder Through Oxalate Processing, Part I Characterization of (Y-Zr) Oxalate Synthesis and Its Decomposition, J. Am. Ceram. Soc., in press.
28) T. S. Suzuki, Y. Sakka, K. Morita and K. Hiraga:Enhanced superplasticity in a alumina-containing zirconia prepared by colloidal processing, Scripta Meterialia, in press.
29) K. Morita, K. Hiraga and Y. Sakka: High Temperature Deformation of a Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia, K. Morita, K. Hiraga and Y. Sakka, Mater. Sci.Forum, in press.
30) B-N. Kim, K. Morita, K. Hiraga and Y. Sakka: Superplastic alumina ceramics dispersed with

zirconina and spinel particles, ibid, in press.
31) K. Hiraga, K. Nakano, T. S. Suzuki and Y. Sakka: Cavity formation and growth in a superplastic alumina containing zirconia particles, ibid, in press.

特　許

1) 平成11年7月16日、「単斜晶ジルコニア緻密焼結体とその製造方法」、打越哲郎、小澤　清、目　義雄、平賀啓二郎、特許第2952349号

物質材料設計のための仮想実験技術に関する研究(II)
金属／半導体系電子機能材料における構造制御のための仮想実験技術に関する研究

基盤研究
計算材料研究部
佐々木泰造
大野隆央，奈良純，檜貝信一，宮崎剛，加藤信行
平成10年度～平成11年度

要　約

我々は，Si(001)表面における遷移金属原子(Ni，Ti)の吸着，表面上の拡散，表面下への侵入，silicide化等の初期反応過程への表面水素化による効果を，第一原理計算により理論的に調べた。その結果，NiとTiのいずれについても，それぞれの反応過程について以下の効果が明らかにされた。まず吸着については，最安定吸着位置はSiのダイマー列上からダイマー列間へと変えられ，吸着エネルギーは低減される。次に，表面拡散は抑制される。そして，侵入はblockされ，その結果，silicide化は抑制される。さらに，我々の計算結果より，Si表面下に存在するこれらの金属原子を，表面水素化により表面上に析出させることが可能であることを示した。

1 緒言

様々な電子機能材料への要求は、多様な種類の物質を極めて小さいスケールで組み合わせることを求めており、その形成過程・構造体の安定化のために原子レベルでの拡散制御が重要となっている。特に，金属と半導体の界面となる電極部分の形成は，電子機能材料共通の重要な技術である。しかし，金属と半導体表面との間の反応過程は，実験的知見に乏しく，また観測手段も限られていることから，反応制御技術も限られている。本研究では，仮想実験技術に関して第Ｉ期で開発してきた第一原理理論に対する手法及び表面電子状態に関し得られた知見を，金属/半導体系に応用する。これにより，実験に先だって金属と半導体表面の拡散・反応過程を明らかにし，実験的知見が欠如している様々な情報の提供と理論予測を行う。

多くの種類の金属は，Si表面における固相反応により，金属とSiとの化合物であるsilicideを形成する。silicide形成の初期状態の理解は，基礎学問的にも応用工業的にも大変重要であるにもかかわらず，きわめて乏しいのが現状である。他方，Si表面の水素化が，近年，非常に大きな関心を集めている。その主な理由は，表面水素化が，様々な吸着原子および分子の表面反応，さらには，様々な薄膜成長の制御を可能にする技術として期待されているためである。そこで，本研究では特に，清浄Si(001) 2x1表面とH終端化されたSi(001)表面における金属原子の吸着，表面上の拡散，表面下への侵入，silicide化等の初期反応過程を詳細に調べ，両表面についての比較より，金属の初期反応過程への表面水素化の効果を明らかにする。本研究において対象とする金属は，工業的に重要な3d遷移金属のTiとNiである。

2　計算方法

半導体表面での原子の反応過程や拡散過程を計算により決定するためには，化学結合の繋ぎ換えや電子の移動が極めて重要である。そのためには，原子配置の変化に伴う電子状態の変化を精度良く計算する必要があり，密度汎関数理論に基づく第一原理計算法が極めて有効な手段となる。

第一原理計算法では，計算する原子モデルが３次元のすべての方向に対して周期的である場合，非常に効率的に計算を進めることができる。そこで本研究では，表面の構造をSi原子層が5層からなる周期的スラブモデルによって近似させる。この時，本来バルクへとつながる最下層のSi原子に，スラブにしたためにdangling bondが生じ，Siのエネルギーギャップ中に不必要なエネルギー準位を生じさせる。そこで，最下層のSi原子にH原子を人為的に結合させ，この準位を消滅させるとともにバルクの電子状態を近似させる。

本研究で行う第一原理計算では，密度汎関数理論に基づき「一般化された密度勾配近似」により交換相関エネルギーを近似し，自己無撞着な電子状態計算を行い，系の全エネルギーを求める。原子核と電子の相互作用ポテンシャル

には，孤立原子に対して求められた第一原理擬ポテンシャルを用いる。波動関数を展開する基底関数には平面波を用い，切断エネルギーは20.25Ryにとる（切断波数85.04nm^{-1}に対応）。NiとTiの各原子は，内殻に3s,3p電子を含み，価電子である3d軌道との重なりが大きいために上記の交換相関エネルギーの計算においてpartial core -correctionを施す。ブリュアンゾーン内の積分はΓ点での値で代表させる。

本計算は，金属材料技術研究所の材料数値シミュレーターを用いて行った。

3　計算結果

3．1　水素吸着したSi(001)表面上におけるTi

清浄Si(001)表面上におけるTi原子の安定性に関する第一原理計算は，MiwaとFukumoto[1]及びYuら[2]によって既に行われている。そこで本研究では，H終端したSi(001)表面上におけるTiの振る舞いを調べ、以下のような結果を得た。

(i) H終端表面とTi原子の反応：得られた最安定吸着位置を図1に示す。Siダイマー列上ではTi原子は表面第1層Si原子からH原子を奪ってそのSi原子と結合するのに対して、ダイマー列間ではH原子を奪わずに表面第2層Si原子と結合する。ダイマー列上よりダイマー列間の吸着の方が1eV程度安定である。

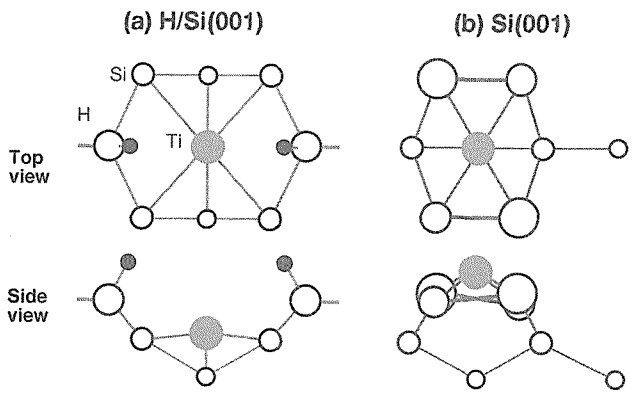


図1．Si(001)表面上におけるTi原子の最安定吸着位置。(a)表面が水素終端されている場合。(b) 清浄表面の場合（文献1)及び2)による)。白丸はSi原子、黒丸はH原子、灰色の丸はTi原子を表す。

(ii) 吸着エネルギー：H終端がなされていない場合と比較して吸着エネルギーは1.7eVだけ小さくなる。

(iii) 吸着Ti原子の表面拡散障壁：ダイマー列に垂直，平行方向への拡散障壁は，それぞれ，1.33eV以上及び1.59eVである。H終端のない場合は，ダイマー列に垂直方向が1.99eVと計算されている[1]。

(iv) バルク中への拡散：subsurface層（表面直下の層）での安定位置は，表面に比べ0.15eVエネルギーが高く，H終端したSi(001)表面では，表面の方がより安定である（H終端されていない場合は，subsurface層の方がより安定)。

以上の結果から，Si(001)2x1表面上にTiを吸着させる場合，水素終端がなされていない表面あるいは領域が選択されやすいことが分かった。また表面拡散は，H終端により拡散障壁が低下する様子が見られるが，依然大きな拡散障壁が存在し室温での拡散はかなり小さいと考えられる。

3．2　Si(001)表面上におけるNi

図2に，清浄Si(001)表面におけるNi原子の安定な吸着位置を示す。最も安定な位置は，ダイマー列上のPedestal (P) 位置である。2番目に安定な位置はM 位置で，P 位置との全エネルギーの差は0.02eVである。3，4，そして5番目に安定な位置はB_L，T，B_H 位置で，エネルギー差はそれぞれ0.17，0.28，そして0.31eVである。なお，S 位置は，エネルギー的には鞍点になっており安定点ではない。

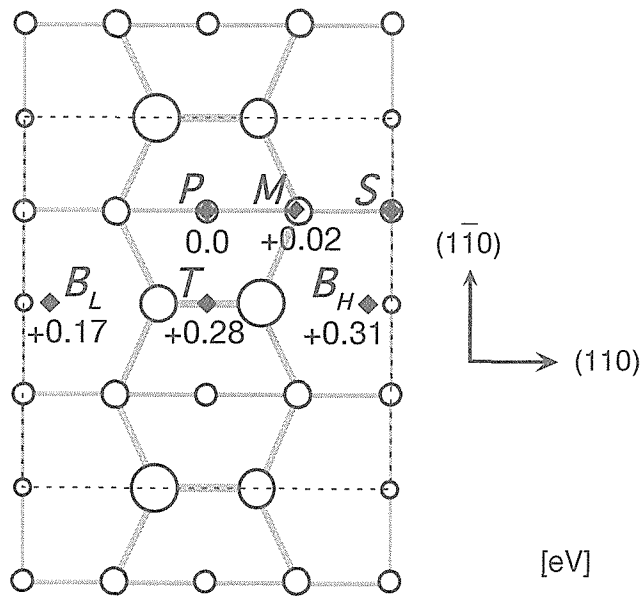


図2 Si(001)表面上のNi原子の安定site。数値は最安定site(P)との全エネルギーの差で、単位はeV。破線は、p(2X2) unit cell。

図3は，NiがP位置からダイマー列に対して水平および垂直な方向へ拡散する際の経路と，その経路上の全エネルギーの変化を示したものである。水平方向への経路は[A] P-T-Pで，拡散に要する活性化エネルギー(E_a)は0.32eVである。一方，垂直方向へは，E_aが同程度の2種類の経路が存在する。[B] P-M-S-M-Pで，Eaは0.86eVで，[C] P-M-B_H-B_L-M-Pでは0.91eVである。経路[B]の方のE_aが若干小さく，いくらか拡散が起こりやすい。

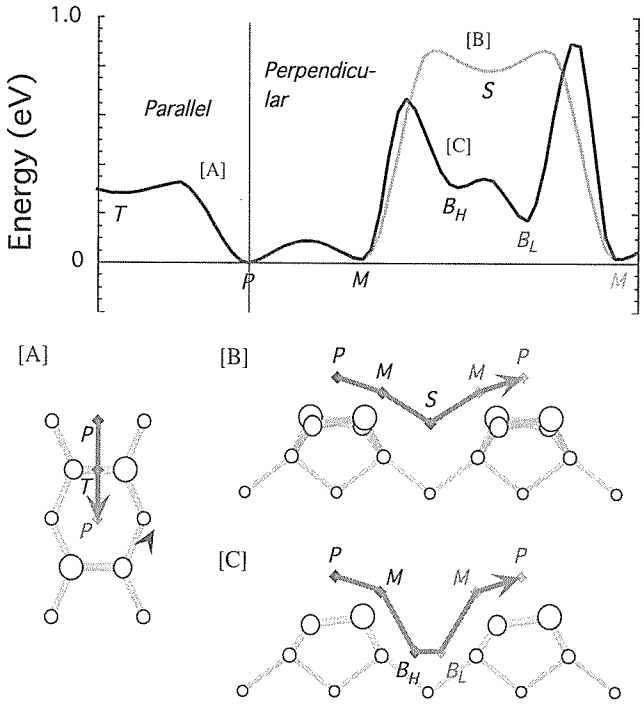


図3　Si(001)表面におけるNi原子の表面拡散の経路とその経路上における全エネルギーの変化。

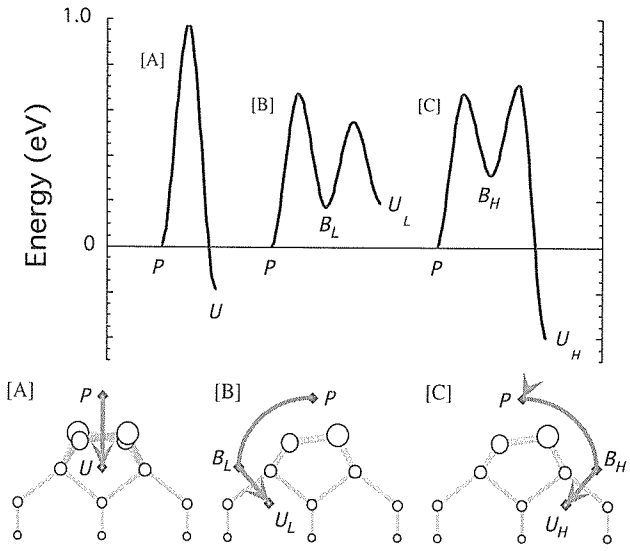


図4　Si(001)表面上のP siteから表面下の位置へNi原子が侵入する経路とその経路上における全エネルギーの変化。

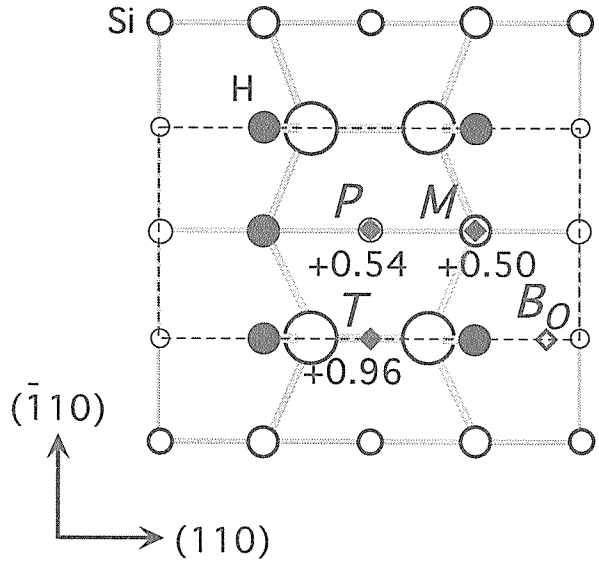


図5．　H終端化Si(001)-(2x1)表面上のNi原子の安定位置。数値は最安定位置(B_O)との全エネルギーの差で、単位はeV。破線は、p(2x1) unit cell。

清浄Si(001)表面上のTiでは，subsurface層に表面よりも安定な位置が見いだされている。Niの場合に得られた結果を図４に示す。表面下のU_L，U_H 位置は，表面上で最安定なP 位置よりも安定で，P 位置とのエネルギー差はそれぞれ0.19，0.40eVである。そして，これらの位置への侵入に要するE_aは，それぞれ0.97，0.71eVで，U_Hへの方がより小さいE_aで侵入出来る。そして，一旦U_H 位置に到ったNiが，再びB_H 位置に出てくるには，1.11eVものE_aが必要である。

以上の結果より，Si(001)表面上に吸着したNi原子は，室温で表面上を容易に拡散することができ，そして表面拡散の間に表面下のB_H 位置へ侵入し，最終的に安定化することがわかる。

次に，Ni原子のH終端化表面(H/Si(001)2x1)における結果について述べる[4]。Niのこの表面における安定位置を図５に示す。最安定な位置は，ダイマー列間のoff-centered bridge (B_O) 位置である。2，3番目に安定な位置はそれぞれside-on (M)，P 位置で，B_O 位置との全エネルギーの差はそれぞれ0.50，0.54eVである。そして4番目に安定なT位置とのエネルギー差は，0.96eVである。

B_Oサイトからダイマー列に対して平行および垂直方向への拡散の経路と，その経路上におけるエネルギー変化を図６に示す。平行方向への拡散(B_O-B_O)に必要なEaは，0.66eVである。一方，垂直方向(B_O-M-P-M-B_O)については，これよりも大きな1.19eVのE_aが必要である。この結果から，Niの表面上の拡散は，室温ではダイマー列間のvalley領域に限られると考えられる。

最後に，Niの表面下への侵入について述べる。図７に，Niの表面上の位置から表面下の位置(U，U_B)への侵入の経路とその経路上におけるエネルギー変化を示す。清浄Si表面の場合とは反対に，subsurface層にあるこれらの位置は，表面上の最安定位置(B_O)よりも安定ではない。そのため，侵入に要するE_aは，P-Uでは0.38eV，B-U_Bでは0.41eVと小さいものの，Niはこれらの表面下の位置へは侵入しないと考えられる。

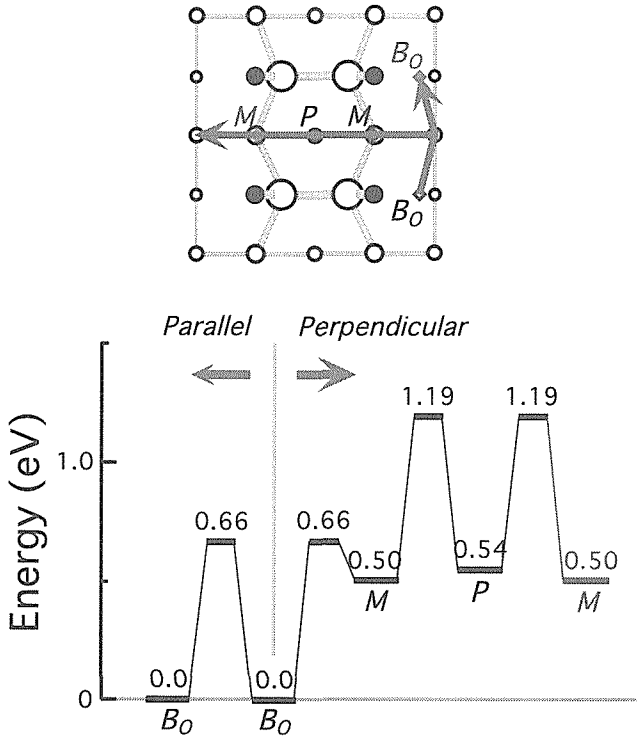


図6. H終端化Si(001)-(2x1)表面におけるNi原子の表面拡散の経路とその経路上における全エネルギーの変化。Parallel及び Perpendicularは，それぞれダイマー列に対して平行及び垂直方向に対応。

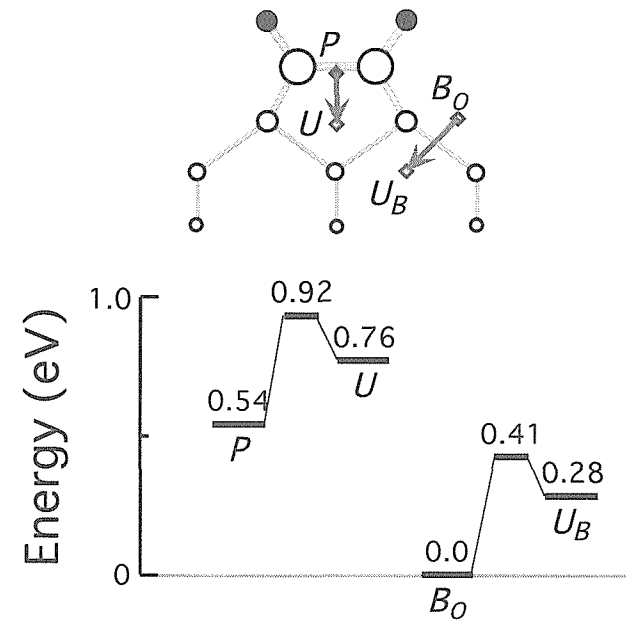


図7. H終端化Si(001)-(2x1)表面から表面下の位置へNi原子が侵入する経路とその経路上における全エネルギーの変化。

4 考察

ここで，Si表面のH終端化によるNi原子の初期反応過程への効果を明らかにするため，清浄Si表面とH/Si表面における結果を比較する。まず，吸着については，H終端化により，NiのSi表面上の最安定な吸着位置が，ダイマー列上のP 位置からダイマー列間のB_O 位置へと変化する。そして，Niの吸着エネルギーは，0.57eV低減される。また，表面拡散については，清浄Si表面において，P 位置からダイマー列に対して平行，垂直方向への拡散に必要なE_aは，それぞれ0.32，0.86eVである。これらが，H終端化によりそれぞれ0.66，1.19eVと大きくなる。したがって，Niの表面拡散は，H終端化により低減される。最後に，侵入について，清浄Si表面下の最安定なU_H 位置は，P 位置に対して0.40eVより安定であるのに対して，H/Si表面では，表面下の最安定なU_B 位置でも，表面上の最安定なB_O 位置よりも0.28eV不安定である。このことから，表面のH終端化は，Niの侵入を阻害すると考えられる。

このような金属原子の侵入の初期過程は，silicideの形成に到る前駆状態となる。上に述べたようにH終端化された表面では，Niの侵入が阻害されるため，silicide形成の前駆状態が見い出されない。従って，H終端化は，silicide形成を抑制すると結論付けられる。Yoshimuraら[5]は，清浄Si(001)表面とH/Si(001)表面におけるNiの初期成長を，走査トンネル顕微鏡 (STM)により調べた。我々の計算結果は，彼等の実験結果を適切に説明することができる。

次にH終端化により内部への侵入が阻害される原因を電子状態から見てみることにする。図８に，Niが清浄Si表面下とH/Si表面下に存在する時の差電荷密度分布（侵入したNi原子の侵入前と侵入後の電荷密度分布の差）を示す。Niが，清浄Si表面下とH/Si表面下にあるときの最も大きな違いは，前者では，表面のSi原子のdangling bondからNi原子への電荷移動が見られるのに対し，H/Si表面では，このdangling bondがHにより終端されているため，電荷移動が見られない点である。すなわち，表面のSi原子のdangling bondの電荷の存在が，Niの表面下の位置における安定化に重要な寄与をしていることがわかる[6]。

さらに，我々の計算結果より，H終端化による非常に興味深いもう1つの効果が予測される[6, 7]。清浄Si(001)表面では，表面下の位置が表面上の位置よりも安定であったが，H/Si表面では，その逆で，表面下の位置が表面上の位置より不安定になる。このことから，清浄Si表面下に不純物として存在するNiを，H終端下により表面上に析出させることができると考えられる。Si(001)表面において見られるダイマー vacancy (DV)欠陥の主な原因は，金属不純物による汚染，特にNiによるものであると考えられている。この効果を応用することにより，Si表面の高純度化，さらにはDV欠陥の低減により高平坦化が実現出来るものと期待さ

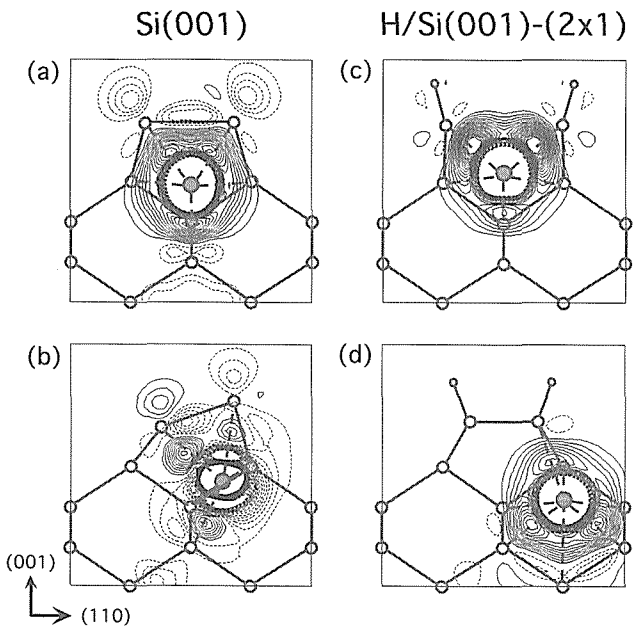


図8. Si(001)表面下の(a)U、(b)UH 位置、およびH終端化Si(001)-(2x1)表面下の(c)U、(d)UB 位置にNi原子が存在するときの差電荷密度。実線、破線領域は、それぞれ電荷密度の増加、減少領域を示す。

れる。ごく最近，Matsuuraらにより，この効果が実験的に観察された[8]。

5 総括

電子機能系材料において重要である金属と半導体間の相互作用について半導体表面と金属原子の反応の観点から，仮想実験技術を用い理論計算により調べた。特に近年，Si半導体の電極材料として注目されている3d遷移金属であるTiとNiについて，表面上の安定位置及び表面拡散，内部への侵入過程を第一原理理論により電子状態計算に立脚して調べた。また，Si表面のH処理による反応の制御の可能性も明らかにした。これらの材料は，現在まで実験的研究は，極めて乏しい。

計算から，H未処理の清浄Si(001)2x1表面において，室温近辺ではTi及びNiはかなり異方的な拡散となることが示された。また，いずれの金属元素も表面内部に表面上よりも安定な位置を有しており，反応性が期待されることがわかった。一方，表面をH終端化した場合には，Tiの場合には，拡散障壁は減少し，拡散が起こりやすくなっているが，Niでは逆の傾向が見られた。また，表面直下は表面上よりも不安定となり，反応性が低くなることが計算により示された。これらの結果からH処理を適当に用いることにより，TiおよびNiとSiとの反応の初期過程を制御しうることが示された。

Ti及びNiが3d遷移金属として化学的傾向の対極位置にあることから，以上の研究により，3d遷移金属と半導体表面との間の反応過程をHによる拡散制御も含めて理論計算によって俯瞰することが可能となった。

参考文献

1) K. Miwa, and A. Fukumoto: Phys. Rev. B, **52**(1996), 14748.
2) B. D. Yu, Y. Miyamoto, O. Sugino, T.Sasaki, and T. Ohno: Phys. Rev. B, **58** (1998), 5349.
3) S. Higai and T. Ohno: Appl. Surf. Sci., **166** (2000), 149.
4) S. Higai, T. Ohno, and T. Sasaki: Appl. Surf. Sci., **169-170** (2001),16.
5) M. Yoshimura, I. Ono, and K. Ueda: Appl. Surf. Sci., **A130** (1998), 276.
6) S. Higai and T. Ohno: Phys. Rev. B, **62**(2000), R7711.
7) S. Higai and T. Ohno: Japan Patent 50265 (2000).
8) S. Matsuura, T. Hitosugi, S. Heike, A. Kida, Y. Suwa S. Watanabe, K. Kitazawa, and T. Hashizume: Trans. Mater. Res. Soc. Jpn, **25** (2000), 841.

研究発表

(口頭発表)

1) H終端Si(001)-(2x1)表面へのTi原子吸着の第一原理的研究，檜貝　信一，大野　隆央，日本物理学会1998年秋の分科会，1998.9
2) Initial processes of a Ni adatom on the Si(001) surface: a first-principles study, Shin'ichi Higai and Takahisa Ohno, 7th Int. Conf. on Formation of Semiconductor Interfaces, 1996.6
3) A first-principles study on initial processes of a Ni adatom on the Si(001) surface, Shin'ichi Higai and Takahisa Ohno, 9th Int. Conf. on Production Engineering, 1999.8
4) Ti原子のH終端化Si(001)-(2x1)表面における初期過程の第一原理的研究，檜貝　信一，大野　隆央，1999年秋季応用物理学関係連合講演会，1999.9
5) A first-principles study on initial processes of a Ni adatom on the H-terminated Si(001)-(2x1) surface, Shin'ichi Higai, Takahisa Ohno, and Taizo Sasaki, 1st Vac. and Surf. Sci. Conf. of Asia and Australia, 1999.9

(誌上発表)

1) Afirst-principles study on initial processes of a Ni adatom on the Si(001) surface, Shin'ichi Higai and

Takahisa Ohno: Proc. 9th Int. Conf. Production Engineering, p.947-952 (1999).
2) Dissociation Process of O2 on the Al(111) Surface, Taizo Sasaki and Takahisa Ohno: Surf. Sci., **433-435** (1999), 172.
3) Initial processes of a Ni adatom on the Si(001) surface: a first-principles study, Shin'ichi Higai and Takahisa Ohno: App. Surf. Sci., **166** (2000), 149.
4) A first-principles study on initial processes of a Ni adatom on the H-terminated Si(001)-(2x1) surface, Shin'ichi Higai, Takahisa Ohno, and Taizo Sasaki: App. Surf. Sci., **169-170** (2001), 16.
5) Effects of surface hydrogenation on initial reaction processes of transition-metal Ni and Ti adatoms on Si(001) surfaces, Shin'ichi Higai and Takahisa Ohno: Phys. Rev. B, **62**(2000), R7711.

特　許

1) Si表面高純度化方法およびSi表面平坦化方法, 檜貝, 大野, 特願平2000-50265, 12.2.25.