

金材技研

科学技術庁

金属材料技術研究所

1996 No. 3

ニュース

金/ C_{60} の界面の整流特性／
粒子アセンブル技術開発／
強磁場と応力下の相変態

金／吸着フラーレン(C_{60})分子の界面の整流特性

—— 高密度の分子サイズ整流素子への応用に期待 ——

n型またはp型の半導体と金属を接合させると、半導体側に電氣的に正または負の領域(空間電荷層)が形成され、伝導電子に対するポテンシャルの壁(ショットキー障壁)が形成される。そのため、接合面を通しての電流-電圧特性は金属と半導体の間に印加する電圧に対して非対称となり、いわゆる整流特性を示す。電圧を変化させると空間電荷層、したがって障壁の大きさも変化する。

このような特性は古くから知られているが、当時は表面を微細に観測する手段がなかったために、広い接合面についての特性しか知られていなかった。最近、走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて、ミクロな接合面の特性についても、接合面の構造との関連において明らかにする試みが始められた。その方法の一つは半導体の表面に金属原子数十個からなるクラスターを形成し、この上にSTMの探針を押しつけ、クラスターと半導体の界面を流れる電流を測定する方法である。これによって、広い接

合面とミクロな接合面とで特性がかなり異なることが次第に明らかになってきた。一方、金属の表面にフラーレン分子(C_{60})を吸着させ、この分子にSTM探針を押し当てて、分子と金属の界面を流れる電流を測定するという試みも行われた。しかしこれでは、分子に近付けて押し当てるまでのSTM探針と分子との距離に対する電流変化が測られるのみで、したがって、分子および金属表面の電子状態のエネルギー依存性が、どのように電流に影響を与えるかという点が明らかにならない。

そこで筆者らが行なった実験では、金の(111)結晶表面にフラーレン分子を吸着させ(図1)、低温(液体窒素または液体ヘリウム温度)・超高真空中で、STM探針を1個の分子の上に保持しておき、電圧を変えながら探針と金との間に流れる電流を測定した。その結果、金を正にして電圧を印加した場合のみ電流が流れ、電流-電圧特性に明瞭な非対称性が現れた(図2)。この整流機構として次のようなことが考えられる。金の表面電子状態は近傍に吸着分子がある場合とない場合とで異なることが他の実験

から分かっているが、上記の分子吸着状態においても表面電子状態変化によって金側にミクロな空間電荷層が形成され、これが整流特性をもたらしていると解釈される。

このような分子サイズの整流特性を素子に応用した場合、極めて高密度の素子の形成が可能で、今後のこの方面における研究開発の発展に期待が持たれる。

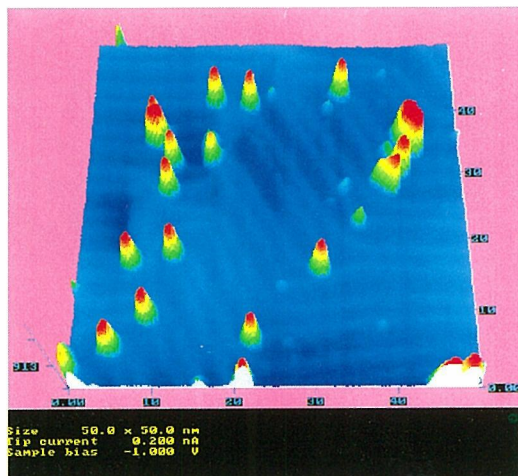


図1 金(111)面上に吸着したフラーレン分子

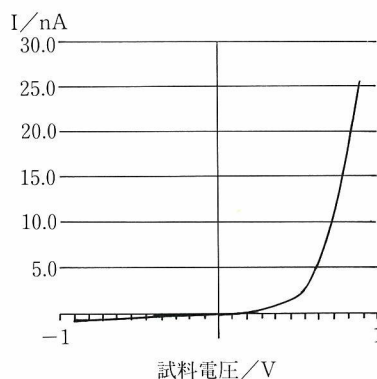


図2 金／フラーレン分子の界面の電流-電圧特性

マイクロプローブを用いた粒子アセンブル技術

—— インテリジェントな微小構造物や材料開発のキーテクノロジーとして ——

各種の機器やデバイスが持っているような便利な機能を、3次元的な微細加工制御によって素材に直接賦与することができたら、機器等の微細化、高性能化においても素材の果たす役割はより重要かつ広範なものとなるであろう。便利な機能を実現するには、多様な機能を設計し得ることが必要となる。その具体的な方法として、材料機能を持つ単位としての粉体粒子に着目し、粉体粒子を設計通りに3次元的にアセンブルし、より高次の機能を発現する粒子アセンブル技術の開発に取り組んでいる(金材技研ニュース 1995年 No.1)。粒子アセンブル技術として、粒子の帯電を利用した複合化技術、電子やイオンビームを利用した粒子配列化技術に加え、マイクロプローブ(微小探針)を利用した粒子マニピュレーション・接合技術の開発を行っている。

マイクロプローブとして直径0.66mm、先端部の径2 μm のタングステン針を用い、微小粉体粒子を1個ずつ拾い上げて所定の位置に配置し、さらに、その場に接合させる技術を開発した。写真1は直径60 μm の金属製粒子を用いたマニピュレーションと接合技術の一例を示す。(a)はプローブと金属製基板間に約20Vの電圧を負荷することによる静電気力によって、粒子がプローブ先端に拾い上げられている様子を示す。(b)はプローブ、粒子と基板が接触した状態で、プローブと基板間に約10kVの電圧を負荷することにより、粒子と基板間に放電が発生して、粒子が基板に接合する様子を示す。(c)は2個の異種接合粒子の断面写真で、境界面の接合状態を示している。接合は未溶着部が認められないほどに強固になっており、この接合技術は実用に充分耐え得ると予想される。

マイクロプローブを利用した粒子マニピュレーション・接合技術を応用して、微小構造物モデルを試作した。写真2(a)は直径約60 μm の金(Au)粒子を5個積み重ねた粒子タワーを示す。(b)は磁歪材料であるニッケル(Ni)合金の直径約100 μm 以下の粒子と直径約60 μm のAu粒子による逆Y字型微小構造物であり、この構造物の下方から交番磁界を加えることにより、Ni合金粒子が伸縮を起こし、構造物の先端部に横方向の運動を生じる。このように、粒子アセンブル技術により、アクチュエータ(駆動素子)機能を持つ微小構造物の製作も可能となる。

今回の成果は粒子アセンブル技術により、ある機能を持つマイクロオーダーのデバイスやマイクロマシン等の作製に直接活用できるものと期待される。

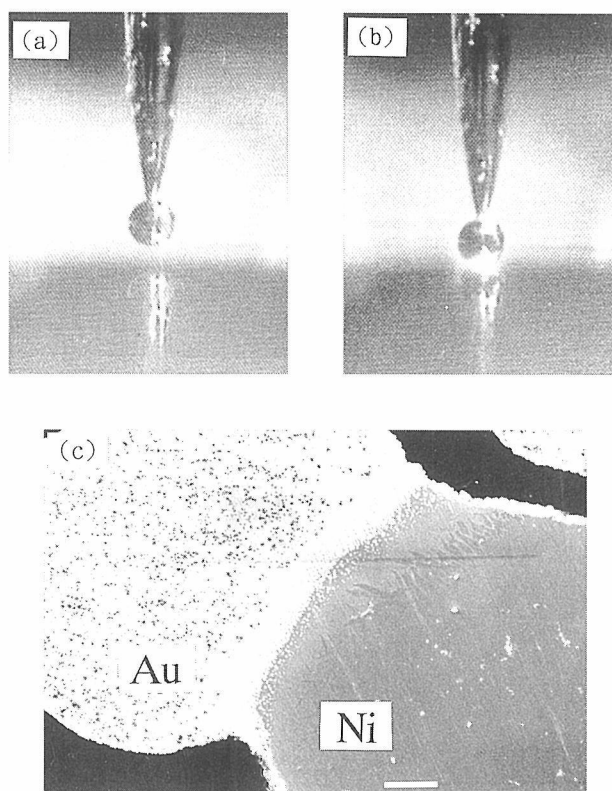


写真1 粒子アセンブル技術の一例

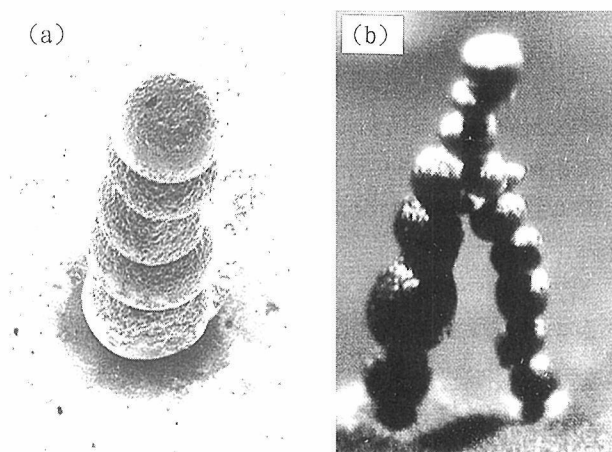


写真2 微小構築物の試作例

強磁場と応力下におけるオーステナイト鋼の相変態

—— 最高13テスラ、2 トンまでの装置を作製して試験 ——

金属・合金の相変態に温度、負荷応力、磁場などの外部変数がどのような影響を及ぼすかは、学問上・実用上の重要な問題である。これまで拡散変態、マルテンサイト変態、ベイナイト変態等の相変態に及ぼす温度および応力の影響に関しては多くの研究者により調べられてきた。その結果、相変態の開始温度、生成相の結晶構造、形態等は外部変数に強く依存することがわかった。例えばマルテンサイト変態の際の、変態温度や変態機構に及ぼす負荷応力の影響などが究明されている。一方、磁場が相変態に及ぼす影響についての研究は極めて少なかった。鉄系合金では一般に、母相と生成相とで磁気的性質が異なることから、相変態が磁場の影響を受けると考えられるが、それに関してはパルス磁場下のマルテンサイト変態について系統的に行われた研究があるのみであった。広範に使用されているオーステナイト鋼は、応力や変形によるばかりでなく磁場によっても相の不安定化が起こり得る。不安定化は材質に変化をもたらし、ひいては機械的性質も変わるが、鋼に応力と磁場が重畳して働く場合の不安定化に関する研究がほとんどないために、強磁場中で鋼を使用する場合の信頼性に関しては未知の領域が残されていた。

そこで当研究所では、写真が示すような13テスラ(T)級超伝導マグネットと最大荷重2トンの引っ張り試験機を組み合わせた装置を作製し、準安定オーステナイト鋼に強磁場と応力をそれぞれ単独、あるいは同時に負荷させた場合の変態挙動について調べた。その結果を紹介する。

実験に用いた鋼はFe-31Ni-0.4CおよびFe-27Ni-0.8C(重量%)である。これらは代表的な鉄系の形状記憶合金で、

応力も磁場も掛けずに液体ヘリウム温度まで冷却した場合には変態が起こらないが、応力を負荷した場合はその応力誘起によって変態、すなわち母相(面心立方晶)から α' マルテンサイト相(体心正方晶)の生成が起きて、変形する。



写真 強磁場中での引張試験用装置

なお、変形後に昇温すれば合金の元の形状が回復する。

実験では上記の合金から平行部の長さが20mm、断面が3mm角の形状の引っ張り試験片を作製し、すべて約4Kにおいて試験した。磁場を印加せずに引っ張り試験のみを行った場合は、図(a)の応力-歪み曲線が示すように応力誘起変態に伴って鋸歯状のセレーションが観察された。一方、応力を負荷せずに磁場を印加して行った場合はおよそ8Tで磁場誘起変態が起きた。次に、応力と磁場の重畳効果を調べるために、まず10テスラの磁場を印加し、その中で約220MPaまで応力を負荷して行って、2分間保持した後に除荷し、磁場もゼロまで下げた(b)。次いで、応力と磁場を負荷する順序を変えて、応力を約220MPaまで負荷し、その中で磁場を印加して行って、10Tで5分間保持した後に磁場をゼロにまで下げ、応力も除荷した(c)。図(b)が示すように、磁場中で応力を負荷する場合は磁場のない状態で負荷する場合(a)よりも低い応力で変態が誘起される。図(c)では、応力レベルがほぼ一定のままセレーションを起こしながら伸びて行く様子がわかる。これは、応力下で磁場を増加させて行く過程において、磁場がある強さ以上になると瞬時に変態が進行して応力が下がり、一定値まで戻すために応力が再び上昇する、という現象が繰返し起こっているためである。また図(b)と(c)を比較してわかるように、磁場中で応力を負荷した場合よりも応力を負荷した状態で磁場を印加した場合の方が伸びは大きくなっており、マルテンサイトの生成挙動に及ぼす応力と磁場の影響の相違が現れている。(b)と比べて(c)の場合に伸びが大きくなった理由としては、生成したマルテンサイトの量が大きい、または板状マルテンサイトの配向が大きくなる、等のことが考えられる。

以上のように本装置の作製により、応力と強磁場をそれぞれ単独に、あるいは同時に負荷した場合の変態挙動や機械的性質を明らかにすることが可能になった。

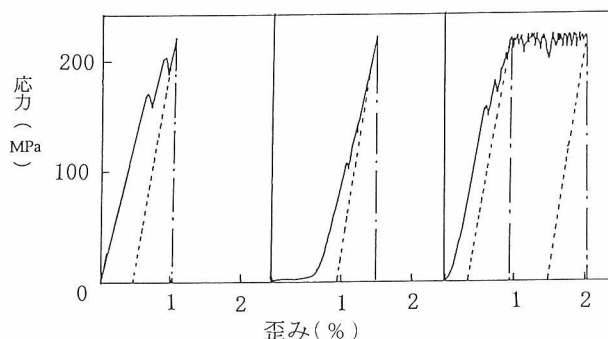


図 オーステナイト鋼の応力-ひずみ曲線。(a)磁場ゼロ、(b)磁場10T中で応力負荷、(c)220MPaを負荷し、磁場を10Tまで印加

4 月の研究発表（国内分）

学・協会名	開催期間	発表題目	発表者（所属）
日本物理学会第51回年会 （金沢：金沢大学）	3.31～4.3	1. S終端GaAs(001)面の光電子回折による観測II 2. グラニューラ-Fe-MgF ₂ 薄膜の磁気抵抗効果III 3. 強磁性超微粒子分散系の磁気緩和機構に対する粒子間相互作用の効果 4. 格子ミスマッチの大きな結晶界面における融点降下 5. Cuイオン照射されたBSCCO単結晶の磁気緩和とピーク効果III 6. 六方晶系REPd ₂ Al ₃ の結晶場効果 7. CuGeO ₃ の強磁場磁歪 8. RECo ₁₀ Mo ₂ およびRECo ₂ Ti ₂ の強磁場磁化過程	下田 正彦（物性）他 古林 孝夫（機能）他 間宮 広明（機能）他 楠 克之（計算） 上原 満（表面）他 北澤 英明（4 G）他 竹端 寛治（4 G）他 二森 茂樹（4 G）他
日本セラミックス協会 1996年年会研究 （神奈川：横浜国立大学）	4.2～4.4	1. コロイドプロセスによるSiO ₂ 添加ジルコニアの作製と焼結挙動 2. イオンビームを用いたセラミックス基板の帯電現象	打越 哲郎（反応）他 不動寺 浩（5 G）他
日本機械学会第73期 通常総会講演会 （千葉：日本大学）	4.2～4.4	1. 316FR鋼の高温疲労寿命特性 2. 長時間疲労き裂伝ばの解明と防止 3. 構造用鋼のぜい性破面のナノフラクトグラフィ 4. AFM超微小硬さ試験機による析出物の弾塑性測定 5. Ti-49at%Al合金のクリープ破断特性に及ぼす組織の影響 6. マイクロプローブによる粉体粒子アセンブル技術の開発（第1報）	山口 弘二（損傷）他 竹内 悦男（環境）他 蛭川 寿（環境）他 長島 伸夫（環境）他 武藤 功（3 G）他 今野 武志（5 G）他
溶接学会 平成8年度春季 全国大会 （東京：国立教育会館）	4.3～4.5	1. 銅とタングステンの拡散接合 2. 溶接後熱処理による疲労強度の変化 —残留応力の正負で改善と劣化に分かれる—	大橋 修（組織）他 前田 芳夫（環境）他

◇

◆特許速報◆

●登 録

発 明 の 名 称	登 録 日	登 録 番 号	発 明 者 名
セラミックス基複合溶射材及びその製造方法	7.8.25	1965009	北原 繁 他2名（スズキ株式会社との共有特許権）
薄膜製造装置	8.1.11	2005097	中村恵吉, 貝瀬正次, 小川恵一 他2名（日立電線株式会社及び住友電気工業株式会社との共有特許権）
固溶半導体レーザ用材料	8.1.11	2005222	増本 剛, 小口信行, 清沢昭雄, 高橋 聡
微粒子コロイドおよび磁性流体の製造装置	8.1.11	2005275	中谷 功, 土方政行, 高橋 務
帯電処理による複合粒子を利用した材料製造法	8.1.11	2005311	新谷紀雄, 江頭 満, 京野純郎, 岸本 哲

平成 7 年度金属材料技術研究所研究発表会のご案内

当金属材料技術研究所では、研究活動をより広くご理解いただき、その成果をご活用願うために、毎年「研究発表会」を開催しております。平成 7 年度は、「金属間化合物材料の組織と特性」と題し、関連分野に携わる研究者が、これまでの研究の進展と成果について発表いたします。

多数の皆様方の御来聴をお待ち申し上げます。

日 時：平成 8 年 4 月 24 日（水）午後 1 時 10 分より

場 所：金属材料技術研究所 第 1 会議室（茨城県つくば市千現 1-2-1）

常磐高速バス：千現 1 丁目下車徒歩 5 分
J R 常磐線：荒川沖駅下車
関東鉄道バス荒川沖駅東口から筑波大学中央行き
「千現 1 丁目」下車徒歩 5 分

◇ プ ロ グ ラ ム ◇

テーマ「金属間化合物材料の組織と特性」

1：10～1：20 あいさつ

所 長 岡田雅年

1：20～2：00（座長：組織制御研究部長 佐藤 彰）

「TiAl 基金属間化合物材料の熱処理による組織制御と力学特性」

第 3 研究グループ第 1 サブグループ 熊谷達夫

軽量耐熱材料として期待されている TiAl 基金属間化合物の組織と機械的性質について研究している。現在までに TiAl 基合金の微細組織は高温の α 相領域からの冷却速度に強く依存し、冷却速度の増加により、 α_2/γ ラメラ組織から α_2/γ ラメラ粒内に方位の異なる α_2/γ ラメラ領域を含むウィドマンステッテン状ラメラ組織、マッシュ状微細 γ 粒組織に変化することが報告されている。今回は急冷（ α or $\alpha_2 \rightarrow \gamma$ 変態）により形成されるマッシュ状 γ 粒組織の観察結果を報告するとともに、その形成過程について考察する。また、焼き戻し熱処理（ $\gamma \rightarrow \alpha$ or α_2 変態）によるマッシュ状 γ 粒組織の組織変化についても報告する。最後に、これら $\alpha \leftrightarrow \gamma$ 相変態を利用した組織技術による TiAl 基合金の常温引張特性発現について検討する。

2：00～2：40

「TiAl 基金属間化合物材料の加工熱処理による組織制御と力学特性」

第 3 研究グループ第 2 サブグループリーダー 信木 稔

TiAl 基合金は自動車のエンジン部品や航空宇宙用機器等の軽量・耐熱構造用材料として注目されており、研究開発が極めて活発に進められている。ここでは、TiAl 基合金溶製材の恒温鋳造等の塑性加工と熱処理によるマイクロ組織制御および高融点元素を添加した TiAl 基合金溶製材のマイクロ組

織、並びに添加元素と高温強度等の力学特性の関係、さらに、TiAl 基合金の用途開発例を含め、今後の課題について述べる。

2:40~3:20

「TiAl 系金属間化合物材料の切削加工」

組織制御研究部第2研究室長 山本重男

TiAl 金属間化合物の切削仕上面表層域には多くのクラックが生成し易く、製品としての実用化に際し解決しなければならない点である。

TiAl 金属間化合物の切りくず生成機構および切削仕上面表層域の観察結果から、健全な仕上面表層域を得るためには、切りくずが生成する切りくずせん断領域を TiAl が延性を増す温度域とすること、切削部の変形領域および応力水準を極力縮小することが必要と思われた。

高速切削域において鋭利な刃物で微小切削を行うことで健全な仕上面表層域が得られた。

3:20~3:30

《休 憩》

3:30~4:10 (座長：機能特性研究部長 天野宗幸)

「形状記憶合金薄膜のミクロ組織制御と形状記憶特性」

第3研究チーム主任研究官 石田 章

最近、スパッタリング法によって作製した厚さ数ミクロンの Ti-Ni 合金薄膜においてもバルク材に匹敵する形状記憶効果と超弾性効果が得られることが明らかになった。このような薄膜は、マイクロマシンのアクチュエータとして注目されている。本講演では、これまでの成果を紹介するとともに非平衡プロセスを利用した新材料の可能性についても触れる。

4:10~4:50

「傾斜機能構造形成による金属間化合物 PbTe の熱電特性」

機能特性研究部第5研究室長 西田勲夫

熱電材料は電流を通じるだけで冷却や加熱ができるので、半導体製造工程、光通信用レーザーの精密温度制御に広く利用されている。これと逆に、温度差を与えるだけで電気を発生する熱電発電はメンテナンス・フリーの長寿命発電ができ、僻地や極地の無人中継局、宇宙探査機などの電源として利用されている。しかし、熱電発電は変換効率が低いという理由で、日本では2、3の応用製品が開発されているに過ぎない。そこで、金属間化合物 PbTe のキャリア濃度を温度勾配に沿って傾斜構造にすることによる飛躍的な効率の向上の可能性を示し、その実施例について報告する。

(申し込み及び問い合わせ：企画室普及係 TEL0298(53)1045)

発 行 所 科学技術庁金属材料技術研究所
〒305 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL (0298)53-1045(企画室直通),
FAX (0298)53-1005

通巻 第448号
編集兼発行人
問 合 せ 先
印 刷 所

平成8年3月発行
武 藤 英 一
企画室普及係
前 田 印 刷 株式会社
茨城県つくば市東新井14-5