

# 金属間化合物耐熱材料の設計に関する研究

振興調整費総合研究

計算材料研究部

小野寺秀博、下野昌人、片桐昌彦、阿部太一、大沼正人

平成10年度～平成11年度

## 要 約

第I期の成果として、Ti-Al系合金の非晶質相形成過程の記述に多体間相互作用を取り入れたEAMポテンシャルが有効なことが、第二近接以上の高次の原子間相互作用を考慮する必要があることがわかった。そこで、D0<sub>19</sub> (Ti<sub>3</sub>Al)及びL1<sub>0</sub> (TiAl) 規則構造に対する八面体+四面体近似のクラスター変分法の定式化を行い、D0<sub>19</sub> - hcp規則-不規則変態及びTi<sub>3</sub>Al - TiAl相平衡計算に適用して、第二近接の相互作用を取り込んだ解析を行った。第二近接(W2)と第一近接(W1)の原子間相互作用エネルギーの比W<sub>2</sub>/W<sub>1</sub>を-0.26とすることで実験状態図を再現できた。これにより、Ti<sub>3</sub>Al+TiAl二相金属間化合物材料の設計手法を確立した。

## 1. 緒 言

次世代の科学技術開発に不可欠な優れた材料特性を有する化合物材料は、原子の規則配列が特性を支配する重要な因子であるため、原子配列を考慮した組織・構造の予測技術の開発が望まれている。そこで、本研究では、CVM等の熱力学計算に基づいて、原子の配置を考慮した合金・金属間化合物材料の組織設計手法を主要な結晶系について確立することを目的とする。I期で得られた知見に基づいて、六方晶系及び正方晶系金属間化合物について、高次の原子間相互作用を取り入れた組織設計手法を確立する。

## 2. 研究方法

六方晶系及び正方晶系金属間化合物について、第二近接までの原子間相互作用を取り入れたCVMによる定式化とEAMポテンシャルを用いたモンテカルロ(MC)シミュレーションを行い、原子配置を考慮した組織設計手法を確立する。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 hcp構造における規則-不規則相変態のモンテカルロ法とくりこみ群による研究

従来のCVM<sup>1)</sup> 計算による解析によると、hcp構造において第1近接相互作用のみを考慮した場合、Ti-Al二元系の相図をある程度は再現できるものの、α<sub>2</sub>相と呼ばれる規則相の濃度域が化学量論組成から大きくずれることなど、細かい点は再現できないことが分かっている<sup>2)</sup>。そこで本研究では、第2近接以降の相互作用まで考慮して、hcp構造に

おける規則-不規則相変態を、モンテカルロ法とくりこみ群という2つの異なる手法で解析した<sup>3)</sup>。

まず、モンテカルロ法を使い、hcp構造において、第3近接対の相互作用まで考慮して、規則-不規則変態の相境界を調べた。hcp構造における第3近接までの原子を図1の様に定義する。但し、軸比の変化を考慮するために、第1近接の原子を同一の基底面内にあるものと異なる面間にまたがるものに分けて考え、それぞれ第0近接、第1近接と定義した。この時、第i近接対の相互作用パラメーターを、その近接対に同種原子が来た場合に対して異種原子が来た場合のエネルギー利得で定義し、W<sub>i</sub>と表すと、内部エネルギーEは、化学ポテンシャルの項を除き、E=ΣN<sup>i</sup>W<sub>i</sub> の形に表される。但し、N<sup>i</sup>は第i近接にある異種原子対の数である。従って、相互作用パラメーターW<sub>i</sub>の値を変化させることで、あらゆる対相互作用の場合を調べることができる。

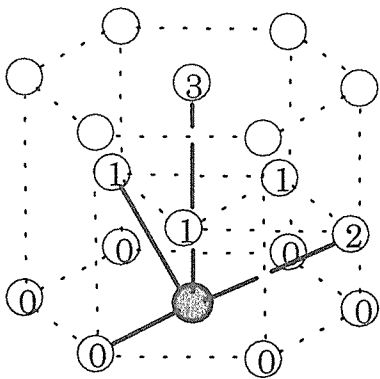


図1 hcp構造における近接原子の配位

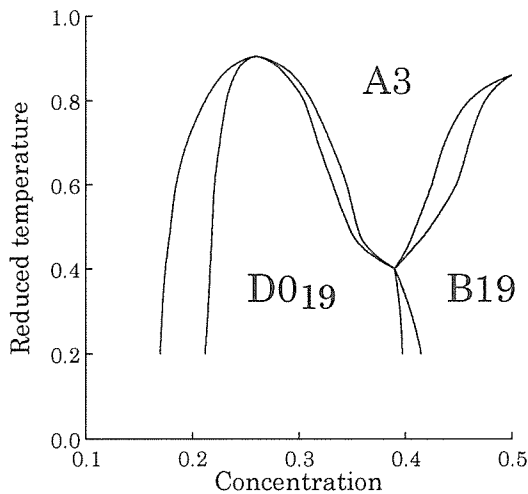


図2 第2・第3近接相互作用が無い場合の相図

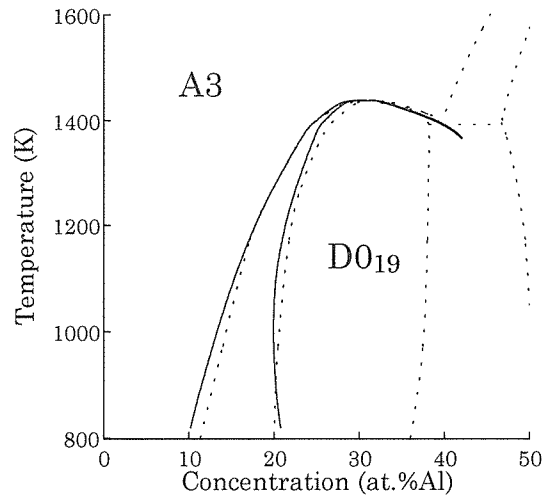


図4 Ti-Al二元系実験状態図との比較( $W_2 / W_1 = -0.4$ ): 破線が実験、実線が計算によるもの

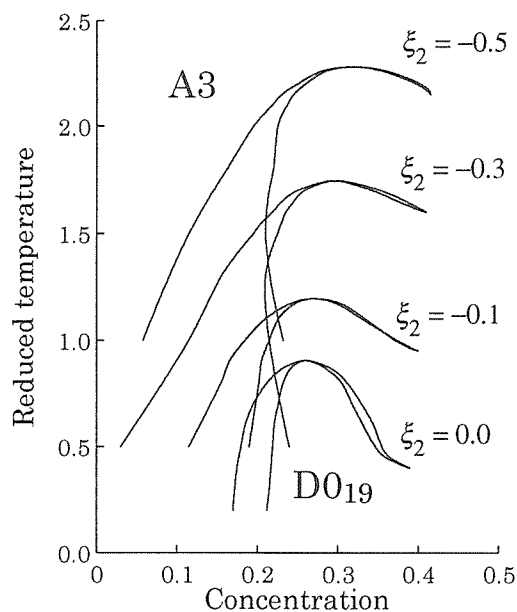


図2 第2・第3近接相互作用が無い場合の相図

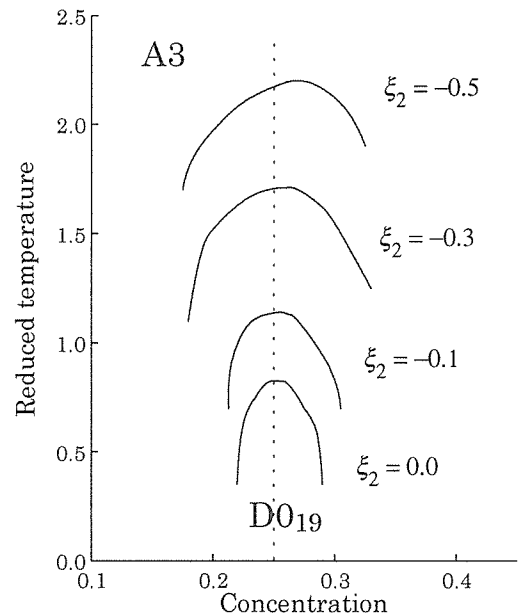


図5 くりこみ群により求めた第2近接相互作用の規則－不規則相境界に与える影響: 点線で化学量論組成を示す。

本研究では、Ti-Al合金において $\alpha_2$ 相として現れるD0<sub>19</sub>型規則相に特に注目しているので、第1近接に異種原子が来やすいパラメーター領域、即ち、 $W_0 < 0$ ,  $W_1 < 0$  の場合について調べる。まず、第2・第3近接相互作用が無く、かつ軸比が理想比のとき( $W_0 = W_1 < 0$ ,  $W_2 = W_3 = 0$ )には、図2の様に、D0<sub>19</sub>型とB19型の2つの規則相が現れる。次に、この場合から、軸比だけを単独に変化させた場合( $W_0 \neq W_1$ ,  $W_2 = W_3 = 0$ )を調べたが、相境界の形に大きな変化は見られなかった。また、第2近接相互作用の大きさ $W_2$ を変化させた場合には、その第1近接相互作用 $W_1$ に対する比を $\xi_2$ としたとき、 $\xi_2$ が負の値を取って増大するに従い、図3に示す様に規則－不規則変態の相境界が幅広くなるとともに、

化学量論組成の25%から高濃度側にずれてゆくことが分かった。特に、最も高い変態温度を示す、congruent変態点と呼ばれる規則－不規則変態点での組成の、化学量論組成(25%)からのずれの大きさを $\delta$ とすると、 $\delta = -0.1 \xi_2 + 0.01$ と評価できる。一方、第3近接相互作用の大きさを変化させた場合には、変態温度の変化は見られたが、このような相境界の濃度方向へのずれは見られなかった。

このことから、Ti-Al系における $\alpha_2$ 相の濃度域の化学量論組成からのずれは、第2近接相互作用を考慮することにより理解できることが明らかになった。図4は、 $\xi_2 = -0.4$ としてTi-Al二元系の実験状態図にフィッティングした例であり、この一致は、Ti-Al二元系において第2近接相互作用



用が重要な役割を果たしていることを示唆している。

上記の結果を確認するために、次にくりこみ群により同様の解析を行った。くりこみ群とは、くりこみ変換と呼ばれる、格子を疎視化する変換を繰り返し行うことにより、相構造を調べる手法であり、本研究はこの手法をhcp構造に適用した初めての例である。この手法で第2近接相互作用まで考慮してD0<sub>19</sub>型規則相の規則-不規則変態について解析したところ、図5の様にやはり第2近接相互作用の増大とともに、規則-不規則変態の相境界が幅広くなり、かつ化学量論組成の25%から高濃度側にずれてゆくことが分かった。

以上の結果から、金属間化合物など規則相の析出を熱力学的な相平衡計算により予測する場合、第2近接の相互作用を考慮することが必要かつ不可欠であることが明らかになった。

### 3.2 八面体+四面体近似のクラスター変分法 (CVM) によるTi<sub>3</sub>Al+TiAl二相金属間化合物材料の設計

TiAl基金属間化合物は、規則相である $\gamma$ 相 (L1<sub>0</sub>)と $\alpha_2$ 相 (D0<sub>19</sub>)からなるため、組織・構造の設計には原子配置を正確に評価できるクラスター変分法 (CVM)<sup>1)</sup>が適している。しかし、四面体近似のCVMではTi-Al二元系のhcp/ D0<sub>19</sub>相境界を再現できないことがわかっている<sup>2)</sup>。本研究において、3.1項に示したように、モンテカルロ法とくりこみ群による研究を行った結果、金属間化合物など規則相の析出を熱力学的な相平衡計算により予測する場合、第2近接の相互作用を考慮することが必要かつ不可欠であることが明らかになった。そこで、D0<sub>19</sub> (Ti<sub>3</sub>Al)及びL1<sub>0</sub> (TiAl)構造について、第二近接の原子間相互作用を取り扱うことができる八面体+四面体近似のクラスター変分法による定式化を行い、Ti<sub>3</sub>Al/TiAlの相平衡計算に適用することにより、Ti<sub>3</sub>Al+TiAl二相金属間化合物材料の設計手法の確立を目指した。

#### 3.2.1 D0<sub>19</sub> (Ti<sub>3</sub>Al)及びL1<sub>0</sub> (TiAl)構造の自由エネルギー

D0<sub>19</sub> (Ti<sub>3</sub>Al)及びL1<sub>0</sub> (TiAl)構造の配置エントロピーを八面体+四面体近似のCVMにより記述するのに必要な独立変数を図6及び7に示す。原子当たりの配置エントロピーはGratiasら<sup>4)</sup>によって次式のように求められている。

$$\begin{aligned} D0_{19} : S = & -k_B \left\{ (1/4) \Sigma [3L(Wa_{ijk-lmn}^{abb-abb}) + L(Wb_{ijk-lmn}^{bbb-bbb})] \right. \\ & + (1/2) \Sigma [L(Za_{ijkl}^{abb}) + 3L(Zb_{ijkl}^{bbb})] \\ & - (1/4) \Sigma [3L(Ta_{ijk}^{abb})3L(Tb_{ijk}^{bbb}) + 3L(Ua_{ijk}^{abb}) + L(Ub_{ijk}^{bbb})] \\ & - (3/2) \Sigma [L(Sa_{ijk}^{abb}) + 2L(Sb_{ijk}^{bab}) + L(Sb_{ijk}^{bbb})] \\ & + (3/4) \Sigma [2L(Ya_{ij}^{ab}) + 2L(Yb_{ij}^{bb}) + 2L(Yc_{ij}^{ab}) + L(Yd_{ij}^{bb}) + L(Ye_{ij}^{bb})] \\ & \left. - (1/4) \Sigma [L(Xa_i^a) + 3L(Xb_j^b)] \right\} \quad (1) \end{aligned}$$

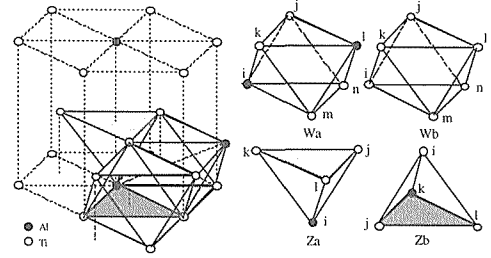


図6 D019 構造の八面体+四面体近似CVMにおける独立クラスター変数。

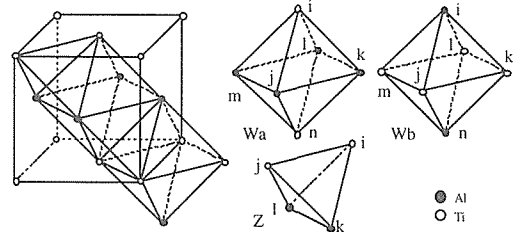


図7 L10 構造の八面体+四面体近似CVMにおける独立クラスター変数。

$$\begin{aligned} L1_0 : S = & -k_B \left\{ (1/2) \Sigma [L(Wa_{ijk-lmn}^{baa-aab}) + L(Wb_{ijk-lmn}^{abb-bba})] \right. \\ & + 2 \Sigma [L(Za_{ijkl}^{baa}) - 4 \Sigma [L(Sa_{ijk}^{abb}) + 2L(Sb_{ijk}^{baa})] \\ & + \Sigma [4L(Ya_{ij}^{ab}) + L(Yb_{ij}^{aa}) + 2L(Yc_{ij}^{bb})] \\ & \left. - (1/2) \Sigma [L(Xa_i^a) + 3L(Xb_j^b)] \right\} \quad (2) \end{aligned}$$

エンタルピー項は、第二近接の原子間相互作用までを取り入れて、次式であらわした。

$$\begin{aligned} D0_{19} : H = & (3/4) \Sigma [2e_{ij}(r_{ls})(Ya_{ij}^{ab}) + 2e_{ij}(r_{ls})(Yb_{ij}^{bb}) + 2e_{ij}(r_{li})(Yc_{ij}^{ab}) \\ & + e_{ij}(r_{li})(Yd_{ij}^{bb}) + e_{ij}(r_{li})(Ye_{ij}^{bb})] \\ & + (3/4) \Sigma [e_{ij}(r_2)(Yf_{ij}^{aa}) + 3e_{ij}(r_2)(Yg_{ij}^{bb})] \quad (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L1_0 : H = & \Sigma [4e_{ij}(r_{ls})(Ya_{ij}^{ab}) + e_{ij}(r_{li})(Yb_{ij}^{aa}) + e_{ij}(r_{li})(Yc_{ij}^{bb})] \\ & + (1/2) \Sigma [e_{ij}(r_2)(Yd_{ij}^{aa}) + e_{ij}(r_2)(Ye_{ij}^{bb})] \\ & + 2e_{ij}(r_{2s})(Yf_{ij}^{aa}) + 2e_{ij}(r_{2s})(Yg_{ij}^{bb}) \quad (4) \end{aligned}$$

原子間の相互作用力として、次式のLennard-Jones型ポテンシャルを用いた。ポテンシャルパラメータはTiとAlの凝集エネルギー、Ti<sub>3</sub>Alの生成エンタルピーを用いて決定した。

同種対については  $m = 8$  とし、Ti-Al 対について  $m$  の値を変えることで、第二近接相互作用の大きさを変化させた。

$$e_{ij}(r) = e_{ij} \{ (r_{ij} / r)^m - 2(r_{ij} / r)^{m/2} \} \quad (5)$$

平衡状態における最適な原子の配置は各構造に対する下記のグランドポテンシャル $\Omega$ を、一定の温度 $T$ 、ケミカルポテンシャル $\mu$ において、(7)式の規格化条件の基で各八面体及び四面体クラスター変数に対して極小化することで求めることができる。

$$\Omega = H - ST - \sum \mu_i X_i \quad (6)$$

$$\sum W_{ijk-lmn} = 1, \sum W_{bijk-lmn} = 1$$

$$\sum Z_{ijkl} = 1, \sum Z_{bijkl} = 1 \quad (7)$$

### 3.2.2 hcp/ D0<sub>19</sub> (Ti<sub>3</sub>Al)及びD0<sub>19</sub> (Ti<sub>3</sub>Al)/ L1<sub>0</sub> (TiAl)相境界の計算

不規則構造のhcp構造とD0<sub>19</sub>構造の相境界について、第一近接と第二近接の原子間相互作用の比を変数として計算した結果を図8に示す。hcp/ D0<sub>19</sub>相境界のピーク位置の組成は、第二近接相互作用が第一近接の場合と異符号で大きくなるほど高Al濃度側へずれ、その比がおおよそ-0.26の場合に約31at%Alとなり、実験状態図を再現できた(図9参照)。

ついで、hcp, D0<sub>19</sub>, L1<sub>0</sub>各相間の平衡計算を行った。下記のパラメータを用い、L1<sub>0</sub>とhcpの自由エネルギー差( $G_{L10} - G_{hcp}$ )を導入することにより、図9に示すように実験状態図をほぼ再現することが出来た。

Ti<sub>3</sub>Al(D0<sub>19</sub>)及びTiAl(L1<sub>0</sub>)規則相中の第二近接対は同種原子であるため、化合物の生成エネルギーから相互作用パラメータを見積もることができない。そこで、澤田ら<sup>5)</sup>及びM.Astaら<sup>6)</sup>がLMTO法による第一原理計算で求めた

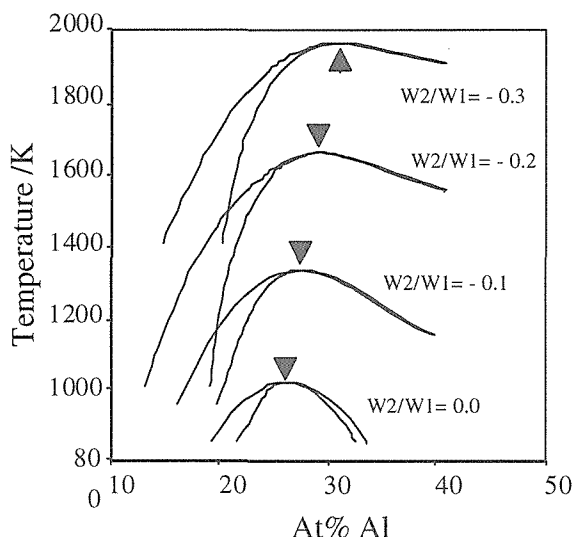


図8 CVMによるTi-Al系の $\alpha/\alpha_2$ 相境界の計算結果に及ぼす $W_2/W_1$ 比の影響

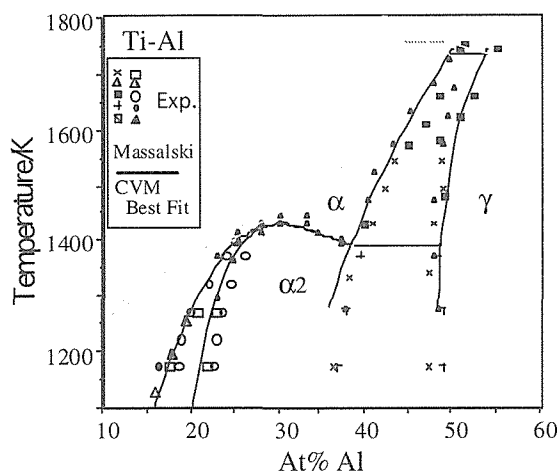


図9 Ti-Al系のTi-rich側状態図のCVMによる計算結果

表1 八面体+四面体近似のクラスター変分法によるTi<sub>3</sub>Al/TiAl平衡計算に用いたパラメータと第一原理計算による報告値。

構造	パラメータ		
	本研究のBest fit 値	澤田らのLMTO法による計算結果	M.AstaらのLMTO法による計算結果
hcp,	$W_1 = -0.07$ eV/atom-pair (-6.75 kJ/mol)	$W_1 = -0.065$ eV/atom-pair	$W_1 = -0.11$ eV/atom-pair
D0 <sub>19</sub>	$W_2/W_1 = -0.26$	$W_2/W_1 \sim -0.13$	$W_2/W_1 \sim -0.57$
L1 <sub>0</sub>	$W_1 = -0.107$ eV/atom-pair (-10.30 kJ/mol) $W_2/W_1 = -0.26$ , $G_{L10} - G_{hcp} = -8.37$ $+ 5.0 \times 10^{-3} T$ (kJ/mol)		

値と比較した結果、本研究における $W_2$ 及び $W_1$ のBest fit 値は、彼らの計算結果の中間の値であり、妥当なパラメータ値であると考えられた(表1参照)。

### 3.2.3 Thermo-Calc.の自由エネルギーデータベースを利用した相平衡計算

図10に示すように、経験的なL-JポテンシャルではD0<sub>19</sub> (Ti<sub>3</sub>Al)/ L1<sub>0</sub> (TiAl)相境界の低温側で実験状態図との違いが広がっており、再現性が十分とは言えない。これは、熱振動のエントロピー項が計算に含まれていないためと考えられる。そこで、合金中の活量等の熱力学データに基づいて各元素の自由エネルギー、原子間相互作用等の熱力学パラメータを評価し、副格子モデルの基で最適化してあるThermo-Calc.<sup>7)</sup>の熱力学データベースを本研究におけるCVM計算へ利用することで計算精度の向上を目指した。

SigliとSanchez<sup>8)</sup>の方法に従って、各相の生成エンタルピーをランダム構造の生成エネルギーと規則化のエネルギーに分けて、式のようにあらわした。

$$\Delta H_f = \Delta H_{rand} + \Delta H_{ord} \quad (8)$$

$$\Delta H_{rand} = (1 - \xi_1^2)(h_0 + h_1 \xi_1 + h_2 \xi_1^2)$$

$$\Delta H_{ord} = \sum V_{ord}^{(k)} \{ \xi_2^{(k)} - \xi_1^2 \}$$

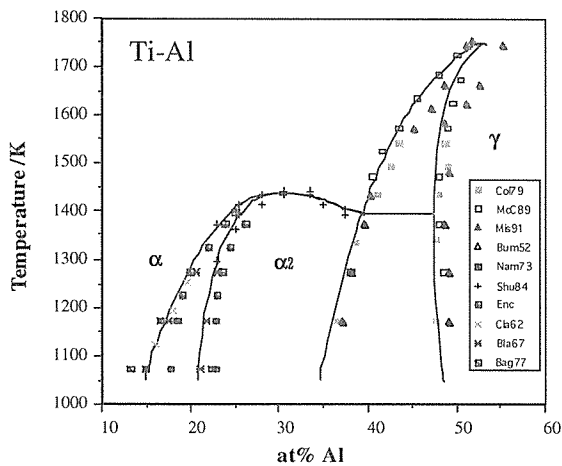


図10 Thermo-Calc. の熱力学データベースを利用した、八面体+四面体近似のCVMによる計算結果

表2 Thermo-Calc.から引用したランダム相の生成エネルギーと規則化エネルギーのBest fit 値。(kJ/mol)

hcp 及び D0 <sub>19</sub>
$\Delta H_{\text{rand}}^{\text{hcp}} = (1 - \xi_1^2) \{-33.375 + 9.750(T/1000.) - 0.1815 \xi_1 + 4.375 \xi_1^2\}$
$V_{\text{ord}}^{(1)} = 5.785 - 1.625(T/1000)$
$V_{\text{ord}}^{(2)} = -0.26 V_{\text{ord}}^{(1)}$
fcc - L1 <sub>0</sub>
$\Delta H_{\text{rand}}^{\text{fcc}} = (1 - \xi_1^2) \{-32.2425 + 9.750(T/1000.) - 1.250 \xi_1 + 5.00 \xi_1^2\}$
$V_{\text{ord}}^{(1)} = 8.099 - 2.091(T/1000)$
$V_{\text{ord}}^{(2)} = -0.26 V_{\text{ord}}^{(1)}$

ここで、 $\xi_1 = X_1 - X_2$ ,  $\xi_2^{(k)} = y_{11} + y_{22} - 2y_{12}$ ,  $V_{\text{ord}}^{(k)} = (e_{11} + e_{22} - 2e_{12})/4$ は、点相関関数、第k次近接原子の対相関関数、規則化エネルギーであり、 $X_i$ ,  $y_{ij}$ ,  $e_{ij}$ はそれぞれ、合金のi元素濃度、ij対確率、ij対のポテンシャルエネルギーである。ランダム構造の場合の生成エネルギー、純物質の自由エネルギーについて、Thermo-Calc.<sup>7)</sup>のBINデータベースの値を用い、規則-不規則変態温度、 $T_c$ 、を再現できるように $V_{\text{ord}}$ を決定した(表2参照)。

表2のパラメータを用いることにより、図10に示すように、Ti-Al二元系実験状態図のTi側領域をほぼ再現することができた。

以上の結果、第二近接原子間相互作用を取り入れた八面体+四面体近似のCVMにより、原子の配置を考慮したTi<sub>3</sub>Al+TiAl二相金属間化合物材料の設計が可能となった。

#### 4. 結 言

六方晶系及び正方晶系金属間化合物について、原子の配置を考慮した組織設計手法を確立することを目的として、D0<sub>19</sub>(Ti<sub>3</sub>Al)及びL1<sub>0</sub>(TiAl)規則構造に対する八面体+四面体近似のクラスター変分法の定式化を行った。D0<sub>19</sub>-hcp規則-不規則変態及びTi<sub>3</sub>Al-TiAl相平衡計算に適用して、第二近接の相互作用を取り込んだ解析を行った。第二

近接( $W_2$ )と第一近接( $W_1$ )の原子間相互作用エネルギーの比 $W_2/W_1$ を-0.26とすることで実験状態図を再現できた。また、ランダム構造の場合の生成エネルギー、純物質の自由エネルギーについて、Thermo-Calc.のBINデータベースの値を用いることにより、Ti<sub>3</sub>Al/TiAl相境界を含めて、Ti-Al二元系実験状態図のTi側領域をほぼ再現することができた。これにより、Ti<sub>3</sub>Al+TiAl二相金属間化合物材料の設計手法を確立することができた。

#### 参 考 文 献

- 1) R.Kikuchi, Phys. Rev. 81 (1951), 998.
- 2) H.Onodera, T.Abe and T.Yokokawa, Acta Metall. Mater., 42 (1994), 887.
- 3) M. Shimono and H. Onodera, Phys. Rev. B61(2000), 14271.
- 4) D.Gratias, J.M.Sanchez and D.de.Fontaine: Physica 113A (1982), 315.
- 5) 澤田英明、山田亘、野上敦嗣、松宮徹：合金状態図研究会 第I期討議資料
- 6) M.Asta, D.de Fontaine, M.Sluiser and M.Methfessel, Phys. Rev., B46 (1992), 5055.
- 7) B.Sundman, B.Jansson and J.-O.Andersson, Calphad 9 (1985), 153.
- 8) C.Sigli and J.M.Sanchez, Acta Metall., 33 (1985), 1097.

#### 研 究 発 表

(誌上)

- 1) Molecular Dynamics Study on Liquid-to-Amorphous Transitions in Ti-Al Alloys, M.Shimono and H.Onodera, Mater. Trans. JIM, 39(1998), 147
- 2) Distribution of Co particles in Co-Al-O granular thin films, M. Ohnuma, K. Hono, H. Onodera, J.S. Pedersen, S. Mitani and H. Fujimori, Materials Sci. Forum, 307(1999), 171.
- 3) 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(1999), 717.
- 4) FCC-BCC Phase Transition in Iron under a Periodic Boundary Condition, M.Shimono, H.Onodera, and T.Suzuki, Mater. Trans. JIM, 40(1999), 1306.
- 5) Atomistic Simulation of the Martensitic Transformation with a Periodic Boundary

- Condition, M.Shimono, H.Onodera, and T.Suzuki, Proc. of Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations (PTM '99), Kyoto, Japan, (1999), 851.
- 6) A Molecular Dynamics Study of Hydrogen Induced Amorphization -Softening Effect by Incorporation of Hydrogen-, M. Katagiri and H. Onodera, Mater. Trans.,JIM, 40(1999), 1274.
  - 7) A Molecular-Dynamics Simulation of Hydrogen-Induced Amorphization, M. Katagiri and H. Onodera, Trans. MRS-J, 24(1999), 245.
  - 8) Role of Lattice Defects in Martensitic Transformation, T.Suzuki and M.Shimono, Proc. of Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations (PTM' 99), Kyoto, Japan, (1999), 847.
  - 9) Role of Lattice Softening in Hydrogen-Induced Amorphization, M.Katagiri and H.Onodera: J.Japan Inst. Metals, 64(2000), 287, in Japanese.
  - 10) Atomistic Mechanism of Bulk-Modulus Softening in Hydrogen-Induced Amorphization, M.Katagiri and H.Onodera: J.Japan Inst. Metals, 64(2000) to be published in Japanese.
  - 11) 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 proceedings series, 554(1998).
  - 12) Cu clustering and Si partitioning in the early crystallization stage of an FeCuNbSiB amorphous alloy, K. Hono, D.H. Ping, M. Ohnuma and H. Onodera, Acta Met., 47(1999), 997.
  - 13) Microstructure change in Co<sub>46</sub>Al<sub>19</sub>O<sub>35</sub> granular thin films by annealing, M. Ohnuma, K. Hono, H. Onodera, S. Mitani, J.G. Ha and H. Fujimori: Nano Stuc. Mater., 12(1999), 573.
  - 14) 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(1999), 693.
  - 15) Bulk amorphous (Mg<sub>0.98</sub>Al<sub>0.02</sub>)<sub>60</sub>Cu<sub>30</sub>Y<sub>10</sub> alloy, M.Ohnuma, N. H. Pryds, S. Linderoth, M. Eldrup, A. S. Pedersen and J.S. Pedersen, Scripta Materialia, 41(1999), 889.
  - 16) Molecular dynamics simulation of atomic force microscopy - imaging single-atom vacancies on Ag(001) and Pt(001) -, M. Katagiri, D. L. Patrick and R. M. Lynden-Bell: Surface Science, 431(1999), 260.
  - 17) 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(2000), 817.
  - 18) Order-disorder Transition in HCP Binary Alloys: Next-nearest-neighbor Interactions, M.Shimono and H.Onodera: Phys. Rev., B61(2000), 14271.
  - 19) A Molecular Dynamics Study of Hydrogen Induced Amorphization -Role of Atomic Relaxation -, M. Katagiri and H. Onodera: Journal of Computer-Aided Materials Design, in press
  - 20) Molecular Dynamics Study on Formation and Crystallization of Ti-Al Amorphous Alloys, M.Shimono and H.Onodera, Mat. Sci. Eng., (2000) to appear.
  - 21) Computational Materials Science, Materials Science and Engineering, H.Onodera, M.Yamazaki, edited by H.Hojo, published by Shokabo, (1998), 199.
  - 22) Design of Titanium Alloys and Intermetallic Compounds, H.Onodera, Metals and Technology, 68(1998), 444.
  - 23) Effect of Solute Elements on the Creep Properties of Ferritic Steels, T.Abe, H.Onodera: Proc. of The 3rd Int. Workshop on Super Steels, (1998), 136.
  - 24) Effect of M-C(M=Mo, Mn, and Cr) atpimic pairs on creep properties of Fe-M-C ternary alloys, T.Abe, H.Onodera, Proc. of 8th Int. Conf. on Creep and Fracture of Eng. Materials and Structures, Tsukuba, Japan, (1999), 461.
  - 25) Design of Titanium Alloys, Intermetallic Compounds and Heat Resistant Ferritic Steels, H.Onodera, Computational Materials Design, Springer-Verlag, (1999), 71.
  - 26) Small-angle X-ray Scattering Study on Microstructures of Co-Al-O Granular Films, M.Ohnuma, K.Hono and H.Onodera: Materia Japan, 88(1999), 982.
  - 27) Effect of Solid Solution Strengthening on the Long-term Creep Strength of Ferritic Steels, T.Abe and H.Onodera, Proc. of the Fourth Int. Conf on ECOMATERIALS (ECOMATERIAL99), (1999), 487.
  - 28) Effect of Ternary Additives on the Formation of Solute Atmosphere in Ternary Al-based Alloys, T.Abe and H.Onodera, J. Phase Equilibria, to be published.
  - 29) Effect of Ternary Additives on the  $\alpha/\alpha_2$  and  $\alpha_2/\gamma$  pahse boundaries in Ti-Al System, S-Y.Kang and

H.Onodera, J. Phase Equilibria, to be published.

(口頭)

- 1) 分子動力学法によるTi-Al<sub>2</sub> 元系非晶質合金の生成及び結晶化過程の解析、下野昌人、小野寺秀博、合金状態図研究機構第5回研究会、(1998.6)
- 2) 非晶質合金の構造緩和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、日本金属学会講演大会、(1998.3)
- 3) Al合金の粒界におけるアルカリ金属不純物原子の偏析に関する電子論計算、屠耿、小野寺秀博、山本良一、日本金属学会講演大会、(1998.3)
- 4) フェライト鋼のクリープ中の粒成長に及ぼす固溶元素の影響、阿部太一、小野寺秀博、日本金属学会講演大会、(1998.3)
- 5) 分子動力学法によるTi-Al二元系非晶質合金の構造緩和及び結晶化過程の考察、下野昌人、小野寺秀博、日本金属学会講演大会、(1998.9)
- 6) フェライト鋼の長時間クリープ強度の支配因子、小野寺秀博、阿部太一、日本熱処理協会秋期講演大会、(1998.12)
- 7) 酸化物/金属界面の半経験的モデリング、片桐昌彦、小野寺秀博、マイク・フィニス、日本金属学会講演大会(1998.9)
- 8) Molecular Dynamics Simulation of Hydrogen-Induced Amorphization of Alloys, M. Katagiri and H. Onodera, 10th Scientific Symposium of the Materials Research Society of Japan (MRS-J), Kawasaki, Japan, (1998).
- 9) Fe-Ni合金におけるマルテンサイト変態のシミュレーション、鈴木哲郎、下野昌人、科研費特定領域研究「相変態」研究発表会、(1998.1)
- 10) Simulation of Martensitic Transformation in Nanocrystals of Fe-Ni Alloys, T.Suzuki and M.Shimono, APS March Meeting, Los Angels, USA, (1998.3)
- 11) Fe-Ni合金微粒子におけるマルテンサイト変態のシミュレーション、鈴木哲郎、下野昌人、日本金属学会講演大会、(1998.3)
- 12) マルテンサイト核生成過程のシミュレーション、鈴木哲郎、下野昌人、宿題テーマ研究会「変位型相変態の新しい展開とその応用」、(1998. 5)
- 13) Simulation of Martensitic Transformation in Fe-Ni Alloys, T.Suzuki and M.Shimono, Third Pacific Rim Int. Conf. on Advanced Materials and Processing (PRICM 3), Hawaii, USA, (1998.7)
- 14) マルテンサイト核生成過程のシミュレーション、鈴木哲郎、下野昌人、日本金属学会講演大会、(1998.9)
- 15) フェライト鋼のクリープ強度に及ぼす固溶強化の影響、小野寺秀博、阿部太一、日本鉄鋼協会 (1998.9)
- 16) 種々のトンネル型グラニュー膜の微細構造、大沼正人、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、(1998.3)
- 17) Microstructure of Co-Al-O granular thin films, M. Ohnuma, H. Onodera, K. Hono, S. Mitani, H. Fujimori, Euroconference on Nanocrystalline Materials, グルノーブル, France, (1998.4)
- 18) Microstructure of Co-Al-O granular thin films, M. Ohnuma, H. Onodera, K. Hono, S. Mitani, H. Fujimori, Int. Conf. on Nanocrystalline Materials (Nano'98), Stockholm, Sweden, (1998.6)
- 19) Cu clustering stage of Fe-Cu-Nb-Si-B amorphous alloys, M. Ohnuma, H. Onodera, K. Hono, S. Linderroth, J. S. Pedersen, Int. Conf. on Nanocrystalline Materials (Nano '98), Stockholm, Sweden(1998.6)
- 20) On the effect of Al on the formation of amorphous Mg-Al-Cu-Y alloys, M. Ohnuma, S. Linderroth, N. Pryds, M. Eldrup and A.S. Pedersen, MRS fall meeting, Boston, USA, (1998.12)
- 21) RM2ラーベス相での水素吸蔵によるアモルファス化の分子動力学シミュレーション、片桐昌彦、小野寺秀博、マイク・フィニス、日本金属学会講演大会、(1999.3)
- 22) Ti-Al系におけるhcp/D0<sub>19</sub>相平衡に及ぼす第2近接相互作用の影響、小野寺秀博、下野昌人、日本金属学会講演大会、(1999.3)
- 23) A Molecular Dynamics Study of Hydrogen Induced Amorphization, M. Katagiri and H. Onodera, Fifth IUMRS Int. Conf. on Advanced Materials (IUMRS-ICAM'99), Beijing, China, (1999.6).
- 24) 水素吸蔵によるアモルファス化の分子動力学シミュレーション、片桐昌彦、小野寺秀博、日本金属学会講演大会、(1999.11)
- 25) Ti-Al系におけるD0<sub>19</sub>/L1<sub>0</sub>相平衡に及ぼす第2近接相互作用の影響、小野寺秀博、下野昌人、日本金属学会講演大会、(1999.11)
- 26) マルテンサイト変態のシミュレーションにおける境界条件の影響、下野昌人、小野寺秀博、鈴木哲郎、日本金属学会講演大会、(1999.3)
- 27) Atomistic Simulation of the Martensitic Transformation with a Periodic Boundary Condition, M.Shimono, H.Onodera, and T.Suzuki, Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations (PTM '99), Kyoto, (1999.5)
- 28) 相変態の分子動力学シミュレーションにおける周期境

- 界条件の問題点、下野昌人、小野寺秀博、第7回合金状態図研究機構研究会、(1999.6)
- 29) Molecular Dynamics Study on Formation and Crystallization of Ti-Al Amorphous Alloys, M.Shimono and H.Onodera, 10th Int. Conf. on Rapidly Quenched and Metastable Materials (RQ10), Bangalore, India, (1999.8)
- 30) 原子半径比の非晶質形成能に与える影響に関する分子動力学の解析、下野昌人、小野寺秀博、日本金属学会講演大会、(1999.11)
- 31) 渦状変位のマルテンサイト変態における役割、鈴木哲郎、下野昌人、科研費特定領域研究「相変態」研究発表会、(1999.1)
- 32) Simulation of Martensitic Transformation in Nanocrystals of Fe-Ni Alloys, T.Suzuki and M.Shimono, and S.Takeno, APS Centennial Meeting, Atlanta, USA, (1999.3)
- 33) Evolution of Lattice Vibration through Vortex into Change of Crystal Structure: a Path in Martensitic Transformation, T.Suzuki and M.Shimono, and S.Takeno, Int. Symposium and Exhibition on Shape Memory Materials'99 (SMM'99), Kanazawa, Japan, (1999.5)
- 34) Role of Lattice Defects in Martensitic Transformation, T.Suzuki and M.Shimono, Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations (PTM '99), Kyoto, Japan, (1999.5)
- 35) Calculation of Elastic Moduli of TiNi Alloy, T.Suzuki, M.Takeuchi, and M.Shimono, Int. Workshop on Martensitic Transformations and Associated Physical Properties of Ti-Ni Based Alloy Single Crystals, Nikko, Japan, (1999.10)
- 36) TiNi合金におけるマルテンサイト変態のEAMによる検討、鈴木哲郎、竹内宗孝、下野昌人、日本金属学会講演大会、(1999.11)
- 37)  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x)_{60}\text{Cu}_{30}\text{Y}_{10}$ バルク非晶質合金の作成とその特性、大沼正人、S. Linderroth, N. Pryds, M. Eldrup, A.S. Pedersen, 日本金属学会講演大会、(1999.3)
- 38) DSC and SANS studies on clustering of Cu atoms in annealed Fe-Cu-Nb-Si-B amorphous alloys, M. Ohnuma, H. Onodera, K. Hono, Y. Yoshizawa, S. Linderroth, J. S. Pedersen, 10th Int. Conf. on Rapidly Quenched and Metastable Materials (RQ10), バンガロール, インド、(1999.8)
- 39) Co-Al-Oおよび $(\text{Co,Fe})\text{-Al-O}$ 軟磁性グラニュー膜の微細構造、大沼正人、宝野和博、小野寺秀博、大沼繁弘、藤森啓安、J. S. Pedersen, 日本金属学会講演大会、(1999.11)
- 40) Co-Al-Oグラニュー膜の組織と磁気特性、大沼正人、宝野和博、小野寺秀博、大沼繁弘 (招待講演)、粉末冶金協会、(1999.11)
- 41) 水素誘起アモルファス化における弾性論的不安定性の役割、片桐昌彦、小野寺秀博、日本金属学会講演大会、(2000.3)
- 42) 金属ガラスの形成能に関する分子動力学の考察、下野昌人、小野寺秀博、金研ワークショップ「ナノ結晶化バルク金属ガラスの創製と高機能特性」、(2000.1)
- 43) 分子動力学法による非晶質合金形成能支配要因の考察、下野昌人、小野寺秀博、日本金属学会講演大会、(2000.3)
- 44) 規則合金におけるマルテンサイト変態の分子動力学シミュレーション、鈴木哲郎、下野昌人、科研費特定領域研究「相変態」研究発表会、(2000.1)
- 45) 規則合金におけるマルテンサイト変態の分子動力学、鈴木哲郎、下野昌人、日本金属学会講演大会、(2000.3)
- 46) DSC測定によるFe-Cu-Nb-Si-B非晶質合金のCuクラスタリング過程の研究、大沼正人、宝野和博、小野寺秀博、Linderroth, Pedersen, 吉沢、日本金属学会講演大会、(2000.3)
- 47) Solute Atmosphere round an Edge Dislocation in Ternary Al-based Ternary Alloys, T.Abe and H.Onodera, Discussion meeting on thermodynamics of alloys, Sweden, (2000.5)
- 48) Al基3元合金における転位の溶質雰囲気引きずり応力の解析、阿部、小野寺、日本金属学会講演大会、(2000.3)
- 49) フェライト鉄のクリープ特性に及ぼす合金元素と炭素の相互作用、阿部太一、小野寺秀博、計算機支援による組織制御研究会、鉄鋼協会春期講演大会、(2000.3)
- 50) Effect of Ternary Additives on the Formation of Solute Atmosphere in Ternary Al-based Alloys, T.Abe and H.Onodera, Int. symposium on user aspects of phase diagrams, Sendai, Japan, (2000.9)
- 51) Effect of Ternary Additives on the  $\alpha/\alpha_2$  and  $\alpha_2/\gamma$  phase boundaries in Ti-Al System, S-Y.Kang and H.Onodera, Int. Symp. On User Aspects of Phase Diagrams, Sendai, Japan, (2000.9)
- 52) Geometrical and Chemical Factors in the Glass-Forming Ability, M.Shimono and H.Onodera, NANO2000, Sendai, Japan, (2000.8)
- 53) Effect of Second Nearest Neighbor Interactions on the  $\alpha/\alpha_2$  and  $\alpha_2/\gamma$  phase equilibria, H.Onodera and M.Shimono, Int. Symp. On User Aspects of Phase Diagrams, Sendai, Japan, (2000.9)

# 極低温用構造材料の特性評価法に関する研究

基盤研究  
力学機構研究部  
緒形俊夫, 由利哲美

平成9年度～平成11年度

## 要 約

極低温・高磁場で使用される構造材料の力学的信頼度を確保するために不可欠な、極低温・高磁場での荷重・ひずみ測定法の標準化、極低温下での材料の破壊靱性を簡便に求める手法の確立、及び複合材料の織物ガラスーエポキシ積層材料の極低温における機械的特性に及ぼす試験条件・試験片寸法等の影響の解明のための研究を、国際的標準化試験活動であるVAMASとの強い連携のもとに国際ラウンドロビンテストを通じて行い、極低温、高磁場での引張試験法、破壊靱性試験法の標準化に資する有益な結果を得るとともに、液体ヘリウム中の引張試験法をISOに提案した。

## 1. 緒 言

VAMAS（ベルサイユサミットに基づく新材料と標準に関する国際共同研究）は、1982年にG7間で合意調印され、1986年から始まった。その後5年毎に更新され、1997年より第Ⅲ期を迎えた。この間、VAMASの技術作業部会（TWA）の幾つかは終了あるいは新規に設けられたが、TWA第17の極低温構造材料部会は、極低温における構造材料の基本的な特性評価技術の標準化及び既存試験法の適用範囲の拡張を図ることを目的とし、図1に示すように活動を続けている。その成果<sup>1)5)</sup>は各参加機関における試験技術の向上に役立つとともに、引張試験・破壊靱性試験のJISにおいても参照されている。今期においては、極低温構造材料の実用環境である極低温・強磁場下における強度特性や破壊特性の評価技術について、(1)高磁場中での構造材料の特性評価法の確立、(2)小型試験片による極低温における靱性評価法(JETT)の確立、(3)織物ガラスーエポキシ積層材料の特性評価法の確立を目指し、個別試験及び国際ラウンドロビンテスト（RRT）を通じて、未確立の試験法標準化のための国際的共通基盤の確立を図った。具体的には、(1)極低温・高磁場で使用される構造材料の力学的信頼度を確保するために不可欠な、極低温・高磁場での荷重及びひずみ測定法の標準化のための研究を行い、極低温、高磁場での引張試験法、破壊靱性試験法の標準化に資すること、(2)円周切欠付き小型丸棒試験片を用いて、き裂先端の鈍化曲線を実験的に評価し、この鈍化曲線の変化から延性き裂発生時のJ積分即ち破壊靱性特性を評価しようとする極低温下での材料の破壊靱性を簡便に求める手法を確立し標準化の妥当性を明らかにすること、(3)複合材料の織物ガラスーエポキシ積層材料の極低温における機

械的特性に及ぼす試験条件・試験片寸法等の影響を解明し、試験法を提案する。これらを、国際的標準化試験活動であるVAMASとの強い連携のもとに国際ラウンドロビンテストを通じて行った。

一方、EUの統合等を背景とした国際化の流れの中で、構造材料の標準試験法も各国のJIS, ASTM, DIN, BSI等もISOへの統合が進められており、JISにおいてもISOとの整合を保つため、新しい試験法の制定や5年ごとの見直しの際には、ISOにならった記述あるいは試験条件が検討され、「ゼロ・ベース見直し」として、ISOにない試験法の内、重要でないものの廃止も見込まれている。そこで、これまで

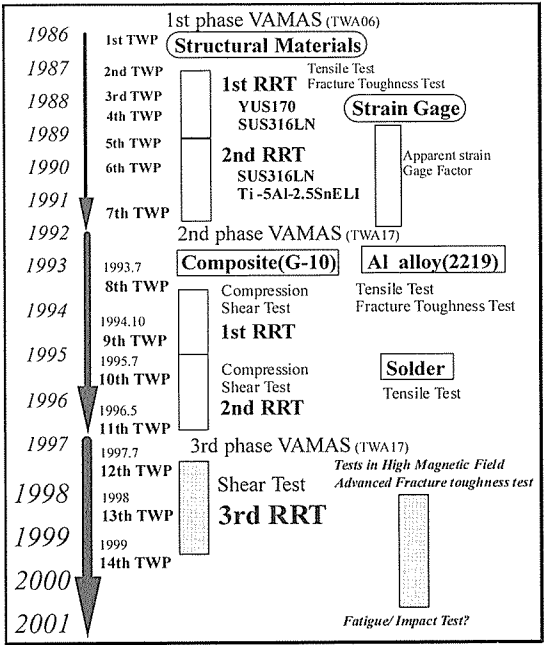


図1 極低温構造材料分科会の活動スケジュール

に得られた試験技術の蓄積を生かし、より使いやすい試験法を標準のISOとするためには、従来の試験法を積極的に活用するとともに、海外への積極的な宣伝と普及を図り、発言力を高める必要があることから、これまでの活動の成果をもとに、液体ヘリウム中の引張試験方法を、金属材料の単軸引張を扱うISO/TC164/SC1に提案した。

2. 方 法

2.1 参加機関

当作業部会では各RRTのプログラムに対して表1に示すように、計7カ国、15機関（最大20機関）が参加し、議長・事務局である当研究所から、参加機関に試験片が配布され、結果が集約された。

2.2 極低温・強磁場中での試験法の確立

- (1) 校正ジグを用いて、引張試験用伸び計の4Kにおける零磁場および磁場（8 T）下での、変位-出力校正曲線を作成するとともに、ノイズの程度、直線性を調べる。
- (2) ロードセル出力に及ぼす高強磁場の影響

高磁場で出力の検定を行った伸び計を用い、高磁場をかけてもヤング率が変化しない工業用純Tiのヤング率を測定することによって、ロードセルの出力に及ぼす高磁場の影響をみる。

表 1 各PRTプログラムの参加機関

Institute	Nation	Contact Person	Composite	JETT	HMF
University of Tokyo	Japan	K. Shibata	●	●	●
Tohoku University	Japan	Y. Shindo	●	●	●
Osaka University	Japan	S. Nishijima	●		
Natio. Res. Inst. Metals	Japan	T. Ogata	●	●	●
Compo. Tech. Dev. Inc.	USA	N.A. Munshi	●		
NHMFL	USA	R. Walsh	●	●	●
SEP	France	J-P Lecornu			
FZK	FRG	A. Nyilas	●	●	●
Tech. Univ. Wien	Austria	K. Humer	●		
RAL	UK	D. Evans	●		
EMPA	Switzerland	R. Huwiler	●		
UCLA	USA	J.W. Morris		●	
NIFS	Japan	A. Nishimura		●	●
LINDE	FRG	Mitterbacher		●	
CAS (from 1998)	China	Z. Zhang	●	●	

2.3 円周切欠付き小型丸棒試験片による極低温破壊靱性評価法の確立

極低温環境下（主として液体ヘリウム温度）での構造材料の破壊靱性特性（J積分）を簡便に評価する手法を確立することを目的とした本試験法<sup>6)・7)</sup>の模式図を図2に示す。

供試材には、極低温において強度が高く適度な靱性を示す、SUS316LN鋼と9%Ni鋼を用いて、新しい破壊靱性評価手法の検討を行ってきた。これらの研究は国際ラウンドロビン試験として実施してきており、試験実施要領書を作成し、その要領書に基づいて各研究機関が独自に実施した。

試験片は、直径6mm、全長約60mmの丸棒に、切欠先端半径0.05mmの円周切欠を放電加工によって挿入した。

切欠深さは約2mmとした。円周切欠付きの丸棒引張試験片による新破壊靱性試験方法の実用化を目指し、切欠の幅は0.1mm以下で円周切欠を正確に挿入し、切欠をまたぐ変位を精度良く測定する必要がある。引張試験時には、曲げ成分をキャンセルするため2つもしくは3つの変位計を取りつけ、所定のクロスヘッド速度（ストローク速度）で試験片を変形させた。データは適当なサンプリング速度でデジタル計測し、結果はデジタルデータとして集計された。

試験は、4.2 Kの液体ヘリウム中もしくは7 K程度の極低温ヘリウムガス雰囲気中とした。

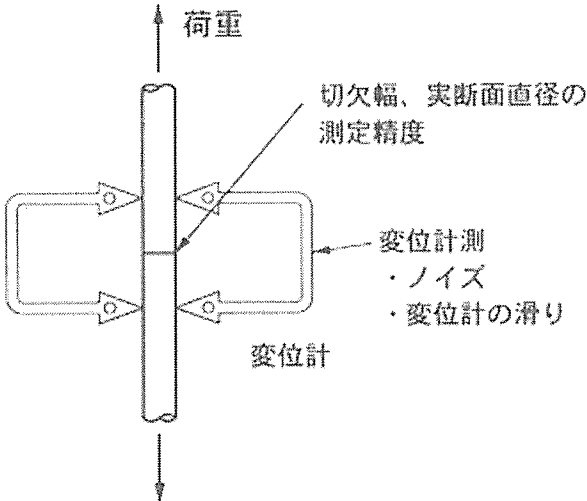


図 2 円周切欠付き丸棒の引張試験状況の模式図。

2.4 織物ガラスーエポキシ積層材料の特性評価法の確立

前期に引き続きG-10CRの層間せん断試験の第3回国際RRTを実施し、真のせん断強度を求めるための試験片形状を検討し、極低温層間せん断強度の適切な評価法を提案するために、まず、極低温層間せん断試験の数値シミュレーションを行い、極低温層間せん断強度に及ぼす試験片形状の影響を検討して、ショートビーム方式における3点曲げ試験片及び圧縮せん断試験方式における溝付き試験片の形状を図3のように決定し、国際ラウンドロビンテストを実施した。試験温度は4Kを原則とした。

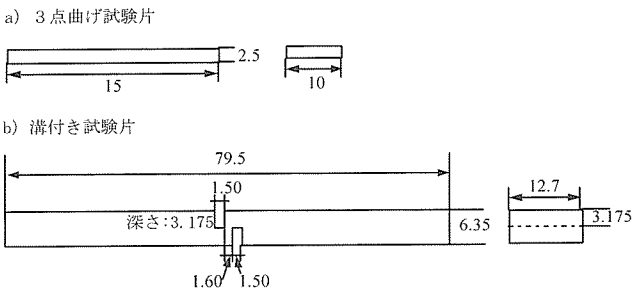


図 3 国際ラウンドロビンテストに用いた層間せん断試験片の寸法 (mm)



## 2.5 ニーズ調査及びISOへ極低温材料試験法提案

極低温応用機器に関連する企業に対して、構造材料の機械的特性に関する国際標準試験法のニーズ調査を行うとともに、VAMAS等の国際標準化活動への参加の希望調査をした。

一方、ISO/TC164/SC1では、室温から-196℃までの低温引張試験法が審議され、現在、最終規格案となっており、液体ヘリウム温度まで拡大する案も出されたが、VAMASの成果をふまえ、別規格とするよう求め、現行のISO規格の草案には含まれなくなっている。これまでの成果をもとに、液体ヘリウム中での基本的材料特性試験法である、引張試験法をISO/TC164/SC1に提案する。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 極低温・強磁場中での試験法の確立

(1) 伸び計の検定に関しては、伸び計を選定すれば、強磁場下での低ノイズで直線性の良い出力が得られることが分かった。

(2) ロードセル出力に及ぼす高強磁場の影響に関しては、ロードセルの出力に及ぼす磁場の影響は、図4に示すように、小さいことが分かった。ただし、純Tiの測定されたヤング率の値は試験機関の間でわずかに異なる。

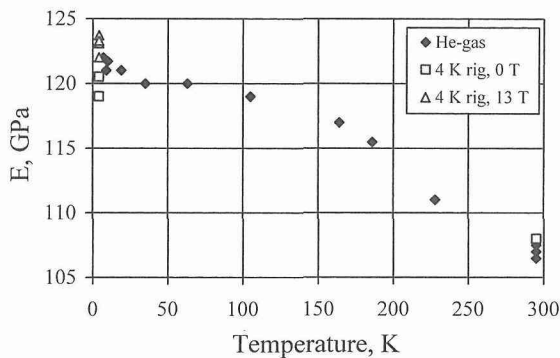


図4 純Tiのヤング率に及ぼす温度、磁場の影響

### 3.2 円周切欠付き小型丸棒試験片による極低温破壊靱性評価法の確立

#### (1) SUS316LN鋼の極低温下での破壊靱性試験

SUS316LN鋼は最も一般的な極低温構造材料である。本研究で供試したSUS316LN鋼は板厚30mmである。この供試材は、図5に示すように、板厚中央部付近で圧延方向への縦割れが生じ、ASTM E813などの規格を満足していないため、有効な破壊靱性は得られない。しかし本研究で提案する評価手法(JETT)では、図6にその結果を示すように、板厚中央部でのJ積分は約142 N/mm、板表面付近でのJ積分は約215 N/mmとなり、板厚中央部での靱性が相対的に低下していることが明らかになった。データのばらつきは板厚中央部で多少小さくなったが、このばらつ

きの要因は、試験片採取位置とセレーション発生に起因していると考えられる。

供試したSUS316LN鋼は偶然板厚方向に組織的な不具合があり、局所的な破壊靱性特性を新しい評価手法によって評価し得ることを明らかにすることができた。ASTM E813規格などでは、約25mmの試験片板厚が必要であり、この25mmの中に組織不均一がある場合には有効な破壊靱性値を得ることができなかったことである。

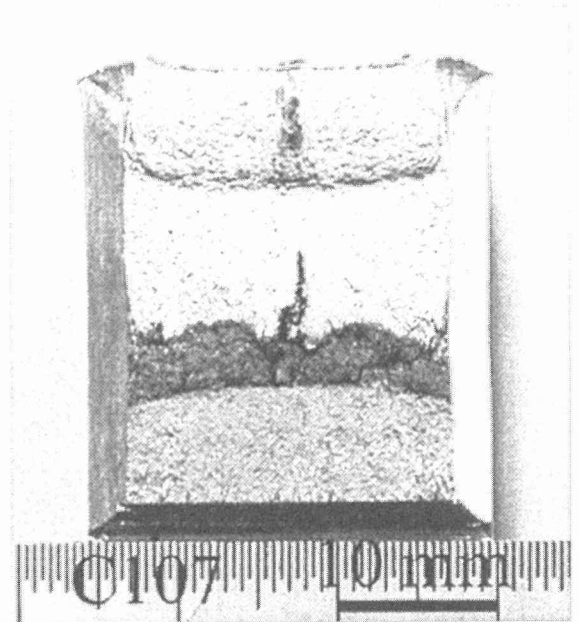


図5 CT試験片によるSUS316LNの破壊靱性試験後の破面の一例。(試験温度：4.2 K)

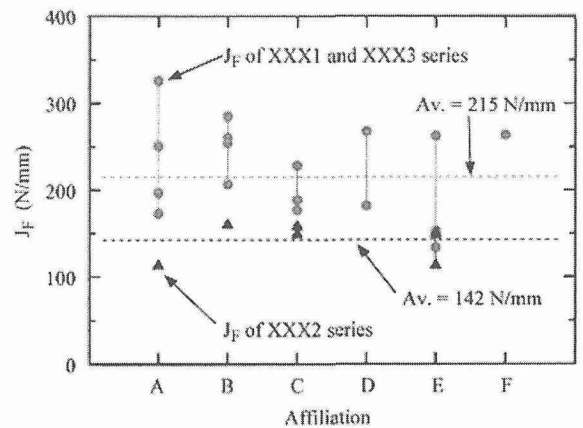


図6 SUS316LNを用いた4.2 KでのJETT試験結果。(XXX1とXXX3のシリーズは板表面部から切り出した試験片、XXX2のシリーズは板厚中央部から切り出した試験片)

#### (2) 9%Ni鋼の極低温下での破壊靱性試験

板厚37mmの9%Ni鋼を供試材料として、円周切欠付小型丸棒引張試験片によって極低温下での破壊靱性評価を行った。CT試験片を用いて破壊靱性試験を行ったが、き裂の進展が早くASTM E813などの規格に従った有効なJ積

分は得られなかった。それらの結果を表3にまとめて示す。9%Ni鋼の極低温下での弾性破壊靱性 ( $K_{Ic}$ ) は約60 MPa·m<sup>1/2</sup>であり、有効ではないが弾塑性破壊靱性値 (J積分) は約20 N/mm程度であることが明らかになった。

表2 4.2Kでの9%Ni鋼のCT試験片による破壊靱性試験結果

試験片番号	$J_{Ic}$ (N/mm)	$K_{Ic}$ (MPa·m <sup>1/2</sup> )	備考
LBL2	15.9	58.8	$J_{Ic}$ invalid
Ni201	16.6	58.9	$J_{Ic}$ invalid
FZK1	(16.9)	60.9	$J_{Ic}$ invalid
FZK2	(17.3)	61.6	$J_{Ic}$ invalid

注) 括弧内の数字は  $K^2 = E \cdot J / (1 - \nu^2)$  によって換算したものの。

### 3.3 織物ガラスーエポキシ積層材料の特性評価法の確立

ショートビーム方式における3点曲げ試験片及び圧縮せん断試験方式における溝付き試験片による極低温層間せん断試験・数値シミュレーション (最大せん断応力) を行い、物性値としての極低温層間せん断強度評価に成功し、4Kにおいて約130MPaという値を得た。これに基づき、溝付き圧縮・ショートビーム試験片の極低温層間せん断強度評価法を提案し、国際ラウンドロビンテストを行った結果、最大せん断応力に基づいて評価した極低温層間せん断強度は、国際ラウンドロビンテスト参加機関の間で良く一致し、結果は良好であった<sup>8)</sup>。今後は、試験法標準化を目指し詳細な検討を加える予定である。

### 3.4 ニーズ調査及びISOへ極低温材料試験法提案

#### 3.4.1 産業界のニーズ調査

産業界のニーズ調査の結果、20を越す企業からアンケートが返り、ほとんどの企業が極低温における材料試験の標準化活動に興味を持ち、報告書の送付を希望している。国際ラウンドロビンテストに関しては、新たに4社の参加と6社の潜在的参加希望があり、5社から共通試料用の原材料供給の申し出があった。また、新たに数社から討論のみの参加希望があった。

極低温における材料特性評価法のISO化にあたっては、現在試験実施機関の集約化が行われているため、見かけ上、試験法の普及に関して不十分であると認識されがちである。試験法のニーズ等について、十分確認・再調査を行い、今後の試験法の提案を進める必要がある。また、極低温・強磁場下における構造材料の破壊特性評価には、試験法・数値シミュレーション法についてさらに詳細な検討を加える必要がある。

#### 3.4.2 ISOへ極低温材料試験法提案

ISO/TC164/SC1からの、極低温引張試験法提案の要請もあり、本研究及びVAMASのTWA17の成果として、金属材料の液体ヘリウム温度における引張試験法の草案を平成11年度末に提出した。新規作業項目(NWI)として採択されるためには、SC1の構成国20カ国の中で、過半数の賛成と最低5カ国以上の積極的な賛成・

支援が必要であり、本課題関連機関を通じて、関係各国へ働きかけを行った。

従来のISO規格と今回提案する草案の主な相違点は、

- 1)液体ヘリウム温度付近 (-230℃以下) では、材料の熱物性が極端に変化し、局部的に温度上昇が顕著となり、引張試験中に大きなセレーションが生じるため、試験条件として歪み速度が $1 \times 10^{-3}/s$ 以下と明確に規定する。
  - 2)このセレーションは、0.2%耐力付近から生じる材料もあるため、セレーションの発生状況により、耐力を規定する。
  - 3)真空断熱層を用いる必要があるため、試験力を試験機の上下から負荷する通常の試験とは異なり試験機上方からの治具により負荷するため、装置の規定や試験手順の記述以上に、試験機の剛性や軸心の問題が大きく、これを規定する。
  - 4)耐力決定等に用いる伸び計が極低温用であることに加え、その室温と液体ヘリウム温度での校正や液体ヘリウムの沸騰による測定誤差を抑えるため励起電圧の規定の記述をする。
- 等である。

## 4 結 言

極低温・強磁場中の試験法、円周切欠付き小型丸棒試験片による極低温破壊靱性評価法、複合材料の特性評価法とも試験法確立のための、国際ラウンドロビン試験を実施し、極低温引張試験法をISOに提案し、当初の目標をほぼ達成した。

## 参 考 文 献

- 1) T. Ogata, K. Nagai, K. Ishikawa, K. Shibata, and E. Fukushima, VAMAS Interlaboratory Fracture Toughness Test at Liquid Helium Temperature, Adv. Cryo. Eng. (Mater.) 36, (1990) 1053-1060
- 2) T. Ogata, K. Nagai, K. Ishikawa, K. Shibata, and E. Fukushima, VAMAS Second Round Robin Test of Structural Materials at Liquid Helium Temperature, Adv. Cryo. Eng. (Mater.) 38, (1992) 1053-1060
- 3) T. Ogata, K. Nagai, and K. Ishikawa, VAMAS Tests of Structural Materials at Liquid Helium Temperature, Adv. Cryo. Eng. (Mater.) 40, (1994) 1191-1198
- 4) T. Ogata and D. Evans, VAMAS Test of Structural Materials on Aluminum Alloy and Composite Material at Cryogenic Temperatures, Adv. Cryo. Eng. (Mater.) 42, (1996) 277-284
- 5) T. Ogata, D. Evans, and A. Nyilas, VAMAS Round

- Robin Tests on Composite Material and Solder at Liquid Helium Temperature, Adv. Cryo. Eng. (Mater.) 44, (1998) 269-276
- 6) A. Nishimura, J. Yamamoto and A. Nyilas, Fracture Toughness Evaluation of a Round Bar with a Circumferential Notch at Cryogenic Temperature, Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 44, (1998) 145-152.
- 7) A. Nyilas, B. Obst and A. Nishimura, Fracture Mechanics Investigations at 7 K of Structural Materials with EDM Notched Round and Double Edged-Bars, Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 44, (1998) 153-160.
- 8) Y. Shindo, K. Sanada and K. Horiguchi, Fracture behavior of G-10 woven glass-epoxy laminates at low temperatures, Advances in Cryogenic Engineering (Materials), 42, 129-136, 1996.
- る9%Ni鋼の極低温下での破壊靱性評価、D1-20、2000年度春季低温工学・超伝導学会、2000年5月、工業技術院共用講堂
- 9) 緒形俊夫、由利哲美、VAMAS国際共同研究における極低温構造材料評価技術の標準化活動の成果－4、D1-21、2000年5月、工業技術院共用講堂
- 10) T. Ogata, D. Evans, and A. Nyilas: VAMAS Round Robin Tests on Composite Material and Solder at Liquid Helium Temperature, 1997 International Cryogenic Materials Conference, Portland, USA
- 11) T. Kadota, Y. Kohno, K. Shibata, T. Ogata and A. Nyilas : Mechanical properties of a boron added superalloy at 4 K and the magnetic effect, 1999 International Cryogenic Materials Conference,
- 12) A. Nishimura, T. Ogata, Y. Shindo, K. Shibata, A. Nyilas, R. P. Walsh, J. W. Chan and H. Mitterbacher, Local Fracture Toughness Evaluation of 316LN plate at Cryogenic Temperature, Montreal, Canada, 1999 International Cryogenic Materials Conference, IGA-1
- 13) T. Ogata et al., Results of VAMAS Activities on Pre-standardization of Mechanical Properties Evaluation at 4K, Montreal, Canada, 1999 International Cryogenic Materials Conference, IEB-6

## 研究発表

### 口頭

- 1) 緒形俊夫、由利哲美、VAMAS第Ⅱ期極低温構造材料の第2回国際ラウンドロビントテスト結果、1997年度春季低温工学・超伝導学会、1997年5月、金属材料技術研究所
- 2) 緒形俊夫、第Ⅲ期VAMAS国際共同研究における極低温構造材料評価技術の標準化活動、1997年度秋期低温工学・超伝導学会、1997年11月、四国電力(株)総合研修所
- 3) 緒形俊夫、VAMAS国際共同研究における極低温構造材料評価技術の標準化の成果－1、1998年度秋期低温工学・超伝導学会、1998年10月、山口県教育会館
- 4) 緒形俊夫、由利哲美、VAMAS国際共同研究における極低温構造材料評価技術の標準化の成果－2、1999年度春季低温工学・超伝導学会、1999年6月、北海道大学
- 5) 緒形俊夫、由利哲美、VAMAS国際共同研究における極低温構造材料評価技術の標準化の成果－3、1999年度秋期低温工学・超伝導学会、1999年11月、東京都立大学
- 6) 西村 新、緒形俊夫、JETT試験によるSUS316LN鋼板の極低温下での局部破壊靱性評価、D1-3、1999年度秋季低温工学・超伝導学会、1999年11月、東京都立大学
- 7) 緒形俊夫、極低温における材料特性評価法のISO化、日本鉄鋼協会第139回春季講演大会、2000年3月、横浜国立大学
- 8) 西村 新、緒形俊夫、Arman Nyilas、JETT試験によ

### 誌上

- 1) T. Ogata, D. Evans, and A. Nyilas: VAMAS Round Robin Tests on Composite Material and Solder at Liquid Helium Temperature, Advances in Cryogenic Engineering (Materials), 44(1998)269-276
- 2) T. Kadota, Y. Kohno, K. Shibata, T. Ogata and A. Nyilas : Mechanical properties of a boron added superalloy at 4 K and the magnetic effect, Advances in Cryogenic Engineering (Materials), 46(2000)73-80
- 3) A. Nishimura, T. Ogata, Y. Shindo, K. Shibata, A. Nyilas, R. P. Walsh, J. W. Chan and H. Mitterbacher, Local Fracture Toughness Evaluation of 316LN plate at Cryogenic Temperature, Advances in Cryogenic Engineering (Materials), 46(2000)33-40
- 4) T. Ogata et al., Results of VAMAS Activities on Pre-standardization of Mechanical Properties Evaluation at 4K, Advances in Cryogenic Engineering (Materials), 46(2000)427-434

# 国際的先進材料の実用化を促進するための基盤構築に関する研究

## (3)高温ぜい性材料に関する研究

科学技術振興調整費 知的基盤整備推進制度

評価ステーション 田淵正明, 久保清, 大場敏夫

平成9年度～平成11年度

### 要 約

高温で脆性な先端耐熱材料の信頼性、安全性を確保し、実用化を促進するためには、クリープ荷重条件下でのき裂成長特性の評価法の確立が重要である。本研究では、脆性材料の高温破壊試験評価法の標準化に関わる国際共同研究(VAMAS TWA19)を実施し、標準的試験方法のとりまとめを行った。この標準案を国際誌と書籍に発表し、ASTM規格への提案を行った。

高温構造物においては、構造形状や溶接等により延性材料でも脆性的クリープ挙動を示す場合がある。脆性材料で構築した試験評価法の構造物への応用を考慮し、構造物におけるき裂成長のモニタリング技術と破壊寿命評価技術を確立・標準化することを目標とした新たな国際共同研究(VAMAS TWA25)を開始した。

### 1 緒 言

高温機器構造部材の安全性確保や余寿命予測において、高温クリープ条件下でのき裂成長特性評価は重要な課題の一つである。クリープき裂成長挙動は、材料、力学的条件、温度などにより複雑な挙動を示し、試験方法によっても異なった結果として評価されることがあるため、試験・評価方法の標準作成が必要とされてきた。

延性材料のクリープき裂成長試験方法に関しては、VAMAS TWA11の活動成果に基づき、ASTM E-1457規格<sup>1)</sup>が作成された。高強度で低延性(脆性的)である近年の先端材料は耐熱鋼と異なるクリープき裂成長挙動を示すため、従来とは異なった試験・評価方法を検討する必要がある。また、先端材料の高温き裂成長に関する研究は少なく、試験法標準化のための基盤は十分ではない。そのため脆性材料の特性解析技術の高度化や標準化を目的として国際共同研究「VAMAS TWA19: 脆性金属材料の高温破壊」を平成5年度から平成9年度までの5年間実施した。Ni基超合金やTiAl金属間化合物を対象とした共同研究を行い、その成果に基づき推奨試験方法を提案した。この試験方法は、VAMAS特集号論文<sup>2)</sup>や「材料強度と破壊学」<sup>3)</sup>に発表した。また、脆性材料も含めたクリープき裂成長試験法に関するASTM規格案(ASTM E-1457-98)<sup>4)</sup>を作成、提案中である。

平成10年度には、新たな国際共同研究のテーマをVAMAS運営委員会に提案、承認され、TWA25「構造物

におけるクリープ/疲労き裂成長」として平成11年度から活動を開始した。構造物や溶接物においては、延性材料であっても力学的拘束の影響により脆性なクリープ破壊をおこす場合がある。脆性材料に関して構築した技術を基に、高温構造物におけるき裂成長のモニタリング技術と破壊寿命評価技術を確立、標準化することが目標である。

本報告では、VAMAS TWA19と共同研究を行った結果に基づき提案した脆性材料のクリープき裂成長試験試験方法の概要を述べる。また、VAMAS TWA25との共同で現在実施している研究内容の進捗状況を述べる。

### 2 研究方法

#### 2. 1 研究体制

国内共同研究の実施に当たっては、「高温ぜい性材料研究分科会」(主査 横堀武夫)を設置、年2回ずつ開催し、研究実施計画、研究結果の解析・評価、標準試験法案に関する討議を行った。

国際共同研究の体制は以下の通りである。VAMAS TWA19には以下の機関が参加した。

議長; Prof.Schwalbe(独GKSS研究センター),

副議長; 横堀武夫

米国 Georgia 工科大学, NASA Langley研究センター,  
WL/MLSA WPAFB

加国 Waterloo 大学

英国 Nuclear Electric, UKAEA, GEC, Bristol 大学,  
Imperial 大学, Babcock

仏国 Ecole des Mines

独国 GKSS 研究センター

日本 金材研, 東北大, I H I

また, VAMAS TWA25の現在の主な参加機関は以下の通りである。

議長: Dr.K.M.Nikbin(英 Imperial大学),

副議長: 横堀武夫

米国 Georgia 工科大学, Wright/Patterson AFB

英国 British Energy, Alstom Energy,

ERA Technology, AEA Technology,

Bristol 大学, Imperial 大学, Mitsui-Babcock

仏 国 CEA

蘭 国 JRC Petten

独 国 GKSS 研究センター, SPG Dresden

日本 金材研, 東北大, I H I

本研究期間中には, TWA19およびTWA25の計4回の会合が開かれ, 試験方法の国際標準化と今後の計画について, 細部にわたる審議を行った。

平成9年10月 日本 TWA19 進捗状況報告と標準的試験方法の審議

平成10年 3月 英国 TWA19 共同研究成果のまとめと試験方法の提案

平成10年 9月 英国 新課題提案のための会合とVAMAS運営委員会での提案

平成11年 6月 英国 TWA25 共同研究の計画案の審議

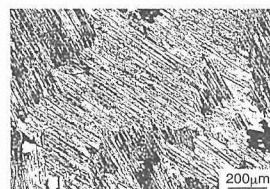
平成11年11月 日本 TWA25 各国の研究状況と共同研究計画

## 2. 2 実験方法

「脆性金属材料の高温破壊」のテーマでは, 主にTiAl金属間化合物を対象としたラウンドロビンテストを実施した。「構造物におけるクリープ/疲労き裂成長」に関しては, き裂成長寿命に及ぼす応力多軸度の効果, および溶接継手のき裂成長特性評価の共同研究を実施中である。

### 2. 2. 1 高温脆性材料のクリープき裂成長

ラウンドロビンテストの供試材はTi-33.5wt%Al金属間化合物で, プラズマ溶解, 真空処理後1473KでHIP処理したものである。これは, クリープ強度の最も高いフルメラ組織を有する, 粗粒な材料である。もう一つの供試材は, 近年実用化が進められている, Duplex組織を有する細粒なTiAlである。この成分はTi-34%Al-1.8%Fe-1.6%V-0.09%Bである<sup>5)</sup>。これらの組織を図1に示す。前者については, 973Kから1123Kで, 後者については1023Kと1073Kでクリープき裂成長試験を行った。試験片は, 板厚25.4mmのCT試験片を用いた。後で述べるように疲労予き裂は導入せず, 鋭い切欠を初期き裂とする試験を行った。き裂長さは電気ポテンシャル法により測定した。



フルメラTiAl (粗粒)



duplex TiAl (細粒)

図1 ラウンドロビン試験に用いたTiAl金属間化合物の組織

## 2. 2. 2 構造部材を模擬したクリープき裂成長試験

### (1)環状切欠試験片によるラウンドロビン試験

構造物におけるクリープき裂の発生時間, き裂成長速度および寿命には応力多軸状態が大きく影響する。ここでは, 切欠形状の異なる環状切欠試験片を用いて, クリープき裂成長のラウンドロビン試験を実施している。材料はタービンロータ用の1Cr-Mo-V鋼およびHR1200鋼である。

### (2)溶接継手のクリープき裂成長

超々臨界圧発電ボイラー用耐熱材料として近年開発された, W添加高Cr系耐熱鋼(NF616, TAF650, HCM12Aなど)を対象として, クリープき裂成長のラウンドロビン試験を実施した。また, HCM12Aについては, そのガスタングステンアーク溶接および電子ビーム溶接継手を作成し, 溶接熱影響部に生じるき裂の発生・成長挙動を調べた。試験片はCT試験片とし, 切欠先端が溶接熱影響部中央になるように作成した。疲労予き裂とサイドグループを導入した。

## 3 研究成果と考察

### 3. 1 高温脆性材料のクリープき裂成長試験評価方法の標準化

平成9年度までに行った, Ni基超合金とフルメラTiAlに関する共同研究の結果に基づき, 平成10年度には推奨試験方法のとりまとめを行った。脆性材料のクリープき裂成長の推奨試験法を掲載した「材料強度と破壊学 (技報堂, 1999年3月)」を出版した。VAMAS TWA19の推奨試験法と共同研究の成果は, 国際誌特集号(1999年1月)に発表した。脆性材料も含めたクリープき裂成長試験法に関するASTM規格案(ASTM E1457-98)を作成, 提案中である。VAMAS推奨試験法やASTM規格案には, 日本からの提案が多く盛り込まれている。

本共同研究の結果に基づき推奨する試験方法の概要を, 延性材料の規格(ASTM E-1457)と比較して表1に示す。延性材料の場合には疲労予き裂の導入が必要であるが, 脆性材料では機械切欠のまま試験可能である。TiAlなど室温で脆性な材料では, 精度良く疲労予き裂を導入することが極めて困難なため, 機械切欠を推奨する。脆性材料では, 疲労予き裂材と機械切欠材によるクリープき裂成長試験結果が等価であることを, 実験とFEM計算により検証した<sup>6)</sup>。切欠先端角度は30度以内, 先端半径は0.1mm以内とする

表 1 提案した高温脆性材料のクリープき裂成長試験評価法の概要

	クリープ延性材料 (ASTM-E1457)	クリープ脆性材料	
共通試験材	ICr-Mo-V 鋼	Ni 基超合金 (IN100, 713C)	TiAl 金属間化合物
試験温度	811 ~ 867K	1005 ~ 1123K	973 ~ 1123K
試験片	CT 試験片	CT 試験片	CT 試験片
サイドグループ	必要 (25%)	不要	必要 (25%)
初期き裂	疲労予き裂	疲労予き裂	機械加工ノッチ (先端角 30 度以下, R0.1mm 以下)
温度計測	PR 熱電対/き裂面上下	PR 熱電対/き裂面上下	PR 熱電対/き裂面上下
変位計測	き裂先端押当て式または ピン間荷重変位	き裂先端押当て式または ピン間荷重変位	き裂先端押当て式または ピン間荷重変位
き裂長さ計測	直流電気ポテンシャル法	直流電気ポテンシャル法	直流電気ポテンシャル法
ポテンシャル測定	ステンレス線 銀口ウ付け, 溶接	ニクロム線 溶接	ステンレス線 ネジ止め
き裂長さ測定誤差	5%以下	5%以下	5%以下
破面観察による き裂長さ補正	必要	必要	必要
C*パラメータ	大規模クリープ域 7 割	大規模クリープ域 3 割	大規模クリープ域 5 割
試験片板厚効果	5 ~ 7 倍程度	なし	小さい
Q*パラメータ	遷移~加速域	定常域	定常域

必要がある。放電加工の場合にはき裂先端に損傷域が形成される点に留意を要する。サイドグループは、TiAlについてもクリープき裂の屈曲やトンネリングを防ぐのに有効であった。高温でTiAlよりも低延性であったNi基超合金では、板厚方向の変形がほとんどないため、サイドグループは必要としない。

き裂開口変位の計測は、試験片の荷重線に加工したナイフエッジに直接押当てる方式を推奨する。直接測定が困難な場合は、治具(ピン)間の荷重線変位を測定する方式でも構わない。脆性材料においても両方の測定法で、差は余り大きくなかった。

クリープき裂長さの計測は、直流電気ポテンシャル法により可能であった。いずれの材料でも0.1mmの精度は十分確保できた。高温で長時間安定して電気ポテンシャル法を適用するには、数μV程度の微小出力電圧を計測するため、リード線の材質や試験片への取付け方法を材料や試験温度毎に検討する必要がある。ここでは表 1 に示すような方法を用いた。

クリープき裂成長速度は、き裂成長の定常から加速域では、脆性な材料においてもC\*パラメータで評価できる。き裂成長の遷移から定常域では、き裂成長速度とC\*の関係がノーズの形になりばらつきが大きい。延性材料では寿命の後半の約 7 割においてC\*評価できたが、TiAlでは寿命の後半の約 5 割、Ni基超合金では約 3 割において、C\*が適用可能である。これはき裂先端のクリープ変形域の大きさと関係があると考えられるが、脆性材料では、寿命に対するノーズ部の割合が、延性材料に比べ大きくなることに注意を要する。

著者らは、延性材料においては試験片板厚が厚くなるにつれてき裂成長速度が速くなることを明らかにしている<sup>7)</sup>。板厚6.35mm~25.4mmのCT試験片を用いて検討を行ったが、表 1 に示すように、脆性材料ではき裂成長速度に及ぼす板厚の影響は小さいことがわかった。これは脆性材料では、薄い試験片でも平面歪み状態に近くなっているためで

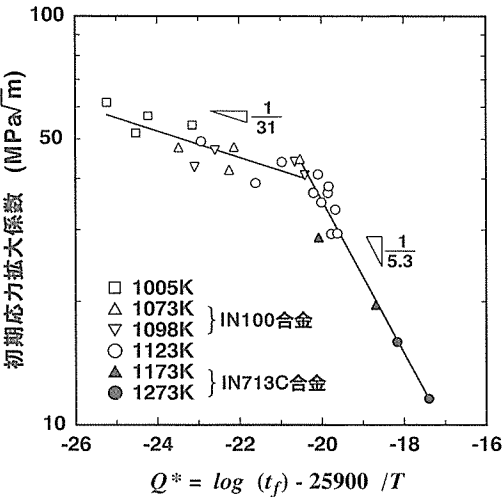


図 2 Q\*評価法によるNi基超合金のき裂成長寿命評価

ある。

脆性材料では、クリープき裂成長速度は寿命の大きな部分で等速(定常)となる。共同研究では、脆性材料の定常クリープき裂成長速度が熱活性化過程に従うことから、脆性材料の定常クリープき裂成長速度を予測するQ\*パラメータ法を提案した。Q\*評価法によりNi基超合金のき裂成長寿命を評価した例を図 2 に示す。曲線の屈曲は組織の変化(γ'相のラフト化)に対応している。

3. 2 TiAl金属間化合物のクリープき裂成長特性

上述の試験法は、Ni基超合金とフルメラTiAlの試験結果に基づいて提案したものである。平成10年度からは、近年実用化が進められている、Duplex組織を有する細粒TiAlについてもラウンドロビン試験を実施中である<sup>5)</sup>。試験方法の検証および組織を考慮した評価法の検討が目的である。図 3 には現在までに得られているき裂成長速度とC\*の関係を示す。細粒duplex組織のTiAlについても、提案した試験方法により妥当なき裂成長速度が得られている。図 3 において、TiAlのき裂成長データは約 3 倍程度のバラツキがある。これは、試験温度によって破壊形態が異なるためである。1073K以上では動的再結晶によって粒界の強度が低下し、き裂先端に多くのクリープ損傷が生じることによりき裂成長速度は速くなる。また923Kでは、粒内ラメラ界面に沿って非常に脆性な破壊をするためにき裂成長速度は比較的速い値になることを明らかにした。共同研究では、In-situクリープ試験によって、き裂成長メカニズムやき裂先端域での損傷形態の温度による差を明らかにした。またクリープ変形特性に及ぼすき裂形態や損傷域の影響についてFEM解析により検討した<sup>8)</sup>。

図 4 はラウンドロビン試験で得られたTiAlのクリープ破壊寿命を、Q\*法により評価した図である。細粒duplex TiAlの寿命も同様な関係式で評価できるが、粗粒フルメラTiAlに比較して、クリープき裂進展抵抗が大きく、長寿

命となっていることがわかる。今後は、破壊形態や強化機構の影響を考慮して、更に詳細な破壊寿命予測法の検討を行いたい。

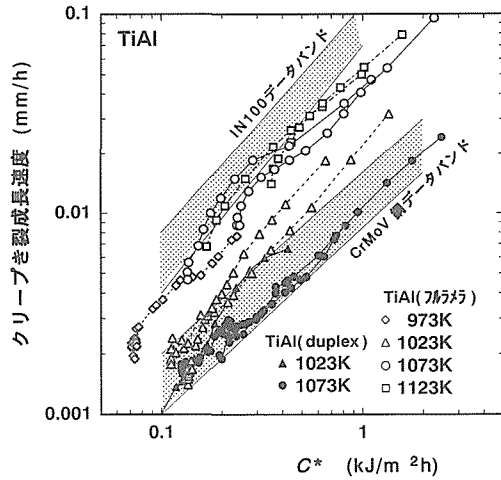


図3 フルメラおよびduplex組織を有するTiAl金属間化合物のクリープき裂成長特性（ $C^*$ 評価）

Temp. (°C)	Load (N)	$t_f$ (hour)	Symbol	Laboratory
800	10780	2300.4	●	TOHOKU
825	10780	360.2 (途中停止)	◇	
850	10780	307.3	□	
850	9700	484.9	△	
800	13407	1232.0	○	NRIM
750	13762	9270.0	■	
750	5128.8	1978.0	◆	IHI

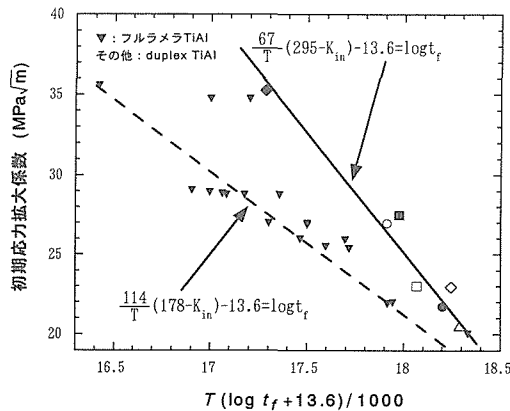


図4 TiAlのき裂成長寿命評価に関するラウンドロビン試験結果

### 3. 3 構造物におけるクリープき裂成長試験法

脆性材料に関する共同研究は標準試験方法の提案を行い平成10年度をもって修了した。前述のように平成11年度からは構造物を考慮した研究を実施している。ここでは進捗状況を報告する。

#### 3. 3. 1 環状切欠試験片によるラウンドロビン試験

構造形状の複雑な部分や溶接部では、多軸応力状態になるため、延性材料であっても脆性的なクリープ破壊を起こし、き裂発生時間や成長速度、寿命が短くなると考えられる。また応力多軸下では、空孔の凝集が促進されるためボイドが発生しやすくなる<sup>9)</sup>。構造物におけるき裂成長挙動の評価では応力多軸効果が重要となる。以上のことから、応力多軸度を変えた環状切欠試験片を用いたラウンドロビン試験を実施することとした。

平成11年度は共通試験片(1Cr-Mo-V鋼)の作成と試験方法の検討を行った。切欠底の変位を計測するために、試験機の変位計測部の改造を行った。予備実験を行い、環状切欠試験片における、電気ポテンシャル法によるき裂長さの測定精度を確認した。環状切欠試験片における電気ポテンシャル値からき裂長さへの校正式は、

$$a = 1.03 \exp \left[ 0.25 \frac{2W}{\pi} \cos^{-1} \frac{\cosh(\pi y/2W)}{\cosh[(V/V_0) \cosh^2 \cosh(\pi y/2W) / \cos(\pi a_0/2W)]} \right]$$

と求められた<sup>10)</sup>。ここで、 $a$ ：き裂長さ、 $a_0$ ：初期き裂長さ、 $V$ ：電気ポテンシャル、 $V_0$ ：初期電気ポテンシャル値、 $W$ ：試験片半径、 $y$ ：ポテンシャル計測位置間の距離の半分である。

#### 3. 3. 2 高強度フェライト耐熱鋼溶接部のクリープき裂成長特性

焼き戻しマルテンサイト組織を有する高Crフェライト系耐熱鋼が実用化されている。Moの一部をWで置換して更に強度を高めた材料が開発・実用化されつつあるが、そのクリープき裂成長特性に関しては研究例はほとんどない。そこで、W添加9Cr鋼(NF616鋼)およびW添加12Cr鋼(TAF650鋼)について、CT試験片を用いたクリープき裂成長のラウンドロビン試験を実施した。W添加高Cr鋼は、初期延性を有しつつも、組織強化機構により変形およびき裂進展抵抗が高められて、その後の荷重線変位が抑制されていることが示された。

これらの高強度フェライト鋼の溶接継手では、溶接熱影響部にクリープき裂が発生し脆性な破壊をおこすことが問題となっている。そこで、W添加12Cr鋼(HCM12A鋼)のガスタングステンアーク溶接継手(GTAW)と電子ビーム溶接継手(EBW)からCT試験片を切り出し、クリープき裂成長試験を実施した。溶接熱影響部には、溶接時に950°C( $A_{c3}$ 変態点)近辺に加熱された領域で、結晶粒径が最小となり、クリープ強度の低い層が発生する<sup>11)</sup>。図5には母材および溶接継手のCT試験片のクリープき裂長さと時間の関係を示す。溶接継手のクリープき裂成長試験では、き裂はクリープ強度の低い細粒域を伝播していた。図5に示すように、溶接継手のき裂成長曲線は非常に脆的な挙動を示し、き裂がほとんど成長しない領域があり、き裂発生すると急速に



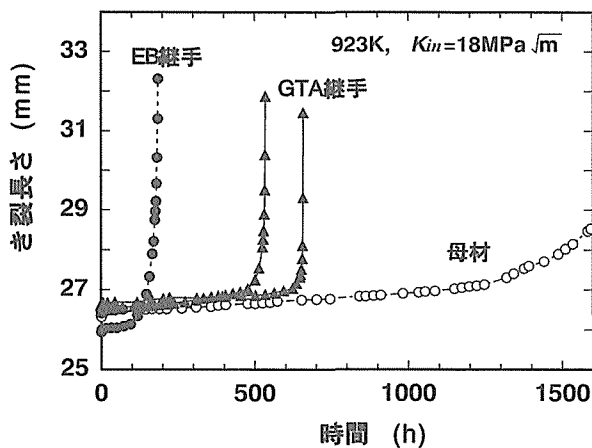


図5 W強化高Cr鋼 (HCM12A) 溶接継手および母材のクリープき裂成長曲線

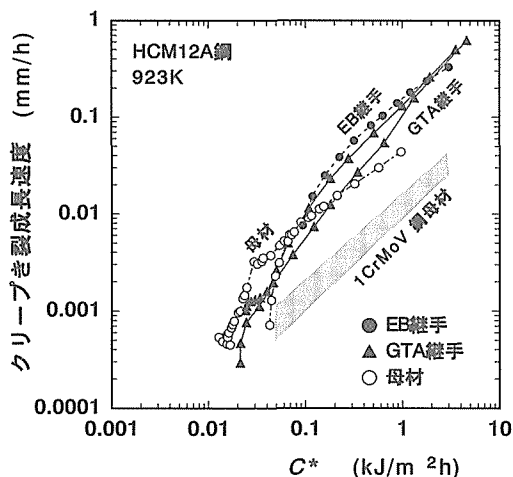


図6 W強化高Cr鋼 (HCM12A) 溶接継手および母材のクリープき裂成長速度とC\*の関係

成長して破断に至る。き裂発生時間と破壊寿命は、EBW継手、GTAW継手、母材の順に短くなった。これは両溶接継手の入熱量(熱影響部の幅)の差が影響していると考えられる。溶接熱影響部幅の狭いEBW継手では、GTAW継手に比べて応力多軸度が高いために、小さい歪みでクリープき裂が発生し、き裂発生時間が短くなる。逆に、平滑試験片ではクリープ変形が拘束されるためにEBW継手の方がGTAW継手よりもクリープ寿命が長くなった。き裂成長速度をC\*で評価した結果では、両溶接継手、母材ともき裂成長速度に差は見られなかった(図6)。これは、いずれもほぼ平面歪状態でき裂が伝播するため、前述のようにW添加により強化された高Cr鋼では、変形が抑制されていることと対応する。溶接継手の寿命評価ではき裂発生時間の予測が重要となる。

#### 4 結言

脆性材料の高温破壊試験評価法の標準化に関わる国際共同研究(VAMAS TWA19)を実施、試験法のとりまとめを

行った。また、構造物におけるクリープ・疲労き裂成長に関する新たな国際共同研究(VAMAS TWA25)を開始した。

- 1) Ni基超合金とTiAlについてラウンドロビン試験を行い、その結果を踏まえて標準的試験方法を提案した。
- 2) TiAlのクリープき裂成長挙動と材料組織や破壊機構の関係を明らかにした。
- 3) 高温脆性材料の寿命を予測するQ\*評価法を提案した。
- 4) 構造物を模擬した環状切欠試験片によるラウンドロビン試験を開始した。試験法の詳細を検討した。
- 5) W添加高Crボイル用鋼の母材および溶接部のクリープき裂成長特性を明らかにし、き裂発生・成長に及ぼす応力多軸度の効果を検討した。

#### 参考文献

- 1) ASTM E1457-92 : Standard Test Method for Measurement of Creep Crack Growth Rate in Metals.
- 2) Schwalbe, K.H., Ainsworth, R.H., Saxena, A. and Yokobori, T. : Engineering Fracture Mechanics, 62 (1999), p.123.
- 3) 材料強度と破壊学(付録 高温材料のクリープき裂成長標準試験法), 技報堂出版(1999年3月)
- 4) ASTM E1457-98 : Standard Test Method for Measurement of Creep Crack Growth Rate in Metals.
- 5) 錦織, 松田, 中川 : 鉄と鋼, 83 (1997), p.275.
- 6) 田淵, 富士, 横堀, 久保 : 第42回材料強度と破壊総合シンポジウム論文集, 42 (1997), p.37.
- 7) 田淵, 久保, 八木 : 材料, 46 (1997), p.53.
- 8) Yokobori, A.T., Shibata, M., Tabuchi, M. and Fuji, A. : Materials at High Temperatures, 15 (1998), p.57.
- 9) 横堀, 根本, 佐藤, 山田 : 日本機械学会誌, 59 (1993), p.104.
- 10) Yokobori, A.T. and Adachi, T. : VAMAS TWA25 2nd Meeting, Tokyo, Nov.(1999).
- 11) 田淵, 渡部, 久保, 松井, 衣川, 阿部 : 材料, 50 (2001) (印刷中)

#### 研究発表

(口頭)

- 1) 高温脆性材料のクリープき裂成長挙動の評価と寿命予測, 田淵正明, 横堀寿光, 富士彰夫, 日本機械学会全国大会, 1998, 10.
- 2) クリープき裂成長特性に及ぼす材料組織の影響とVAMAS標準化活動, 田淵正明, 日本材料学会 高温強度部門委員会, 1999, 1.



- 3) W添加高Crフェライト鋼溶接継手のクリープ強度, 田淵正明, 渡部隆, 久保清, 松井正数, 衣川純一, 阿部富士雄, 日本材料学会 第37回高温強度シンポジウム, 1999, 12.
  - 4) 高温脆性材料の高温クリープき裂成長標準試験法, 富士彰夫, 田淵正明, 横堀寿光, 超強度・高信頼性のナノ巨視融合技術シンポジウム, 1999, 3.
  - 5) Experimental assessment of specimen size effects, Tabuchi, M., VAMAS TWA19 7th meeting, 1998.3, London.
  - 6) VAMAS activities at NRIM, Tabuchi, M., VAMAS TWA25 1st Meeting, 1999. 6, London.
  - 7) Weldments/testing and analysis, Tabuchi, M., VAMAS TWA25 2nd Meeting, 1999. 11, Tokyo.
  - precrack and a notch CT specimens, Yokobori, A.T., Shibata, M., Tabuchi, M. and Fuji, A., Materials at High Temperatures, **15** (1998), 57.
  - 9) Influence of notch shape and geometry during creep crack growth testing of TiAl intermetallic compounds, Fuji, A., Tabuchi, M., Yokobori, A.T. and Yokobori, T., Engineering Fracture Mechanics, **62** (1999), 23.
- (誌上)
- 1) TiAl金属間化合物のクリープき裂成長特性評価, 久保清, 田淵正明, 八木晃一, 横堀寿光, 富士彰夫, 耐熱材料学振123委員会報告, Vol.39, No.3 (1998), 237.
  - 2) TiAl金属間化合物のクリープき裂成長試験方法に関する検討とクリープき裂成長特性, 田淵正明, 横堀寿光, 富士彰夫, 久保清, 八木晃一, 横堀武夫, 材料, **49** (2000), 80.
  - 3) Evaluation of creep crack growth rate in terms of creep fracture mechanism for 316 stainless steel, Tabuchi, M., Kubo, K. and Yagi, K., Advances in Fracture Research, ICF9, Sydney, Vol.1 (1997), 399.
  - 4) Results of Japanese round robin on creep crack growth evaluation methods for Ni-base superalloys, Tabuchi, M., Kubo, K., Yokobori, A.T. and Fuji, A., Engineering Fracture Mechanics, **62** (1999), 47.
  - 5) Mechanical Properties of 11Cr-0.4Mo-2W-CuVNb Steel Welded Joints at Elevated Temperatures, Tabuchi, M., Watanabe, T., Kubo, K., Kinugawa, J. and Abe, F., Key Engineering Materials, **171** (2000), 521.
  - 6) Creep Crack Growth Behavior in HAZ of Weldments for W containing High Cr Steel, Tabuchi, M., Watanabe, T., Kubo, K., Matsui, M., Kinugawa, J. and Abe, F., Proc. of 2nd HIDA Conf, Stuttgart, (2000), S2-4.
  - 7) Estimation of creep crack growth rate in IN-100 based on the  $Q^*$  parameter concept, Yokobori, A.T., Uesugi, T., Yokobori, T., Fuji, A., Kitagawa, M., Yamaya, I., Tabuchi, M. and Yagi, K., J. of Materials Science, **33** (1998), 1555.
  - 8) Comparative study of the estimation of creep crack growth behaviour of TiAl by using a

# 金属基複合材料の特性評価に関する研究

プロセス制御研究部  
東京大学生産技術研究所  
宇部興産株式会社宇部研究所

増田千利、田中義久  
香川 豊  
佐藤光彦

本研究は、科学技術庁金属材料技術研究所において「国際共同研究による特性評価に関する研究」として主にVAMAS TWA15対応に関するラウンドロビンテストを行い、東京大学生産技術研究所および宇部興産株式会社において「金属基複合材料の特性評価に関する研究」として金属コーティングによるSiTiCO繊維のTiマトリックスへの複合化の可能性の検討を行った。過重する部分もあり、一つの報告書とすると読みとりにくい面もでてしまうため、本報告書では、要旨から成果の発表までをこの2つの分野ごとに分けて作成したことをご容赦願いたい。

## 「国際共同研究による特性評価に関する研究」

### (1) 要 約

セラミックス繊維を強化材とした金属基複合材料は、高比強度、高比弾性率、耐熱性を持つことから高温用機器部材としての応用が期待されている材料一つである。しかし複合材料の組織は不均質異方性を有することから、これまでに鉄鋼材料などの均質材料で適用されてきた試験規格が、そのまま複合材料に適用できないために、信頼性あるデータが得られなかった。このような背景をふまえ、金属基複合材料の特性評価法を確立するために、国際的な共同研究を行うことが最も効率的であるとの認識から、VAMAS TWA15としてスタートした。

これまで、不連続繊維強化アルミニウム合金基複合材料(SiCw/A2009)における室温の引張り試験法について、国際的な共同試験結果を基に、強度特性データの信頼性向上のための標準試験法の規格化に関する検討を行い、現在ISOで検討中である。高温下(200℃)では、第1回目の共通試験において、引張り強度が室温に比べ大きなばらつきを持った。試験前の昇温時間、保持時間などを検討し2回目の共通試験を行い、規格化に際しての適切な試験片形状、試験速度、つかみ方式、ひずみ計測手法などの試験法の検討を行った。また同種複合材料の疲労試験法、チタン合金基複合材料の引張り、疲労試験法の予備的検討を行った。

### (2) 研究目的

セラミックス繊維を強化材とした金属基複合材料は、高比強度、高比弾性率、耐熱性を持つことから高温用機器部材としての応用が期待されている材料一つである。しかし複合材料の組織は不均質異方性を有し、強化材の体積含有率、アスペクト比や分布状態などによって、強度の特性やばらつきが大きく変化する。これまでに鉄鋼材料などの均

質材料で適用されてきた試験規格が、そのまま複合材料に適用できないために、信頼性あるデータが得られなかった。このような背景をふまえ、金属基複合材料の特性評価法を確立するためには、国際的な共同研究を行うことが最も効率的であるとの認識から、1992年から当時NASA、現在はGeorgia Tech.のProf. W. S. Johnsonを議長とし、副議長を英国のNPLのDr. N. McCartneyしてVAMAS TWA15としてスタートした。

これまで、不連続繊維強化アルミニウム合金基複合材料(SiCw/A2009)における室温の引張り試験法について、国際的な共同試験結果を基に、強度特性データの信頼性向上のための標準試験法の規格化に関する検討を行い、現在ISOで検討中である。高温下では、第1回目の共通試験において、引張り強度が室温に比べ大きなばらつきを持った。この原因として、マトリックスの時効や内部残留応力の変化などにより、試験前の昇温時間、保持時間が問題と考えられたことから、2回目の共通試験を行い、規格化に際しての適切な試験片形状、試験速度、つかみ方式、ひずみ計測手法などの試験法の検討を行った。また、これらの試験規格化は強度予測手法のためのデータベース構築の意義も含まれている。同種複合材料の疲労試験法、チタン合金基複合材料の引張り、疲労試験法の予備的検討を行った。

### (3) 実験方法

SiCウィスカ(SiCw)強化アルミニウム合金基複合材料SiCw/A2009(USA Title III Program Materials)で、ACMCにおいて製造され、2次加工により板材に形成されたものである。SiCウィスカの体積含有率は0.20である。それを金属材料技術研究所で図1に示す引張り試験片に加工した後、英国NPLに送付して、ランダムサンプリングにより参加機関に送付した。参加機関としては、NASA、Georgia Tech. (米国)、NPL (英国)、Lab Genie Mecanique (フランス)、INASMET (スペイン)、

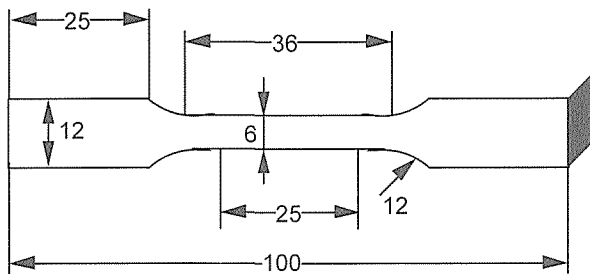


図1 共通試験に用いた短繊維強化アルミ基複合材料の試験片形状

Politecnico di Bari (イタリア)、EMPA (スイス)、金材技研 (日本) の8機関である。

高温 (200℃) における高温引張り試験を2回行い、試験速度、昇温速度、保持時間の影響を含めた試験法の検討を行った。各参加機関に与えられた標準的試験条件は以下の通りである。

- 1) 試験温度 :  $\pm 2^\circ\text{C}$  以内で制御
- 2) 加熱炉の温度均一性 : 試験片の標点間に熱伝対を取り付ける
- 3) 温度履歴: 昇温時間、試験までの保持時間の詳細記録
- 4) 試験速度: クロスヘッド制御では0.5~1mm/min、ひずみ制御では $1.5 \times 10^{-4}$  (塑性域において)

その他、試験片の詳細形状、試験機の種類、つかみ具、アライメント、伸び計やひずみゲージのタイプ、加熱炉の種類や加熱範囲、熱伝対の種類や取り付け数、測定精度、データ記録方式など、試験に関する詳細な情報をデータシートとして記録した。

2回目の共通試験では、応力-ひずみ関係が試験速度によって大きく影響を受けることを考慮して、クロスヘッド速度0.1、1、10mm/minの3条件でそれぞれ行い、試験速度の影響を検討した。また、疲労試験法に関しては予備データの取得を行い、試験応力などの検討を行った。

連続繊維強化チタン合金基複合材料 (SiC/Ti-15-3) に関しては材料を購入し、500℃における高温疲労に関する予備データの取得を行い、試験法の検討を行った。

#### (4) 共同試験結果のまとめ

##### 1) SiCw/A2009複合材料の引張り特性

###### ア) 引張り強度

引張り破断強度の共通試験におけるデータをまとめて図2に示す。第1回目の共通試験で得られたデータ範囲は、414~561 MPaで平均値と標準偏差は471MPaと34MPaである。試験機関のデータが他に比べて高い場合が1例、低い場合が2例見られる。分散値 (標準偏差値/平均値と定義した場合) は7.2%で、室温で共通試験した結果2.7%と比較するとデータのばらつきが大きいことがわかる。これは、マトリックスの温度依存性と試験前の昇温時間や保持時間に依存すると考えられる。第2回目の共通試験では、昇温

時間と保持時間を規定して、引張り速度を変えて行ったものである。試験速度が早くなるにつれ引張り強度が上昇する傾向を示した。それぞれの速度においてのばらつきは1回目と比較すると減少した。

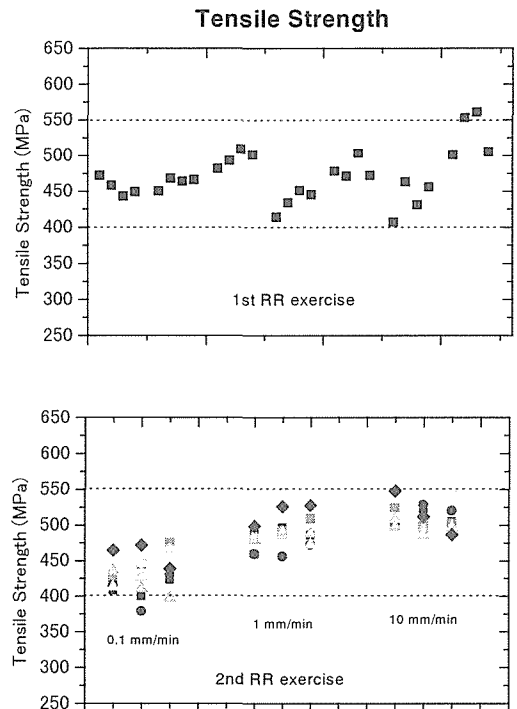


図2 SiCw/A2009MMCの引張り強度の共通試験結果

##### イ) 引張り弾性率

弾性率のデータを図2と同様な整理を行った結果を図3に示す。弾性率の決定については、①応力-ひずみ曲線に定規をあて、その勾配から求める、②応力-ひずみ曲線のサンプリングデータを基に、直線回帰を行い勾配を求める、③応力-ひずみ曲線のサンプリングデータの微分値から求める方法がある。第1回目の平均値と標準偏差は101MPaと5.5MPaであった。①の方法を採用した機関ではデータのばらつきが認められたが、②、③の方法を採用した機関では、それほど大きなばらつきは得られていない。第2回目の共通試験では、1試験機関を除いて各機関内でのデータのばらつきは少ないが、機関毎のばらつきは大きい。この原因としては機関毎のひずみ計測手法が異なることによると考えられる。計測法として、ひずみゲージ法、伸び計による計測などがあるが、いずれも1個使用の場合よりも2個使用の方が、試験機のアライメント不良により導入される曲げ応力成分の除去が可能となり、弾性率を測定する精度が向上すると考えられている。従って、2個使用することが推奨される。また、伸び計は破断までの伸びを計測することを目的としたものを用いた場合では、弾性率の測定精度が低くなるので注意を要する。

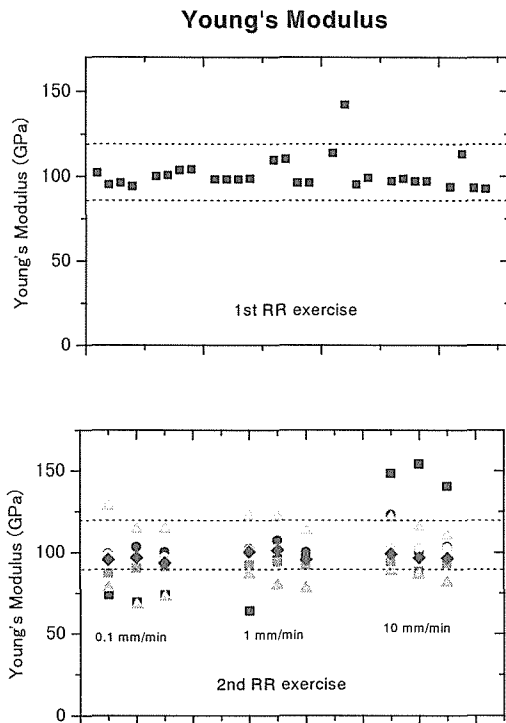


図3 SiCw/A2009MMCの弾性率の共通試験結果

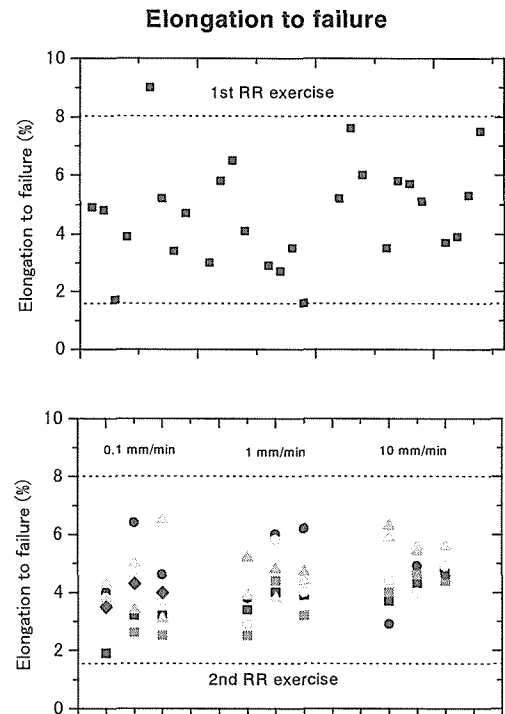


図5 SiCw/A2009MMCの破断ひずみの共通試験結果

#### ウ) 引張り速度依存性

引張り速度を0.1、1、10mm/minと変化させた場合の、金材技研で得られた代表的な応力-ひずみ関係を図4に示す。応力ひずみ関係には、明瞭な引張り速度依存性が認められる。速度が上昇するに従い最大引張り強度は上昇し、破断歪みは逆に減少する傾向が認められた。この結果は、図5に示した共通試験で得られた傾向と一致する。2回目の共通試験で破断伸びのばらつきは1日目のばらつきと比較すると大きく減少している。応力-ひずみ関係で引張り速度が0.1mm/minの場合には、最大引張り強度を過ぎて、荷重が徐々に低下し最終破断に至るというマトリック

ス材料と似た絞り現象が認められた。これは、ウィスカ端部に形成されるミクロなボイドの形成、成長速度と引張り速度との関係に依存すると考えられる。また、破断伸びは内在欠陥、不均質組織、加工傷や試験時のミスアライメントなどに起因してばらつきを生じる。従って、破壊の位置が標点間内であるかどうかやき裂発生部での欠陥あるいは傷の有無を調べる必要がある。さらに、微視損傷の発生機構や成長連結機構を明らかにし、それが巨視的な強度特性に及ぼす影響を検討することが重要となる。

#### 2) 疲労試験法の検討

短繊維強化MMCと連続繊維強化MMCの疲労特性に関する多くの文献データがあるが、両者共にそれぞれ試験片形状や試験条件が異なり、標準的試験法の提案がなされていないために、データ信頼性や試験方法について議論できていない。標準試験法のためにまず予備検討を行った。図6は応力比 $R=0.1$ 、周波数10Hz、荷重制御モードにて、油圧サーボ疲労試験機を使用して、引張り試験片と同一の板状試験片を用い、試験片の表面仕上げの影響を放電加工と機械仕上げで比較して検討したS-N曲線である。表面粗さ精度の良くない放電加工では、疲労寿命が低下する傾向を示した。また、エッジを加工したものとそうでないものでも同様に寿命の差が認められた。図7に高温(200℃)下の試験結果を室温のデータと併せて示す。温度の上昇に伴いMMCの疲労強度も低下する。

図8はSiC/Ti-15-3MMCの室温と高温(500℃)での結

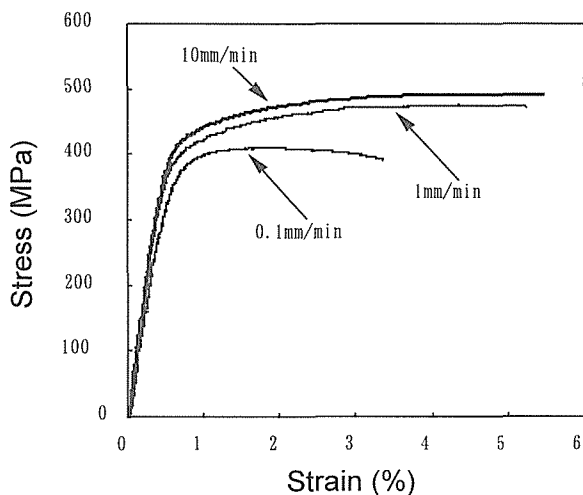


図4 SiCw/A2009MMCの応力-ひずみ曲線の速度依存性

果を示す。本MMCの場合、高温で室温より若干低寿命を示したがそれほど大きな寿命の差が認められていない。寿命のばらつきは高応力側で若干大きくなる傾向を示した。今後さらに、疲労寿命に及ぼすばらつきの原因の検討を行い、疲労標準試験法の検討する計画を進めている。

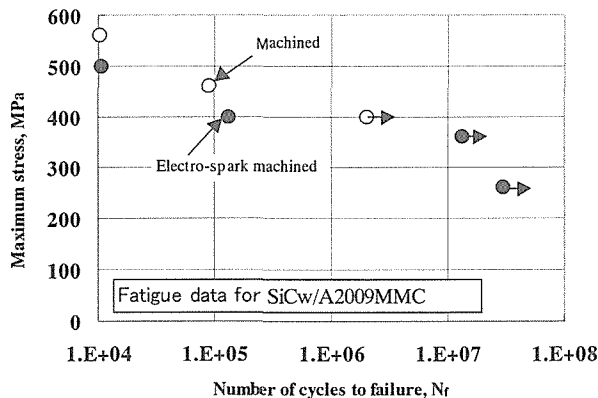


図6 SiCw/A2009MMCの表面加工による疲労試験結果

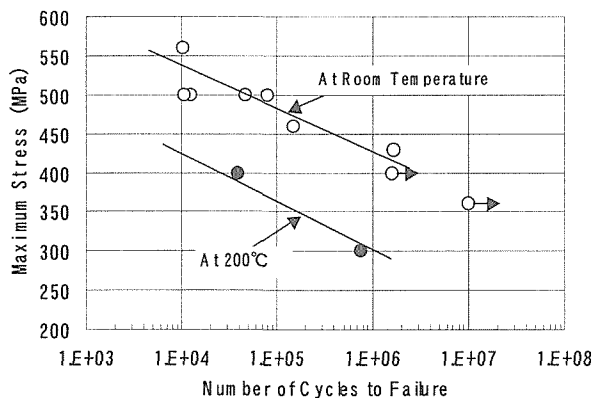


図7 SiCw/A2009MMCの高温疲労特性

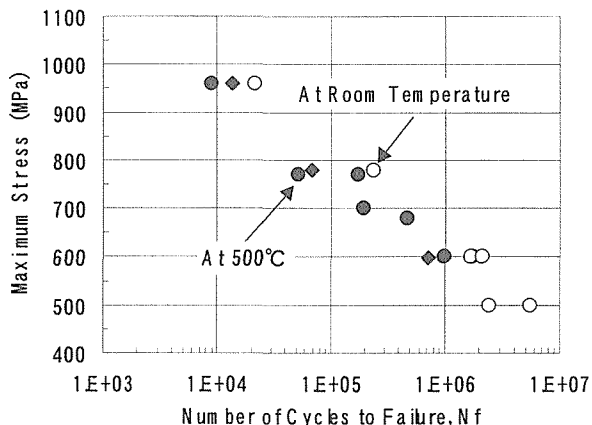


図8 SiC/Ti-15-3の予備疲労試験結果

## (5) 小 括

以上のようにSiCw/A2009MMCに関しては、引張り強度、弾性率、破断ひずみについて簡単にふれたが、このほかにも0.2%耐力、比例限についてもデータを整理し、ばらつきの原因について検討を加えた。

疲労試験法に関しては、短繊維強化アルミ合金基複合材料の予備試験のデータを基に試験応力、試験片加工条件など試験法の検討を行い、まとめていく計画である。また、長繊維強化チタン基複合材料では、引張り、疲労試験法を同様に検討しVAMAS TWA15 Reportsとして発表し、試験法を提案する計画である。

## (6) 論文発表

- 1) 増田、田中、” SiC whisker及び粒子強化アルミニウム基複合材料の疲労強度に及ぼす含有率の影響”、日本複合材料学会誌、17、pp.66-73、(1991).
- 2) 田中、増田、” 超音波顕微鏡による金属基複合材料の損傷評価に及ぼす影響因子”、材料、41、pp.1061-1067、(1992).
- 3) 田中、増田、山本、深沢、材料、” SiC whisker強化A2024複合材料の高温疲労破面”、40、pp. 748-754、(1991).
- 4) 増田、田中、山本、深沢、” SiC whiskerおよび粒子強化アルミ合金基複合材料の下限界近傍の疲労亀裂成長機構の検討”、複合材料学会誌、Vol.20 No.3、pp.116-126、(1994).
- 5) C. Masuda, Y. Tanaka, “Fatigue fracture mechanism for SiC whisker or SiC particle reinforced aluminum matrix composites”, J. Mat. Sci., Vol. 27, pp.413, (1992).
- 6) C. Masuda, Y. Tanaka, “Fatigue crack propagation mechanism for SiC whisker reinforced aluminum matrix composites”, Advanced Composite Materials, Vol. 3, No. 4, pp.319, (1994).
- 7) S. Q. Guo, Y. Kagawa J.-L. Bobet and C. Masuda, “Fatigue damage evolution in SiC fiber reinforced Ti-15-3 alloy matrix composite”, Mat. Sci. Eng., A220, pp.57-68, (1997).
- 8) J.L.Bobet and C. Masuda, “Measurement of thermal residual stresses in SiC/ Ti-15-3 composite”, J. Thermal stresses, 19, pp.579-593, (1996).
- 9) J. L. Bobet and C. Masuda, “Estimation of residual stresses in SiC/Ti-15-3 composites and their relaxation during a fatigue test”, J. Mat. Sci., Vol. 32, pp.6357-6369, (1997).

- 10) J. L. Bobet and C. Masuda, "X-ray diffraction analysis of thermal residual stresses in SCS-6/Ti-15-3 composite", *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 34, pp.1093-1096, (1997).
- 11) Y.-F. Liu, Y. Tanaka and C. Masuda, "Analysis of the Fiber-Matrix Cylindrical Model with a Circumferential Crack", *International Journal of Fracture*, Vol. 88, pp.87-105, (1997).
- 12) 劉、増田、田中、"円周き裂を有する繊維マトリックス軸対称モデルの解析"、機械学会論文集、63巻、613号、pp.1886-1893, (1997).
- 13) Y.-F. Liu, C. Masuda, and R. Yuuki, *Mechanics of Materials*, "Effect of Microstructural Parameters on the Fracture Behavior of Fiber-Reinforced Ceramics", Vol. 29, pp. 111-121, (1998).
- 14) Y.-F. Liu, Y. Tanaka and C. Masuda, "Debonding Mechanisms in the Presence of an Interphase in Composites", *Acta Materialia*, Vol. 46, pp.5237-5247, (1998).
- 15) Y. Tanaka, Y.-F. Liu, and C. Masuda, "Observation of Fatigue Damage Process in SiC Fiber-Reinforced Ti-15-3 Composite at High Temperature", *Metallurgical Transaction*, Vol. 30A, pp.221-229, (1999).
- 16) S.Q. Guo, Y. Kagawa, Y. Tanaka and C. Masuda, "Microstructure and role of outermost coating for tensile strength of SiC fiber", *Acta Materialia*, Vol. 46, No. 14, pp. 4941-4954, (1998).
- 17) S.Q. Guo, Y. Kagawa, H. Saito, C. Masuda, "Microstructural characterization of interface in SiC fiber-reinforced Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn matrix composite", *Mat. Sci. Eng.*, A246, p25-35, (1998).
- 18) Y. Kagawa and C. Masuda, "Numerical analysis of the interfacial problem in continuous fiber ceramic composites", *Computational Materials Design*, Edited by T. Saito, Springer Series in Materials Science, Vol. 34, p257-289, (1999).
- 19) Y.-F. Liu, Y. Tanaka and C. Masuda, "In-Situ Detection of Fiber Break and Analysis of its Effect on Stress Transfer during Tensile Tests of a Metal Matrix Composite", *Composites Part A: Manufacturing and Applied Sciences*, Vol. 30, pp. 1243-1249, (1999).
- 20) Y.-F. Liu, Y. Tanaka and C. Masuda, "Effect of Interfacial Debonding and Sliding on Matrix Crack Initiation during Isothermal Fatigue of SCS-6/Ti-15-3 Composites", *Metallurgical and Materials Transactions A*, accepted for publication, Dec.

2000.

- 21) Y. Tanaka, Y.-F. Liu and C. Masuda, "Effect of interface damage on the fatigue crack growth for SiC fiber reinforced Ti-15-3 alloy composite", *Trans. ASME* 2000, DE-Vol. 110, p63-72.
- 22) Y. Tanaka, Y.-F. Liu and C. Masuda, "Interface damage mechanism during high temperature fatigue test in SCS-6/Ti15-3 composite", *Mat. Sci. Eng. A*, Printing.

## 「金属基複合材料の特性評価に関する研究」

### (1) 要 約

国内で新しく開発された直径40  $\mu\text{m}$ 前後のSiTiCO繊維および $\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶繊維を用い、界面状態を十分に制御し連続繊維強化Ti合金を製造することの可能性ならびに得られた材料の界面力学特性を測定する手法を確立した。その結果、炭素層とTi-Al金属間化合物層からなる界面層が複合材料の優れた機械的特性を発現させるうえにおいて最適であることが明らかとなった。この界面層を形成させるためには、予め、繊維に炭素とAuの2層を連続被覆しておく方法が有効であることや、炭素の連続被覆法としてはCVD法、Auの連続被覆法としては電解メッキ法が適しており、その厚さはいずれも0.5~1.0  $\mu\text{m}$ が最適であることが明らかとなった。

複合化後の材料から繊維を抽出し、その引張り強度を求めたところ、複合化前の繊維に比べ僅かの強度低下しか認められなかった。これらの結果から、新しい繊維のTi基複合材料の強化素材として用いる事ができることを確認した。この複合材料の実現可能性が確認されたことで、国内で開発された素材のみで従来のSiC繊維強化Ti合金基系複合材料を実現するための道が開かれた。

### (2) 研究目的

SiC繊維強化Ti合金マトリックスに代表される繊維強化Ti基複合材料は大きな比剛性、比強度を持つことから高効率航空機用エンジンのファンブレードや回転体などの実現に不可欠な材料と考えられている。現在、強化繊維として用いられているSiC (SCS-6) 繊維では、疲労負荷中にSCSコーティングとTi合金間に生じる反応層の早期破断が繊維強度の低下を招く。したがって、この繊維を用いる限りでは本質的な疲労抵抗の向上は難しいと考えられている。

近年、国内で直径30~50  $\mu\text{m}$ 程度のSiTiCO繊維がTi基複合材料用に開発された。この繊維を利用することは、既存のSiC繊維の持つ問題点を解決できる一つの方法と考えられる。しかし、Ti系マトリックスへの適用に関する研究は行われていない。Ti系マトリックスの場合には、直径が

30  $\mu\text{m}$ 程度の繊維では、従来から用いられているコーティング法の適用は難しい。本研究では、金属コーティングによるSiTiCO繊維のTiマトリックスへの複合化の可能性を検討することを目的とした。さらに、この複合材料が従来からあるSiC繊維強化Ti系複合材料に匹敵するものかも検討した。

### (3) 研究成果

#### 1) 複合化手法の提案

本研究で用いたSiTiCO繊維は製造後のままの状態では表面に炭素層のコーティングが施されている。この状態でTi系金属マトリックスと複合化した場合には、反応が生じ、繊維の持つ特性がマトリックス中で発現できない。従って、繊維を複合化するときには繊維表面に反応を防止する何らかの工夫が必要になる。本研究では、繊維表面の炭素と反応せずに、Ti系金属との間で金属間化合物を形成させ、生成した金属間化合物の層が、プロセス後にTi系マトリックスと繊維の間で反応防止のバリアーにするという方法を考えた。図9はこの考え方を示したものである。複合材料成形時にはTi系金属を拡散接合させなければならないので、使用時よりも高い温度になる。従って、プロセス時に生成した金属間化合物層はその後の使用時には温度がプロセス時よりも低くなるので厚く成長しにくい。従って、最適な金属間化合物を生成させれば反応防止バリアーとして有効であると考えられる。

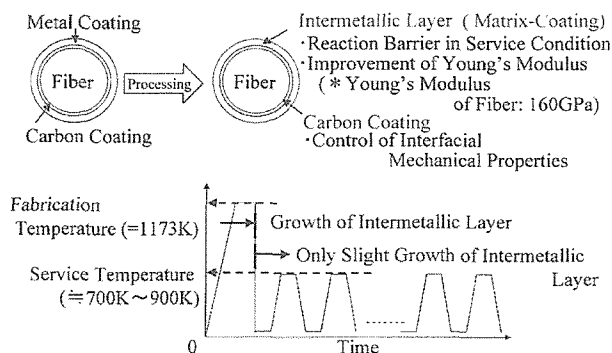


図9 本研究で提案した界面制御手法

#### 2) 金属コーティングの役割

繊維にC/Auコーティングを施した場合の金属コーティングの効果を検討した。繊維にCとAuの二重コーティングを施したものを工業用純Ti (JIS-II種) マトリックスと複合化し、金属コーティングとマトリックスの間に金属間化合物層を形成すれば、AuとTi生成した金属間化合物層は使用環境中での繊維とマトリックスの反応防止層として、また複合材料のヤング率を向上させる層としての働きが期待できる。また、C層により界面力学特性を制御することができると考えられる。

#### 3) 実験による検証方法

##### ア) 連続被覆手法の検討

繊維にPVD法、電解メッキ法、無電界メッキ法によりAg、AuおよびPt等の高融点金属材料を連続被覆する技術の確立することと、界面構造を調べ強度に及ぼす影響因子の検討を行った。

##### イ) 複合材料の作製

強化繊維には直径30  $\mu\text{m}$ のSiTiCO繊維を用いた。繊維表面にCVD法により $\approx 0.1 \mu\text{m}$ のCコーティングを施し、さらにその上に電解メッキ法によってAuコーティングを施した。Auコーティングの厚さは0.5、0.7および1.0  $\mu\text{m}$ とした。これらの繊維を厚さ0.5 mmの工業用Ti箔 (JIS-II種) を積層したものの中に一方方向に並べて挟み、ホットプレス用黒鉛型中に入れた。複合化は真空ホットプレス法により行った。黒鉛型を入れた真空容器を $10^{-4}$  Paまで排気し、1173 Kまで $6 \times 10^{-2}$  K/sの昇温速度で加熱し、温度が1173 Kに達した時点で10 MPaの加圧圧力を加え、加圧、保持した。保持時間は0.9、1.8および3.6 ksとした。その後、圧力をゼロとし室温まで炉冷した。冷却に要した時間はおよそ22 ksである。

##### ウ) 複合化状態の観察

繊維軸方向に垂直に研磨した断面と、HF-HNO<sub>3</sub>水溶液によってマトリックスを溶かし出して抽出した繊維の表面をSEMにて観察した。

##### エ) 金属間化合物層の同定

繊維軸方向に垂直な研磨面でEDX分析を行った。また、複合材料から抽出した繊維の表面に付着している拡散層のX線回折分析を行った。これらの結果から形成された金属間化合物を同定するとともに、複合化時の繊維-C/Au-Tiマトリックス間の元素の拡散挙動を考察した。

##### オ) 複合化による繊維特性の変化

抽出繊維の引っ張り試験を行い、複合化前の繊維の引っ張り強度と比較することで、複合化による繊維の引っ張り強度の低下の有無を調べた。クロスヘッドスピードは0.4 mm/min、ゲージ長さは5 mmとした。

##### カ) 熱暴露試験

異なる保持時間の条件下で作製した複合材料それぞれについて、複合材料をおよそ $10^{-2}$  Paで真空封入し、 $7 \times 10^{-2}$  K/sで773 Kまで昇温し、その後773 Kで36 ks保持し、室温まで炉冷した。この熱暴露を1サイクルとして計4、16サイクルの熱暴露も行い、複合化時に形成された金属間化合物層の安定性を調べた。

### (4) 実験結果及び考察

#### 1) 連続被覆の検討

SiC系繊維の400Filaments/Yan以上のマルチフィラメントに対する連続被覆技術について検討した。

連続炭素被覆では、連続CVD法とアクティブ酸化法につ

いて検討した。その結果、連続CVD法では $C_2H_6$ ガスを原料とし、1473K、減圧下で連続被覆した場合に、隣り合う繊維同士が接着することなく比較的均一な暑さの炭素層を被覆できることが明らかとなった。繊維炭素層厚さと引張り強度との関係を調べた結果、炭素層厚さが $0.5 \sim 1 \mu m$ の場合に約3GPaの優れた引張り強度を維持することが明らかとなった。また、この厚さでは安定した連続被覆が可能である。アクティブ酸化法の場合には、明瞭な炭素層が形成されず、繊維半径方向に炭素傾斜構造が形成され、安定した炭素層が出来にくい。

連続金属被覆では、炭素被覆した繊維上に高融点金属であるAg、AuおよびPtについてPVD法、メッキ法により検討した。PVD法では、隣り合う繊維間同士がお互いに陰になって均一な被覆が困難であった。メッキ法では、無電界メッキ法では被覆層が不均質となることから電解メッキ法採用した。Ptを被覆した場合には、繊維とPtが反応し繊維強度がオリジナル繊維の約2/3に低下した。AgとAuのそれぞれを連続被覆してTiマトリックスと複合化した場合に、Ag被覆の場合には、初期に形成されていたAg層は確認できず、繊維とマトリックスが激しく反応していることが明らかとなった。これは、複合材料の形成温度がAgの融点に近いため、複合化過程でAgがマトリックス中に拡散したものと考えられた。それに対し、Auを被覆した場合には反応バリア層として有効に作用することが明らかとなった。

## 2) 金属間化合物層の生成

Auコーティング層の厚さが $1.0 \mu m$ の場合にはすべての複合化条件において金属間化合物層の形成が観察された。図10はこの場合の、複合化後の材料を繊維に垂直な方向で切断・研磨し、生成した金属間化合物層をSEMで観察した結果を示したものである。しかし、厚さが $0.5, 0.7 \mu m$ では金属間化合物の生成が認められず、繊維とマトリックス間で反応が生じていた。この結果より、金属間化合物層の形成には臨界コーティング厚さが存在し、本プロセス条件下では $1.0 \mu m$ であると考えられた。

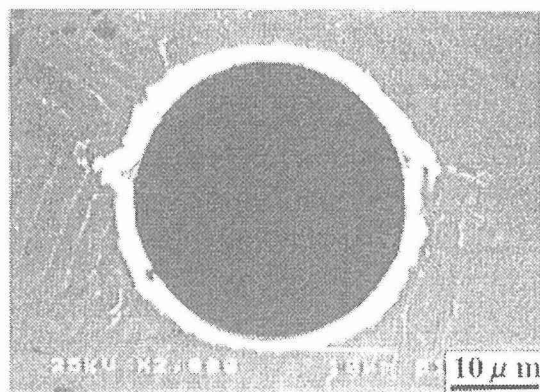


図10 Auコーティングを施した場合の複合材料の繊維軸に垂直な断面

また、 $1.0 \mu m$ のコーティングの場合でも、複合化条件の違いによって金属間化合物層の厚さに違いがあった。生成した金属間化合物層の平均の厚さは、成形時間が長くなるにつれて、厚くなる傾向が観察された。EDX分析の結果からは、形成された金属間化合物層はTiとAuの元素比(at%)が3:2であった。抽出繊維表面をX線回折分析した結果から、金属間化合物層にはTiAuが含まれていたことがわかった(図11)。

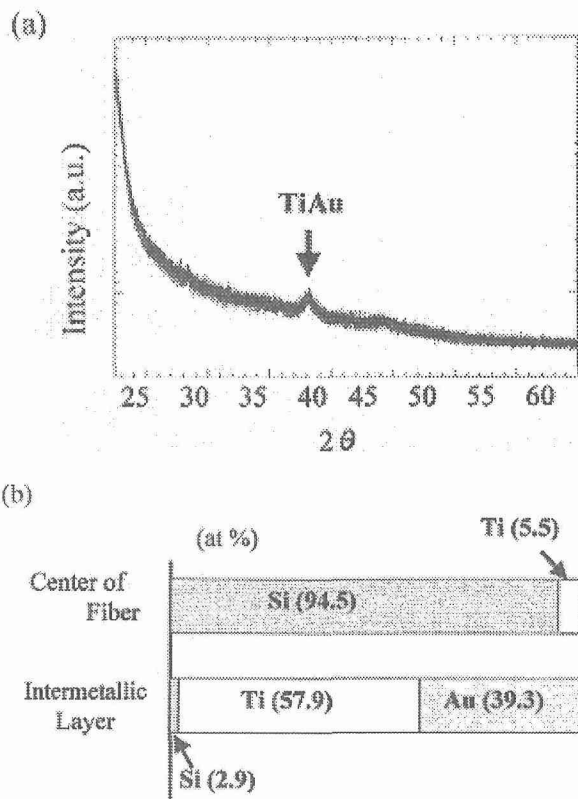


図11 生成した金属間化合物層の(a)X回折および(b)EDXによる分析

## 3) 繊維の引っ張り強度

コーティング層厚さが $1.0 \mu m$ で作製した複合材料から抽出した繊維と複合化前の繊維の引っ張り強度のワイブルプロットを図12に示す。抽出繊維と複合化前の繊維の平均強度はそれぞれ2.1、2.3 GPaで、C/Auコーティングの場合には複合化後の繊維強度の低下は極めて小さいことが明らかになった。

抽出繊維の引っ張り破断面を図13に示す。金属間化合物層が繊維表面から剥離しており、繊維よりも破断ひずみの小さな金属間化合物層が破断しても、界面に沿って剥離が生じるので、この写真から金属間化合物層の破断は繊維の破断を引き起こさないと考えられた。



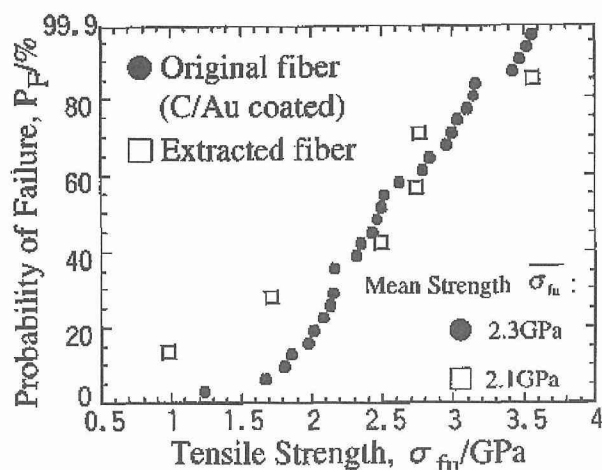


図12 Auコーティングを施した場合の複合化前および複合材料から抽出した繊維の強度のワイブルプロット

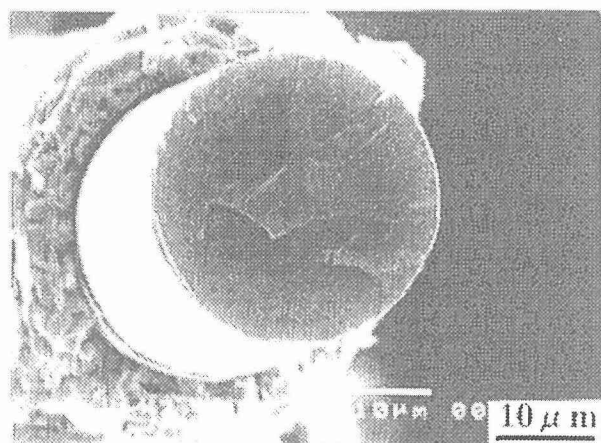


図13 複合材料から抽出した繊維の引張破断面

#### 4) 金属間化合物層の熱的安定性

異なる条件下で作製した複合材料を熱暴露した結果、複合化の時点でAuコーティングがすべて金属間化合物となったもの(成形時間: 3.6 ks)では、金属間化合物層の厚さは熱暴露の時間とともに減少した。また、Auコーティングが残存していたもの(成形時間: 0.9 ks, 1.8 ks)は本実験の範囲以内では厚さが増加していく傾向にあることがわかった。この結果より本研究で提案した方法では金属間化合物の安定性に留意しなければいけないと考えられた。

#### (5) 小 括

SiTiCO繊維にC/Auの二重コーティングを施すことにより、Tiマトリックスへ複合化することができた。複合化の際、AuコーティングとTiマトリックスの間に金属間化合物層が形成されることがわかり、複合化中は繊維とマトリックスの反応防止層として働くことがわかった。この結果より、本研究で提案した金属コーティングの有効性が検証された。

#### 1) 目標の達成度

研究では新しく開発されたSiTiCO繊維にC/Au二重コーティングを施すことによりTiマトリックスと複合化することに成功したことは大きく評価される。ただし、新たな複合化プロセス技術に予定よりも多くの時間を費やし、複合材料の特性測定に関する研究が十分には行われなかった。ただし、成形プロセス方法、条件に関しては再現性のある結果を得ており、最適条件下で作製した複合材料特性評価と既存のSiC繊維強化Tiとの耐疲労特性の比較・検討は今後の課題としたい。

#### 2) 今後の取り組み及び考え方

Ti系複合材料のオール国産材料での実現が必要である。また、今回の基礎データを利用した、実用複合材料の製造と詳細な特性測定により、材料の持つポテンシャルを明らかにすることが望まれる。

#### (6) 成果の発表

##### 1) 原著論文による発表

##### イ) 国外誌

- S.Q. Guo, Y. Kagawa, Y. Tanaka and C. Masuda, "Microstructure and Role of Outermost Coating for Tensile Strength of SiC Fibers," *Acta Materialia*, Vol. 46, No. 14, pp. 4941-4954, (1998).
- Y. Tanaka, Y. Kagawa, C. Masuda, and Y-F. Liu, "Interface Fatigue Damage in SiC/Ti-15-3 Composite Materials," *The First Asian-Australian Conference on Composite Materials, Extended Abstracts Vol. II*, pp. 717-1, (1998).
- S.Q. Guo and Y. Kagawa, "Microstructure and Interface Fatigue Damage of SiC Fiber-Reinforced Ti Matrix Composites," *The Second Symposium of Young Chinese Scholars on Materials Science and Technology*, E-18, The Chinese Materials Research Society (1999).
- Y-F. Liu, Y. Kagawa, and R. Yuuki, "Analysis of Initial Debonding Propagation in Layer Materials," *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 18, No. 2, pp. 131-133, (1999).
- Y. Tanaka, Y. Kagawa, C. Masuda, Y-F. Liu, and S.Q. Guo, "Observation of Fatigue Damage Process in SiC Fiber-Reinforced Ti-15-3 Composite at High Temperature," *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 30, No. 1, pp. 221-229, (1999).
- S.Q. Guo, Y. Kagawa, A. Fukushima, and C. Fujiwara, "Interface Characterization of Duplex Metal-Coated SiC Fiber-Reinforced Ti-15-3 Matrix Composites," *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 30, No. 3, pp. 653-666, (1999).

- ・ S.Q. Guo, Y. Kagawa, A. Fukushima, and C. Fujiwara, "Tensile Properties of Duplex Metal-Coated SiC Fiber and Titanium Alloy Matrix Composites," Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 30A, No. 11, pp. 3019-3024, (1999).

## 2) 口頭発表

### イ) 応募・主催講演等

- ・ 郭樹啓、香川豊、福島明、藤原力、増田千利：二重金属コーティングSiC繊維強化Ti-15-3複合材料の界面特性、1998年春期(第122回)大会、日本金属学会、1998年3月
- ・ 田中義久、香川豊、増田千利、劉玉付：SiC/Ti-15-3複合材料の高温疲労による界面損傷機構、1998年春期(第122回)大会、日本金属学会、1998年3月
- ・ 田中義久、香川豊、増田千利、劉玉付：SiC繊維強化Ti合金基複合材料の高温疲労における界面損傷機構、1998年度研究発表講演会、日本複合材料学会、1998年5月
- ・ 乾仁美、郭樹啓、香川豊、佐藤光彦、山村武民：SiTiCO繊維のTiマトリックス複合材料への適合性」、1998年度研究発表講演会、日本複合材料学会、1998年5月
- ・ 乾仁美、郭樹啓、香川豊、佐藤光彦、山村武民：金属コーティングによるSiTiCO繊維のTiマトリックスへの複合化、1998年秋期(第123回)大会、日本金属学会、1998年9月
- ・ 田中義久、香川豊、増田千利、劉玉付：プッシュアウト試験によるSiC/Ti-15-3複合材料の高温疲労損傷界面の力学特性、1998年秋期(第123回)大会、日本金属学会、1998年9月
- ・ 田中義久、香川豊、増田千利、劉玉付：SiC/Ti-15-3複合材料の高温疲労における界面の荷重伝達機構、1998年秋期(第123回)大会、日本金属学会、1998年9月
- ・ 竹村信康、香川豊：繊維強化Tiの疲労負荷時の界面せん断応力分布の変化、1999年春期(第124回)大会、日本金属学会、1999年3月
- ・ 田中義久、香川豊、劉玉付、増田千利：SiC/Ti複合材料の界面力学特性に及ぼす界面摩耗挙動の影響、日本機械学会M&M' 99材料力学部門講演会、1999年10月
- ・ 竹村信康、射場久善、香川豊：繊維強化Ti基複合材料の疲労負荷時における繊維と界面の応力分布、1999年秋期(第125回)大会、日本金属学会、1999年11月
- ・ 川添敏、竹村信康、香川豊：不連続繊維強化複合材料の疲労負荷における繊維応力分布、2000年春期(第126回)大会、日本金属学会、2000年3月

# 表面化学分析

振興調整費研究

極現場研究センター 吉原一紘

極高真空場ステーション 吉武道子

平成9年度～平成11年度

## 要 約

表面・界面の組成評価法に関しては、従来は主として電子分光法で得られた組成情報の精度をいかに向上させるかと言うことに関して研究を実施してきたが、半導体薄膜などの高集積化が進むにつれ、極微小領域の組成や構造をいかに把握するかが重要な技術開発課題となっており、分析領域へのプローブの集中に伴う試料損傷等が大きな問題となっている。そこで、電子線やX線の照射により生じる還元反応や成分元素の脱離反応などの試料表面の変質現象をオージェ電子分光法およびX線光電子分光法を用いて解析し、変質現象を定量的に評価する方法の確立が重要となっている。本研究では固体表面の照射線による損傷量の解析方法を確立するとともに、有機フィルムを共通試料とした試料損傷評価方法に関するラウンドロビンを実施し、これら変質現象を回避する方法を提唱することを試みた。これらの成果は、現在進行中のVAMAS-TWA2プロジェクトの推進に大きく寄与するものと思われる。

## 1 はじめに

近年の表面分析装置の発展に伴い、分析領域の局所化が進行し、微小な領域の組成解析が可能となった。しかし、これに伴い一次照射線の密度が上がり、一次照射線による試料の損傷が問題となっている。我々はこれを受けて、電子線およびX線照射による試料損傷量を的確な方法で見積もり、それらをもとにできるだけ照射線による変質が生じない条件での分析を可能とすべく研究を実施している。しかしながら、一般に表面分析装置による特性の相違は大きく、単一の機関からの研究結果からだけでは全てを統一するような評価法を得ることは困難である。そこで、我々はVAMAS-TWA2に照射損傷評価法に関するラウンドロビンを提案することとした。なお、ラウンドロビンの実施に際して、電子線照射による損傷およびX線照射による損傷のどちらを先行させるべきかを議論した結果、ISOへの提案をも考慮して、まずX線照射による損傷量を評価する実験を提案することとした。共通試料としては有機フィルム膜が実用上重要であるということで、3種類の有機フィルム[nitrocellulose + cellulose acetate (NC+CA), poly(vinylchloride) (PVC), poly(tetrafluoroethylene) (PTFE)] をアルミシートの上に貼り付けたものを準備し、10年度に配布した。

また、NC+CA試料を用いて、有機物試料の変質に関する基本的な挙動を検討して、ラウンドロビンデータの解析に用いることにした。なお、10年度に配布したRRT試験のデータが回収されたので、その解析を開始した。

## 2 硝酸セルロース・アセチルセルロースのX線光電子分光測定

### 2. 1 はじめに

表面分析測定を行うとき、測定にかかっている原子・分子の体積は極めて小さい。微量分析として知られるICP分析と比較しても、その数百分の一以下である。このように測定にかかっている原子分子の数が少ないということは、測定に伴う変質の影響を無視できなくなる場合が多いと考えられる。実際、有機高分子の測定においては、測定条件の選択によって、測定結果が異なることがあり、どのような測定を行ったかという内容が的確かつ正確に記述される必要がある。この目的に必要な項目はどのようなものか、その項目を記述すればどのような機関でも的確かつ正確に損傷量が記述でき、しかも実験内容を正確に記述・評価できるかという点について確認するための共同実験が企画・実行されている<sup>1)</sup>。

こうした記述を正確に行うためには、試料によってどのような変質過程をたどるのかということを正確に把握することが必要である。これによって、損傷の程度を数値として表すことが容易に可能か否かという判別が可能になる場合もあれば、変化の様子が単調でしかも簡単な関数形に従う場合であるならば、定量的な取り扱いも容易に可能となる。

先に鈴木らは、ニトロセルロースをX線出力を変えて測定し、硝酸基であると考えられる窒素ピークの減少をX線照射量によって規格化した記述を行うと同一の曲線に乗っ

ていることを指摘し、X線照射にともなう損傷を記述するための標準試料になし得ると主張した<sup>2)</sup>。しかしながら、XPSにおいてX線照射量の相対値を評価するための基準試料として利用するために必要な条件を考慮すると次のようなことが挙げられる。すなわち、(1)ピークの減少が単位面積あたりのX線照射量に対して指数関数的である。(2)副反応によって元のピーク付近に新しいピークを生成することがない、あるいは新しいピークが生成されても、元のピークとは明確に区別できる。ということが示されねばならない。この意味で、(1)と(2)という条件は、反応が実質的に一次反応になっていることと該当するピークを含んだ反応系が反応速度論的に整合性をもっているという二つのことを要求している。すなわち、X線照射量の基準を与え、その基準にしたがって定量的な評価が可能であることを示すためにはこれらの点がすべて整合的になっていることを示す必要がある。この意味で、鈴木たちはX線照射量を変えてX線照射量に関する整合性についての評価は行ったが、反応の進行に関する定量的な評価は不十分であったと考える。

そこで、損傷の入る速度が早い試料として知られるニトロセルロースを含んでいるニトロセルロース・酢酸セルロースフィルター材(商品名ミリポアフィルター)試料を測定したときに導入される試料損傷に対して、各光電子ピークにカーブフィッティングを用いて感応基を分離し反応速度論的な解析を施すこととした。

## 2. 2 実験

測定試料として、VAMAS-SCA Round Robin Testのために配布されたNitrocellulose-Celluloseacetateを用いた。測定に用いた装置は、PHI-5802MCである。マニピュレータのX軸を基準として、分光器は仰角 $45^\circ$ ・方位角 $90^\circ$ に向いている。測定に用いたX線源は、集光型単色化アルミニウムK $\alpha$ X線を出力300Wで動作させた。その配置は仰角 $45^\circ$ ・方位角 $270^\circ$ である。この装置に使われているX線源は、アノードから発生する電子がほとんど試料には供給されない構造をしている。従って、実験結果の考察に当たっては、測定時にX線源から発生する高エネルギーの電子が試料損傷に働くことをほとんど考慮する必要がない。よって発生する試料損傷の原因としては、X線の照射とそれに伴って測定試料から発生する光電子や二次電子のみを考えればよい。X線照射によって派生する帯電に対しては、低エネルギー型の電子銃を試料直上(仰角 $90^\circ$ )に配し、測定中は継続的に低エネルギー電子の照射を行った。この電子はX線の照射領域を含む十分に広い領域を照射している。

測定試料は、図1に示すように、他の測定試料とともに直径4mmの丸穴を持つモリブデン製のマスクにより固定した。測定試料を測定室に移動した後、測定試料の法線を

鉛直から分光器方向に $30^\circ$ 傾け、測定試料からの信号取り出し角を $75^\circ$ に設定した。CCDカメラを備えた光学顕微鏡で焦点を合わせ試料位置を仮設定する。

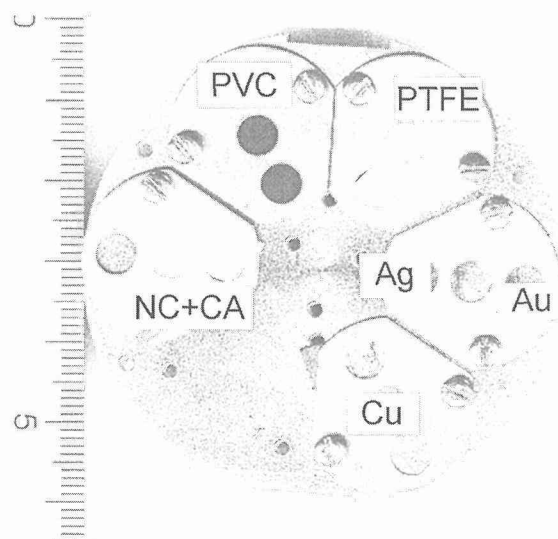


図1 60mmプラテン上の3種類のポリマーと参照用の金、銀、銅試料の装着の様子。  
NC+CA: Nitrocellulose+Celluloseacetate, PVC: Polyvinyl chloride, PTFE: Polytetrafluoroethylene, and pure metal specimens.

引き続き、測定と同じX線出力条件を用いて、酸素の1s光電子信号を用い、その強度が最大となるように測定位置の微調整を行った。この微調整に要したX線の照射時間は約10秒であった。これは、一測定周期当たり176秒で行った測定に対して十分に少ないと考えられるが、その妥当性については全体の測定結果を元にして考察する。

こうして定めた試料位置において、X線を継続的に照射し、全体で77周期225.6分の測定を行った。

以下、エネルギーはとくに断らない限りBinding energyで表すが、O 1s, N 1s, C 1sに対応する測定エネルギー範囲についてそれぞれの(最大値, 最小値)という組み合わせは(544 eV, 524 eV), (412 eV, 392 eV), (298 eV, 278 eV)である。いずれもエネルギー幅 20 eVであり、Energy step: 0.10 eVとした。各エネルギー点のデータ収集時間を 50 msとし、各エネルギー範囲の掃引を5回繰り返した後次にエネルギー範囲に移動する。3つのエネルギー範囲分を一周期として、データを記録保存し77周期この測定を繰り返した。

繰り返し測定が終了したところで、ほぼ全エネルギー範囲にわたるX線光電子スペクトルを測定し、これとは別に、同じマスクの丸枠中でほとんどX線が照射されなかったと期待される別の測定点でも全エネルギー範囲にわたるX線光電子スペクトルを測定した。X線の照射条件は、先に行った77回の繰り返し測定と同じであり、測定エネルギーはBinding energy 1440 eVから-40 eVまでの範囲であり、

Energy step: 0.50 eV, 各エネルギー点における滞在時間が20 ms、繰り返し掃引回数が10回である。これに要する測定時間は、それぞれ9.9分である。

これらの測定に先立って並びに終了後に、同じX線条件でスパッタエッチングを施した銀シートの測定を行い、総信号強度の変動範囲を調査した。

全体を通じて、信号取り込みの直径が0.8mm以下となるアパーチャーを用いて測定信号を取り込んだ。取り込みの開き角は分光器の中心軸から7°までの範囲である。

## 2. 3 測定結果

測定前後における銀の測定結果を表1に示す。測定前後における銀の半値幅はいずれも0.69eVと変動はなかった。ピーク面積は僅かに変動したが、0.2%未満であり、照射X線は測定全体の間、ほぼ一定していたと考えられる。

表1 銀測定結果		
	FWHM	ピーク面積
	eV	counts・eV/s
測定前	0.69	653 216
測定後	0.69	651 914

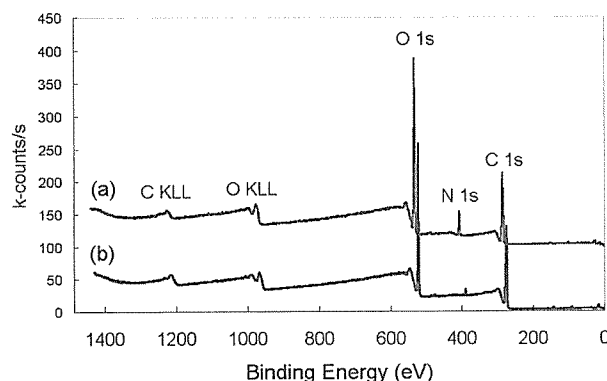


図2 Nitrocellulose-acetylcellulose copolymerのXPSスペクトル。測定点は2カ所 (aとb) で、b点はX線の照射量は非常に小さいと予想される場所である。なお、bのスペクトルはO1sピークを見やすくするため10eV移動させ、aは上方に100k-counts移動させてある。

図2に繰り返し測定を行った近傍であるがまだX線をほとんど照射していない点で測定した全領域スペクトル(a)と繰り返し測定後に続けて同じ点で測定した全領域スペクトル(b)を示す。ピークを見やすくするために、(b)のスペクトルは10 eV分だけ右にずらして描いてある。試料表面には微量不純物として珪素と錫が観察されたが、それぞれ0.6%、0.06%と微量なので、主成分元素への影響は少ないと考える。スペクトルの解析に対してもまったく影響を及ぼさないと考えて良い。これら二つのスペクトルにおいて、

これら二つの微量成分のピークエネルギー値は変化しなかった。このことは、試料の表面電位が実験の間中一定に保たれていたことを支持している。

このWide rangeの測定で得られたスペクトルからは、測定を経た後にはN 1s光電子ピークが極端に小さくなり、測定時試料損傷の存在が明らかに観察される。

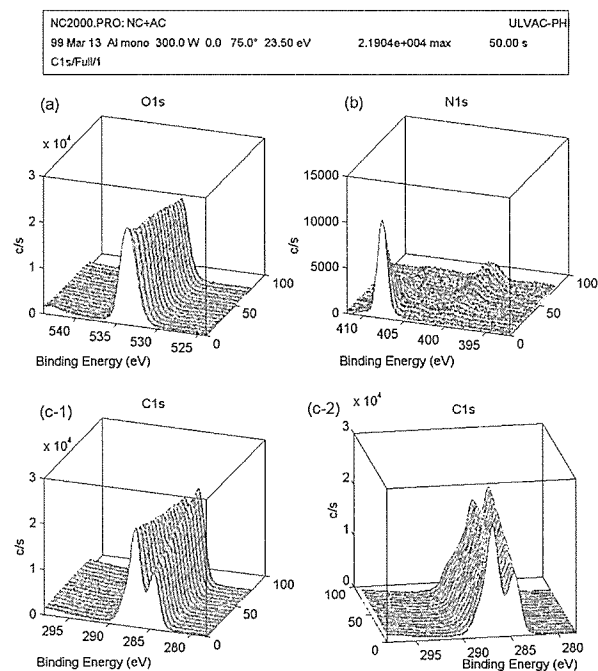


図3 O1s,N1sとC1sのスペクトル変化 (77サイクル)

図3に、77回の繰り返し測定を行った結果の各光電子スペクトルを示す。図3(a)はO 1s光電子ピークであり、徐々にその量を減らしながらBinding energyの小さい側へと移動した。図3(b)はN 1s光電子ピークであるが、やや複雑な経緯をたどった。すなわち、binding energyが約408 eVにある硝酸基のピークは時間とともに減少したが、途中で404.5 eV付近に亜硝酸基と考えられるピークが現れ、最終的には400 eV付近のピークへと変化し有機窒素として取り込まれていることを示した。図3(c-1,2)はC 1s光電子ピークである。284.6 eVにある炭素骨格に起因するピークは時間とともに増加していた。(c-1)に見られるように、主に酸素と一重結合していると考えられる286.8 eVに存在したピークのエネルギー値は、照射時間とともにその強度を減らしながら286.2 eVまで変化した。また(c-2)においてbinding energyがピークよりも大きい側にある膨らみが見え、binding energyの大きい側で、更に末端基が増加することによっていると考えられる変化が観察された。この膨らみは二つのピークからなっていると計算されたが、これらのピークエネルギー値はそれぞれカルボニル基およびカルボキシル基を構成している炭素から出るC 1s光電子にほぼ等しい<sup>3)</sup>。

図4にはこの測定において得られたピーク面積の変化を示す。ピーク面積の算出に当たって、バックグラウンドの算出にはShirley型のバックグラウンドを繰り返し計算する方法<sup>4)</sup>を用い、計算の端点はピークの両側でバックグラウンドが水平になる点を選んだ。

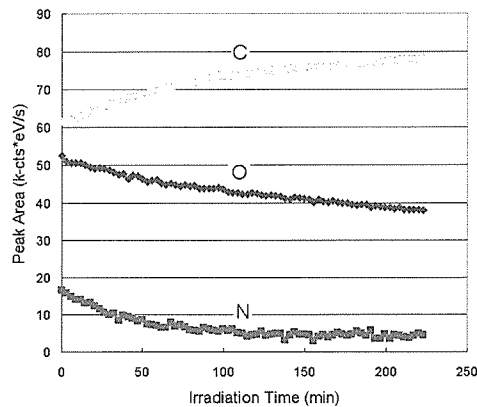


図4 X線照射中のピーク面積の変化

## 2. 4 考察

### (1) 測定位置の微調整に要した時間に関する検討

まず、初期調整に要した10秒間のX線照射を無視して良いか否かという点について検討する。

X線照射に伴い、酸素と窒素は原子組成が減少した。横軸に時間、縦軸にそれぞれの元素からの信号強度の炭素信号強度に対する比の対数をとる。このようにして得られる酸素に関する変化の様子を図5(a)に、窒素に関する変化の様子を図5(b)にそれぞれ示す。

この結果は、酸素に関して少なくとも二つの照射損傷過程があり、時間とともに遷移していることを示している。窒素についても同様である。この測定系において酸素に現れる変質の時定数は初期には2.5時間(変質24%/h)であるが、次第に11.5時間(変質8%/h)の過程へと移行している。一方窒素の場合には、初期の時定数が59分(変質64%/h)で、次第に約22時間(変質4%/h)の過程へと移行する。したがって、もっとも変化の大きかった窒素に関してであっても、10秒間の測定は、存在する全量に対してその0.3%未満を変

質させるにとどまっている。したがって、全体の測定に対してはほぼ無視して良い。仮に、調整の段階でもっとも急速に変化する成分の変質量を1%以内にとどめるという要求をするのならば、測定時間は35秒を要してもかまわない。

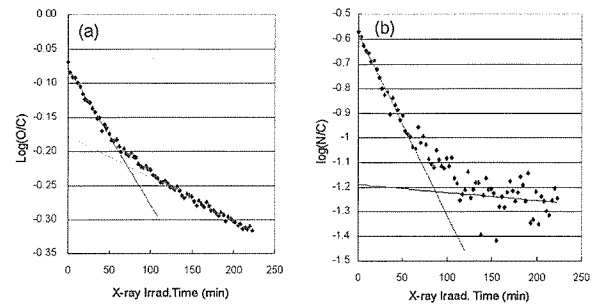


図5 X線照射中のO(a)とN(b)の強度減少

### (2) 窒素に見られる変化の詳細

図3(b)の窒素の変化に関するスペクトル群では、408 eVにある大きなピークの脇、404~405 eVにかけての領域に、測定の途中で小さなピークが現れている。また、時間の経過とともに、400 eVのピークが主ピークとなる。

カーブフィッティングを行って得られたこれらのピークエネルギー値を図6に示す。またカーブフィッティングを行った中から3つの例を図7に示す。

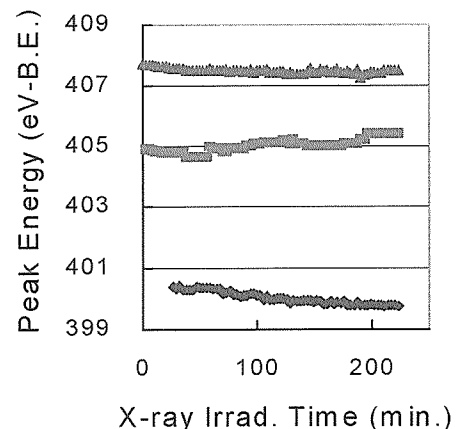


図6 カーブフィッティングより求めたN1sスペクトルのピーク位置変化

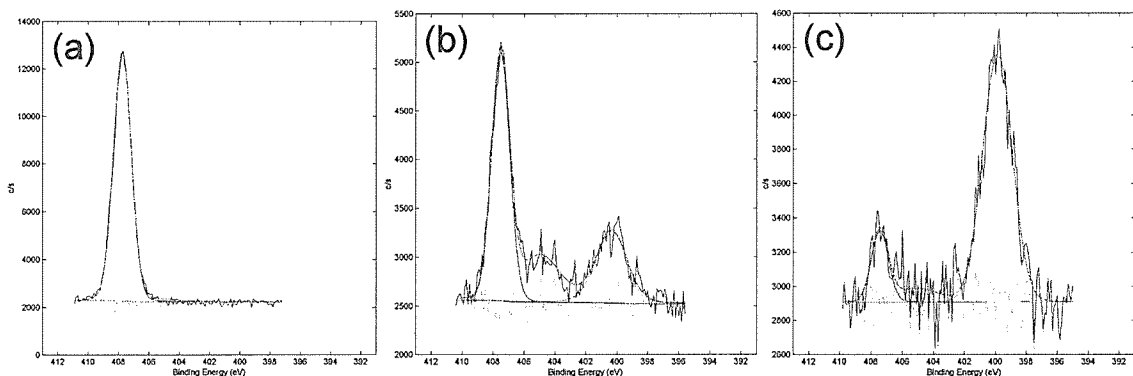


図6 典型的なカーブフィッティングの例：(a)測定直後、(b)67分後、(c)173分後

これらのピークとして試料と測定の経過からあり得る代表的な化学状態をハンドブックデータ<sup>2)</sup>から推定すると、それぞれ、408 eVにはNO<sub>3</sub>、404~405 eVにはNO<sub>2</sub>、400 eVには-NH<sub>2</sub>が対応している。これらのピークの強度をX線照射時間に対して記した結果を図8に示す。

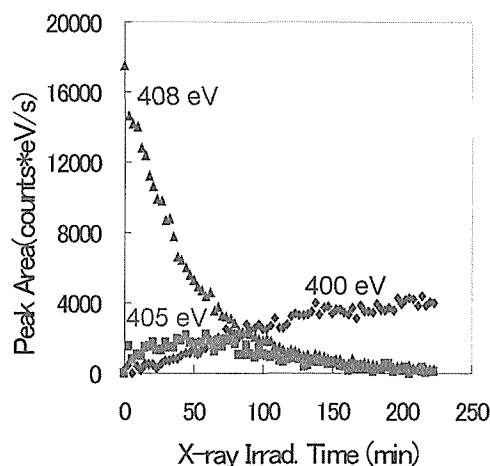


図8 カーブフィッティングにより計算した3つのピーク面積の変化

さらに、図8に得られた結果のうち、408 eVピーク強度の対数をX線照射時間に対してプロットした結果を図9(a)に、400 eVピーク強度の平方根をX線照射時間に対してプロットした結果を図9(b)に示す。

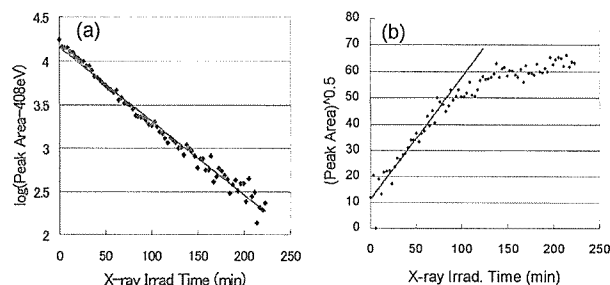


図9 N1sピーク面積の時間変化：(a)408eVピークの片対数表示、(b)400eVピークの放物線表示

ここで、素反応として $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ という形の一次反応が連なった反応列を考える。ここで、Aは408 eVにピークを持つ成分、Bは405 eVにピークを持つ成分、Cは400 eVにピークを持つ成分を表す。このとき、反応速度式は

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A], \quad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B], \quad \frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

で表される。ここでは成分Xの濃度を表す。

光電子信号強度は光励起断面積・原子密度・信号の減衰長の積に比例しているが、光励起断面積と信号減衰長の値は三つの成分A,B,Cに対してそれぞれ等しいと考えること

ができる。従って、各ピークの面積強度はこの方程式の濃度に対応するので、この濃度をピーク面積に変えて検討を行って良い。

先の反応速度式を解くと、

$$A = A_0 \exp(-k_1 t), \quad B = \frac{k_1 A_0}{k_1 - k_2} \{ \exp(-k_2 t) - \exp(-k_1 t) \} \quad (k_1 \neq k_2 \text{ のとき}) \text{ または}$$

$B = k A_0 t \exp(-k t), \quad C = \int_0^t k_2 B dt$  という解が得られる。ここでは、成分Xの濃度もしくはピークXの信号強度を斜体文字Xで記述することを許すものとする。

第一のAに関する方程式の解として図9(a)を考えると、二つのパラメータの値が決まり、 $A_0 \cong 13600 \text{ counts} \cdot \text{eV/s}$ 、 $k_1 \cong 0.0195/\text{min}$  という値が得られる。

感応基NO<sub>3</sub>(A)が光を受けて解離しNO<sub>2</sub>感応基(B)を形成するとき、Nの周りには3つの酸素があり、一つがセルロース骨格との橋渡し役を担っている。この結合側を光が励起したときのみ窒素がセルロース骨格から脱離すると考えると収率は2/3になるものと考えられる。そこでNO<sub>2</sub>収率 $y_1 \cong 0.66$ とする。-NH<sub>2</sub>と思われる最終生成物(C)への反応に対して $B \rightarrow C$ の反応速度係数 $k_2$ は $k_1$ に等しいが、表面反応であるため反応時に53%が真空中に飛散し収率が47%であると仮定してCの濃度変化として推定されるBとCの曲線を求めると、いずれも図10の405eVピーク(NO<sub>2</sub>)および400eVピーク(-NH<sub>2</sub>)に関するカーブフィットデータに沿って描かれた実線が得られる。

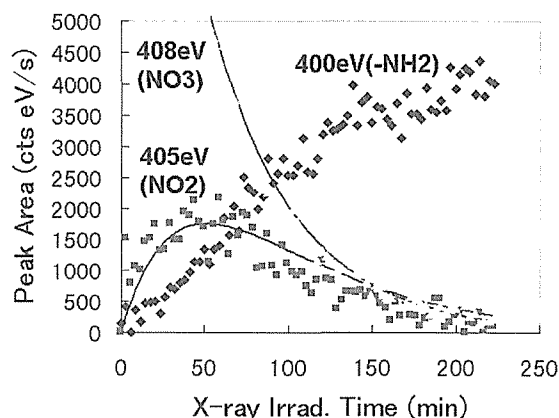


図10 各N化合物の強度のカーブフィッティングの結果(点線)と速度論的に導かれた結果(実線)との比較

NO<sub>3</sub>の減少曲線図9(a)が、プロットを行った全体にわたってほぼ正確に直線となっていたことと合わせて、これらの結果はすべて、NO<sub>3</sub>が収率67%で一次反応的にNO<sub>2</sub>に解離し、同じ反応速度定数でNO<sub>2</sub>が一次反応的に再解離するという推定を支持している。すなわち、404~405eVのピークは408eVピークの解離によって生成され、更に解離して400eVのピークを形成していると考えられることができる。

## 2. 5 結論

ニトロセルロース・酢酸セルロース試料をX線光電子分光測定した際に派生する変質を測定した。その結果、ニトロセルロースを形成しているニトロ基は、光反応の結果として測定している間に二段階の反応を経て解離した。いずれの反応も、同じ反応速度定数を持つと考えることが可能なことから、光励起に伴って誘起される反応であると考えられた。また表面反応でありいったんは遊離する過程を含んでいると考えると収率が50%未満となるべきであるが、第二段階の反応はこれに該当していると考えことは可能である。

すなわち、光の強度など装置に依存する因子も存在しているが、余分な電子照射などがほとんど無い状態である限り、この反応速度定数は試料と励起光に依存して決定されるべきものである。従って、この系において存在するニトロ基( $\text{NO}_2$ )の減少は、そのまま光による窒素原子の励起とこれに伴う解離による試料損傷と述べることができる。

有機物の測定において試料損傷は最大の問題の一つであり、これを定量的に評価して測定を客観的に評価できるようにすることは、こうした測定を標準化する上で是非とも必要なことである。もちろん、その目的では、試料損傷を評価するための多くのパラメータを考えることが可能である。この研究で用いたニトロセルロースにおいては、ニトロ基の残存量はそのまま照射した励起線量に対応していることから、この試料は損傷評価の上できわめて良い定量的基準として利用することができる。

また、以上の考察からは、一次反応的に記述することが可能なX線光電子ピークならば、照射X線量に対応した形で定量的に試料損傷を評価することが可能なことが明らかである。

## 3 XPS分析中における電子分光スペクトル変調構造解析に関するラウンドロビン

平成12年1月末現在で、34機関からのデータが返送された。その内訳を図11に示す。

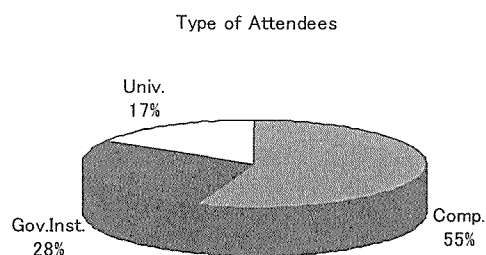


図11 ラウンドロビン参加機関構成

### 3. 1 変質量の見積もり

NC+CAの変質挙動の典型例を図12に示す。なお、各機関の測定データはISOフォーマットに変換し、共通の尺度で評価できるようにした。

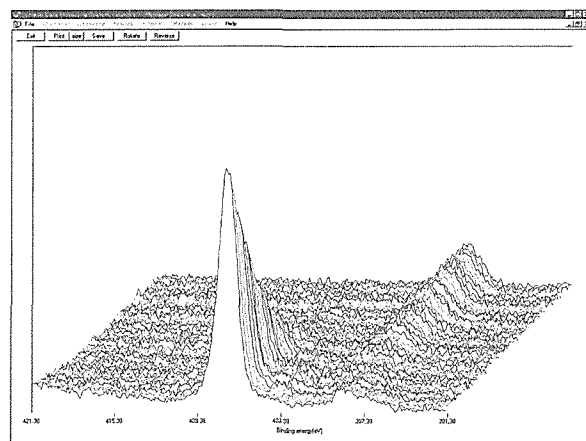


図12 NC+CA変質挙動の鳥瞰図

大きなピークは- $\text{ONO}_2$ に起因するもので、画面の手前から内部方向に向かって照射時間が増えている。2. 2の解析法に基づき、- $\text{ONO}_2$ ピークの強度変化を測定し、プロットした。典型的な結果を図13に示す。図13のグラフの傾きから各機関のデータの変質速度を求めた。同様にPVCの場合は、Clピークの減少量から、PTFEの場合はFの減少量から、それぞれ変質速度を求めて、いわゆるヨーデンプロットを行った。

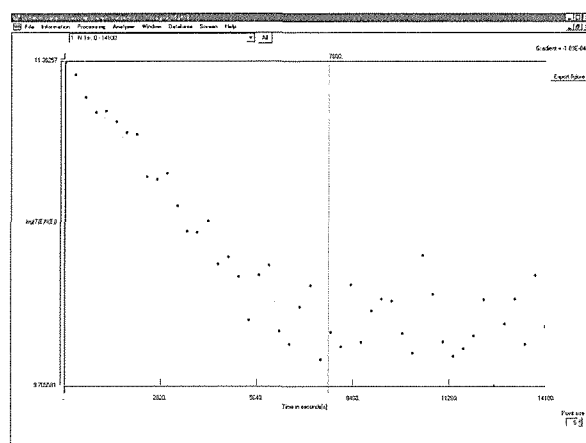


図13 NC+CAの- $\text{ONO}_2$ ピークの減少速度

### (1) NC+CAとPVCの変質挙動の関係

図14に各機関の結果を示す。NC+CAの変質速度とPVCの変質速度間の相関係数をまとめてみると下表のようになる。

相 関 係 数	
全 体	56%
ノ ン モ ノ	71%
モ ノ	42%



これからノンモノに関しては、PVCの変質速度とNC+CAの変質速度の間には相関関係があることが示される。しかし、モノクロメータの場合は、かなり、相関係数が小さく、相関関係があるとははっきりとは示すことができなかった。これに関しては、さらなる検討が必要であるが、一つの原因としては、モノクロメータの場合は試料の位置あわせが厳密に再現されていない可能性がある。これにより、照射線量が、NC+CAの場合とPVCの場合で異なった可能性がある。これに関しては、さらに検討を必要とする。

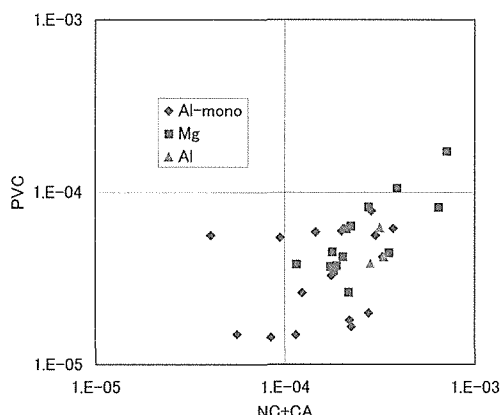


図14 NC+CAの変質速度とPVCの変質速度のヨーデンプロット  
(データの各点は各測定機関の値を示す。)

## (2) NC+CAとPTFEの変質挙動の関係

図15にNC+CAの変質速度とPTFEの変質速度のヨーデンプロットを示す。このヨーデンプロットはNC+CAとPVCの場合とは異なり、NC+CAの速度とPTFEの変質速度の挙動が一致していない。すなわち、NC+CAの変質速度が1桁上昇しても、PTFEの変質速度は1桁上昇していない。このことはPTFEの変質挙動は単純にFが減少していくのではなく、照射により遊離したFが再び再結合するなどの複雑な挙動を行っていることを示している。

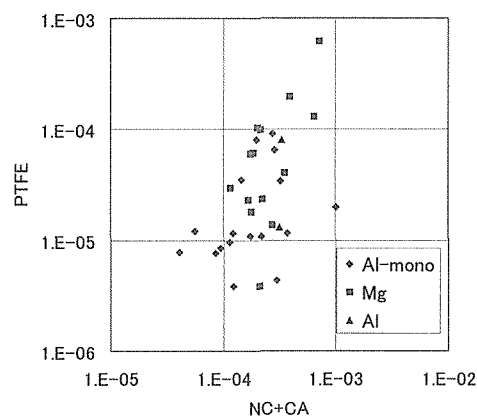


図15 NC+CAの変質速度とPTFEの変質速度のヨーデンプロット  
(データの各点は各測定機関の値を示す。)

## 3. 2 結論

中間報告として以下のような結論を得た。

- (1) NC+CAおよびPVCの劣化に関しては相関関係がある。
- (2) NC+CAおよびPVCの劣化量はX線照射量の機関間の相互比較量となる
- (3) モノクロメータは試料位置の再現性に問題がある。
- (4) PTFEの損傷過程はFの挙動が複雑でX線照射量の比較には適さない。

上記の結論はあくまでも中間段階の結果であり、Ag強度の変化に関する共同試験結果を加味しつつさらに詳細な検討を行うこととする。

## 参 考 文 献

- 1) Kazuhiro Yoshihara, VAMAS-Surface Chemical Analysis, VAMAS-TWA2-Project No.A5, (1999)
- 2) J.Patscheider, P.Groning, M.Textor, M.Amstutz, H.J.Mathieu, Proc. European Conf. Appl. Surf. Interface Anal.(ECASIA) 97, p-p. 743-746, ed. I.Olefjord, L.Nyborg and D.Briggs, John Wiley and Sons, Chichester (UK) (1997)
- 3) J. Patscheider, XPS as a Tool for Routine Analysis: Results of a XPS Interlaboratory Comparison, EMPA Surface- and Joining Technology Report No. 164' 996, (Feb. 1998)
- 4) H.Tohma, K.Miura and Organic Materials Group of Surface Analysis Society of Japan, J. Surf. Anal. 5(2), 220 (1999)
- 5) N.Suzuki, T.Sakamoto, T.Isano, K.iimura, T.Kato, H.Tohma, T.Maruyama, K.Miura and Organic Materials Group of Surface Analysis Society of Japan, J. Surf. Anal. 5(2), 224 (1999)
- 6) C.D.Wagner, W.M.Riggs, L.E.Davis and J.F.Moulder, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy; A Reference Book of Standard Data for Use in X-ray Photoelectron Spectroscopy", Physical Electronics, MN 55344 (1979), p-p. 40-41
- 7) J.F.Moulder, W.F.Stickle, P.E.Sobol and K.D.Bomben (ed. J.Chastain), "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data", Physical Electronics, MN 55344 (1992), p-p. 227-228
- 8) A.Proctor and P.M.A.Shirwood, Anal. Chem., 54, 13 (1982)
- 9) F.Honda and K.Hirokawa, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 8, 199-211 (1976)

- 10) R.Brundle, J. Vac. Sci. Technol., 13, 301-309  
(1976)

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) K. Yoshihara, Comon Data Processing System Version 6, 8th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (Sevilla, Spain, 1999.10.06)
- 2) 森田佳憲, K.Obu-Cann, 徳高平蔵, 藤村喜久郎, 吉原一紘, SOM (自己組織化マップ) とMST (最小結合木構造) による測定装置の分類”, 秋季第60回応用物理学会学術講演会, 甲南大学(神戸), 9月 (1999年)
- 3) 森田佳憲, K.Obu-Cann, 徳高平蔵, 藤村喜久郎, 吉原一紘, 自己組織化マップ (SOM) 法を用いた化学分析スペクトルでのデータマイニング, 第19回表面科学講演大会, 早稲田大学総合学術情報センター (国際会議場), 12月 (1999年)

(誌上)

- 1) 田中彰博, 大岩 烈, 吉原一紘, 有機物試料の測定時変質 (I), 硝酸セルロース・アセチルセルロースのX線光電子分光測定と窒素の1s光電子ピークに対する反応速度論的解析, 表面科学, 20, 791-798(1999)
- 2) H.Tokutaka, K.Yoshihara, K.Fujimura, K.Iwamoto and K.Obu-Cann, Application of Self-organizing Maps(SOM) to Auger Electron Spectroscopy(AES), Surf. Interface Anal., 27, 783-788(1999)
- 3) H.Tokutaka, K.Yoshihara, K.Fujimura, K.Obu-Cann, K.Iwamoto, Application of self-organizing maps to chemical analysis, Appl. Surf. Sci., 144/145, 59-63(1999)
- 4) A.Rar, S.Hofmann, K.Yoshihara, K Kajiwar, Optimaization of depth resolution parameters in AES sputter profiling of GaAs/AlAs multilayers structures, J. Appl. Surf. Sci., 310, 144-145(1999)
- 5) A.Rar, S.Hofamm, K.Yoshihara and K.Kajiwar, Depth Profiling of GaAs/AlAs Multilayers:Dependence of the Depth Resolution Parameters on Sputtering Conditions, J. Surf. Anal., 5, 44(1999)
- 6) S.Hofmann and K.Yoshihara, The MRI-model in COMPRO5:A new Data Processing Software for the Quantitative Evaluation of Sputter Depth Profiles, J. Surf. Anal., 5, 40(1999)

# モル質量標準作製技術

振興調整費研究  
精密励起場ステーション  
野田哲二  
第2研究グループ  
鈴木裕、荒木弘、八木晃一  
力学特性研究部  
平野敏幸、藤田充苗  
平成9年～平成11年

## 要 約

シリコン同位体組成比の異なる参照試料作製技術を開発し、モル質量決定の高精度化のための素材を提供するために、 $^{28}\text{Si}$ 同位体濃縮技術開発と同位体濃縮ガスから $^{28}\text{Si}$ 素材への転換技術開発を進めた。同位体分離用作業ガスとして $\text{Si}_2\text{F}_6$ を用い、パルス $\text{CO}_2$ レーザー照射により99.72%濃縮 $^{28}\text{Si}$ を含む $\text{Si}_2\text{F}_6$ ガスを収率4%で連続的に得ることができた。さらに、同位体濃縮した $\text{Si}_2\text{F}_6$ をプラズマCVDによりほぼ100%の収率で $\text{Si}$ へ変換することができた。

## 1. 緒 言

シリコン同位体組成比の異なる参照試料作製技術を開発し、モル質量決定の高精度化のための素材を提供する。大量のシリコン同位体を濃縮する方法として、赤外パルスレーザー照射による $\text{Si}_2\text{F}_6$ ガスのシリコン同位体選択分解が最も有望であると考えられる。しかし、モル質量決定用の素材提供のためには、高収率で所定の同位体濃度のガスを得る技術、ならびに濃縮ガスからシリコンへ転換する技術の確立が要求される。本研究においては以下の技術開発を進め、同位体シリコンの組成制御技術法を確立することを目的とした。

### 1) $^{28}\text{Si}$ 同位体の高収率・高濃縮

赤外レーザー照射による $\text{Si}_2\text{F}_6$ 中の $^{28}\text{Si}$ 濃縮フッ化ガスの高収率・高濃縮条件を見いだすとともに $^{28}\text{Si}$ の濃縮をおこなう。

### 2) プラズマCVDによる金属シリコンへの転換

同位体濃縮したフッ化ガスからプラズマCVD法を用いて、直接金属シリコンへの転換を行う。

## 2. 実験方法

### 2. 1 $^{28}\text{Si}$ 同位体の高収率・高濃縮

反応には、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ を $\text{ZnF}_2$ によりフッ素化して合成した $\text{Si}_2\text{F}_6$ を用いた。図1に実験装置の概略を示す[1]。光源にはグレーティングにより波長選択を行ったTEA  $\text{CO}_2$ パルスレーザー(LUMONICS社製:TEA-841)を用い、焦点距離1.5mのZnSe製レンズによってわずかにビームを集束させた。レーザー出力は、3.1-6.3kJ/m<sup>2</sup>、パルスの半値幅は

104nsで、繰り返し数は1～16Hzとした。反応容器は、両端にKCl製の窓を有する長さ100mmのパイレックス製ならびにNaCl製の窓を有するステンレス製の直径60mm、長さ2mの円筒管である。レーザービームは導入窓で30x30mm、100mmセルでは出口部ではほぼ同サイズ、

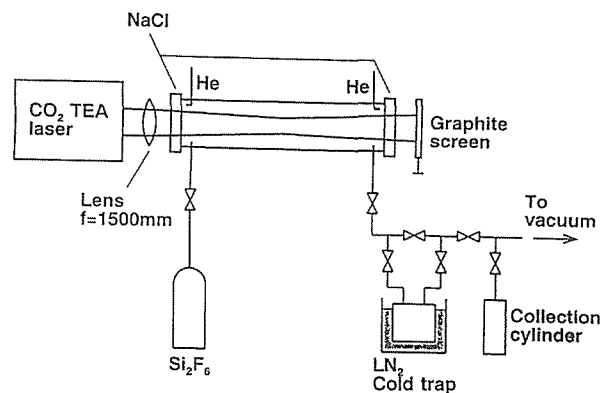


図1 同位体濃縮装置の概略

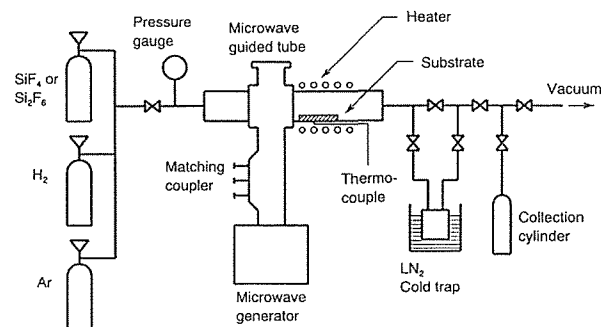


図2 薄膜合成装置

2mセルでは反応セル内中心部で6x7mmに絞られる。生成したSiF<sub>4</sub>および未反応のSi<sub>2</sub>F<sub>6</sub>は共に一旦液体窒素トラップにて捕集した後、低温分溜によってそれぞれ分離した。分離後のSiF<sub>4</sub>とSi<sub>2</sub>F<sub>6</sub>ガス中のSi同位体比は4重極質量分析器により求めた。

## 2. 2 プラズマCVDによる金属シリコンへの転換

同位体濃縮SiF<sub>4</sub>及びSi<sub>2</sub>F<sub>6</sub>から図2のようなプラズマCVDを用いて直接Si膜を生成することを試みた[2]。SiF<sub>4</sub>及びSi<sub>2</sub>F<sub>6</sub>の分解は出力約360Wのマイクロ波を加えることにより行った。反応管は直径30mmの透明石英製円筒管である。まず、自然同位体比のSiF<sub>4</sub>ガスについて分解を行った。SiF<sub>4</sub>流量を2~20SCCM、さらにArガス、H<sub>2</sub>ガスをそれぞれ30~500SCCMの流量で添加し、反応管内部の圧力を0.1~2Torrとして、円筒管内壁表面へのSi析出を行った。なお、Arガスの添加はプラズマ点火を助成するためである。また、H<sub>2</sub>はプラズマ化したSiF<sub>x</sub>(X=1~4)による析出物のエッチングを抑制するために加えた。未反応ガスは液体窒素トラップにより採取し、再びプラズマCVDによりSi薄膜製造に使用した。

## 3. 実験結果及び考察

CO<sub>2</sub>レーザ照射によりSi<sub>2</sub>F<sub>6</sub>は次の反応により分解する。



図3に100mmセルを用いて照射により生じたSiF<sub>4</sub>中の<sup>28</sup>Si、<sup>29</sup>Si、<sup>30</sup>Si各同位体組成のレーザ波数依存性を示す。なお、照射前の自然状態における<sup>28</sup>Si、<sup>29</sup>Si及び<sup>30</sup>Siの濃度はそれぞれ92.23%、4.67%、3.10%である。図に示すように945~955cm<sup>-1</sup>で<sup>29</sup>Si、<sup>30</sup>Siともに自然存在比に比べ大きく濃度が上がっていることが判る。特に951.203cm<sup>-1</sup>で照射した場合、SiF<sub>4</sub>中の<sup>29</sup>Siは7%、<sup>30</sup>Siは約43%を占めている。他方、SiF<sub>4</sub>中の<sup>28</sup>Si濃度の波数依存性は、<sup>29</sup>Si及び<sup>30</sup>Siと逆の傾向になる。

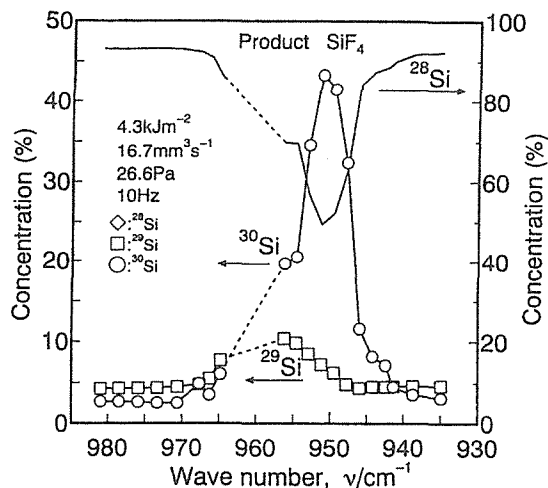


図3 レーザ照射による分解生成物、SiF<sub>4</sub>中のシリコン同位体組成比とレーザ波数の関係

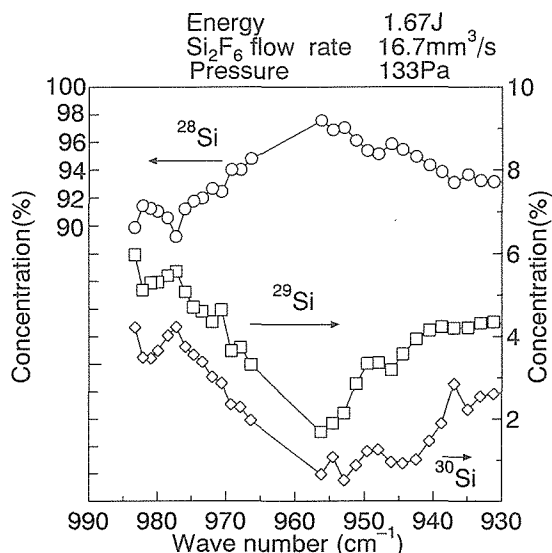


図4 未反応Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>中のシリコン同位体組成比とレーザ波数の関係

一方、<sup>29</sup>Si、<sup>30</sup>Siが分解生成物のSiF<sub>4</sub>中に濃縮される条件では未反応Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>中には逆に<sup>28</sup>Siが濃縮される。図4には、2mセルを用いて照射したときの未反応Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>中Si同位体組成のレーザ波数依存性を示す。短尺セルに比べて焦光部では断面積あたり、高いレーザ出力が得られるため、ガスの分解が進み、短尺セルに比べて、未反応Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>中の同位体組成の波数依存性がより顕著に現れる。<sup>28</sup>Siは約956cm<sup>-1</sup>の波数では97%まで濃縮される。したがって、さらに未反応Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>中に<sup>28</sup>Siが高濃縮化する条件を探索した。

図5はSi<sub>2</sub>F<sub>6</sub>の流量を16.7mm<sup>3</sup>/sの一定として<sup>28</sup>Si濃縮に及ぼす流量の効果を調べた結果を示している。約100~400Paで最も濃度が高く、それより圧力が上がるとかえって低下する傾向にある。

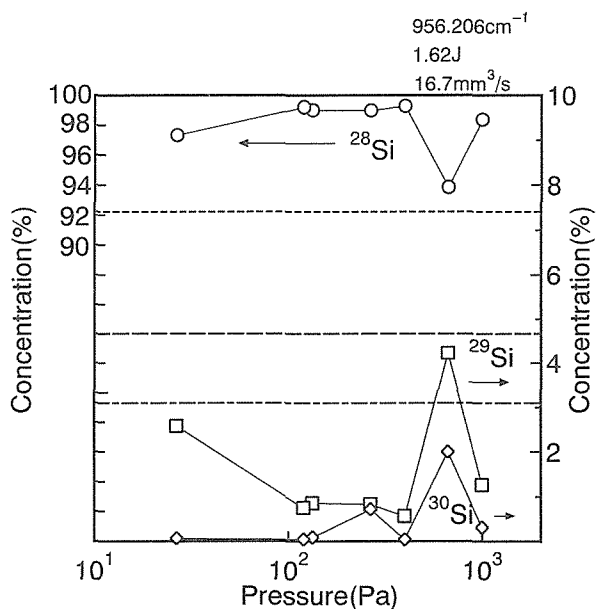


図5 <sup>28</sup>Si濃縮に及ぼすSi<sub>2</sub>F<sub>6</sub>ガス圧力の影響

図6に波数 $956\text{cm}^{-1}$ におけるレーザ出力依存性を示す。レーザ出力が大きいほど $^{28}\text{Si}$ は高濃度になる。図4より一定エネルギー下では、最適なレーザ波数は $956\text{cm}^{-1}$ であるが、図7に見られるように10P域でのレーザ出力は約 $945\text{cm}^{-1}$ でピークとなっている。したがって、レーザの最大エネルギーでの $^{28}\text{Si}$ の濃縮度を調べた。その結果を図8に示す。 $^{29}\text{Si}$ の分解のためにはより長波数側が良いが、分解のしやすさからはエネルギーが高いほどよい。 $951.2\text{cm}^{-1}$ ではレーザ出力が最大となるが、 $^{29}\text{Si}$ はより分解しにくくなる。したがって本レーザの特性からは $953\text{cm}^{-1}$ 付近にピークがあり、 $^{28}\text{Si}$ 濃度が99%を越えた。

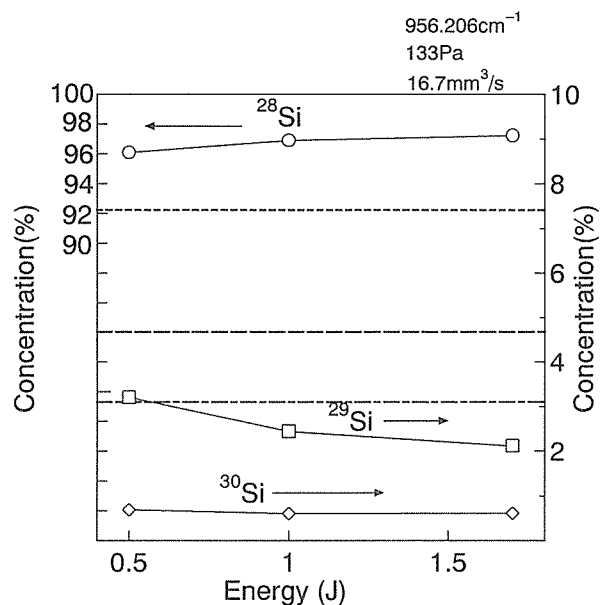


図6 レーザ波数 $956\text{cm}^{-1}$ における $^{28}\text{Si}$ 濃度とレーザ出力との関係

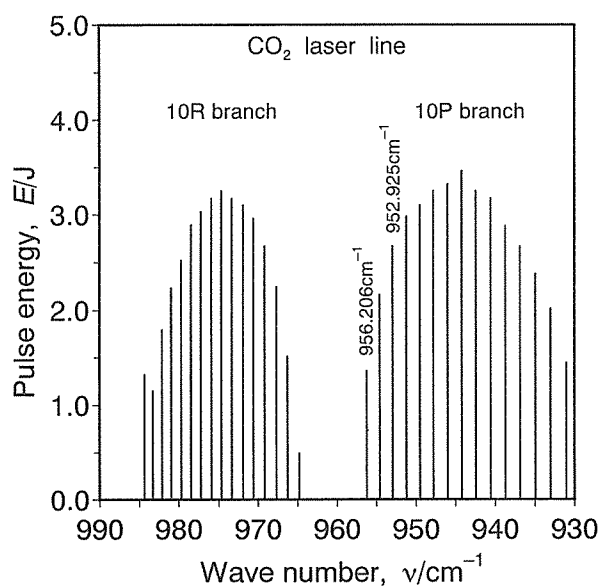


図7 レーザ出力と発振波数との関係

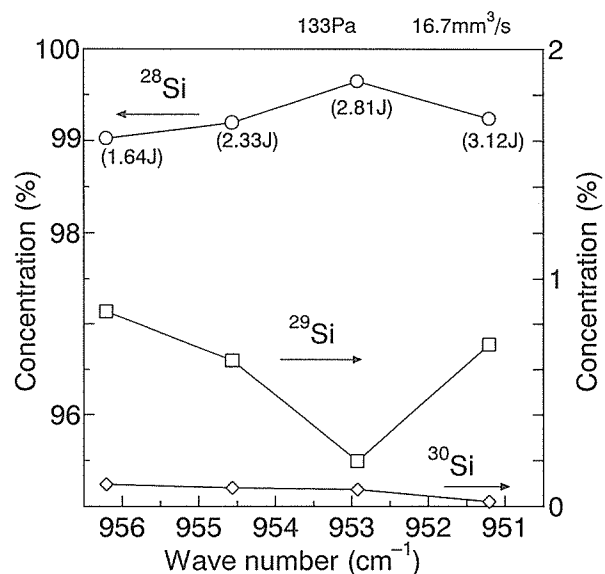


図8 最大レーザ出力における $^{28}\text{Si}$ 濃度とレーザ波数との関係

以上のように本条件では、 $953\text{cm}^{-1}$ で最大濃縮となるので、以下ではこのレーザ波数に固定して、 $\text{Si}_2\text{F}_6$ の流量、不活性ガス添加などの影響を調べた。

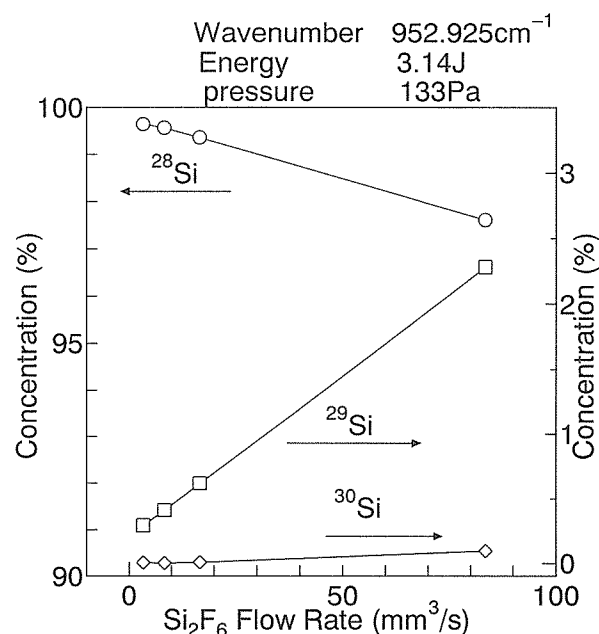


図9  $^{28}\text{Si}$ 濃縮に及ぼす $\text{Si}_2\text{F}_6$ 流量の効果

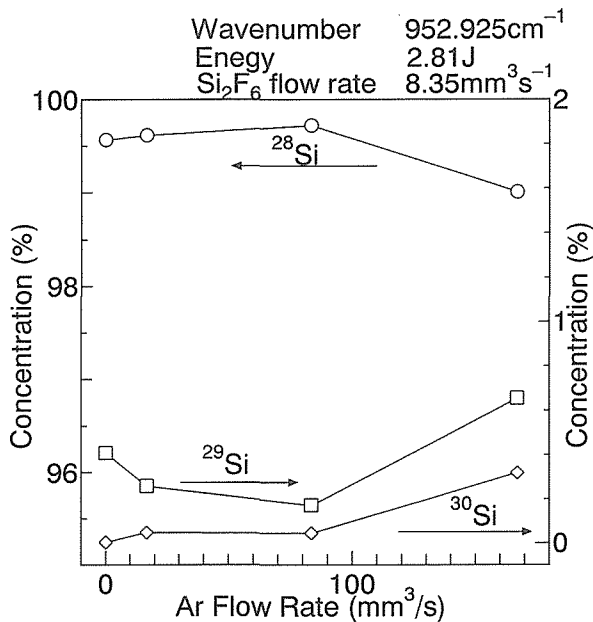


図 10  $^{28}\text{Si}$ 濃縮に及ぼすAr添加の効果

図 9 は $^{28}\text{Si}$ 濃度に及ぼす原料の $\text{Si}_2\text{F}_6$ 流量の影響を示している。流速が低いほど、 $^{29}\text{Si}$ の分解が進み、より濃縮度があがっている。

$^{28}\text{Si}$ の濃縮は不活性ガスの添加によってより加速される。図 10 にはArを添加した時のAr流量と各同位体濃度の変化が示されている。 $^{28}\text{Si}$ 濃度は約 $100\text{mm}^3/\text{s}$ までAr流量とともに増加する。

図 11 は各種不活性ガス添加による $^{28}\text{Si}$ 濃縮効果を示している。HeとArでは殆ど差はなく、 $953\text{cm}^{-1}$ の波数では、99.5%以上の濃度の $^{28}\text{Si}$ が得られる。

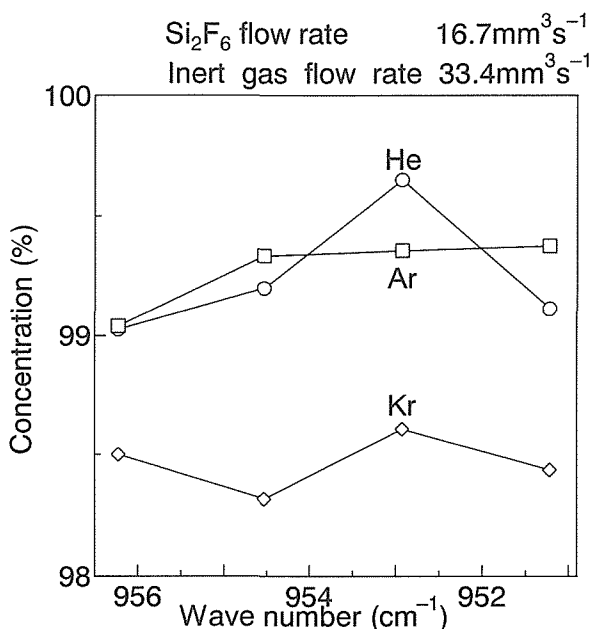


図 11  $^{28}\text{Si}$ 濃縮に及ぼす各種不活性ガス添加の効果

表 1 は本実験で最大濃縮された $^{28}\text{Si}$ が連続的に得られる条件を表している。 $^{28}\text{Si}$ は $953\text{cm}^{-1}$ の波数で99.72%まで濃縮されている。より高波数で、より高いレーザ出力が可能ならば、さらに高濃縮化が進むものと考えられる。

表 1  $^{28}\text{Si}$ の最大濃縮結果

Natural $\text{Si}_2\text{F}_6$	Residual $\text{Si}_2\text{F}_6$	Product $\text{SiF}_4$
$^{28}\text{Si}$ 92.23%	$^{28}\text{Si}$ 99.72%	$^{28}\text{Si}$ 81.65%
$^{29}\text{Si}$ 4.67%	$^{29}\text{Si}$ 0.21%	$^{29}\text{Si}$ 5.30%
$^{30}\text{Si}$ 3.10%	$^{30}\text{Si}$ 0.07%	$^{30}\text{Si}$ 13.07%

なお、高濃縮化に伴って、 $^{28}\text{Si}$ が濃縮される未反応 $\text{Si}_2\text{F}_6$ の収量は減る傾向にある。

図 12 には種々のデータから $^{28}\text{Si}$ 濃度と収率との関係プロットした結果を示している。高濃縮化とともに、 $\text{Si}_2\text{F}_6$ ガスの分解も進むため、収率は低下する。約95%の濃度の $^{28}\text{Si}$ であれば、80%近い収率となっている。しかし、上記の99.72%の濃度では収率は5%程度にとどまる。したがって、さらに収率を落とさずに高濃縮化を図る必要がある。

なお、1回照射ではなく、多段で収率を落とさずに濃縮する方法については、レーザ波数をそれぞれ $^{29}\text{Si}$ 及び $^{30}\text{Si}$ の最適波数に合わせ交互に照射する方法がある[1]が、簡便にかつ連続的に大量の同位体 $^{28}\text{Si}$ を得るには、なるべく繰り返すことなく1回照射で済ませるほうが望ましい。本実験で用いた反応管の長さは2mの長さであり、照射時間(10Hz、100ns/パルス)を考慮すると、未反応のまま反応管を通過するガスも多いと考えられる。したがって、反応管内径をビームの最大サイズ径にし、反応管長さをさらに長くして照射効率をあげ、高濃縮フッ化シリコンの高収率化を図る必要がある。

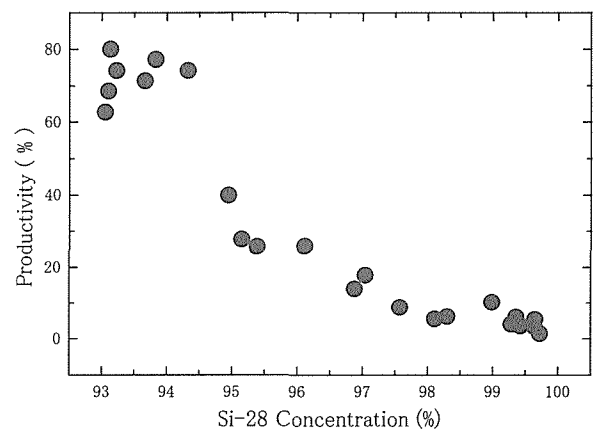


図 12  $^{28}\text{Si}$ 濃縮と収率との関係

本研究では、まずは自然同位体組成より $^{28}\text{Si}$ 濃縮された物理測定用Si単結晶を作製することが目標であるため、上記条件において効率を落とさずに最大濃縮となる95%濃縮 $^{28}\text{Si}$ 素材の作製を図った。なお、これまで、レーザ照射により95%の濃縮 $^{28}\text{Si}$ を含む $\text{Si}_2\text{F}_6$ を約400g製造することができた。

レーザ照射により得られた同位体濃縮フッ化シリコンよりプラズマCVDによりSi膜を製造することを検討した。

図2の装置概略図において、プラズマ中心より下流側、温度約350～450℃でSiの析出が認められた。また、これより低い温度では $\text{SiF}_2$ のポリマーが析出し、温度が高い場合には $\text{SiF}_x$ が析出したSiを逆にエッチングすることがわかった。Siの生成効率は、原料ガス中のSi量に対する析出量の割合から最高28%であった。

図13に、析出した $^{28}\text{Si}$ 濃縮Si薄膜の外観を示す。

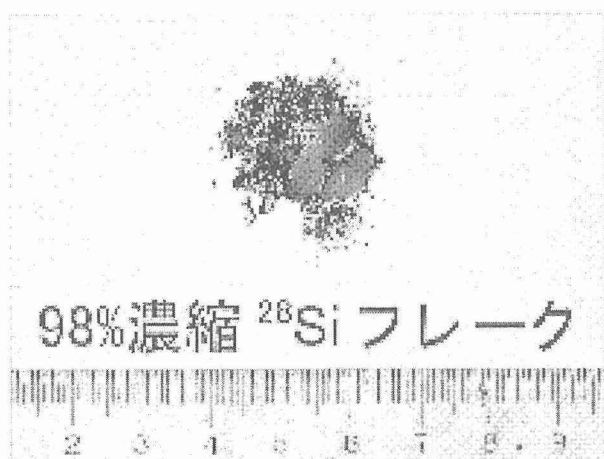


図13  $^{28}\text{Si}$ 濃縮Si薄膜

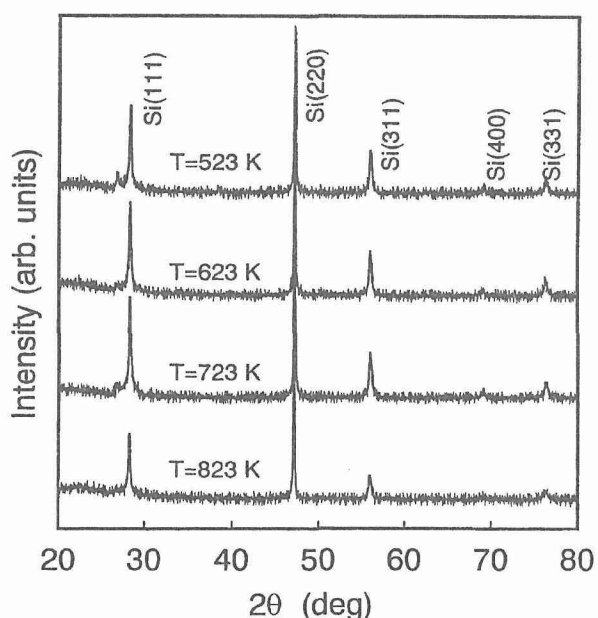


図14 プラズマCVDによりフッ化シリコンより直接分解して得られたSi膜のX線回折結果

図14には約370℃で析出させたSiのX線回折スペクトルの測定結果を示す。(111)、(220)、(311)のSi結晶のピークが観察される。したがって、比較的低温においても結晶性Siが本法により析出させることができることがわかった。原料ガスに $\text{CH}_4$ または $\text{C}_3\text{H}_8$ を添加することにより、比較的容易にSiCを合成できるものと考えられるが、化学量論組成の材料を得るにはさらに溶解あるいは昇華析出等の操作が必要である。この薄膜のシリコン同位体比測定を測定したところ、ほぼ、分解前のガス中組成と一致した。以上のように、結晶性の同位体Si膜が温度350-450℃の範囲で容易に合成することができることがわかった。

#### 4. まとめ

$\text{Si}_2\text{F}_6$ ガス中の $^{28}\text{Si}$ 濃縮に関して99.72%まで濃縮することができた。しかしこの濃度での収率は5%程度にとどまった。濃度が約95%では $\text{Si}_2\text{F}_6$ の収率は50%以上となった。これまで、レーザ照射により95%の濃縮 $^{28}\text{Si}$ を含む $\text{Si}_2\text{F}_6$ を約400g製造することができた。今後は、反応管内径をビームの最大サイズ径にし、反応管長さをさらに長くするなどして照射効率をあげ、高濃縮フッ化シリコンの高収率化を図る必要がある。

プラズマCVD方法でシリコンフッ化物を分解してSi結晶膜を得ることができた。グロー放電質量分析(GDMS)による薄膜中の同位体組成分析の結果、ほぼ所定の濃度の $^{28}\text{Si}$ が得られた。他方、作製したSi膜中に金属不純物が含まれたが、高純度のシリカ反応管を使用することにより、金属不純物を1ppm以下に制御可能であることがわかった。現在、同位体濃縮フッ化ガスより単結晶育成用に $^{28}\text{Si}$ 同位体薄膜製造を進めている。

#### 謝 辞

Si同位体組成分析に関して、GDMS法でご協力いただいた物性解析研究部伊藤真二氏に感謝する。

#### 引用文献

- [1] 鈴木裕, 荒木弘, 野田哲二, 赤外レーザ照射によるSi同位体の濃縮, 日本金属学会誌, 61 (1997), 145.
- [2] H. Suzuki, Y. Takeuchi, S. Ito, I. Shiota, T. Noda, On-line formation of Isotopically controlled Si films from fluoro-silane, J. Surface Analysis, 4 (1998), 372.

#### 研究発表

(口頭)

- 1) 高Z材料の誘導放射能評価と今後の課題, 野田, 核融合科学研究所研究会, 土岐, 1997.3
- 2) SiCf/SiC複合材料研究の最近の状況について, 野田,

- FFHR研究会,東京,1997.6
- 3) Low Activation Issues in refractory metals for fusion, T.Noda, IEAWS on Refractory Metals, 仙台,1997.10
  - 4) Impurities and evaluation of induced activity of V alloys, T.Noda, IEAWS on vanadium alloys, 仙台,1997.10
  - 5) Formation of Nano-crystalline SiC Films by Laser CVD at Low Temperatures, H.Suzuki, H.Araki, T.Noda, 2nd Int' l Sym. on Advanced Phys. Fields,つくば,1997.2
  - 6) Silicon Isotope Enrichment for Low Activation, T.Noda, H.Suzuki, H.Araki,ISFNT-4, 東京,1997.4
  - 7) 原子力材料用核反応データベースの構築, 藤田,内海,野田, 原子力学会,那覇,1997.10
  - 8) A Material Information System using by Internet, M.Fujita,T.Yokokawa,T.Noda, 14th SMiRT,Paris,1997.8
  - 9) High Enrichment of Silicon-28 Isotope by Infrared Laser Irradiation, H.Suzuki,H.Araki,T.Noda,ICFRM-8,仙台,1997.10
  - 10) Thermal conductivities of Isotope Controlled Boron Single Crystals, 野木、米岡、田中、本多、平野、野田, 金属学会,仙台,1997.10
  - 11) Si-28の高収率・高濃縮化, 鈴木、荒木、野田,金属学会, 仙台,1997.9
  - 12) プラズマCVDによる同位体濃縮Si薄膜の作製, 鈴木、伊藤、竹内、荒木、野田, 金属学会,仙台,1997.9
  - 13) Impurities and evaluation of induced activity of SiCf/SiC composites, T.Noda, H.Araki, S.Ito, M.Fujita, IEAWS on SiC/SiC, 仙台,1997.10
  - 14) プラズマCVDによる同位体濃縮Si薄膜の作製, 鈴木、伊藤、竹内、荒木、野田, 金属学会,仙台,1997.9
  - 15) 同位体材料の機能と応用, 野田, 同位体分離研究専門委員会,和光,1998.3
  - 16) On-line formation of isotopically controlled Si films from fluoro-silane, H.Suzuki, Y.Takeuchi, S.Ito, I.Shiota, T.Noda, 3rd Intl.Symp. APF, Tsukuba,1998.2
  - 17) 自由電子レーザーによるシリコンの同位体濃縮, 鈴木, Lyman,Newnam,荒木、野田、八木, 金属学会, 松山,1998.9
  - 18) Free-Electron Laser Separation of Silicon Isotopes, J.L.Lyman,B.E.Newnam,T.Noda,H.Suzuki, 20th Int. FEL98 conference, Williamsburg, USA,1998.8
  - 19) Si-28濃縮シリコン多結晶のオンライン生成, 鈴木、荒木、野田、八木,金属学会, 東京,1999.3
  - 20) 赤外レーザーによるSi<sub>2</sub>F<sub>6</sub>の同位体選択分解, 野田、鈴木、八木、J.L.Lyman,B.Newnam, 金属学会,1999.3
  - 21) Enrichment of Silicon Isotopes by Infrared Free Electron Laser Irradiation, H.Suzuki, J.L.Lyman, B.Newnam, H.Araki, T.Noda,Y.Yagi, User Meeting of FELIX,Nieuwegein,1999.6
  - 22) 同位体置換CO<sub>2</sub>レーザー, 鈴木、荒木、野田、八木, 金属学会, 金沢,1999.11
- (誌上)
- 1) 赤外レーザー照射によるSi同位体の濃縮, 鈴木、荒木、野田,日本金属学会誌,61(1997),141.
  - 2) Formation of Nano-crystalline SiC Films by Laser CVD at Low Temperatures, H.Suzuki, H.Araki, N.Ishikawa, T.Noda, J.Surface Analysis, 3(1997),426.
  - 3) Preparation of the isotopically controlled B-B105 single crystals by the FZ technique, N.Nogi, T.Hirano, K.Honda, S.Tanaka, T.Noda,J. Surface Analysis, 3 (1998),280.
  - 4) On-line formation of isotopically controlled Si films from fluoro-silane, H.Suzuki, Y.Takeuchi, S.Ito, I.Shiota, T.Noda, J. Surface Analysis, 3 (1998),372.
  - 5) Silicon Isotope Enrichment for Low Activation, T.Noda,H.Suzuki, H.Araki, Fusion Eng. & Design, 41 (1998),173.
  - 6) Enrichment of Silicon Isotopes with Infrared Free-Electron Laser Irradiation, J.L.Lyman, B.Newnam, T.Noda, H.Suzuki, J. Physical Chemistry A, 103 (1998),4227.
  - 7) 材料の放射化解析と評価, 野田,プラズマ核融合学会誌,74(1998),701.
  - 8) 高純度SiC複合材料の製造と同位体制御, 野田,原子力eye,44(1998),60.
  - 9) 金属材料における同位体コントロール, 野田、鈴木、野木,ふえらむ,3(1998),23.
  - 10) Infrared-active A<sub>2u</sub> and E<sub>u</sub> modes in isotopically enriched  $\beta$  rhombohedral boron, N.Nogi, S.Tanaka, T.Noda, T.Hirata, Solid State Communication, 111 (1999),447.
  - 11) Thermal conductivity of isotopically enriched  $\beta$  rhombohedral boron, N.Nogi, T.Numazawa, S.Tanaka, T.Noda, Mater. Trans. JIM, 40(1999),950.
  - 12) Computational approach to the fusion reactor materials, T.Noda, J.Nagakawa, Computational Materials Design, (1999),163.
  - 13)  $\beta$  菱面体ボロン結晶における赤外分光スペクトルの同位体組成依存性, 野木、田中、野田,日本金属学会



誌,63(1999),1157.

- 14) 赤外自由電子レーザ照射によるシリコン同位体濃縮, 野田、鈴木、J.L.Lyman, B.E.Newnam,日本金属学会誌,64(2000),174.

#### 特 許

- 1) 六フッ化二ケイ素の合成法, 野田哲二、鈴木裕、荒木弘、特許第2664048号, 1997.6.
- 2) 高純度同位体シリコン結晶膜の製造方法, 鈴木裕、荒木弘、野田哲二、特願平11-087123, 1999.3
4. CO<sub>2</sub>パルスレーザ装置、鈴木裕、荒木弘、野田哲二、八木晃一,特出願中,2000.5.

# 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

研究区分 科学技術振興調整費流動促進研究

担当研究ステーションおよび研究従事者

評価ステーション

高橋稔彦、松岡三郎、竹内悦男、早川正夫、木村孝仁

材料創製ステーション

津崎兼表、原徹、高木周作、遊佐覚<sup>\*1</sup>

<sup>\*1</sup> 現在：石川島播磨重工（株）

研究期間

平成9年度～平成11年度

## 要 約

鉄鋼材料等のさらなる高性能化に粒界に関する本質的な理解が不可欠になってきている。この研究は、こういう背景のもとに、1) 粒界組織をナノスケールで観察・解析する技術と、2) 粒界を含むナノスケール領域の力学特性を定量的に解析できる技術とを開発し、3) この解析技術を用いて鉄鋼材料の焼戻しマルテンサイト組織を対象に粒界のナノスケール組織が強度発現や破壊の発生に関与する仕組みを明らかにすることを目的に行った。

粒界組織の観察に原子間力顕微鏡(AFM)を用いることを試み、従来観察技術のSEMあるいはTEMでは不可能であった、焼戻しマルテンサイト組織の微細構造を光顕なみの広い領域の中から場所を特定してTEM並の解像度で観察し、各種組織構成単位を定量化する技術を確認した。また、粒界近傍域の力学特性の解析にAFMをベースに開発されたナノ硬さ試験を利用することを試み、数100nmのサイズの組織単位の強度がマクロ強度の発現に至る過程に対して、粒界がいかに関与するかを明らかにすることに成功した。そして、マルテンサイト組織の強化の本質は細粒化強化であり、ブロック境界に存在する炭化物が細粒化強化作用を著しく高めているというマルテンサイト組織の強化機構に関する従来の仮説の見直しを迫る知見を得た。最後に、粒界破面上で場所を特定して観察することができるAFMを開発した。長尺レバーと背高探針の形状、材質の最適化とAFMにSEMを複合化させることによってFE-SEMより高い解像度で粒界破面を観察することに成功した。

## 1. 緒 言

結晶粒界に関する研究は材料研究の主要課題であるが、近年その工業的、学問的重要性は一段と増している。例を鉄鋼材料にとれば、地球環境問題の解決あるいは資源の効率的な利用のために、自動車部材の高強度化や鋼構造物の長期信頼性の抜本的な向上が求められているが、解決の鍵を握るのが粒界破壊の形態をとる水素脆化（遅れ破壊）や疲労破壊の克服であることからその重要性は容易に理解されよう。

水素脆化などの研究が長年の努力にもかかわらず閉塞状況を打破できない最大の理由は、「粒界」に関する知見が不十分なことにありと考える。

たとえば、鋼では高強度部材には焼戻しマルテンサイト

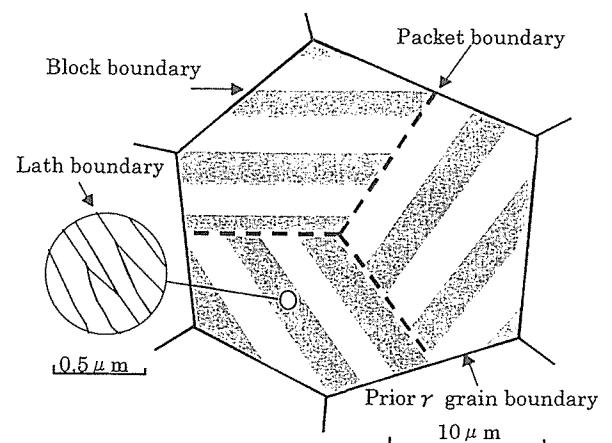


図1 マンテルサイト組織の模式図

組織を使用する。この組織は、図・1に模式的に示したように、大きい方から順に数10  $\mu\text{m}$ の旧オーステナイト粒、パケット、ブロック、そして数100 nmのラスで構成され、さらに各組織単位の境界には数nmから数10 nmの炭化物が存在している。粒界破壊を問題とする場合、粒径・粒界組織そしてこれらに支配される粒界近傍の局所領域の力学特性、さらに局所領域の力学特性がマクロな強度や破壊現象の発現に至るシステムを明らかにすることが必要であるが、現状では我々はその手段を持ち合わせていない。

本研究は、「粒界」に関する研究の発展の鍵は、革新的な「粒界解析手法」の確立が握っているとの認識のもとに、

- 1) 粒径・粒界組織をナノメートルスケールで観察・解析する手法と
- 2) 粒径・粒界組織に支配される粒界近傍のナノメートル領域の力学特性を定量的に解析する手法とを開発し、さらに
- 3) これらの手法を用いて局所領域の力学特性がマクロな特性の発現に関与する仕組みを

明らかにすることを目的に行った。

ナノスケール組織観察技術に、従来の観察手法のTEMやSEMの持つ様々な制約を超える手法として原子間力顕微鏡(AFM)を利用することに着眼した。また、ナノメートル領域の力学特性の測定にナノ硬さ試験を利用することに着眼した。さらに、粒界破面上の組織、変形様相の高分解能観察技術として、AFMを利用した破面観察技術の開発を進めた。

解析手法の開発とそれを利用するナノ・マクロ連関機構の解析にあたっては、高強度焼戻しマルテンサイト組織を対象に選んだ。自動車部品の高強度化などのために最も重要性が高く、かつ図・1に示したように極めて複雑な微細構造を持つためにその実体に関する知見が欠けていること、それ故にこれを対象にして開発された解析手法は広い展開力を持つと考えたことが選択の理由である。

## 2. 粒界組織構造のナノスケール観察・解析技術の確立

### 2.1 焼戻しマルテンサイト組織の粒界組織に関する研究の現状

低合金鋼焼戻しマルテンサイト組織には、先の図・1に模式的に示すように旧オーステナイト( $\gamma$ )粒界、パケット境界、ブロック境界という大角粒界があり、ブロック内には小角粒界のラス境界がある<sup>1-4)</sup>。

これらの粒界に関して、古くからサイズ、粒界組織の両面で研究が行われてきた。

組織構成単位の大きさに関する研究は、強度や靱性と関連づけて1970年代に活発に行われ<sup>3, 5-8)</sup>、低炭素鋼の焼戻しマルテンサイト組織では脆性破壊はパケットを単位として生じることなど、靱性に関わる重要な事実が明らか

にされた。また、粒界組織に関わる研究では、炭化物のサイズや形状に関する研究が、焼戻し脆性<sup>9-11)</sup>や水素脆性<sup>11-13)</sup>などの粒界破壊の発生と関係づけて最近も活発に行われている。しかし、いま対象とする高強度部品用の0.4~0.6%炭素のマルテンサイト鋼になると構成組織単位の大きさあるいは炭化物の存在状態に関する定量的な研究は見あたらない。理由として、Maki<sup>4)</sup>らが指摘するように0.4~0.6%炭素のマルテンサイト鋼では、従来の組織観察手法ではパケットやブロックを明瞭に分別して観察する手段、粒界上の炭化物を観察・定量化する手段がなかったことが挙げられる。

### 2.2 粒界組織観察技術に必要な要件と現状技術の限界

焼戻しマルテンサイト組織を持つ鋼の強度の発現機構や粒界破壊現象を粒界の組織構造あるいは粒径と定量的に関係づけるためには、観察手法は以下の要件を備えていることが必要である。

- 1) 数10  $\mu\text{m}$ の旧オーステナイト $\gamma$ 粒、数 $\mu\text{m}$ のパケット、数100 nm以下のブロック、さらにそれより細かいラスを分別して観察し、定量的に解析できる。
- 2) 旧オーステナイト粒界やブロック境界などの各種境界を特定して、その境界上に存在する数nmから数10 nmの析出物のサイズ、形、密度などを定量的に解析できる。
- 3) 上記の解析を試料中の場所を特定して解析できる(見たい場所を選んで見る)。

こういう観点で、従来の粒界組織の観察手法を眺めると、光学顕微鏡では、 $\gamma$ 粒径を求めることは可能である。しかし、炭素量が0.4%を超えるとパケット、ブロックの観察は困難となる。炭化物の観察はサイズの不可能である。SEMでは、光顕と同じように旧 $\gamma$ 粒径を求めることは可能であるが、パケット、ブロックの観察は難しい。各々の境界は旧 $\gamma$ 粒界のように優先的に腐蝕されないこと、またそれぞれ明瞭なコントラストを持つ領域として識別できないためである。粒界上あるいは粒内の炭化物は、組織を深く腐蝕して現出させた上で観察するために解像度は十分ではなく、高密度に析出した粒状炭化物が1個のフィルム状の炭化物と認識されるような例が現れる。TEMは、サイズが1  $\mu\text{m}$ 以下のブロック、ラスおよび数nmから数10 nmの析出物の観察と結晶学的な解析に適した手法であるが、広範囲な領域の組織情報を得ることが難しく、また見たい場所を特定して見るができない、視野中に旧 $\gamma$ 粒界が存在することを保証できないし、観察されるパケット境界あるいはブロック境界が旧 $\gamma$ 粒界に沿う境界であるか否かを明らかにできないなどの問題点を持っている。

本研究では、このような従来法の限界を克服する新しい粒界の組織構造の観察手法として、AFM<sup>14)</sup>を利用することを着想した。

AFMはこれまで主としてSi結晶などの表面形状、原子像観察<sup>15, 16)</sup>などに用いられてきたが、原子レベルの

垂直分解能を持つために微細組織を高解像度で、すなわち高分解能のTEM並に観察でき、探針の走査範囲すなわち観察範囲を光顕やSEM並に広範囲にとって観察できる可能性があると考えたことが着想の背景である。

### 2. 3 AFMを用いた粒界組織観察

#### 2. 3. 1 実験手法

供試材として高強度機械部品用の代表的な鋼である中炭素低合金鋼のSCM440の焼戻しマルテンサイト組織を用いた。引張り強さは1400MPaに調整した。

AFM観察には、デジタル・インスツルメンツ社製のD3000を用いた。最大走査範囲は90 $\mu$ m、高さは5 $\mu$ mである。観察モードは、ばね定数20N/mのシリコンカンチレバーを用い、カンチレバーが300kHzで共振する振動モード（タッピングモード）を採用し、走査速度を0.2Hzとした。カンチレバーとチップから構成される探針部の形状を図・2に示す。探針部のチップ先端は、曲率半径5~20nmで、シリコンウェーハーからエッチングにより一体成形されたものを用いた。

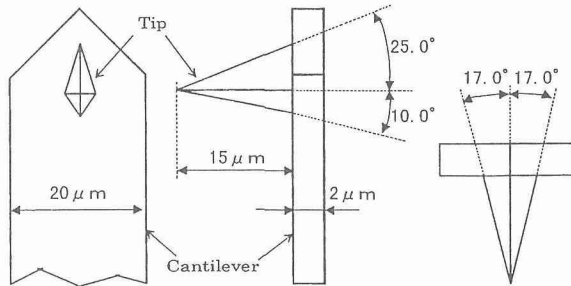


図2 組織観察に使用した原子間力顕微鏡のレバーと探針の形状と寸法

#### 2. 3. 2 観察条件の確立

垂直分解能の高いAFMを用いて金属組織の微細構造を観察するためには試料表面の調整がポイントになる。

図・3は、ナイトールエッチでマルテンサイト組織を現出し、AFMで観察した結果をSEM観察の結果と比較して示したものである。AFM組織の方が像がぼけている。これは、ナイトールエッチではセメンタイトとフェライトマトリックスで高低差が最大で250nmと大きいため、探針が追従できないことによる。なお、図・3のSEM組織からは、粒界上のセメンタイトがフィルム状であること、ブロックの識別は難しいことが確認される。

さて、上の結果はAFMによって高解像度の像を得るためには試料表面の高低差を小さくする必要があることを示唆している。そこで、電解研磨まで観察することを試みた。結晶面方位あるいはマトリックスと炭化物の間の電解研磨速度差によって微小な凹凸が表面に形成されるので、これによって組織の微細構造を識別できるとの考えによる。

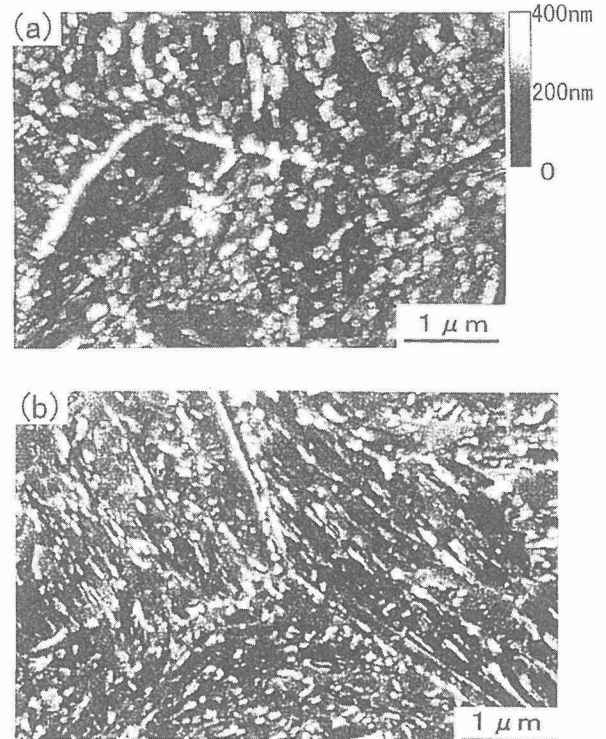


図3 3%ナイトールで腐食されたマルテンサイト組織のAFM像(a)とSEM像(b)

最適電解研磨条件として、バフ研磨後、8%過塩素酸-70%エタノール-12%蒸留水-10%ブトキシエタノール混合液を用い、液温273K、40V・0.8Aで10sec電解研磨するという条件を得た。電解研磨面のSEM組織を図・4に示すが、良く知られているように高低差の小さい電解研磨面では明瞭な像を得ることは出来なかった。

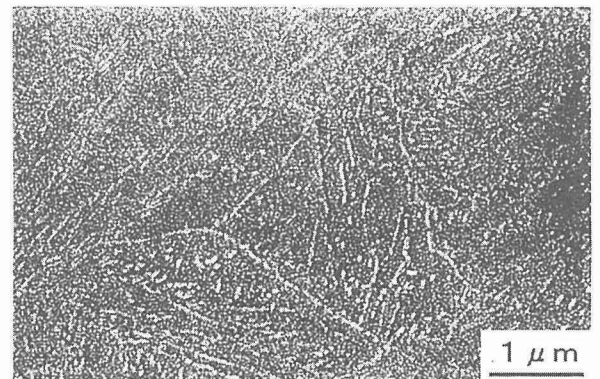


図4 マルテンサイト組織の電解研磨面のSEM像

#### 2. 3. 3 観察結果と考察

図・5にAFM組織を示した。写真の右肩には試料表面の高さと白黒コントラストの関係を示した。セメンタイトとフェライトマトリックスの高低差は50nmである。マ

トリックスに黒白のコントラストで識別できる領域が存在することを明瞭に観察できる。炭化物も図・3のSEM観察よりはるかに明瞭に観察でき、フィルム状に見えた炭化物も粒状の炭化物の集合であることが分る。さらに炭化物の析出状態をマトリックス組織と対応づけて観察することができる。

マトリックスの黒白のコントラストは、電解研磨速度の違いによる表面高さの差を表している。b c cの電解研磨速度は試料表面の結晶方位に依存するので、黒あるいは白の領域として一様な色で覆われた領域は、結晶方位が同じラスの集団であるブロックに相当する。AFM組織で識別されたブロック間の方位差に起因する高低差は、高々10nm程度である。これは、SEM像ではとうてい識別し得ない高低差であり、ブロックは垂直分解能の高いAFMによってはじめて識別可能であることを示すものである。

TEM観察も行いこの試料においてもブロックの観察は可能であることを確認した。しかし、広範囲な領域からブロックサイズなどの平均的な情報を得ること、場所を特定して観察することが難しいことは先に述べたとおりである。

AFM観察によってブロックサイズを定量的に求めることができる。図・6に示すように大半は1 $\mu$ m以下であり、平均0.61 $\mu$ mであった。これは、炭素量0.4%以上のマルテンサイト組織においてブロックサイズを定量的に求めたはじめての結果である。

また、旧 $\gamma$ 粒界あるいはブロック境界と対応させてセメントタイトの析出状態を解析することも可能である。図・5(c)を見ると、白黒のコントラストが異なる領域として識別されるブロック境界には、ブロック内より多量にセメントタイトが析出していること、いずれのブロック境界にも同じようにセメントタイトが析出するのではなく、一方の境界には多量に析出し、他方の境界にはわずかししか析出していないことが見て取れる。これは、セメントタイト析出の核生成の容易さが粒界面方位に強く依存していることを示唆するものであるが、焼戻しマルテンサイトのような組織での報告例は過去にない。

図・7は旧 $\gamma$ 粒界と対応させてセメントタイトの析出状況を解析する方法を示したものである。すなわち、最初にAFM組織像を得、ついで電解研磨面を旧 $\gamma$ 粒界が優先的に腐蝕される溶液で腐蝕して粒界を現出させ、AFM組織像を得る。両者を重ね合わせることによって、AFM組織で旧 $\gamma$ 粒界を特定することができる。写真から旧 $\gamma$ 粒界にはパケット境界あるいはブロック境界などよりも多量のセメントタイトが析出していることが分かる。また、粒界上の析出頻度の定量化が可能で、この材料では粒界占有率は最大で80%、平均で65%であった。

AFM組織から炭化物サイズを測定することも可能で、図・5の炭化物サイズは30~60nmであった。表面の

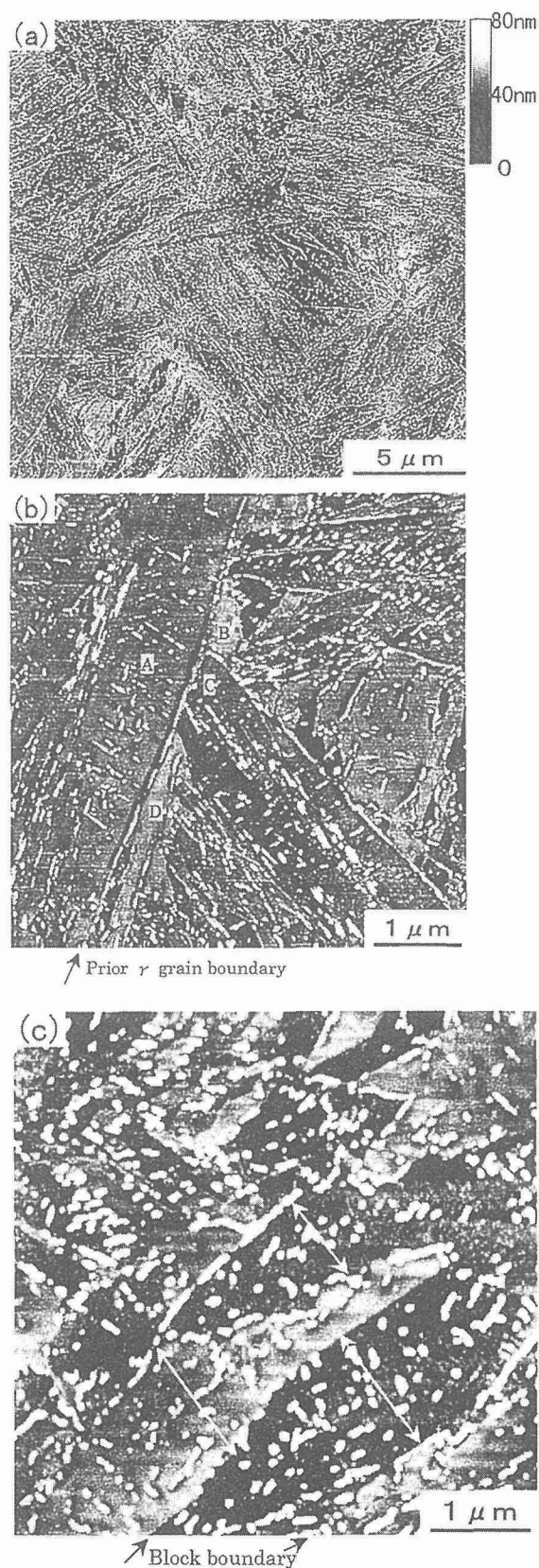


図5 マルテンサイト組織の電解研磨面のAFM像



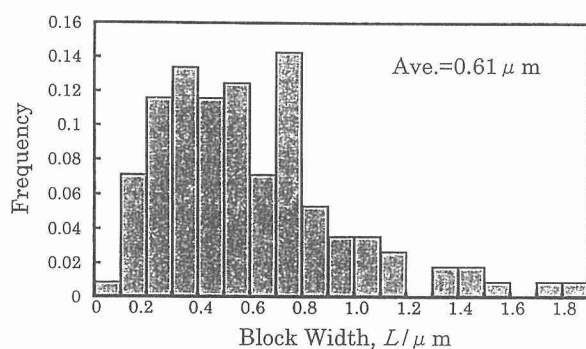


図6 マルテンサイトブロックのサイズ

凹凸を探针でなぞるという制約のためにTEM並の定量性を得るに至っていない。電解研磨条件、探针チップ形状の改善が今後の課題である。

以上の結果は次のように要約される。

- 1) AFMは微細構造を持つ金属組織の観察技術として従来法を大きく超える機能を持つ。
- 2) AFMを用いる組織観察技術の要点は試料表面の凹凸を数10 nm以下に調整することであり、焼戻しマルテンサイト組織では電解研磨条件の最適化によって調整することが可能である。
- 3) この手法を用いることによって、従来の観察技術であるSEM、TEMでは不可能であった中炭素鋼焼戻しマルテンサイト組織の、①数100 nmのブロックを識別しそのサイズを定量化する、②ブロック境界を旧 $\gamma$ 粒界と対応させて観察する、③ブロック境界あるいは旧 $\gamma$ 粒界を特定して、その粒界に存在する数10 nmの炭化物の形態を明瞭に識別し、かつ数量、サイズを定量的に求めることが可能になった。すなわち、顕微鏡の広い領域の中で、場所を特定してズームアップし、TEMなみの解像度で組織を観察し、その大きさを定量化することが可能になった。

### 3. 粒界近傍の局所領域の力学特性解析技術

数100 nmの極微小領域の力学特性を直接実験的に求める手法を我々は現在持っていないが、フェライト鋼のように結晶粒径を求めることができる材料では、強度を結晶粒径に対して整理する方法で、局所的な強度を間接的に推定することは可能である。しかし、中炭素以上の鋼のマルテンサイト組織になると、すでに述べたように組織単位を定量化することは難しく、局所領域の強度を間接的に推定することさえできなかった。

本研究では、微小領域の力学特性の評価手法として原子間力顕微鏡をもとにして開発されたナノ硬さ試験機を、粒界近傍の局所領域（ナノスケール領域）の力学特性の解析に利用することを着想した。

#### 3. 1 実験方法

粒界の力学特性の解析に当研究所において開発されたナノ硬さ試験機を利用することを着想した背景は、この試験

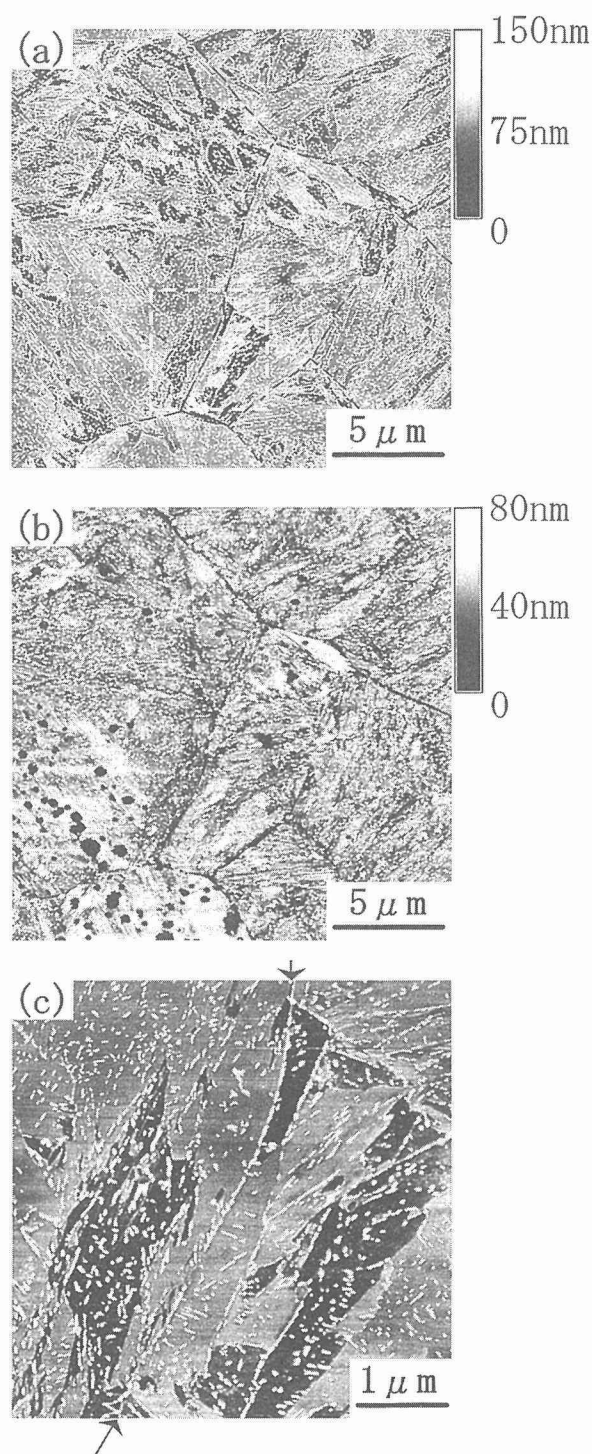


図7 AFM像におけるマルテンサイト組織の旧オーステナイト粒界の同定

- a : 電解研磨面のAFM像（粒界腐食によって現出された旧 $\gamma$ 粒界（b図参照）を黒の破線で示す）  
 b : 粒界腐食後のAFM像  
 c : 電解研磨面の拡大AFM像

機が、

1) ナノ硬さ試験で得られる硬さをビッカース硬さに換算できる、すなわち、ナノからマクロまでの硬さを同じ物差しで評価できる。

2) ナノ硬さを測定する箇所を特定できるという機能を持っている

ためである。以下にまず、この試験機の特徴とこの試験機を用いてナノメートル領域の硬さを定量的に求める方法について紹介する。

図・8に解析に用いたナノ硬さ試験機<sup>17)</sup>を示す。このナノ硬さ試験機は原子間力顕微鏡を利用している点に最大の特徴がある。探針としてダイヤモンド三角錐圧子を使用し、圧子を試料に押し込む力と押し込み深さの関係を取得することによって、ナノスケール領域の力学特性を評価する。本試験機には、測定精度向上のために通常のAFM以下の3点の改良が加えられている。また、AFMをベースにしているために圧痕の位置を組織と対応させて観察できる。

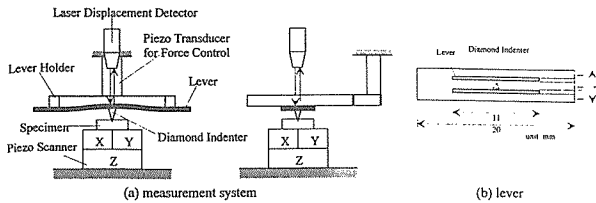


図8 AFMをベースにしたナノ硬さ試験機

- 1) レバーを両持ち式に変え圧子を試料に対して垂直に押し込む。
- 2) 押し込み力と押し込み深さを同時に測定するため、力制御用のピエゾアクチュエーターを追加した。
- 3) 両持ちレバーの垂直変位測定の精度向上のため光学式変位計を使用した。

図・9にこの試験機によって求めた押し込み力-押し込み深さの関係を示した。応力-歪み曲線が得られ、弾性変形、降伏、加工硬化の様相を把握することができる。一定の押し込み力で測定すると硬質材の押し込み深さは浅く、軟質材では深くなる。

ナノ硬さ試験から硬さを定量的に求める方法に関してはいくつかの提案が行われている<sup>18, 19)</sup>が、当所では、純金属の単結晶を用いる方法によってナノ硬さとビッカース硬さの関係式が実験的に確立された<sup>20)</sup>。理由は以下のとおりである。すなわち、多結晶の強度は良く知られているように、 $\sigma = \sigma_0 + k d^{-1/2}$  で記述される。 $\sigma$ はマクロな強度でビッカース硬さ試験によって求められる硬さに対応する、 $\sigma_0$ は単結晶の強度であり、いま求めようとするナノ硬さに相当する、そして $d$ は結晶粒径である。この式が示すところは、 $\sigma = \sigma_0$ なる条件を満たすように、すなわち

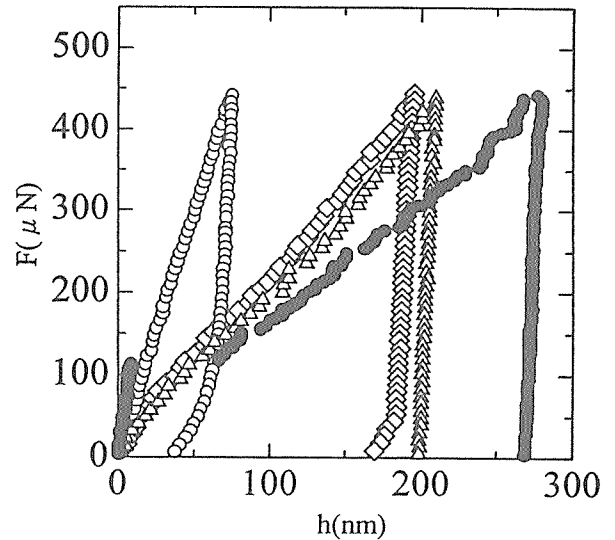


図9 ナノ硬さ測定における押し込み荷重-押し込み深さ曲線

○：マルテンサイト鋼  
△：ベイナイト鋼  
●：フェライト鋼

単結晶を用いてビッカース硬さ試験とナノ硬さ試験を行うことが、最も正確にナノ硬さ試験の押し込み深さとビッカース硬さを関係づける方法であることである。このような考えのもとに、硬さの異なる3種の金属、鉄、モリブデン、タングステンの単結晶の(001)面を用いて、ビッカース硬さ試験とナノ硬さ試験を行い、ナノ硬さ試験の押し込み深さとビッカース硬さの関係が求められた。図10にその関係を示した。なお、試料調整に際しては、測定面を電解研磨すれば表面の加工硬化の影響を除くことができることがあらかじめ確認されている。

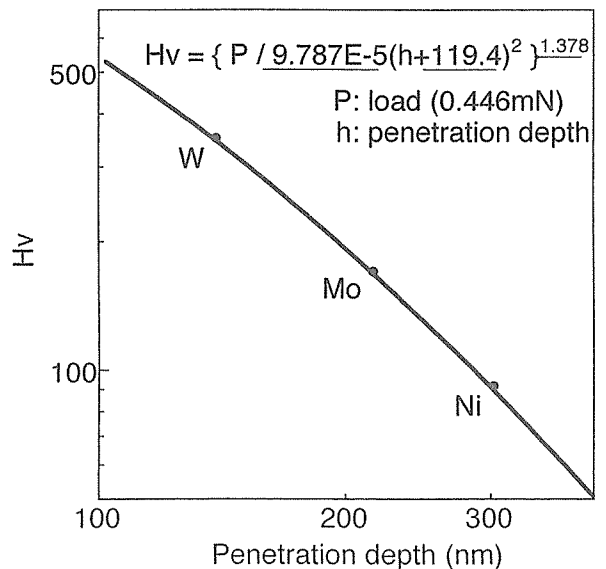


図10 ナノ硬さ測定における押し込み深さのビッカース硬さへの換算

### 3. 2 結果と考察

供試材には、引張り強さ1400MPaのSCM440鋼マルテンサイト組織を用いた。

広範囲の荷重でナノ硬さ試験を行うため、ばね定数が300N/mと2.4kN/mのレバーを用い、それぞれ対稜角60°と115°の圧子を取り付けた。マイクロビッカース硬さ試験は荷重範囲を0.25N～5Nにとって行った。荷重を広範囲に変えた理由は、塑性変形領域を広く変化させ、たとえば粒界の影響を全くうけない領域、粒界1個の影響を受ける領域、多数の粒界の影響を受ける領域の硬さを測定するためである。

図・11に、押し込み荷重を0.23mN～5Nに変えた硬さ試験で求められた硬さと、その荷重に対する圧痕サイズの関係を示した。圧痕サイズにして3μm以下の硬さはナノ硬さ試験によって求め、圧痕サイズ10μm以上の硬さはマイクロビッカース硬さ試験によって求めた。

圧痕サイズが10μmを超えると、硬さは一定でHv450で、引張り強さに対応する硬さとなっている。しかし、圧痕サイズが10μmより小さくなると、圧痕サイズの減少とともに硬さが低下し、マクロ硬さ450のマルテンサイトの圧痕サイズが100nm程度となるような微小領域の硬さは半分以下の200となっている。

図・12にこの試料のAFM組織写真を示したが、平均ブロックサイズは0.6μm、パケットサイズは10μm、旧オーステナイト粒径は20μmである。図中に、それらの組織単位と圧痕サイズを比較するために、3つの3角錐圧痕を模式的に重ねて示した。また、圧痕サイズから推定される塑性変形域の大きさを破線で示した。100nmサイズの圧痕(矢印)は1個のブロック内に打たれている。

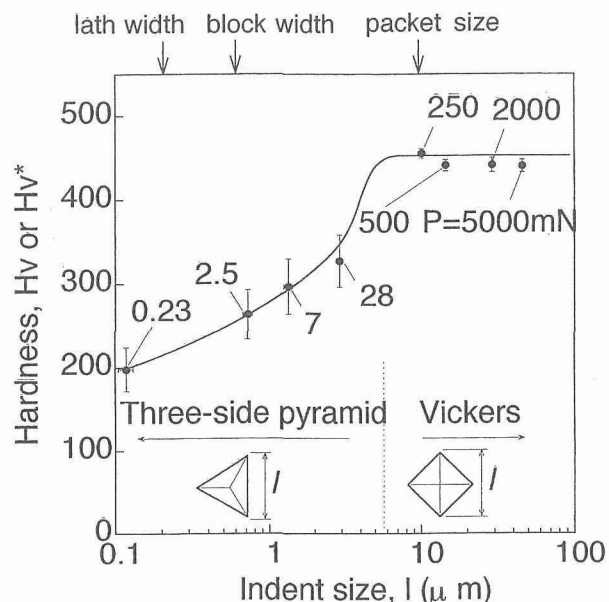


図11 マルテンサイト組織におけるナノ硬さ試験の圧痕サイズ(塑性変形域サイズ)と硬さの関係

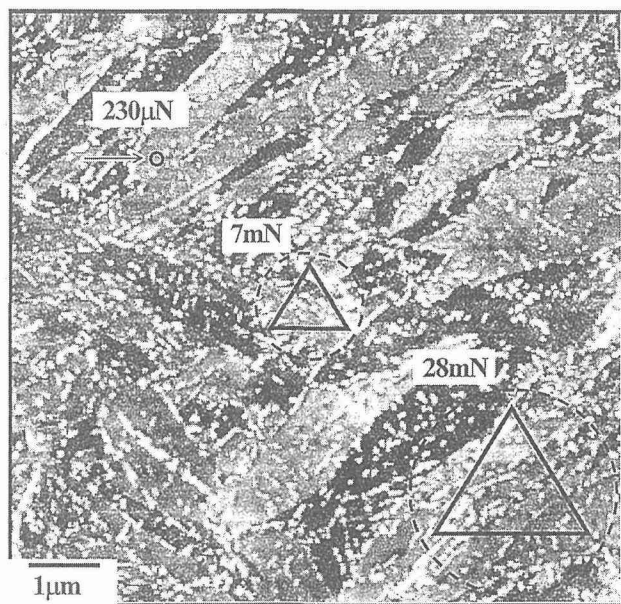


図12 マルテンサイト組織と圧痕サイズの関係

図・11には組織単位を付記した。

図・11から以下のことが分かる。

- 1) 何個かのラスで構成されるブロック内の強度はマクロ硬さの1/2程度である。
- 2) 塑性変形域がブロック境界を超えると硬さが増加し始め、約10個のブロックを含む領域を塑性変形させるような応力でマルテンサイト組織のマクロ硬さは決定されている、すなわち、マルテンサイト組織の硬さを決める最も主要な組織要因はブロックサイズである。
- 3) パケット境界あるいは旧 $\gamma$ 粒界はマクロ強度にほとんど影響しない。

なお、この最後の結果はKraussの結果<sup>7)</sup>と一致するものである。

これは、高炭素鋼のマルテンサイト組織の強度は、その80%以上がラス内およびラス境界に析出した微細な炭化物および高密度の転位によるものである、すなわちブロック内の硬さはマクロ硬さの80%以上であるという、従来のマルテンサイト組織の強度発現機構に関して広く認められている仮説<sup>21)</sup>の修正を迫る新知見である。

このように、「ナノ硬さ試験を用い、硬さ測定の圧痕サイズ(塑性変形領域)を100nmから数10μmの範囲に順次変化させる」という、この研究において開発した方法は、強度発現上の最小組織単位が数100nmである材料(鉄鋼材料組織は全てこの範囲である)においては、最小組織単位の強度を定量的に求め、その集合体であるバルクの強度を定量的に求め、そしてバルクの強度の発現に粒界の存在がいかに関与するかを定量的に明らかにする、という目的に対してきわめて有効な方法である。そして、この方法を用いることによって、粒界を含む局所領域の力学特性、そしてこれがマルテンサイト組織のマクロ強度の発現に至



る過程を定量的に解析することが可能になり、マルテンサイト組織の強度発現機構の本質に迫る知見の取得も可能になった。

#### 4. 粒界組織・力学特性がマクロ特性の発現に關与する仕組みの解析

ここで確立した組織観察技術と力学特性解析技術を利用して、マルテンサイト組織の「粒界」が、強度あるいは破壊といったマクロ特性の発現に關与する仕組みを解析した。

##### 4. 1 焼戻しマルテンサイト組織の強度発現機構

供試材として、粒界組織を大きく変化させることを目的にSCM440鋼の通常焼入れ・焼戻し材、その改良オースフォーム材および結晶粒径 $1\mu\text{m}$ のフェライト単相材を用いた。改良オースフォーム材は、1323K加熱、810Kで50%圧延後水冷、803K10secの高周波焼戻しの条件で作成した。

図・13に改良オースフォーム材と通常の熱処理材のAFM組織を示した。改良オースフォーム材ではブロックが微細化されていること、ブロック内の炭化物が微細で量が多いこと、そしてブロック境界、旧 $\gamma$ 粒界に析出している炭化物の形態が通常熱処理材とは異なることが明瞭に観察できる。

図・14に旧 $\gamma$ 粒界上の炭化物の長さを測定した結果を示した。通常の熱処理材と改良オースフォーム材の炭化物の平均長さそれぞれ103nm、73nm、最大長さはそれぞれ531nmと194nmであった。平均長さと最大長さのいずれも通常熱処理材の方が長い。中でも最大長さの差が顕著である。

さて、図・15に、改良オースフォーム材と通常の焼入れ焼戻し処理材の、また図・16には通常の焼入れ焼戻し処理材とフェライト鋼の硬さと圧痕サイズの関係を示した。

改良オースフォーム材のブロックサイズは、 $0.4\mu\text{m}$ 程度まで微細化されているが、最小荷重の圧痕は1個のブロック内に正確に形成されている。結果と考察を以下に記す。  
1) 改良オースフォーム材およびフェライト鋼の硬さは、通常の熱処理材の硬さと同じように粒内硬さと粒界(境界)の存在に起因する硬さの和で与えられる。すなわち、3種類の材料とも強度 $\sigma$ は、 $\sigma = \sigma_0 + k d^{-1/2}$ で与えられる。1個の結晶粒内の硬さ( $\sigma_0$ )にも3者の間で差があるが、それ以上に粒径に依存する硬さ(マクロ硬さとブロック1個の内部の硬さの差、 $k d^{-1/2}$ )に3者の間で顕著な差があり、通常の熱処理材が最も大きく、オースフォーム材がこれに次ぎ、フェライト鋼では非常に小さい。これは、結晶粒が同じように微細化されても、粒界組織によって、粒界の強度増加への寄与が大きく変化することを示す注目すべき新知見である。すなわち、結晶粒界に存在する炭化物が粗大でかつ多い通常熱処理のマルテンサイト組織で強度増加へ

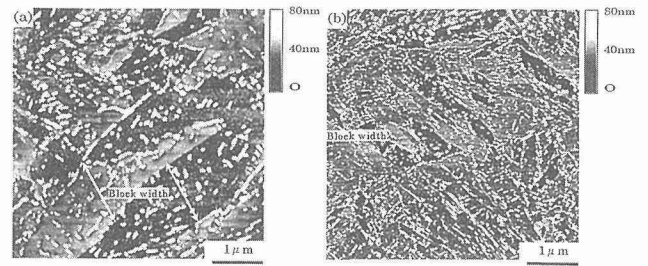


図13 通常の焼入れ焼戻し処理によるマルテンサイト組織 (a) と改良オースフォームによるマルテンサイト組織 (b) のAFM像

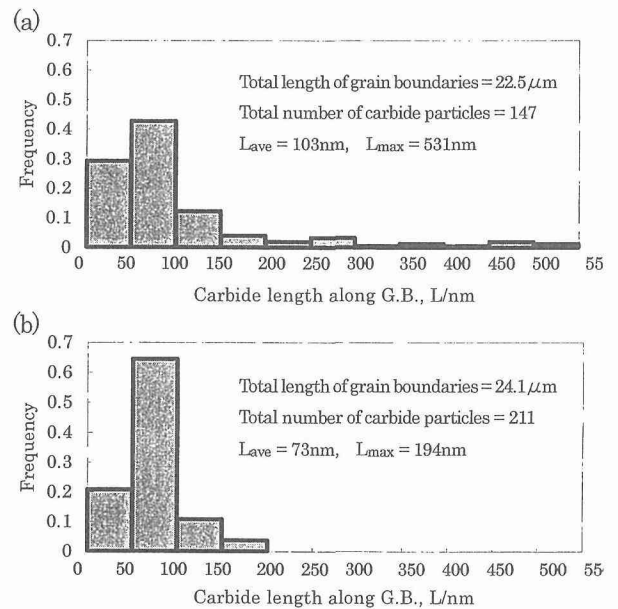


図14 通常の焼入れ焼戻し処理によるマルテンサイト組織 (a) と改良オースフォームによるマルテンサイト組織 (b) の粒界炭化物のサイズ

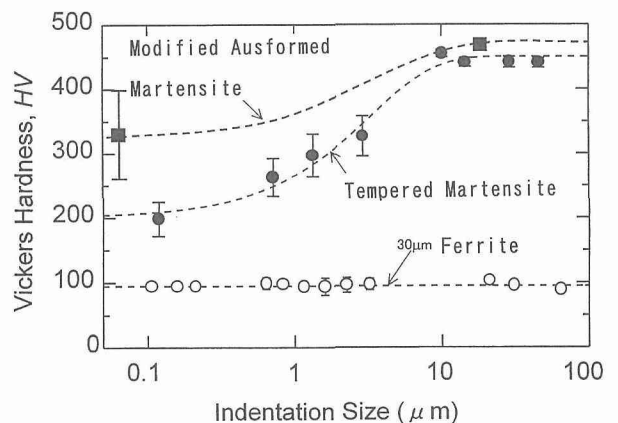


図15 通常の焼入れ焼戻し処理によるマルテンサイト組織と改良オースフォームによるマルテンサイト組織のナノマクロ硬さ

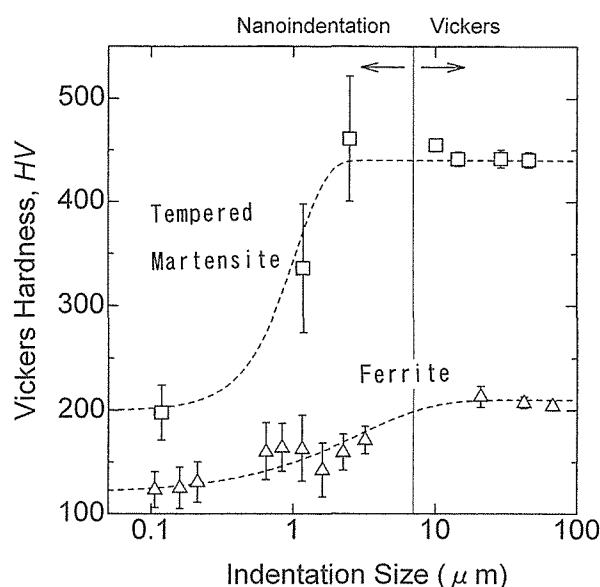


図16 焼戻しマルテンサイト組織とフェライト組織（粒径1  $\mu\text{m}$ ）のナノ・マクロ硬さ

の粒界の存在の寄与が大きく、改良オースフォーム材のように粒界の炭化物量が少なくかつ小さいマルテンサイト組織になると、粒界の強度増加への寄与が小さくなり、粒界に炭化物が存在しないフェライト鋼では粒界の強度増加への寄与は非常に小さい。

3) 粒内強度は改良オースフォーム材で最も高く、フェライト鋼で最も低い。改良オースフォーム材ではブロック内微細炭化物が多く転位密度が高いこと、フェライト粒にはわずかな転位と固溶Mn、Siしか存在していないことに基づく自然な結果である。

4) 改良オースフォーム材と通常熱処理材では、マクロ強度は同じでも試料内の硬さ分布は異なり、改良オースフォーム材では力学的な均一性が高い。すなわち、マルテンサイト組織ではマクロ強度は同じでも、粒内組織そして粒界組織を制御することによって、力学的な均一性、こう言って良ければ粒内強度と粒界強度のバランスが異なる材料を作り分けることが可能である。

これは材料創製、たとえば水素脆化特性向上のために極めて重要な知見である。

以上、第3章に記した結果と併せて、マルテンサイト組織の強度発現機構の特徴は、「マルテンサイト組織の強度を支配する最も主要な組織要因はブロックサイズであり、高い強度が発現する理由は、ブロックサイズが著しく微細であることと、粒界に炭化物が多量に存在することである。」

と要約することができる。この結論は、ナノスケール領域の力学特性を組織と対応させて解析することができる手法が確立されたことによって、はじめて得られたものであることを改めて強調したい。

なお、図・15と図・16には細粒化強化の機構を考察する上で重要な知見が示されている。すなわち、2粒にまたがる領域を塑性変形させる応力はその材料のマクロ強度よりはるかに低く、10個程度の結晶粒にまたがる領域を塑性変形させる応力がマクロ強度に対応している。また、粒径は同じでも粒界組織によって粒界の強度増加への寄与は大きく異なる。これは、一方の結晶粒で塑性変形が始まり、それによって結晶粒界に転位が集積し、その応力集中で隣接する結晶粒に塑性変形が伝播する過程がマクロ強度を決めるという考え方<sup>2,2)</sup>では説明が難しく、隣接する10個程度の結晶粒を粒界のcompatibilityを維持しながら変形させる応力がマクロ強度を決めるという考え方<sup>2,3)</sup>の妥当性を裏付けている。詳細な解析は今後の課題である。

## 5. A F M破面観察装置の開発

粒界破壊の様相と組織との直接的な関係に関する情報を、F E - S E Mよりもさらに高い解像度で得ることを目的に、A F Mを用いた破面観察装置の開発を行った。

粒界破面は複数個の粒界にまたがる領域では、図・17に示すように数10  $\mu\text{m}$ の凹凸を有している。A F Mは平滑表面の原子レベルの幾何学的な形状を観察するための装置である。そのために、探針の高さも20  $\mu\text{m}$ 程度と低く、また探針を把持するレバーの長さも500  $\mu\text{m}$ 程度と短く、このままでは、探針を破面に近づけることができない。従って、粒界破面観察用のA F M装置の開発に当たっては、平滑表面を観察する場合と同程度の解像度を持つ背高探針と長尺レバーおよび変位検出法を開発することが要点になる。さらに、我々は破面上の場所を特定してA F M観察することができる機能を併せ持たせることも目指した。

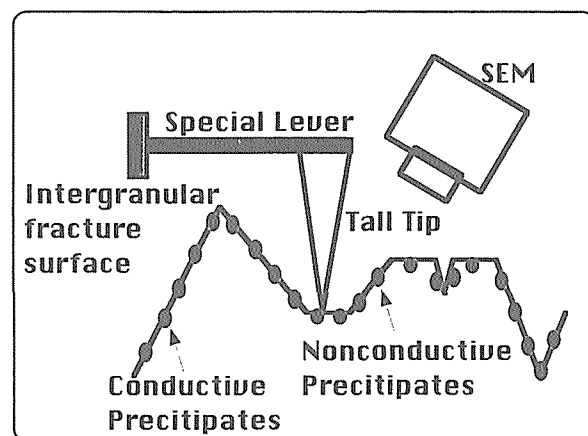


図17 ナノスケール粒界破面観察装置の構想図

### 5. 1 装置の開発経過

背高探針と長尺レバーを用いる場合の問題点として、

- 1) レバー、探針が大きくなって重量が増える結果、ばね

定数が大きくなって微細測定が難しくなり、また測定面が傷つく。

2) レバーの上下移動をレーザー光変位計で測定するが、レバーが大きくなるためレーザー光の反射面の面積が増え、測定精度が低下する。

などが挙げられる。これらの問題の解決をめざして試行を繰り返した結果、以下にまとめるように、通常探針による平滑表面の観察と同程度の解像度で観察できる背高探針と長尺レバーをほぼ完成させるまでに至った。

図・18に開発経過を示した。通常レバーとの比較のために観察にはアルミナ溶射膜を使用した。なお、比較に用いたAFMの探針の材質はシリコン、高さは10μm、レ

バーの材質は同じくシリコン、寸法は長さ450μm、幅30μm、厚さ2μm、ばね定数は0.1~20N/mである。

1) 第1ステップ：背高探針に対応できるレバーは、通常レバーに比べて大きくなる。そこで重い探針でも安定して把持できるレバー形状を設計・製作するために、レバーの材質にはステンレス鋼SUS304を用いた。フォトリソグラフィ法を用いたエッチング処理により、所望の寸法にμmの精度で加工できるためである。探針にはSTMで使用されている白金を用いたが、これは高さを任意に設定できるとともに、原子像を取得できるほどに探針先端を鋭くすることができるためである。寸法はレバーの長さ1.

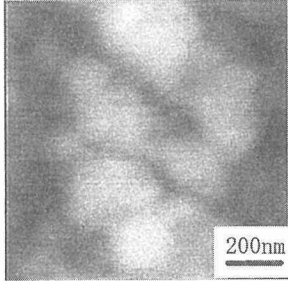
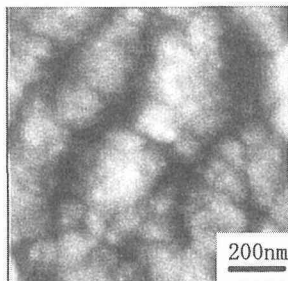
背高探針レバー開発のプロセス		
	背高探針レバー像	AFM 像(スタンダード用アルミナ溶射膜)
第1段階	<div></div> <div><p>・背高探針レバーの考案と試作</p><p>(1)材質 レバー：SUS304、探針：白金、</p><p>(2)寸法 レバー：幅500μm、厚さ20μm、探針：高さ500μm</p><p>(3)仕様 ばね定数：40N/m</p><p>・改良点：(1)レーザー照射部くり抜き構造の最適設計 (反射されるレーザースポット径の最適化)</p><p>・問題点：(1)金属探針の磨耗が大きいくこと。 (2)ばね定数が大きすぎること。 (3)レーザーの反射率が小さいこと。</p></div>	<div></div>
第2段階	<div></div> <div><p>・背高探針レバーの高度化</p><p>(1)材質 レバー：SUS304、探針：ダイヤモンド</p><p>(2)寸法 レバー：幅1mm、厚さ10μm 探針：長さ500μm</p><p>(3)仕様 ばね定数：10N/m</p><p>・改良ポイント</p><p>(1)ダイヤモンド探針の採用（耐磨耗性の向上）</p><p>(2)レバー形状の最適設計（厚みを半分にし、幅を2倍にして、 レバーの安定性を保持すると共に、ばね定数を4分の1にした）</p><p>(3)レバー表面の精密研磨（レーザー反射率の増大）</p><p>(2)レーザー照射部くり抜き構造の最適設計 (反射されるレーザースポット径の最適化)</p></div>	<div></div> <p>通常レバーと同等レベルの解像度</p>

図18 ナノ破面解析装置の開発経過

5 mm、幅  $500\text{ }\mu\text{m}$ 、厚さ  $20\text{ }\mu\text{m}$ 、探針は高さ  $500\text{ }\mu\text{m}$ とした。ばね定数は  $40\text{ N/m}$ である。

レバーの表面から反射されたレーザー光で変位を検出するが、反射レーザーが広がりすぎて光検出器をはみ出すので、図に示すように孔をくりぬいてその間の部分から反射する光を検出するようにした。

これによって得たAFM像を写真に示すが、通常の探針による像に比べて大きく解像度が劣っている。問題点は、STMより大きな力が作用するAFMでは白金探針の先端が摩耗すること、レバーのばね定数が  $40\text{ N/m}$ では大きすぎて試料の凹凸に精度良く追従できなかったこと、レバー表面からのレーザー光の反射効率が不足していたことである。

2) 第2ステップ：探針の材質を摩耗に強いダイヤモンドに変更し、ばね定数を小さくしかつレバーの安定性を高めるために、レバーの厚さを  $1/2$  に、幅を2倍の  $1000\text{ }\mu\text{m}$ とした。ばね定数は通常レバーなみの  $10\text{ N/m}$ とすることができた。また、レバー表面を精密研磨してレーザー光の反射効率の改善も図った。

その結果、解像度は大幅に改善され、写真から分かるように通常レバーなみの解像度が得られるようになった。

## 5. 2 破面観察

上記のようにして開発されたAFM利用破面観察装置を用いて粒界破面の観察を行った。

図・19には  $0.53\%\text{C}-0.25\%\text{Si}-0.8\%\text{Mn}$  鋼を  $1223\text{ K}$  加熱焼入れ、 $453\text{ K}$  焼戻しの条件で作製したマルテンサイト鋼を引張り試験した際に現れた粒界破面を示した。非常に脆性的な粒界破壊であるが、破面の様相はFE-SEM像に比べてはるかに高い解像度で観察することができ、破面上に数  $10\text{ nm}$  の炭化物が多量に存在していることが認められる。また、破面上に破壊に伴う変形によって生じたと見られる模様も観察することができる。

図・20には、遅れ破壊研究に使用した試験片の粒界破面を観察した結果を示した。FE-SEM像に比べると破面のナノスケールの様相を明瞭に観察できるが、図・19の像に比べれば鮮明さは劣っている。これは、遅れ破壊で形成された粒界破面の凹凸が非常に大ききことに起因するものである。これは、個々の粒界破面の凹凸が大きい場合には、直接破面をAFM観察することは難しく、破面のレプリカを取って観察すべきことを示唆している。この装置の使用はこれから本格化させる段階であるが、直接観察に

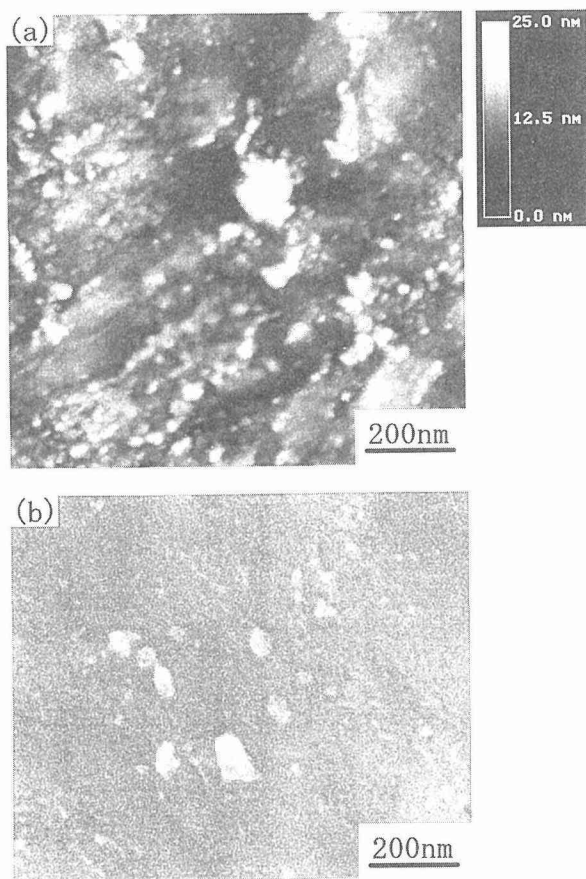


図19 S53C鋼マルテンサイト組織（1800MPa）のねじり試験において生成した粒界破面 (a)：AFM像、(b)：SEM像

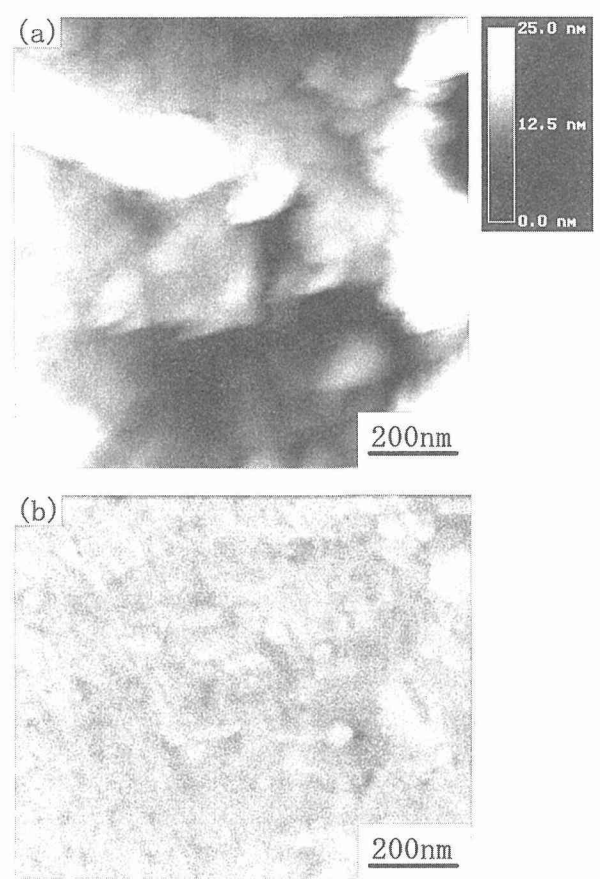


図20 SCM440鋼の遅れ破壊によって生成した粒界破面 (a)：AFM像、(b)：SEM像

適した破壊形態の検討、また破面の直接観察から得られる情報の種類の見極めなどの検討から進めていきたいと考えている。

また、この装置にはSEM機能を付け、破面上の場所を特定して観察できる機能を付けた。図・21のSEM写真にAFMのレバーが見えている。

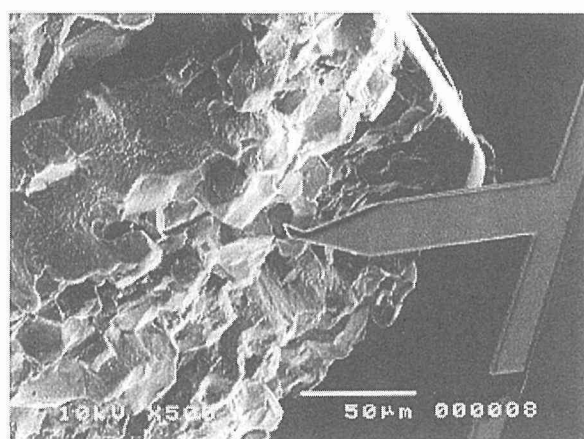


図21 AFMとSEMを複化した粒界面観察装置

## 6. 結 論

本研究は、「粒界」に関する研究を飛躍的に発展させるために、

イ) 粒界組織をナノスケールで観察・解析する技術、ロ) 粒界を含む局所領域の力学特性を定量的に解析する技術を確認し、さらにこの手法を用いることによって、ハ) 焼戻しマルテンサイト組織の強度発現機構を明らかにすることとした。結論は以下のように要約される。

### 1) 粒界組織観察技術の確立

- (1) 原子レベルの垂直分解能を持つ原子間力顕微鏡(AFM)を、ナノスケールの微細構造を持つ金属組織の組織観察技術として利用することを着想し、光顕なみの広い領域の中で場所を特定して高分解能TEMなみの解像度で組織を観察できる技術を確認した。
- (2) 中炭素鋼焼戻しマルテンサイト組織を構成する数10 μmの旧γ粒界、パケット、数100 nmのブロックを明瞭に識別して観察し、サイズを定量化することに成功した。また、ブロック境界を旧γ粒界と対応させて観察することも可能になった。
- (3) ブロックあるいは旧γ粒の粒界を特定して、粒界上の数10 nmの炭化物の析出挙動を粒界形状と対応させて解析し、さらに炭化物の形態、サイズ、占有率を定量化することが可能になった。

### 2) 粒界近傍域の力学特性の解析技術

- (1) 当所において開発されたAFMをベースにするナノ硬さ試験機を用いてナノスケール領域の力学特性の定量的解析手法を確立した。
- (2) 硬さ測定の前荷重(塑性変形域の大きさ)を100 nmから数10 μmの範囲に順次変える方法によって、マクロ強度の発現に粒界が関与する仕組みを定量的に解析することが可能になった。
- 3) ナノ粒界解析手法の活用による焼戻しマルテンサイト組織の強度発現機構の解析

ナノスケール観察技術とナノ領域の力学特性解析技術を用いて焼戻しマルテンサイト組織の強度発現機構を解し、以下のことを明らかにした。

- (1) マルテンサイトブロックの内部の硬さはマクロ硬さの半分程度を占めるに過ぎない。
- (2) 焼戻しマルテンサイト組織の強度を決める最も主要な組織要因はブロックサイズである。
- (3) 結晶粒径は同じでも粒界に炭化物が存在すると粒界の強度増加への寄与は大きく増加する。
- (4) 焼戻しマルテンサイト組織において高い強度が発現する理由は、ブロックサイズが著しく微細なことでブロック境界に多量の炭化物が存在することである。
- (5) 以上の知見は焼戻しマルテンサイト組織の強度の80%以上は焼戻し時にラス内、ラス境界に析出した微細な炭化物と高密度の転位による、すなわちブロック内の強度はマクロ強度の80%以上であるという強化機構に関して広く認められている学説を見直す必要があることを示唆する重要な知見である。

### 4) 破面観察用AFMの開発

複数個の粒界にまたがる領域において結晶粒単位で数10 μmの凹凸を有する粒界破面を観察できるAFMを開発した。半導体表面などの観察用AFMと同等のばね定数を有し、かつ安定性の高い背高探針と長尺レバーを開発し、さらにAFMとSEMを複合化することによって、破面上の場所を特定し、かつFE-SEMよりも高い解像度で破面を観察できる。

### 5) 今後の研究方針

以上、本研究では、従来の粒界解析手法の限界を大きく超える「粒界組織観察手法」と「粒界を含む局所領域の力学特性解析手法」を開発し、粒界研究に新たな展望を開くことができた。今後は、この方法を用いて粒界が関わる様々な現象の本質を明らかにし、革新的な材料創製の研究へ重点を移していきたい。その過程で粒界解析手法の一層の高度化を図りたい。

## 参考文献

- 1) A.R.Marder and G.Krauss :Trans.ASM, 60



- (1967)651
- 2) J.M.Marder and A.R.Marder : Trans.ASM, 62 (1969)1
- 3) S.Matsuda, T.Inoue, H.Mimura and Y.Okamura : Proc. Inter. Sympo. on toward Improved Ductility and Toughness, Kyoto,(1971)45
- 4) T.Maki, K.Tsuzaki and I.Tamura: ISIJ. 20(1980)207
- 5) G.R.Speich and H.Warlimont : J.I.S.I.,206(1968)385
- 6) M.J.Roberts : Metall.Trans. 1(1970)3287
- 7) T.Swarr and G.Krauss : Metall.Trans. 7A(1976)41
- 8) L.-A.Norstrom : Metal Sci.,10(1976)429
- 9) R.M.Horn and R.O.Ritchie:Metall. Trans.9A (1978) 1039
- 10) N.Bandyopadhyay, and C.J.McMahon, Jr.:Metall. Trans. 14A(1983)1313
- 11) G.Krauss and C.J.McMahon,Jr., Martensite ed. by G.B.Olson and W.S.Owen, ASM, Inter.(1992)295
- 12) C.J.McMahon,Jr.,Hydrogen effects in Metals,ed. by I.M.Bernstein,andA.W.Thompson,TMS-AIME, (1981)219
- 13) 中里福和, 寺崎富久長 : 鉄と鋼, 61(1975)856
- 14) G.Binning,andC.F.Quate: Phys.Rev.Let., 56 (1986) 930
- 15) T.R.AlbrechtandC.F.Quate:J.Appl.Phys.,62(1987) 2599
- 16) S.Alexander,L.Helleman,O.Marti,J.Schneir, .Elings and P.K.Hansma : J.Appl.Phys., 65(1987)164
- 17) 宮原健介、松岡三郎、長島信夫、三島周三 : 日本機械学会論文集、A61(1995)2321
- 18) 稲村元則、鈴木敬愛 : 生産研究、42(1990),257
- 19) Yasuda,K., Shinohara,M., Yamada,M., Kutsuwada,M. and Kinoshita,C.: J. Nucl. Mater. 187(1992),109
- 20) 宮原健介、長島信夫、松岡三郎、大村孝仁 : 日本機械学会論文集、A64(1998)2567
- 21) Kula,E.B.: Strengthening Mechanism of Metals and Ceramics, (1966),83
- 22) Petch,N.J.: J.I.S.I., 174(1953)25
- 23) Ashby,M.F.: Phil. Mag.,21(1970),339
- 兼彰、高橋稔彦、日本鉄鋼協会、1998,9
- 3) ナノスケール粒界解析技術の確立、早川正夫、松岡三郎、高橋稔彦、原徹、津崎兼彰、越智達朗(新日鐵)、日本鉄鋼協会、1998,9
- 4) Refinement of grain boundary cementite in medium-carbon tempered martensite by themomechanical processing, Yusa,S., Hara,T., Tsuzaki,K. and Takahashi,T., ICOMAT-98, 1998-12, Argentine
- 5) ナノインデンテーションによる焼戻しマルテンサイト鋼の硬さ測定、大村孝仁、早川正夫、宮原健介、松岡三郎、津崎兼彰、高橋稔彦、日本鉄鋼協会、1999,3
- 6) 原子間力顕微鏡による S 4 0 C 0 よび S C M 4 4 0 焼戻しマルテンサイト鋼の組織観察、早川正夫、大村孝仁、原徹、松岡三郎、高橋稔彦、津崎兼彰、日本鉄鋼協会、1999,3
- 7) Microstructural Characteristics of Cementite in Tempered Martensite Derived from Strain-Hardened Austenite, Hara,T., Yusa,S., and Tsuzaki,K. Int' l Conf. on Solid-Solid Phase Transformation '99, 1999,5 Kyoto
- 8) 高強度マルテンサイト鋼の組織、遅れ破壊、疲労、高橋稔彦、日本鉄鋼協会切削部会、1999,5
- 9) 超微細粒鋼としてのマルテンサイト鋼、高橋稔彦、日本鉄鋼協会北海道支部、1999,6
- 10) ナノインデンテーションによる焼戻しマルテンサイト鋼の硬さ測定、大村孝仁、早川正夫、宮原健介、松岡三郎、高橋稔彦、津崎兼彰、日本機械学会、1999,7
- 11) 焼戻しマルテンサイト鋼の A F M 組織観察、早川正夫、原徹、大村孝仁、遊佐覚、松岡三郎、高橋稔彦、津崎兼彰、日本機械協会、1999,7
- 12) MECHANICAL CHARACTERIZATION OF MICROSTRUCTURES IN A TEMPERED MARTENSITIC STEEL USING NANOINDENTATION TECHNIQUES, Ohmura,T., Hayakawa,M., Miyahara,S., Matsuoka,S., Tsuzaki,K., and Takahashi,T., 20th. Riso Inter. Sympo. Mater. Sci., 1999,9, Denmark
- 13) ナノインデンテーションによる S C M 4 4 0 および S 4 0 C マルテンサイト鋼の力学特性評価、大村孝仁、早川正夫、宮原健介、松岡三郎、津崎兼彰、日本機械学会、1999,10
- 14) 原子間力顕微鏡による S 4 0 C 0 よび S C M 4 4 0 焼戻しマルテンサイト鋼の組織観察、早川正夫、大村孝仁、原徹、松岡三郎、高橋稔彦、津崎兼彰、日本機械学会、1999,10
- 15) 焼戻しマルテンサイト鋼のナノスケール硬さと遅れ破壊特性、日本鉄鋼協会、大村孝仁、早川正夫、宮原健

## 研究発表

(口頭)

- 1) 加工硬化  $\gamma$  から得られる焼戻しマルテンサイト組織の旧  $\gamma$  粒界観察、遊佐覚、津崎兼彰、高橋稔彦、日本鉄鋼協会、1998,4
- 2) 炭素鋼オースフォームド・マルテンサイトの旧  $\gamma$  粒界組織におよぼす焼戻し温度の影響、遊佐覚、原徹、津崎

- 介, 松岡三郎, 高橋稔彦, 遊佐覚, 津崎兼彰, 日本鉄鋼協会, 1999,11
- 16) ナノインデンテーションによるマルテンサイト鋼のキャラクタリゼーション, 大村孝仁, 早川正夫, 宮原健介, 松岡三郎, 津崎兼彰, 日本鉄鋼協会, 1999,11
  - 17) オースフォーム焼戻しマルテンサイト鋼のAFMとTEMによる組織観察, 早川正夫, 原徹, 大村孝仁, 遊佐覚, 松岡三郎, 高橋稔彦, 津崎兼彰, 日本鉄鋼協会, 1999,11
  - 18) 遅れ破壊特性に優れるマルテンサイト鋼のAFM組織観察, 早川正夫, 大村孝仁, 原徹, 遊佐覚, 松岡三郎, 津崎兼彰, 高橋稔彦, 日本鉄鋼協会, 2000,3
  - 19) ナノインデンテーションのマルテンサイト鋼への応用, 大村孝仁, 早川正夫, 宮原健介, 松岡三郎, 津崎兼彰, 日本金属学会, 2000,3
  - 20) ナノインデンテーションによるマルテンサイト組織のナノスケール力学特性評価, 大村孝仁, 早川正夫, 宮原健介, 松岡三郎, 津崎兼彰, 高橋稔彦, 日本機械学会, 2000,3
  - 21) 改良オースフォーム処理を施した高強度炭素鋼の遅れ破壊特性に及ぼす焼戻し条件の影響—2—, 遊佐覚, 原徹, 津崎兼彰, 高橋稔彦, 日本鉄鋼協会, 2000,3
  - 22) High Resolution Electron Microscopy Study of Cementite in Fe-2Mn-0.36C Tempered Martensite, Hara,T., Tsuzaki,K. and Yusa,S., 10th. Iketani Conf. on Materials Research Toward the 21st Century, 2000,6,Karuizawa
  - 23) Microstructural Observationsof Tempered Martensitic Steel by Atomic Force Microscopy, Hayakawa ,M., Hara,T., Matsuoka,S. and Tsuzaki,K., ibid
  - 24) Evaluation of the Strength of Martensitic Steel in Sub-Micron Scale Using Nanoindentation Technique, Ohmura,T., Hayakawa,M., Miyahara,S., Matsuoka,S., Tsuzaki,K., and Takahashi,T., ibid
- (誌上)
- 1) MECHANICAL CHARACTERIZATIONOF MICROSTRYCTURES IN A TEMPERED MARTENSITIC STEEL USING NANOINDENTATION TECHNIQUES, Ohmura,T., Hayakawa,M., Miyahara,S., Matsuoka,S., Tsuzaki,K., and Takahashi,T., Proc. 20th. Riso Inter. Sympo. Mater. Sci., (1999),433
  - 2) Refinement of grain boundary cementite in medium-carbon tempered martensite by themomechanical processing, Yusa,S., Hara,T.,Tsuzaki,K. and Takahashi,T. MATERIALS SCIENCE & ENGINEERIG A276-275(1999),462
  - 3) 原子間力顕微鏡による低合金中炭素鋼焼戻しマルテンサイト組織の観察, 早川正夫, 原徹, 松岡三郎, 津崎兼彰, 日本金属学会誌, 64(2000), 460
  - 4) Microstructural Characteristics of Cementite in Tempered Martensite Derived from Strain-Hardened Austenite, Hara,T., Yusa,S., and Tsuzaki,K. Proc. Inter. Conf. on Solid-Solid Transformationo'99, (1999), 1549(JIM)
  - 5) High Resolution Electron Microscopy Study of Cementite in Fe-2Mn-0.36C Tempered Martensite, Hara,T., Tsuzaki,K. and Yusa,S. Proc. 10th. Iketani Conf. on Materials Research Toward the 21st Century, (2000)51
  - 6) Microstructural Observations of Tempered Martensitic Steel by Atomic Force Microscopy, Hayakawa ,M., Hara,T., Matsuoka,S. and Tsuzaki,K., ibid,53
  - 7) Evaluation of the Strength of Martensitic Steel in Sub-Micron Scale Using Nanoindentation Technique, Ohmura,T., Hayakawa,M., Miyahara,S., Matsuoka,S., Tsuzaki,K., and Takahashi,T., ibid,93
  - 8) Delayed Failure Property and Microstructure of Tempered Martensite Derived from Strain-Hardened Austenite, Yusa,S., Hara,T. and Tsuzaki,K., submitted to Scripta MATERIALIA
  - 9) 凹凸した旧オーステナイト粒界を持つ焼戻しマルテンサイト鋼の粒界炭化物組織, 遊佐覚, 原徹, 津崎兼彰, 日本金属学会誌(投稿中)

#### 特 許

- 1) 高靱性高強度鋼とその製造方法, 遊佐覚, 津崎兼彰, 高橋稔彦, 特開平11-246932、平成11年9月14日
- 2) 原子間力顕微鏡用背高探針付き片持ちレバー, 松岡三郎, 早川正夫, 高橋稔彦, 特開2000-105184、2000年4月1日

# 極微構造に起因する量子効果発現に関する研究

所長： 岡田雅年、 極限場研究センター長： 吉原一紘

極高真空場ステーション： 小口信行、根城均、藤田大介、矢野部太郎、Z.Dong、内橋隆、横山崇、土佐正弘、笠原章、吉武道子、塚本史郎、知京豊裕、石毛桂子、中村明子(2G)、大野隆央(計算)、松岡三郎(評価)、下田正彦(物性)

精密励起場ステーション： 古屋一夫、福田芳雄、田中美代子、竹口雅樹、三石和貴、岸本直樹、山内泰、倉橋光紀、雨倉宏、河野健一郎、武田良彦、野田哲二

機能特性研究部： 木戸義勇、北澤英明、押切光丈、竹端寛治、高増正、鈴木博之、今中康貴、加藤誠一、辻井直人、宇治進也、清水禎、後藤敦、寺嶋太一、青木晴善(東北大)

強磁場ステーション： 和田仁、木吉司、小原健司、竹内孝夫、伊藤喜久男、佐藤明男、沼澤健則、松本文明、永井秀雄、大塚秀幸、湯山道也、小菅通雄、浅野稔久、阿部晴雄、高澤健、松本真治、伴野信哉、戸叶一正(1G)、熊倉浩明(1G)、北口仁(1G)、黒田恒夫(1G)、飯島安男(4G)、井上廉(4G)、中谷功(4G)、古林孝夫(4G)、間宮広明(4G)、菊池武不児(5G)、坂井義和(材料創製)

特別研究官：S.Hofmann

## 要 約

本研究は国のCOE育成プロジェクトの一環として、実施され、振興調整費充当研究と自己努力研究との2者に区分けされている。振興調整費充当研究としては、「強磁場」、「精密励起場」、「極高真空場」などの極限環境を利用した極微構造の作製とその評価に関する研究を行うことを目的とし、対象とする極微構造の形態により、ドット、細線、薄膜の3グループ、5研究課題に分かれて研究を実施した。なお、中間評価の講評を受けて、グループ間の共同による研究も実施した。自己努力研究としては、マルチコアプロジェクト、原子力研究、インテリジェント研究、科学技術振興調整費研究等を充当して実施しており、(1) 強磁場、(2) 表面解析、(3) 表面改質の3つのグループ、4研究課題に分類して実施した。

本研究により、ナノ構造物質の創製と評価に関する基盤技術の確立に成功し、多くの成果を生み出すことができた。また、成果の普及にも力を入れ、国際誌や国際会議への発表件数もプロジェクト開始前に比較して著しく増加した。さらに、海外の若手の研究者を数多く招聘するとともに、国際会議を主催するなどして国際的な交流を推進し、当研究所を国際的に周知せしめることができた。今後は、これらの成果を踏まえて新たな展開を計り、ナノ構造物質に関するCOE (Center of Excellence for Nano-meter Scale Materials) となることを目指して引き続き研究を実施していく。

## 1 緒言

現在、材料の物理的、化学的、力学的な挙動を扱う科学(マテリアルサイエンス)には経験的な部分やブラックボックスの部分が多く残されており、これらが材料開発の行き詰まりの原因になっている。今後より一層の高性能・新機能材料の開発を進めて行くためには、マテリアルサイエンスの中でブラックボックスとして残されている部分を、ミクロで理論的な視点から再構築していくことが必要である。

当研究所は、このような観点から材料科学技術にブレークスルーをもたらす最も有効な手段は物質中の電子の量子効果を材料レベルで発現させて多種多様な新機能物性を引き出すことにあったと考えた。そのためには電子の量子状態に強い影響を及ぼすような実験環境の極限化が必要となる。そこで「強磁場」、「精密励起場」、「極高真空場」などの極限的実験環境を整備して、材料科学技術に新しい分野を開拓することを目指すこととした。これまでに、超伝導

マルチコアプロジェクト、特別研究、原子力研究、総合研究などの予算を充当して世界最高の性能をもつマグネット、In-Situ計測用電子顕微鏡、極高真空装置などを開発・整備してきたが、これらの装置の性能は従来達成されていた機器の性能を遥かに超えるものである。このような強磁場、精密励起場、極高真空場の極限化はこれまで不可能であった材料特性の研究を可能とし、材料科学にブレークスルーをもたらす強力な手段である。そして、それらの手段を活用した材料研究を総合的に進めることにより材料研究に「量子材料学」ともいうべき新しい研究領域を開くことが重要である。

当研究所は以上のような考えから、上記3つの極限場において、1 ナノメータスケールの構造から発現される量子機能を利用した材料開発研究をCOE研究として育成すべく、所内の研究を強化するだけでなく、海外との研究協力も推進し、極限場研究センターを中心として、新たに極微構造に関する世界の研究センター (Center of Excellence for Nano-meter Scale Materials) としての評価を得るべ



く研究を実施した。

金属材料技術研究所のCOEプロジェクトは、大きく分けて、2つに分類される。ひとつは「原子的に制御された構造を持つ材料の物性と創製」である。この研究はCOEのコア研究とされる。コア研究は科学技術振興調整費（COE基金）によって資金を得ている。しかしながら、各研究所にはコア研究を推進するにあたって、この基金のみに頼らない努力をすることが要求されている。極限場研究センターによって開発される技術は原子的に制御された構造を持つ材料の研究に大変重要なものである。したがって、もうひとつは「極限環境確立技術の向上」であり、これをCOEサポーター研究として定義している。この分野の研究はマルチコアプロジェクト、原子力研究、インテリジェント研究等で実施した。

COE化設定領域のうち、第1の研究分野である「極微構造に起因する量子効果発現に関する研究」は調整費を充当した。構造のサイズが原子スケールになったときに、そこで発現する現象は量子効果を反映することが予測されている。原子スケール構造をとる物質としては、量子ドット、量子細線、極薄膜の3種類が考えられ、それぞれがその構造に特徴的な量子効果を発現することが予測される。したがって、当研究所では、まず極微構造物質に関する研究基盤を確立するために、量子ドット、量子細線、極薄膜のそれぞれについて、作製とその量子効果発現に関する研究を6つのサブグループに分類して実行した。我々はこの研究をCore研究と称している。

一方、実験環境の極限化に関する研究は、COE化設定領域のうち、第二の研究分野として、マルチコアプロジェクト、原子力研究、インテリジェント研究、科学技術振興調整費研究等を充当して実施しており、(1) 強磁場、(2) 表面解析、(3) 表面改質の3つのサブグループに分類して実施した。我々はこの研究をSupporting研究と称している。

## 2 極微構造に起因する量子効果発現に関する研究

### 2.1 単原子層・次元物質構造材料測定技術の研究

ナノ結晶周囲ににじみ出した電子を異種物質で終端し、内部の電子の伝導状態に変化を与えることで、特異な光学系・電子的物性を創出・制御することが出来る。これは物質中にナノサイズの微結晶を埋め込んだり、表面を他の物質で被覆したりすることで実現される。本研究では数～数十nmの大きさのナノ結晶を1) 原子蒸着、2) イオン注入、3) 荷電粒子ビームによる微細加工法で作製する技術を確立し、作製されたナノ結晶の内部構造と表面界面構造を透過型電子顕微鏡法(TEM)を用いて原子レベルで解析・評価するとともに、内部に閉じ込められた電子の状態や表面・界面における局所的な組成を分析する。そしてこれらに依存する特異な構造・物性の発現機構を調べた。

### 1) 超高真空TEM-STM-MBE複合システムの開発・製作と原子蒸着によるナノ結晶の作製・構造評価

原子レベルの評価としては透過型電子顕微鏡(TEM)や走査トンネル電子顕微鏡(STM)が最も有用なツールであるが、従来は、評価対象試料は別の創製装置によって準備された後に大気に一度取り出され、改めて電子顕微鏡内に挿入して評価されてきた。しかしながらナノ結晶では先に述べたように表面の原子構造や組成が極めて重要であるので、そのような手順では、大気中の気体分子吸着・反応によってその表面構造が壊れてしまうと同時にその特異な構造や物性を変化させてしまい、評価する事ができなくなってしまう。従って我々は、ナノ結晶の創製から原子構造・電子状態・物性などの評価までを、超高真空という清浄な環境下で一貫して行えるような超高真空ナノ構造材料創製・評価複合システムの開発を行った。図1にその全体写真、図2に概略図を示す。材料創製装置として、2つのKセルと1つの電子ビーム蒸着器を備えた分子線エピタキシー装置と、2種類までの材料をソースとして使用可能なスパッタチャンバーが組み込まれている。また評価装置として超高真空電界放射形電子顕微鏡(UHV-FE-TEM)、超高真空走査トンネル顕微鏡(UHV-STEM)、超高真空X線光電子分光装置(UHV-XPS)が組み込まれている。材料創製装置および評価装置は $10^{-8}$  Pa台の超高真空仕様でありこれらは超高真空搬送システムによって全て接続されていて、創製から評価までを一貫して試料汚染無く行う事ができる。UHV-FE-TEMでは、ナノ構造材料の原子構造や形成過程

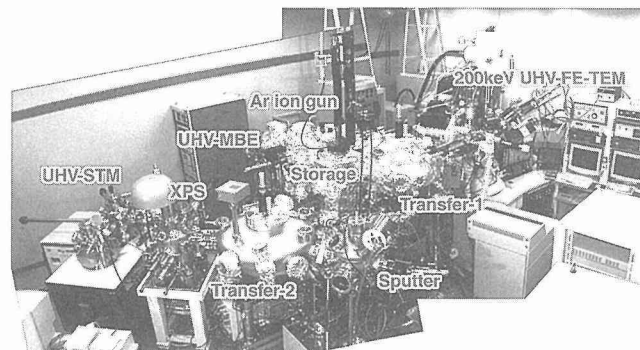


図1 超高真空TEM-STM-MBE複合システムの概観写真

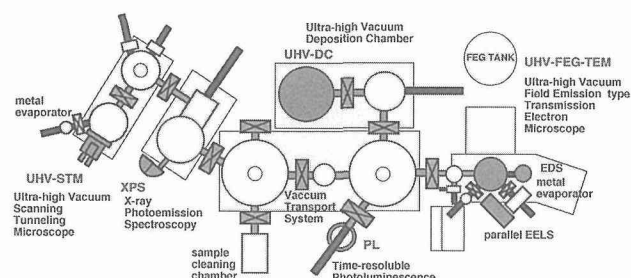


図2 超高真空TEM-STM-MBE複合システムの概略図

を原子レベルの高分解能で実時間観察できるだけでなく、ナノ電子プローブによって局所領域の組成や電子状態の分析が可能である。UHV-STMはナノ構造創製基板表面の原子構造の観察に加えて、カソードルミネッセンス分光機能が備えられており、ナノ結晶の発光特性などを調べられるようになっている。UHV-XPSはナノ構造が形成された表面の電子状態や組成分析を行う事ができる。

これまでこのシステムを用いて、Pb、In、Geナノ結晶粒子をアモルファスSiO<sub>2</sub>やカーボンの上に蒸着によって作製し、その原子構造が調べられた。例えば、Pbナノ粒子の場合、その直径は2~10nm程度であり、単結晶粒子だけでなく双晶粒子や多重双晶粒子も、数多く存在した。単結晶粒子にはFCCではなく、BCT構造のものも多く見られた。特に5回対称多重双晶粒子(MTP)においては、内部歪を緩和するために、FCCとBCTの混合構造を形成していることが明らかとなった。図3にPbナノ MTPのHRTEM像を示す。ユニットの一つは明らかに他のユニットの構造と異なることがわかる。逆に、バルクではBCT構造であるInでは、ナノ粒子においてはFCC構造をとるものが多く存在した。さらにバルクではダイヤモンド構造であるGeは、原子間の結合力が金属のPbやInよりも強いにも関わらず、同様の作成法で得られたナノ粒子では、高压相でしか現れないとされている $\beta$ -Sn構造が単結晶粒子や多重双晶粒子(MTP)において観察された。

また、基板としてSi(111) 7x7再構成表面を用いてInを蒸着した場合、Si(111)清浄表面上でIn(011)面を界面とする安定した平板アイランド形状を取ることが明らかとなった。Si高次表面では、ピラミッド型アイランドとなることも見出された。一方、Pdを基板温度800KのSi(111) 7x7再構成表面に蒸着した場合、PdはSiと反応してPd<sub>2</sub>Siとなり、台形アイランド形状をとってエピタキシャル成長をすることがわかった。界面は、組成・構造ともに急峻であった。以上の成果から、アモルファス基板上へ蒸着した場合は、特異な構造を示すナノ粒子が形成され、清浄な表面を用い

た場合は、基板の方位や地形、蒸着条件などをうまく制御すれば、ナノメートルサイズのアイランド配列パターンが形成されることが期待される。現在、後者についてUHV-FE-TEMおよびUHV-STMを用いてアイランドの原子構造やその形成過程などを研究中である。また、カソードルミネッセンスやUHV-XPSによってナノ粒子・ナノ構造の発光特性や電子状態の評価も継続して行っている。

## 2) イオン注入によるナノ結晶の作製と原子構造の評価

イオン注入が組み込まれた超高压電子顕微鏡を用いてAl中にXeをイオン注入し2~4nmの非平衡ナノ結晶をAl薄膜内部に形成してその構造をその場観察した。Xeナノ結晶の原子構造を詳細に観察するため、試料方位とフォーカス条件の最適化によって母相のAl薄膜の原子構造像のコントラストを最小にすると同時にXeナノ結晶の原子構造像のコントラストを最大化し、その結果Xeの原子構造のみをTEM像上に形成させるというOff-Bragg法を確立し、初めてXeナノ結晶の母相内における振る舞いなどが実時間観察された。一例として図4にXeナノ結晶粒子同士の合体の観察結果を示す。Xe微結晶はAl中で立方八面体の形をとり、[110]から見ると六角形に見える。通常室温・大気圧の状態ではXeは気体である。固体化してこのような形状をとるのは、母相の表面張力による系の安定化によるとこれまで説明されてきた。(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。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れる。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ことが明らかとなった。また、ナノ結晶における欠陥の形成と放出過程もまた実時間HRTEM観察によって明らかにされた。ナノ結晶表面における自由エネルギー

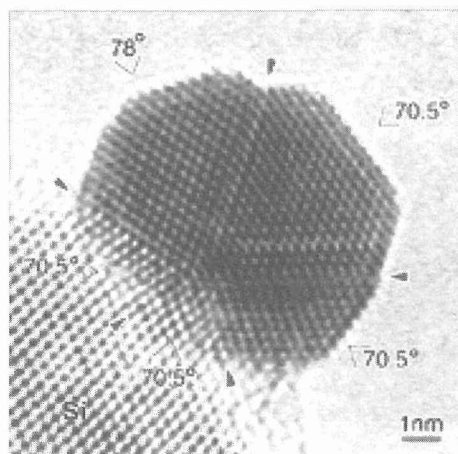


図3 PbナノMTPのHRTEM像

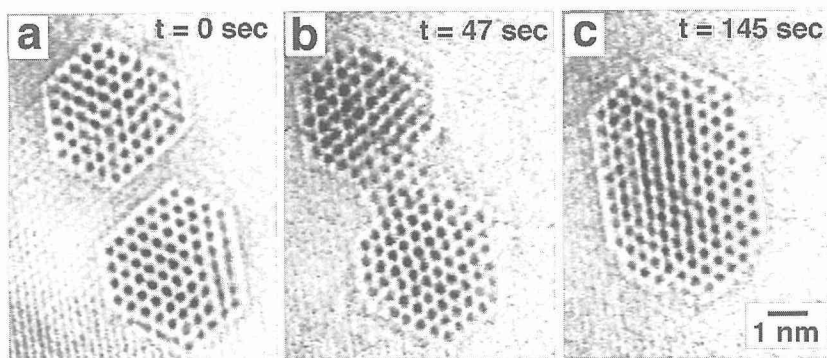


図4 Xeナノ結晶の合体を示すHRTEM像

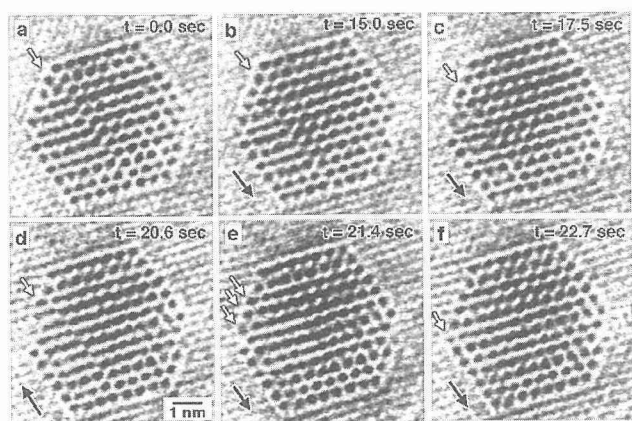


図1 超高真空TEM-STM-MBE複合システムの概観写真

一の揺らぎによってしばしばナノ結晶には欠陥が導入される。この欠陥はショックレーの部分転位であることが解明されているが、この欠陥はナノ結晶全体の自由エネルギーを高くしてしまうため、観察中にナノ結晶中から放出されてしまう。TVレートで記録されたビデオテープから1フレームごとの時間変化を調べた結果を図5に示す。欠陥は1格子面ずつ結晶外部に向かって移動し、最終的に表面へ抜け、ナノ結晶は再び完全結晶に修復されてゆく事がわかる。また、イオン注入下の数種の希ガスナノ結晶の核生成時の振る舞いを原子レベルで調べた結果、ナノ結晶の核生成はイオンフラックスに依存し、高フラックスにおいてより早い成長が観察された。また、析出物の体積増加のスピードはイオンサイズに依存し、小さなイオンサイズのナノ結晶の方が早く成長するとの知見を得た。これは拡散速度の違いと考えられる。このようにOff-Bragg法ではAl母相に埋め込まれたXeナノ結晶の構造を原子レベルでかつ実時間で観察できる。その一方で、この手法ではAl母相の原子構造が観察されなくなってしまうため、XeとAlの原子位置関係などの情報が得られない。そのため、我々は高角度散乱電子を用いた暗視野走査電子顕微鏡法(HAADF-STEM)を応用してAlとXeナノ結晶の原子位置関係を測定する技術確立した。動力学的回折を考慮したHAADF-STEMのシミュレーションプログラムを新たに開発し、その計算結果と実験結果の照らし合わせることで、両者の原子位置関係を0.05nmの精度で明らかにすることが出来た。その結果、Al中のXeの配置構造が従来考えられていたモデルとは異なっていることが明らかとなり、新しいモデルを提案

することが出来た。

### 3) 荷電粒子ビームによる微細加工法とによるナノ構造の創製とその構造評価

1), 2) において示された方法によって形成されたナノ結晶は、これまでの様々な研究から、ある程度サイズを制御したり、基板(母相)の条件を最適化してある程度規則的に配列させることが可能であることが示されてきている。しかしながら、単電子トランジスタなどの量子デバイスの作製のためには、位置とサイズの同時を精密にナノスケールで制御して任意のパターンのナノ構造を加工する技術が必要不可欠である。荷電粒子ビームは電子光学系によって集束されかつ位置の制御が可能であるため、リソグラフィ的な微細加工が期待できる。

集束イオンビーム(FIB)は近年サブミクロンスケールの微細加工に有力な手段の一つであり、近い将来ナノメートルスケールでの加工技術も開発が期待されているが、その加工過程における詳細な研究はこれまで行われていない。FIB照射に伴う半導体試料の構造変化をその場で調べるため、FIBカラムを200kV電顕に組み込んだ装置を開発した。Si(001)並びにGaAs (001)電顕用薄膜試料を電顕内に導入し、25kVのGa<sup>+</sup>-FIB (ビーム径0.2  $\mu\text{m}$ 、ビーム電流80pA)で微細加工を行いながらTVカメラを用いてその場観察した。FIB加工中は試料中に激しい損傷が与えられ、アモルファス化とGaの注入が起こった。Si試料の場合、0.2  $\mu\text{m}$ の幅のラインを均一に加工することができた。しかし、照射を受けた領域を拡大すると、大きさ10nm以下のGaが析出しているのが観察された。欠陥クラスターはほとんど観察されなかった。またこの場所の回折パターンは加工によりSiが多結晶化していることを示していた。図6はGaAsへの文字加工の観察結果である。図に示されているように、加工領域周りに影のように照射の影響を受けた領域が広がっているのが分かった。加工域を拡大すると、大きさ50-200nmのGa析出物が見られ、非晶質化していることが分かった。またSiの場合とは異なり欠陥クラスターも観察されたが、これはGaの固溶度及びSi中とGaAs中との欠陥の移動度の差によると思われる。照射領域ではGaイオンによる物理的なスパッタリングと同時にAsの選択的エッチングが行われ、Gaが液相に近い形で析出すると考えられる。これらのその場観察により、照射されたGaは、Si中

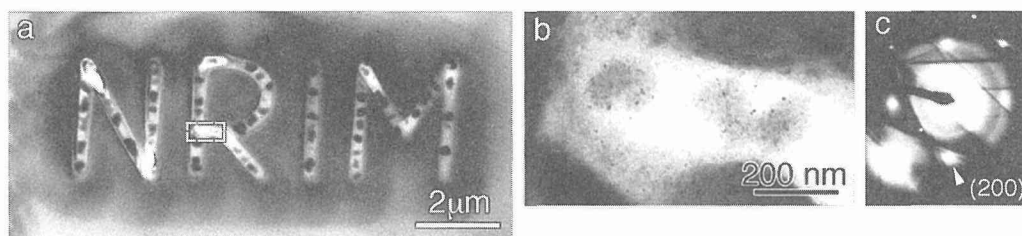


図1 超高真空TEM-STM-MBE複合システムの概観写真



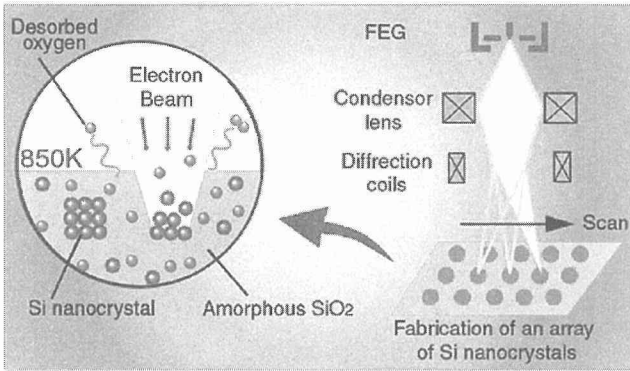


図7 超高真空TEM-STM-MBE複合システムの概観写真

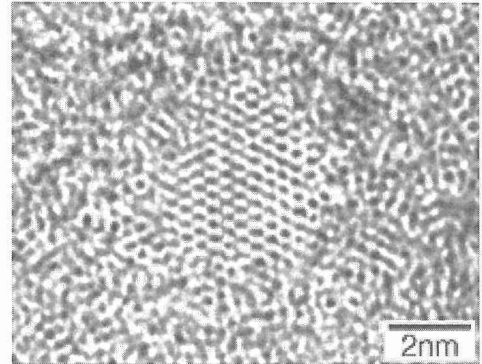


図8 形成されたSiナノ結晶ドットのHRTEM像

ではGaを固溶しないため準安定なg相として、GaAsでは液相(非晶質)のGaとして析出することが明らかとなった。以上のようにFIBを用いてサブミクロンレベルでの微細加工を実用的に行える事が確認されたが10nm以上のGa析出物の形成が起こるなどの問題のため、ナノ構造創製には解決すべき課題が多いことも示唆された。

一方、電子ビームにおいては近年の電子光学技術の発展により、1nmφ以下の高強度電子ビームを実現する事が可能となってきている。我々は電子線照射下においてSiO<sub>2</sub>は電子遷移過程を経てSiとOに分解してOは真空中へ脱離するという電子線励起脱離の現象に着目し、ナノメートルサイズの電子ビームによるSiナノ結晶構造の創製技術の開発を行った。UHV-FE-TEMの高輝度電界放射形電子銃と高性能対物レンズにおいて、ナノメートルサイズで十分な強度の収束電子線を実現できるようレンズ条件などを最適化し、高強度のナノ電子プローブを実現した。この電子顕微鏡の特徴は、超高真空という普通の電子顕微鏡の数百倍も真空度の良い試料室を備えているので付着物や残留ガスなどによる汚染の影響をシリコンに与えないという利点もある。実験の結果、試料温度約650K以上(最適温度として850~900K)の場合、 $1 \times 10^9 \text{C/m}^2$ 以上の電子線照射量によって照射部分に結晶性Si粒子が形成されることが明らかとなった。照射領域以外は非晶質SiO<sub>2</sub>のままである。ビームサイズが数ナノメートルの時、得られるSi結晶粒子は単結晶であった。この手法の優れた点は形成されるSi電子線のビームサイズに等しいことである。つまり、ビームサイズによって得られるSi結晶粒子の大きさを制御することができる。また、電子ビームは電子偏向系によって容易に走査することができるので、任意の配列パターン等を形成することも可能である。本手法は位置とサイズを制御可能な画期的なSiナノ構造創製技術であると言える。我々は2ナノメートル、3ナノメートルのビーム径の電子線を用いてそれぞれのビーム径と同じ大きさのSiナノ結晶を形成した。また、電子線の自動制御による走査によって5×5のSiナノ結晶の配列パターンを形成し、本手法の有用性を実証した。本手法を実用的な量子デバイス構造や発光性Si材料

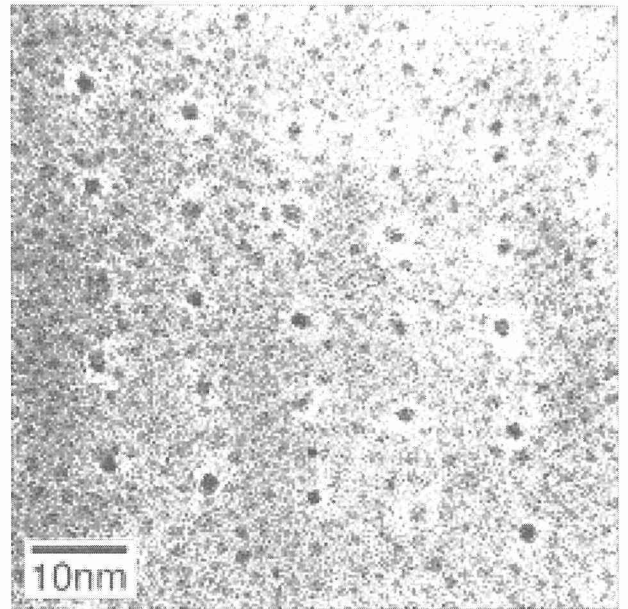


図9 ナノ結晶の配列構造を示すTEM像

を創製するためには、より効率よくSiナノ結晶を形成する必要がある。そのため、形成過程等についても詳細に検討した。その場電子エネルギー損失分光法(EELS)によるこのSiナノ結晶粒子形成過程における組成の変化を調べた結果、電子線照射によってSiO<sub>2</sub>が分解されてOおよびSiOを放出し、残存したSiが結晶化していくことがわかった。この分解は電子遷移過程を経た現象であるので、エネルギー付与確立が高いほどSi形成の効率は良く、それには電子線のエネルギーが小さいほど良いことも実験的に裏付けられた。今後はサブミクロンサイズの電極構造を準備して、その内部に本手法によるSiナノドット形成を行い、基本的なデバイス構造を創製して、電気伝導やスイッチングなどトランジスタとしての動作特性の評価を行う予定である。

## 2. 2 精密ビームプローブを用いた量子効果の測定

低次元ナノ構造の量子閉じ込めを受けた特異な電子状態が注目されているが、研究は主に半導体材料を中心に展開

されており、金属ナノ構造に関する研究はあまり行われていない。絶縁体中の貴金属ナノ粒子は表面プラズモンに起因する共鳴ピークを可視光域に示し、大きな光非線形と高速応答を示すことが期待されるため、フォトニクス素子・超高速光スイッチ素子等への応用から近年注目を集めている。

本研究における第一の目的は、(A)絶縁体中への金属ナノ粒子の新しい形成方法である「負イオン照射による金属ナノ粒子作製法」の開発である。金属ナノ粒子の作製方法は、熱的析出法から最新技術である原子マニピュレーションに至るまで種々の方法がある。しかし、上記の素子応用のためには、空間的制御性、欠陥が少ないこと、ある程度の量が迅速に作成できることなどの要請を同時に満たす必要がある。本手法はそれらの要請を満たす数少ない手法のひとつである。

本手法は、イオン照射法が元来有する高い空間制御性、導入量制御性、低温プロセスである点、不純物の混入が避けられる点、熱平衡固溶度に束縛されない非平衡プロセスである点等の優れた手法を受け継いでいる。また、負イオンを用いることにより、従来の正イオン照射では表面帯電効果により困難であった絶縁体材料への適用（特に低エネルギー照射）を可能としている。

さらに、当研究所で開発された世界最高水準の負イオン電流値を有するプラズマスパッター型大電流負イオン源を用いることにより、大電流照射を実現した。そして、大電流照射効果により、生成するナノ粒子の粒径・深さ分布が制御可能であり、適当な照射条件・基板材料を用いることにより、ナノ粒子の2次元分布を形成することができた。また、電子ビーム蒸着法と負イオン照射法を組み合わせたダイナミック負イオンミキシング法 (DNIM)により、一様な大きさのナノ粒子が深さ方向にも一様に分布した厚さ数百nm以上の厚膜を作ることにも成功しており、原理的にはさらに厚い膜の作製も可能である。

本研究の第2番目の課題は、(B)精密励起用プローブ等を用いたナノ粒子及びその生成過程の評価である。作製された金属ナノ粒子の特異な電子状態・原子状態は、精密励起用プローブ（光、電子、イオン等）を初めとした各種の手法で計測評価された。粒子形成過程の情報を得るために、イオン照射中のその場光学計測も試みた。以下、代表的な結果を挙げる。

#### 1) 負イオン照射法で作製された金属ナノ粒子と大電流照射効果によるナノ粒子の2次元分布の達成

60 keV銅負イオンをシリカガラスへ照射すると、熱処理無しでCuナノ粒子が形成される。TEMによる格子像や暗視野像から、形成されたナノ粒子は結晶性であることが分かった。形成されたナノ粒子の粒径・深さ分布は線量率に強く依存する。12 mmφマスクを通して照射した場合、

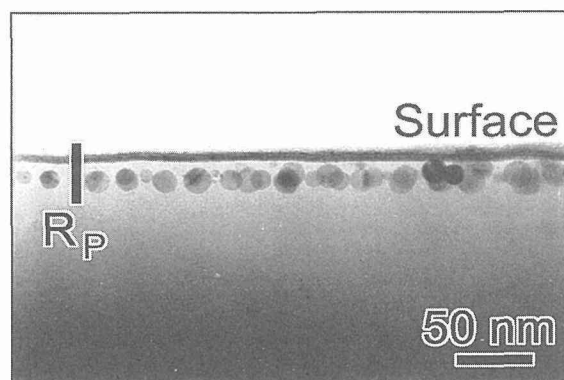


図1 60keV銅負イオンを線量率 $45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で $3 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>照射したシリカガラスの断面TEM像、銅ナノ粒子の2次元配列が観測される。Rpはイオン投影飛程を示す。

線量率 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ では、粒子の深さ分布は、ほぼTRIMコードで計算したもの（飛程～45 nm）と一致するが、実際に照射したCuイオンの半分程度しかナノ粒子として凝集していない。3  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ では、析出率はほぼ100%まで増加する。10  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ では高い析出率を保ったまま、深さ分布は浅い方向へシフトする。45  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ でさらに深さ分布は浅い方向へシフトし、分布の中心は15-20 nm に至る。分布の幅も極端に狭まる。この時の断面TEM像を図1に示す。ほぼ様な大きさのナノ粒子が同じ程度の深さ分布のところに2次元的に分布していることが分かる。

観測された線量率に依存したナノ粒子の深さ分布の機構について検討を進めた。その結果、現在実験事実と一番よく適合する機構は、イオン照射により基板中に堆積されるエネルギーの勾配により、原子分布の移動と狭隘化が誘起されるというものである。

基板としてスピネルを用いた場合、2次元分布は実現されず、ガウス分布に近く分散する。Cuナノ粒子の分布形態は線量率だけではなく、基板種にも強く依存する。

#### 2) Cuナノ粒子の線形・非線形光学特性

上記で示したようにCuナノ粒子の分布形態は線量率、基板種等に強く依存する。それに伴い、光学特性も基板種・線量率依存性を示す。いくつかの線量率に対する光吸収の波長依存性を図2に示す。光吸収スペクトルは主に2.2 eVの表面プラズモンピーク、右上がりのCu原子の遷移、および基板の照射欠陥に起因する紫外域の吸収バンドから構成される。プラズモンピーク強度は低線量率側では明瞭であるが、高線量率では減衰する傾向にある。これは試料表面よりの注入イオンの昇華もしくはスパッタリング効果による脱離による実効的な注入量の変化を示している。紫外域の吸収バンドもまた線量率により多様に変化し、照射欠陥の生成消滅が線量率に強く依存することを示している。スピネル酸化物他の基板種においては現れる欠陥吸収バンド

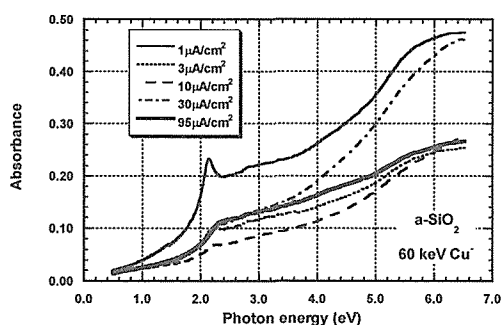


図2 異なる線量率で負イオン注入して作製したCuナノ粒子材料の光吸収

は異なるが、同様の線量率依存性が見られる。また、注入面積を制限する試料マスクの大きさによっても線量率依存性は変化を示す。

非線形光学特性は2つの方法で評価した。3次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ はナノ秒光パルスによる縮退4光波混合法により、超高速光学応答はフェムト秒レーザーパルスを用いたポンププローブ法により評価した。非線形感受率 $\chi^{(3)}$ は波長532 nmで $1.2 \times 10^{-8}$  esuを示した。この値は標準試料CS<sub>2</sub>の104倍にあたり、厚さ約50 nmの極薄ナノ構造にも拘わらず、局所的に高い光学非線形性を有することが確認された。また $\chi^{(3)}$ の線量率依存性は線形光吸収と非常によい相関を示した。ポンプ光励起による非線形光吸収の時間応答の測定結果を図3に示す。イオン注入のみの試料の非線形光吸収は比較的減衰は緩やかであるが、注入後熱処理を行った試料は約3ピコ秒の早い応答を示した。ピコ秒レベルの時間応答は、ポンプ光により励起されたナノ粒子内の電子系からフォノン系へエネルギーが遷移する過程であり、応答性の違いはナノ粒子内の欠陥等の内部構造の違いを示唆する。いずれの場合もナノ粒子の非線形応答は非常に高速であり、熱処理によりさらに性能改善できることが分かった。

ダイナミックミキシング法により作製した厚膜試料についても同様に評価した。線形光吸収 $\alpha$ は2 eV付近に表面プラズモン共鳴に対応したエッジ構造は見られるが、明確な

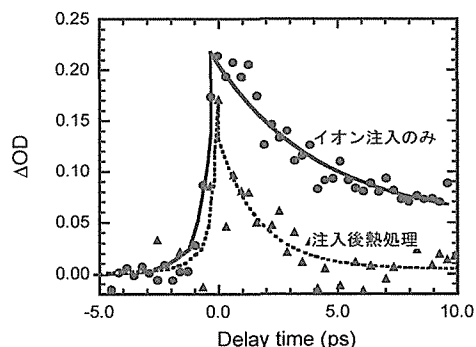


図2 ポンププローブ法により測定したCuナノ粒子の超高速非線形光応答

ピーク構造は見られない。また、 $\chi^{(3)}$ は $10^{-9}$   $10^{-8}$  esuの値が得られたが、通常のイオン注入試料に比べて性能指数 $\chi^{(3)}/\alpha$ は小さい。これらは注入したCuの凝集の不完全性やナノ粒子内の欠陥構造等に起因している。また $\chi^{(3)}/\alpha$ は、蒸着速度依存性を示すことから、作製条件の最適化による性能向上も期待される。

### 3) 大電流負イオンと基板材料の相互作用

Cuナノ粒子形成過程における大電流負イオンと基板材料の相互作用をみるために、照射下その場可視光及びX線分光を行った。スパッタリングにより空間に放出されたCu<sup>+</sup>イオン、Cu中性原子、Si中性原子からの鋭い発光線とプラズマに起因すると思われる幅広い発光帯が観測された。線量率の増大とともに、CuイオンとSi中性原子は単調に増加するのに対して、Cu中性原子は一度増加後、減少に転じる。また高線量率で幅広い発光帯が急激に増加した。大電流照射下での非線形な過程を示唆する。

100  $\mu$  A/cm<sup>2</sup>のような大電流で照射した試料ではCuが基板中に残らないことが光吸収の実験から示唆され、RBSの測定から確認された。AFMによる照射した基板表面の形状観察から、大電流照射下のシリカガラスにおいてスパッタリングが促進される。照射後試料の熱焼鈍実験から、1000℃以上でシリカガラス中のCuナノ粒子が不安定になることなど、Cuナノ粒子を応用に移す際に考慮すべき重要な種々の性質が明らかになった。

### 4) 他の研究グループとの協力

図1に示した金属ナノ粒子の2次元配列は、光非線形だけではなく、クーロンブロッケイド(CB)現象のような量子電子伝導への応用の可能性が考えられる。この目的のためには、限られたミクロな領域にだけイオン照射を行った方が有利である。そこで金材技研根城グループの協力の下、ナノ加工FIB技術により、5  $\mu$  m角の穴を持つTi製照射マスクを作製し、Si上に蒸着した厚さ50-100nmのSiO<sub>2</sub>膜へ空間限定照射を行った。作製された試料の電流-電圧特性を評価すると、温度30 Kにおいて、 $\pm 0.2$  Vの間に電流のまったく流れない領域、すなわちCB効果を観測することに成功した。

また金材技研木戸グループとの協力の下、Cuナノ粒子の強磁場分光を行った。光吸収は10 Tの強磁場までは磁場に関する異方性を示さず、Cuナノ粒子の光吸収が磁場に対して当方的であり、粒子間の相互作用が強くないことが示された。

大電流イオン照射した試料の局所的な温度の見積もりは、機構を考える上で極めて重要である。米国Sandia 国立研とCornell大との協力の下、イオン照射誘起の温度変化を計算機によりシミュレーションした。

## 2. 3 ナノスケール構造で現れる量子効果

### 1) はじめに

最近、人工的にナノスケールの構造体を創製することが、メゾスコピック物理の領域からもナノエレクトロニクスの分野からも強く要請され推進されている。メゾスコピック領域の極微構造創製技術の一般的な手法としては、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、走査トンネル顕微鏡(S TM)とそのファミリー(S PM)を利用した様々な手法が開発されてきている。S TMベースのナノ創製・改質技術の例としては、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。本研究の目標は、ナノスケールの単一電子トンネル効果(S ET)を利用したナノデバイスを超高真空中においてS TMナノ技術により創製し、一貫して電気特性を評価することである。最近、松本らにより大気中S PMナノ酸化技術によるS ET作製が報告されたが、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。我々はナノ構造創製技術としては、チップに何らかのパルスを加えてチップからの原子を表面に移動させる方法を採用することにした。なぜなら、この方法によれば、原理的には最も高い分解能で所定の位置に様々な大きさのナノドットを形成できると考えられるからである。これまでに我々は金被覆もしくは金そのものから成るS TMチップに対して電圧パルスを印加することにより、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ることを報告した。また、金電極を電子ビームリソグラフィー法によりあらかじめ蒸着させたSi基板を用いて、電極ギャップ間に金ナノドットを並べることに成功した。今回は新たに開発した超高真空ナノ創製・計測一貫システムの詳細について報告することにする。

### 2) 極微S ETの原理

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。第一の条件としては、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ならない。すなわち、

$$E_c = \frac{e^2}{2C} \gg k_B T \quad (1)$$

ここで、 $k_B$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度、 $e$ は電子の電荷、 $C$ は接合の静電容量である。第2の条件は、接合バリアのトンネル抵抗 $R_T$ が量子抵抗 $R_K$ よりも十分に大きいことである。すなわち、

$$R_T \gg R_K = \frac{h}{e^2} \cong 25.8 \text{ k}\Omega \quad (2)$$

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 $0.1 \times 0.1 \mu\text{m}^2$ 程度であり、その場合の $C$ は約 $10^{-16} \text{ F}$ である。これに相当する温度は約10Kであり、S ET現象は $\sim 1 \text{ K}$ オーダーでなければ観察できない。S PM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、 $10^{-19} \text{ F}$ 程度まで小さくすることができうる。将来的に絶縁基板が用いられれば室温動作が可能なS ETデバイスを作製することも可能となる。

### 3) ナノ構造創製・評価装置

このような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は到達真空度 $10^{-9} \text{ Pa}$ 以下の超高真空装置であり、試料調製室、表面解析室、S TM室、および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。3室構成の温度可変S TM装置(オミクロン、VTSTM)に新たに開発した4端子測定用チャンバー(北野精機製)を合体させたものである。試料調製チャンバーでは試料加熱、アルゴンイオンエッチング、各種ガス導入、水素終端処理等が行える。表面解析チャンバーでは低速電子線回折等の表面解析が行える。S TMチャンバーでは温度可変型S TMにより35Kから1100Kの範囲で温度を変えながらのS TM観察・加工が行える。4端子測定チャンバー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。

### 4) 極微ナノデバイス創製の手順

本装置を用いて実際に行なっているナノデバイス創製の手順、技術開発の現状および今後解決すべき点を以下に示す。

#### ①原子レベルで清浄な表面の準備

当面はS TMをナノ加工に用いるので、室温で導電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試料調製室において準備する。将来的に非接触AFMが利用できれば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。表面の清浄さはS TMにより容易にチェックできる。

## ②金属マクロ電極の超精密蒸着

用意した清浄な基板表面上に超精密機械加工により作製した金属マスクを通して電極パターンを蒸着する。蒸着時においても超高真空(10<sup>-7</sup>Pa台)を維持することにより原子レベルで清浄な表面を維持できる。放電加工とその後の電解研磨により(SUS304、300 $\mu$ m厚)ギャップ距離は最小20.5 $\mu$ mの蒸着マスクを試作した。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ジオメトリを最適化しておかなければならない。無限に薄いマスクを用いた場合の非平行原子ビームによる蒸着パターンのぼけ量を示す蒸着分解能 $r$ は以下の式により近似的に表現できる。

$$r \cong \frac{l \times R}{L} \quad (3)$$

ここで、 $l$ はマスクとサンプル間の距離、 $L$ はマスクと蒸着源との距離、 $R$ は蒸着源のアパーチャー半径である。現システムではマスクサンプル距離 $l$ は1.5mmに固定されている。このようなマスクを使用してアパーチャー半径 $R$ とマスク蒸着源間距離 $L$ を変えて金をSi基板状に蒸着した。 $L=100$ mm、 $R=1$ mmの条件でSi基板上に蒸着した電極のSEM像によると、式(3)により予想される蒸着分解能 $r$ は約 $\pm 15\mu$ mである。マスク線幅は40 $\mu$ mであるが、蒸着された線幅はおおよそ70 $\mu$ mになっており、計算予測結果(40+2 $\times$ 15 $\mu$ m)とよく一致する。また、マスク上の線間最小ギャップは約21 $\mu$ mであったので、蒸着パターンでは隣り合う電極同士が接触していることがわかる。一方、 $L=400$ mm、 $R=0.5$ mmの条件で蒸着した場合(予想蒸着分解能 $r = \pm 1.9\mu$ m)もSEM像で確認した。蒸着された金の線幅はおおよそ40 $\mu$ mであり、本来のマスク線幅とほぼ変わらない。また、マスク上の隣り合う線間の最小ギャップは約20.5 $\mu$ mであったのが、蒸着パターンでは最小ギャップは約23.5 $\mu$ mであった。これは式(3)による予測値(24.3 $\mu$ m)とよく一致する。

現在、さらに小さな線幅とギャップ間距離を有する金属マスクを2種類の方法で開発中である。第一の方法としては、超精密放電加工機を用いて5 $\mu$ m線幅、4 $\mu$ mギャップの金属マスクを10 $\mu$ m厚のステンレス箔を用いて開発している。第2の方法としては、微細加工の究極的な手法である集束ガリウムイオンビーム(FIB)法を用いてサブミクロン級のマスク加工を行っている。1 $\mu$ m厚のコバルト箔に対して30keVのGaイオンビーム(日本電子製JFIB2100使用)を用いてマスク用穴あけ加工を施した。最小線幅0.1 $\sim$ 0.15 $\mu$ m、ギャップ間距離約0.4 $\mu$ mを有する金属マスクが得られていることがわかる。このように、超精密放電加工とFIB加工を組み合わせることによりサブミクロン線幅、サブミクロンギャップを中心部に有する実用金属マス

クを作製することは十分に実現可能である。今後、このような超精密なマスクを活用するためにはマスク蒸着における分解能 $r$ をさらに向上させなければならないが、式(3)より明らかなように十分な蒸着レートを確保するためにはマスクサンプル間距離を極小化する以外に現実的な改善余地はない。現在、この距離を0.1mm程度まで極小化するようにマスク保持機構を改造中である。上記の改良点を達成すれば、理論的には0.25 $\mu$ m程度の分解能を得ることが可能となり、マスク蒸着によりサブミクロン線幅、サブミクロンギャップの金電極を清浄表面上に形成することは十分に可能である。

## ③STMナノ構造創製

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ついては既に詳しく報告したので、今回は後者についてのみ報告する。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の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。 $z$ 軸にパルスをかけることから、この手法を $z$ -パルス法と呼ぶことにする。1個の $z$ -パルス(-0.25nm, 1ms)によって形成された金ナノドットのSTM像およびラインプロファイルを得た。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 $\times$ 7表面上に形成されていることがわかる。ギャップ距離を小さくしながらチップ表面間に流れる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。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。このようなポイントコンタクトの形成後には例外なくドットが形成されている。また、この手法は電圧パルス法(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形成機構からも容易に説明できる。この安定性を利用してドットを連続的に形成させて、1本のナノラインを形成することもできた。これはナノドットの形成の場合と同一条件で連続的に位置を変えながら $z$ -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 $\times$ 7表面上に形成されていることがわかる。このような方法でナノスケールのドット及びライン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。

## 5) 極微構造特性評価機構の開発



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創製と測定を一貫して行えるようにした。測定は4端子電気特性測定チャンバーにおいて行われる。試料はクライオスタット直下に設置され、4端子に試料上の金電極を接触させる。接触過程はCCDカメラにより監視し、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12 K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。電極パターンのみを蒸着したn型Si基板のI-V特性を4端子電極のうち2端子のみを用いて165 Kにおいて測定した。電極間にはなんら金属系の構造がないので、得られた曲線は単純にバルクn型Siの電流電圧特性を表しており、開発した測定系が正常に動作していることを示している。実際にナノ構造の特性を測定するためにはドーパ濃度の小さな半導体基板を用い、低温にすることによってバルクの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。

## 6) 結論

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。創製する極微構造としては単一電子トンネル効果を利用したSETトランジスタを想定し、そのために必要な様々な技術開発を行った。マクロな電極構造を基板表面上に精密に蒸着するために必要なマスク蒸着システムのジオメトリ設計の重要性を示し、さらに超精密な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(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。最後に、開発した低温4端子電気特性測定系の基本的性能を予備的な実験により実証した。今後は、これまでに開発した要素技術を総合化し、実際のナノデバイス創製と電気特性の評価を行うことになる。

## 2. 4 先進基板用単層薄膜の作製

### 1) 目的

量子効果を発現する極微構造物を単原子操作により人工的に創製するためには、下地となる基板物質との相互作用を原子・分子レベルで極力排除しなければならない。層状化合物である六方晶窒化硼素(h-BN)のc結晶格子面は、ファンデルワールス力が非常に小さいために、c表面上に作成していく微小体物質の格子構造は図1に示すように原子

レベルでほとんど影響を受けないものと期待される。

そこで、ナノ構造物質創製の際の障害となる下地基板の影響を極力小さくできる層状物質の単層膜を固体表面へ創製する技術を確認するために、h-BNを電気伝導性や熱伝導性など非常に優れた電子用基板材料である銅基板表面にヘリコンスパッタ同時蒸着プロセスを用いて歪みエネルギーを制御して均一・一様に単層レベルの厚さで表面偏析創製できる制御手法を開発するとともに、その表面特性についてx線光電子分光分析器や原子間力顕微鏡など表面分析機器等を用いてナノレベルで詳細に検討することをめざした。

### 2) 方法

膜基板として用いるh-BNの創製技術として利用する表面偏析現象[1][2]を促進する蒸着法として、スパッタプラズマを高電離・高密度化できるヘリコン波励起マグネトロコンスパッタ蒸着法を用いた。基板としては、純銅の板(1cm角、1mm厚)を用い、これの鏡面機械研磨および有機材超純粋洗浄後の表面にCuとh-BNをスパッタプラズマを制御して同時蒸着することによりh-BNのc結晶面で覆わ

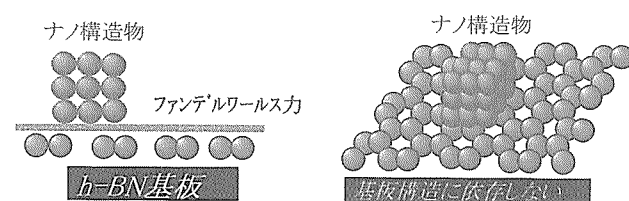


図1 六方晶窒化硼素(h-BN)のc結晶格子面上に作成できる微小構造体

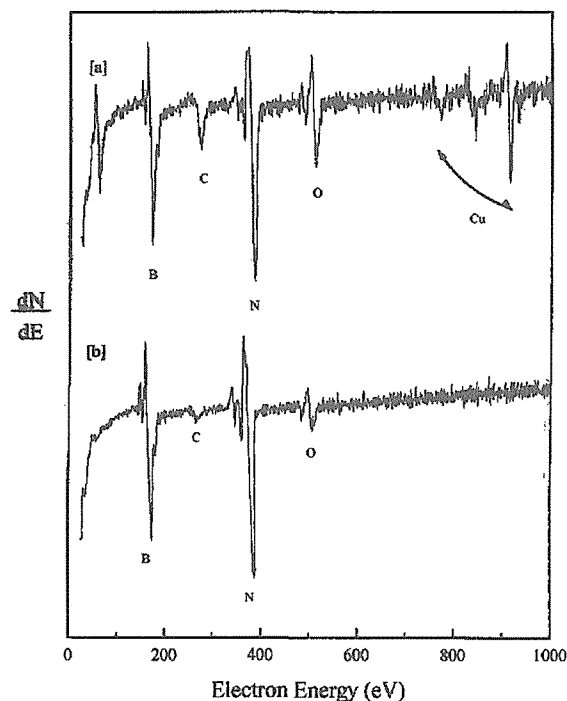


図2 混合膜の蒸着直後加熱した後(b)の各オージェスペクトル

れた表面層を創製することにした。

スパッタリングガスとして0.55Paの窒素雰囲気中で純銅基板に純銅ディスクターゲット、およびBN焼結帯ディスクターゲットの両方について専用のヘリコンカソード電極を設置し、高周波コイルで発生したプラズマをターゲット磁場による高周波電場で最適カップリング制御する（印可電力：Cuターゲット電極0.493W/cm<sup>2</sup>、BN電極9.86W/cm<sup>2</sup>、BNコイル3.70W/cm<sup>2</sup>）ことにより、両ターゲットを高密度プラズマで同時スパッタリングしてCuとh-BNの混合膜を作成した。なお、蒸着速度は1.6nm/min、膜厚は150nmとした。また、一部の蒸着基板については、作成後その場で超高真空中で赤外線加熱により800Kで3.6sec熱処理を施した。

作成した混合膜、および、その表面偏析層の表面組成の同定とその平面分布については、サブミクロン径以下の領域を走査分析可能な走査型マイクロオージェ電子エネルギー分光分析器（AES）を用い、表面に存在する元素の化学結合状態の分析には、X線励起光電子エネルギー分光分析器（XPS）を用い、また、表面の結晶構造の分析には高速電子線反射回折装置（RHEED）を用い、さらに、気体分子との相互作用を評価するための表面吸着力の計測には、ナノスケールの空間分解能が得られる超高真空表面原子間力顕微鏡（AFM）を、ナノギャップにおける電気絶縁性の測定には超高走査型真空トンネル顕微鏡（STM）をそれぞれ用いた。

### 3) 結果

作成した混合膜の真空加熱前後についてAES測定して得られたオージェ電子エネルギーベクトルを図2に示す。蒸着直後加熱前の表面には、図2の(a)に示されるように、蒸着中にすでに表面偏析したB（180eV）とN（381eV）、および、Cu（60eV、776eV、849eV、および、940eV）の各ピークが観察されそれ以外には酸化層や表面吸着物としてのO（510eV）とC（272eV）のピークが存在することがわかる。混合膜蒸着後真空中で800K加熱すると、図2の(b)に示されるように、混合膜表面上からCuのピークがほぼ消滅し、さらに、OとCのピークも激減することが観察された。加熱後混合膜表面にわずかに観察されるOとCのピークは、AES分析を行うために蒸着チャンバーからいったん大気に取り出した後にAES分析チャンバー内に挿入するために、大気中でOとCが表面吸着したためである。図2の各元素のピーク高さ（ピーク長）から相対検出感度補正により加熱前後の混合膜について表面組成を相対的に求めると、蒸着直後はB：37.4%、N：22.1%、C：7.2%、O：7.8%、Cu：25.5%となるが、真空加熱後はB：56.5%、N：35.7%、C：3.5%、O：3.8%、Cu：0.5%となった。比較試料としてBN焼結体のAES分析結果と比べると、ほぼ、同組成のCとOが計測され、したがって、作成して真

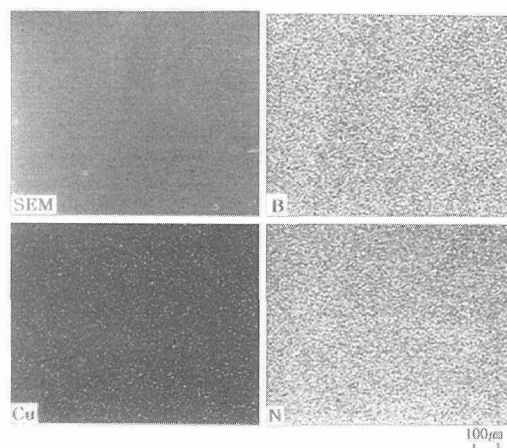


図3 真空中加熱後の混合膜表面のB、N、および、Cuの各オージェ電子像

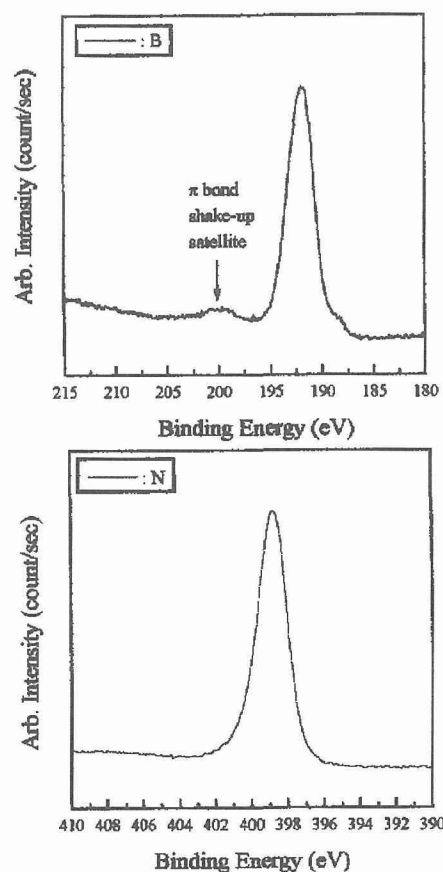


図4 真空加熱後の混合膜のBとNの電子結合エネルギーベクトル

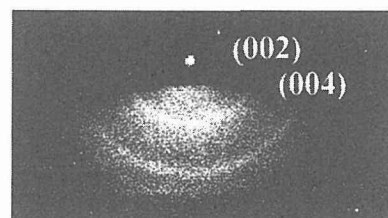


図5 混合膜を真空加熱した後のRHEEDパターン

空加熱した混合膜の表面にはほぼ全面にBとNが覆っているといえる。

図3に800Kで3.6ksec真空中加熱後の混合膜表面のB (180eV) とN (381eV)、および、Cu (940eV) の各オージェ電子像と2次電子反射像 (SEM像) を示す。ほぼBとNが表面一様かつ均一に分布していることが観察され、偏析膜には熱処理による亀裂、および剥離や隆起などのいわゆる欠陥類などは全く観察されず、密着性にも優れて健全であることがわかる。また、この偏析層の厚さについてアルゴンイオンスパッタエッチングすることにより表面からの深さ方向に表面分析して見積もると、その膜厚は約2?3nmであることがわかった。

XPS分析により得られた真空加熱後の混合膜のBとNの各電子結合エネルギースペクトルを図4に示す。B1sのスペクトルは191.7eVのピークを持ち、また、N1sスペクトルは398eVのピークを持ち、BN化合物 [3] [4] のB1s (190.4eV)、および、N1s (398.2eV) とそれぞれ一致していることから、表面偏析したBとNは窒化ホウ素としてを形成していることわかる。さらに、B1sのスペクトルについては、B1sのコアレベルより約7.5eVの高いところ (199.2eV) に $\pi$ 結合サテライトピークが観測され、このような電子物性から混合膜上に表面偏析したBN化合物は、六方晶系の結晶構造 [5] [6] を有し、h-BN層となっていることも示された。

混合膜を真空加熱した後のRHEEDパターンを図5に示す。多結晶層からのリングパターンが観察され、この回折リングは六方晶系BN結晶のc結晶面である(002)面と(004)面からの反射であり、これは表面に対してBN結晶のc結晶面が平行になるように配向していることを示している。したがって、表面偏析したh-BN層はその表面がほとんどc結晶面で覆われていることがわかる。

蒸着直後の混合膜 (a) と800Kでの真空焼鈍後の混合膜 (b) についてAFMを用いてナノレベルで表面形状 (AFM image) およびファンデルワールス力 (Force curve) を測定した結果を図6に示す。加熱前後ではあまり表面形状には大きな変化が生じないことが観察される。混合膜表面に対して任意の位置で面積 $1\mu\text{m}^2$ に対して表面形状測定を5回以上行った結果、結晶粒径は30?90nmで、また、表面荒さ (二乗平均平方値: RMS) は、それぞれ1.27nmおよび1.21nmとほぼ同じであった。したがって、混合膜は均一かつ表面平坦性に優れていることが示された。ファンデルワールス力については、蒸着直後の吸着力は2nN と銅表面の吸着力 (20nN) の1/10と非常に小さく、この値は真空中加熱により1nNとさらに半分の値まで減少することが測定された。さらに、図7にSTMを用いて電気的特性について測定した結果を示す。蒸着のみの混合膜(a)の場合、典型的な金属の特性を示したが、熱処理により表面偏析したh-BN層(b)は、3Vまで完全な電気絶縁性を示し、3V以

上で金属特性を示した。従って、このような表面バンドギャップの存在は半導体特性を示し、この特性はh-BN について行った過去の報告 [6] とよく一致している。

#### 4) 考察

AES分析、XPS分析、およびRHEEDパターンの結果から、混合膜はすでに蒸着直後から表面にh-BNが偏析しはじめ、さらに、真空中焼鈍処理によりほぼ全面を覆うことがわかった。これは、通常のBN蒸着プロセスでは、h-BN蒸着層は結晶相がアトランダムに形成されるが、高密度スパッタリングプラズマをターゲットごとに制御できる非平衡プロセスを用いることにより、Cu蒸着膜中に過飽和にBお

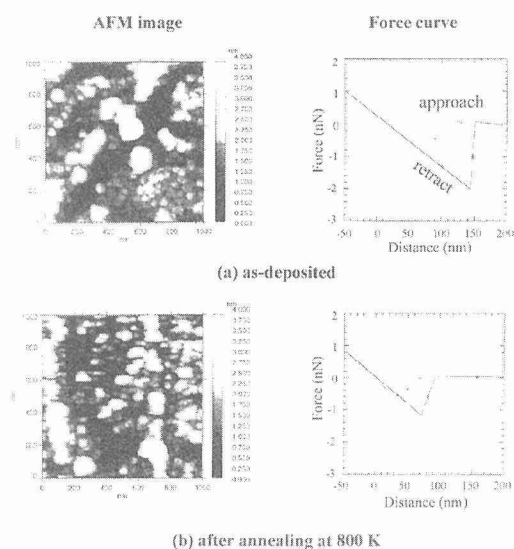


図6 蒸着直後の混合膜(a)とその蒸着後 800K 真空焼鈍後の(b)の各AFM像とフォースカーブ

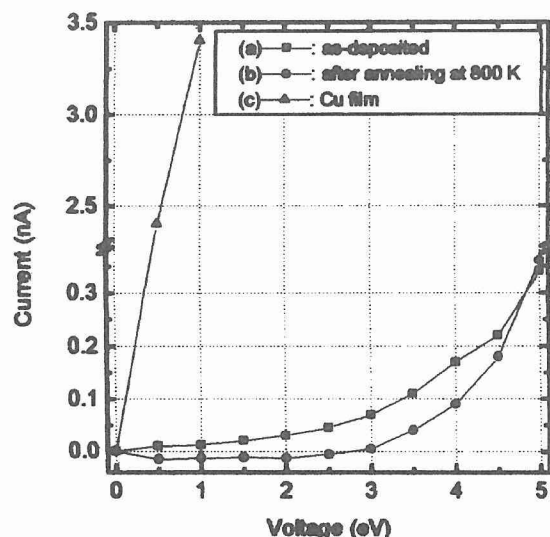


図7 蒸着直後の混合膜(a)とその蒸着後 800K 真空焼鈍後の(b)、および銅基板(c)の各I/V特性カーブ

よびNを強制過飽和固溶させることによってCuの格子歪みが大幅に増大するために、このよう膜内に形成された歪みエネルギーが、室温に近い低温で表面偏析現象を起こすドライピングフォースとしてh-BNがその結晶c面が基板に平行になるよう混合膜内に創製されるものと考えられる。BとNの自由エネルギーに過飽和により生じた歪みエネルギーが加わって増加することにより、さらにBとNのCu膜中の固溶源が低下し、その結果、表面にBNが偏析しやすくなることがわかる。

h-BNのc面で覆われた表面では、吸着力が低下し、また、酸化されにくくなる。混合膜蒸着直後でも表面組成の約15%程度しか汚染、酸化、あるいは吸着しておらず、h-BN偏析効果は大きいといえる。さらに、真空加熱することによりほぼ全表面が被覆可能になり2nN以下まで吸着力が低下ことは表面が常に気体分子との相互作用をほとんど持たなくなり、。さらに、3Vまで完全な絶縁特性を示し、それ以上では金属伝導性を示したことから、この偏析h-BN層を極微造物質を載せる下地基板として用いた場合には、非常に小さいファンデワールス力領域が界面で形成され、また、電気的・化学的な相互作用もほとんど受けないために、所定の極微構造体をナノレベルでスムーズに構築できるものと期待される。

## 2. 5 量子効果計測技術及び低次元極微細・強相関電子系物質の研究

### 1) 研究目的

極微細構造物質などの大きさや系の次元が限られた物質や伝導電子の相互作用が大きな強相関係物質などの先端物質について強磁場下で現れる種々の量子効果を観測し、新物質探索や新現象の発見に視することが本研究の目的である。そこで、金属材料技術研究所の40 Tハイブリッド・マグネットを始めとする各種定常強磁場およびパルス強磁場を利用した磁気特性、磁気光学特性、磁歪、強磁場輸送特性などの精密計測の技術開発を行うと共に、それを用い

て半導体2次元電子系物質、有機低次元伝導物質及び強相関系物質など先端物質の研究を行った。無論、試料調製のため単結晶育成技術開発、極微細加工技術開発も重要な位置を占めている。

### 2) 計測技術開発

#### ①強磁場用量子輸送現象測定技術開発

磁気輸送現象は極低温で顕著になる。我々は20 mK希釈冷凍器付きの20 T超伝導マグネット（オックスフォード社製）を整備し、ド・ハースーファン・アルフェン（dHvA）効果、シュブニコフド・ハース（SdH）効果、磁場中比熱測定に利用できるようにしている。同種の装置で、現在、良好に稼働中のものは世界でも稀である。20 T以上の強磁場は水冷マグネットが発生できるので、室温口径32 mmに挿入できる専用の希釈冷凍機を開発した（図1参照）。直径14 mmの低温空間に65 mKが発生できる。

#### ②強磁場磁気光効果測定技術開発

遠赤外域の磁気分光ではサイクロトロン共鳴、電子スピン共鳴及び格子振動が観測できるなど極めて有用である。そこで、我々は2種類の分光領域に合わせて2種類の高速フーリエ変換（FFT）遠赤外磁気分光システムを作製した。一方は簾格子でスペクトル域3～40 cm<sup>-1</sup>で、もう一方は光分割膜を用いたマイケルソン型で同10～55000 cm<sup>-1</sup>である。当初は種々の超伝導マグネットと組み合わせて運転していたが、10年度に専用のマグネット（17 T）を導入した。光学路は導波管を用いているが試料直近に偏光板を入れることで円及び直線偏光特性も測定できる。試料空間の温度制度は1.5～200 Kで0.1度である。

一方、可視域の測定には図2に示す冷却型CCDカメラを分光器（ポリクロメーター）に組み合わせた装置を開発した。波長分解能と全帯域は回折格子の溝の数で変わり、1 mmあたり1200（600、300）本の場合は全幅が300（600,1200）nmで分解能が0.6（1.2, 2.4）nmとなる。この手法の利点はCCDの掃引を利用することでパルス磁場中で時間分解スペクトル観測が行える事である。一回のパルス磁場発生でスペクトルの磁場依存性が測定できる。無論、定常磁場を用いれば精密な分光測定が行える。

#### ③強磁場磁歪と弾性率測定装置開発

強磁場によって引き起こされる電子物性の変化は試料の外形や弾性率に僅かな変化をもたらす。逆にこれらの変化を捉えることで、量子状態に関する情報を得ることができる。我々は磁歪計測には電気容量法を用いて測定するシステムを構築した。また、弾性率の変化の測定には超音波が試料を透過する際の位相の変化を捉える方法を採用して極めて高感度に測定できる装置を作製した。周波数は10から100 MHzでパルス幅0.5 μsecで試料の一面から超音波を打ち込み、反対側面の変換器で信号を取り出す。

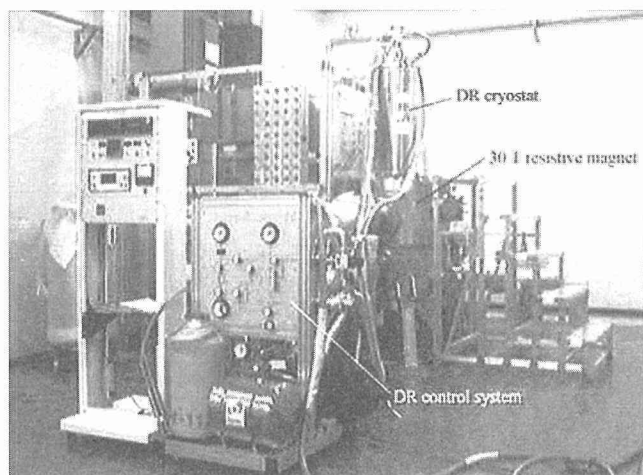


図1 30T水冷マグネットと専用希釈冷凍機

## ④強磁場磁歪と弾性率測定装置開発

強磁場によって引き起こされる電子物性の変化は試料の外形や弾性率に僅かな変化をもたらす。逆にこれらの変化を捉えることで、量子状態に関する情報を得ることができる。我々は磁歪計測には電気容量法を用いて測定するシステムを構築した。また、弾性率の変化の測定には超音波が試料を透過する際の位相の変化を捉える方法を採用して極めて高感度に測定できる装置を作製した。周波数は10 から 100 MHz でパルス幅500 nsで試料の一面から超音波を打ち込み、反対側面の変換器で信号を取り出す。一回目で透過してきた波束を用いる場合もあるが、精度を高めるには端面での反射を繰り返した波束を用いる。

## ⑤強磁場中温度可変走査プローブ顕微鏡開発

スピン構造の磁場依存性や捕捉された磁束の磁場依存性を観測するために強磁場中で動作する温度可変走査プローブ顕微鏡 (SPM) の開発を行った。これまでも走査トンネル顕微鏡については低温磁場中の計測が報告されてきているが、光てこを用いるSPMでは強磁場中での計測は甚だ困難と思われていた。我々の採用した方法は図3に示すように大口径の超伝導マグネットにSPMを挿入する形式である。この目的のため まず、7.5 T を 180 mm の室温空間で発生できる伝導冷却型の超伝導マグネットを開発した。一方、SPM ユニットの市販製品を磁石内に入るよう改造して用いている。温度は20～600 Kで可変である。図4はハードディスクの記録媒体の表面状態を原子間力顕微鏡 (AMF) モードで測定したものと磁化状態を磁気力顕微鏡 (MFM) モードで磁場を変えて測定したものを示している。零磁場でははっきりとしたコントラストがMFMモードで得られるが磁場の増加で磁化が弱まるにつれコントラストが0.5 Tで失われていく様子が初めて明瞭に捉えられた。装置自身は7.5 Tまで安定して動作する。今後はマイクロ波を導入して磁気共鳴力顕微鏡 (MRFM) として動作するよう技術開発される。

## ⑥強磁場比熱セル開発

低温強磁場での比熱の計測により低次元系物質で多くの有益な情報が得られる。我々は直径10  $\mu\text{m}$ 、長さ10  $\mu\text{m}$ の極小サイズの極小の比熱測定セルを開発した。試料は2枚の  $\text{RuO}_2$  温度測定子に挟まれている。また、リード線に直径10  $\mu\text{m}$ の白金-タングステン合金極細線を利用している。我々のセルの特徴は構造の簡略化をはかったことで真空漏れなどのセッティング時の失敗を極力減らしたことで、試料の装着を行った後、真空槽内でインジウムシールを完全に締めることができるようにした点である。セルが小さいので100 mKの極低温で20 Tの強磁場中で試料の回転ができる。微小試料の比熱が0.2 nJ/Kの精度で測定可能となり、有機伝導体の比熱量子振動現象の測定に初めて成功し、その電子状態の微視的情報 (有効質量、散乱時間) を得た (図5)

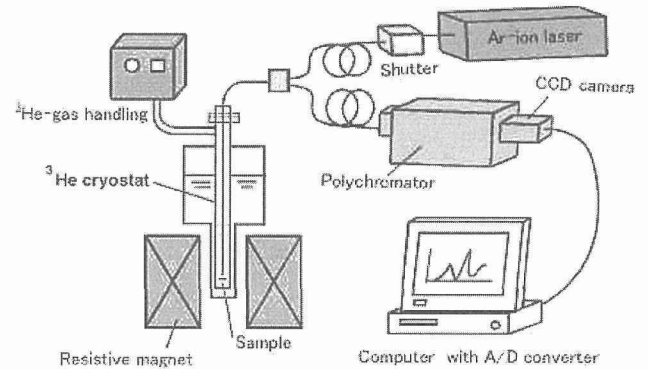


図2 ポリクロメーターとCCDカメラを用いた磁気分光装置

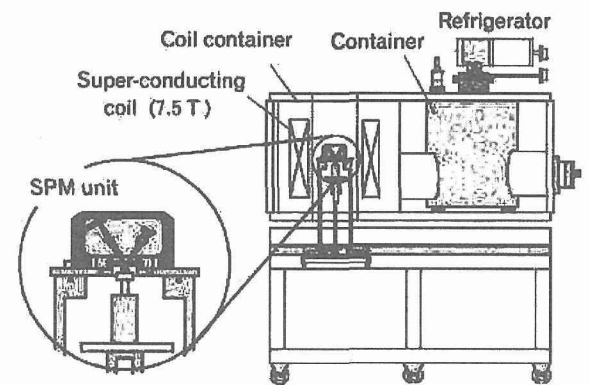


図3 強磁場可変温度走査プローブ顕微鏡の断面図

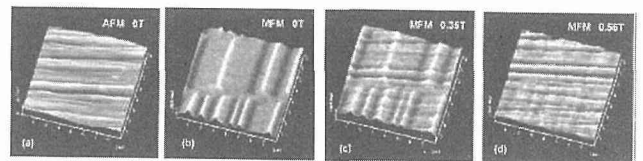
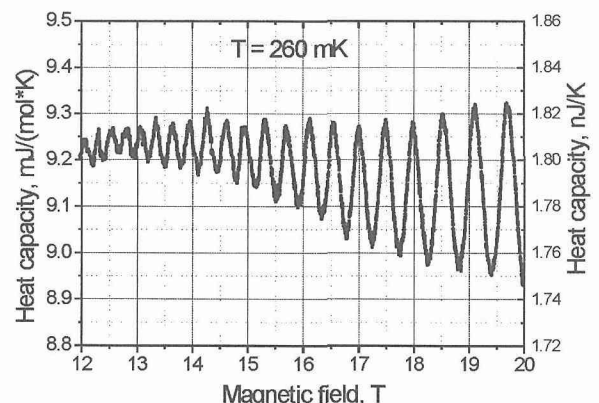


図4 (a)AFM像、(b-d)MFM像。まずAFM像を撮り、表面に沿って40nm上をスキャンしてMFM像を得ている

図5 2次元有機超伝導体(BED-TTF)<sub>2</sub> Cu(NCS)<sub>2</sub>の高磁場での比熱結果。量子振動が明瞭に観測されている。量子振動の磁場依存性、温度依存性から、有効質量や散乱時間が決定された。



## ⑦強磁場磁化測定技術開発

強磁場磁化過程の計測は強相関係物質を始め磁性体の研究で基も基礎的でありまた最も重要である。我々はハイブリッド・マグネット用に引き抜き法磁束計を開発した。駆動法にエアーストロンを使用することで簡略化し、3～4個の試料を一度の磁場掃引で測定できる特徴を有している。これまでに100を超える試料で測定が行われた。

## 3) 試料調製

### ①単結晶及び多結晶試料

新現象を発見する目的で希土類化合物を含む種々の単結晶試料をブリッジマン法、テトラアーク炉によるチョコレートスキ法及びイメージ炉を用いる帯域溶融法で作製した。装置としての特徴は高強度高温のつばを用いるブリッジマン法であって、蒸気圧の高い物質が化合物の原料であっても良好な結晶が得られる。原料をグローブボックス内でW (Mo, Ta)に入れ蓋を電子ビームで溶接して閉じこめ、つばを高周波加熱炉 (3000 C)、Wメッシュヒーター炉 (2600 C)、電子ビーム炉 (2000 C) で加熱し結晶化する。これまでに以下の結晶を作製した。RPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> (R = Ce, Pr, Sm, Gd)、RNi<sub>5</sub> (R = Pr, Tb, Dy)、RRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (R = Ce, Tb)、RRh<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> (R = Ce, Tb)、CePb<sub>3</sub>、RPtAl (R = Ce, Pr)、RPdAl (R = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Tb, Er)、CeX (X = Sb, Bi)、In<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>P、CuInS<sub>2</sub> (Yb)、CuO、CuGeO<sub>3</sub>、CeNi<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = As, P)、Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Ir<sub>2</sub>S<sub>4</sub>。

## ②微細構造作製用リソグラフ技術

ナノ構造に起因する量子現象を観測する目的で、電子線リソグラフによる微細加工技術の開発をおこなった。これまでに線幅が15 nmのストライプ及び直径20 nmのドットパターンを正確に描くことに成功した。更に実際のアルミニウム薄膜で試みたところ線幅が20 nm、直径200 nm程度の環を作ることに成功した。また、高性能走査イオン顕微鏡が導入されたことで、微小試料の高解像度観察、マスクレスエッチングによる微細加工技術、デポジット機能を使つてのタングステン微小電極作成技術を発展させ、半導体試料等の極微細加工、及びその場観察を行う目処が付いた。

## 4) 分光学的研究

### ①可視領域

半導体2次元電子系及び希土類金属で置換した2元及び多元化合物半導体の励起スペクトルを主に研究した。図6は強磁場下でのGaAs/AlGaAsヘテロ界面の2次元電子の励起子発光強度を1 T毎に示したものである。励起光源にはArイオンレーザーを用いており、光を十分減衰させて試料に照射している。磁場を増加することにより、零磁場～7 T以下で見えなかった基底サブバンドレベルE<sub>0</sub>とホールの結合した励起子の乖離からの発光線が第1サブバンドレベルE<sub>1</sub>とホールの結合した励起子の乖離からの発光線に加わって現れ強い発光を示す。今回、ランダウ準位占有

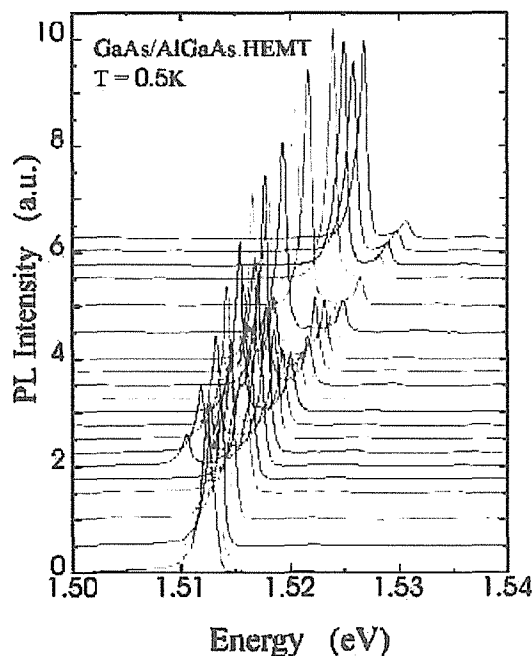


図6 強磁場におけるGaAs/AlGaAsヘテロ界面の2次元電子に関する発行スペクトル

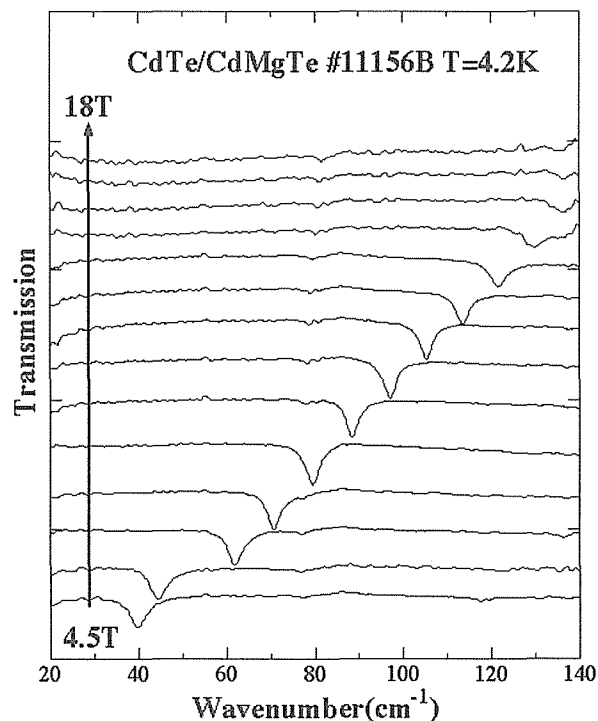


図7 GdTe/CdMgTe単一量子井戸の2次元電子の遠赤外磁気光透過スペクトル サイクロン共鳴吸収が各磁場に対する透過曲線の谷となっている

係数が1に相当する磁場周辺で再びE 0 発光線が弱くなる事を綺麗にとらえた。一方、CdMnTe/CdMgTe半導体量子井戸における光励起発光スペクトル観測では円偏光実験を行った結果 $\sigma^+$ の場合にのみ信号強度があることを明らかにした。また発光線が低磁場域で大きなゼーマンシフトを示す事、占有数が3に等しいところで大きな不連続を示すことなどを発見した。ところで、量子ホール状態は有限電流によって様々な非線型伝導現象が引き起こされる。この現象を明らかにする目的でGaAs/AlGaAs中の2次元電子系のバンド間発光の磁場および電流依存性を測定した結果、整数量子ホール状態下で、電流によるブレイクダウン現象が生じる際に、発光スペクトルに零磁場では観測されない発光ピークが現れるのを見いだしている。磁性イオンのY bを含む3元半導体CuInS<sub>2</sub>では吸収端の870 nmよりエネルギーの低い998 nm及び1008 nm付近にところにY bからの発光線を観測した。

## ②遠赤外領域

最近CdTe系でもMBE技術の発展で極めて高い移動度の試料が作られるようになった。そこでCdMnTe/CdMgTe、CdTe/CdMgTeについてヘテロ界面の2次元電子についてサイクロトロン共鳴の実験を行い、有効質量および易動度の磁場依存性を初めて明らかにした(図7)。一方、低次元磁性体のCuGeO<sub>3</sub>ではスピンパイエルズ(S P)状態が出現する事が知られていた。本研究の赤外分光によりS P状態固有の折り畳み音響子の存在を初めて明らかにすることに成功し、また、同線が磁場誘起非整合(IC)相で分裂する事を初めて明らかにした。

## 5) 磁歪と超音波

CuGeO<sub>3</sub>ではS P転移で試料の形状が変化することがX

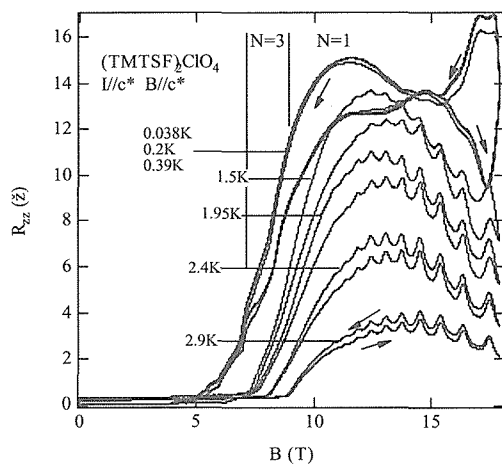


図8 有機伝導体(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>の面間抵抗の磁場変化量子ホール効果かせ観測される磁場領域(図中の量子数N=1,3...)においても抵抗は磁場に依存する現象が得られている

線解析で明らかであったが、磁場の印加で起きるIC相への転移とそれ以上磁場で起きる試料の変形過程を初めて明らかにした。金属間化合物PrNi<sub>5</sub>はa軸方向で19 T付近でメタ磁性転移を起こす。強磁場磁化課程の詳細な解析から基底状態と励起状態の準位転換がその磁場付近で起きると共に、四重極相互作用が無視できないことを我々は示唆した。この事を最近超音波計測によって研究し、四重極相互作用の発達で弾性率が19 Tで極小を取り大きく軟化することを自ら実証した

## 6) 輸送現象

### ①低次元有機伝導体

有機伝導体TMTSF系バルク結晶における磁場誘起スピン密度波相においては、結晶の各2次元伝導面内で量子ホール効果状態が実現する。この時、試料のエッジで形成されるエッジ状態では、電子はすべて同一方向に運動しており、後方散乱が禁止されている。試料はバルクであるため、試料の側面では、このエッジ状態が積み重なり、新しい電子状態(カイラル表面状態)が形成される。低次元有機伝導体(TMTSF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>および(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>において、このカイラル表面状態を調べるために極低温、強磁場での電気伝導の測定を行い、その特異な散乱機構(スピン密度波転移によるキャリアの減少、スピン密度波相内での磁場依存散乱等)を発見した(図8)。

### ②半導体界面2次元電子系

量子ホール効果はその発見以来様々な研究が行われ来たが依然として発現機構に謎が多い。我々高移動度のGaAs/AlGaAsを用いて電極効果を測定した。電極は光学リソグラフを用いて作製し、完全に導体内部に置く場合を作製した。そして、見かけ上の負性抵抗が現れること、大

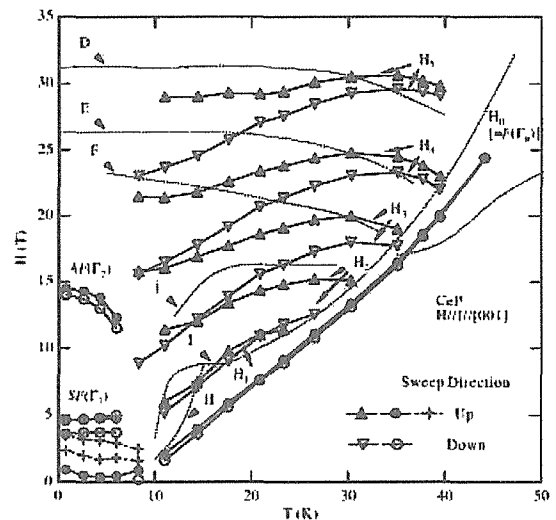


図9 本研究でより精密に決定された磁場温度相図 点線は以前に報告されているデータ



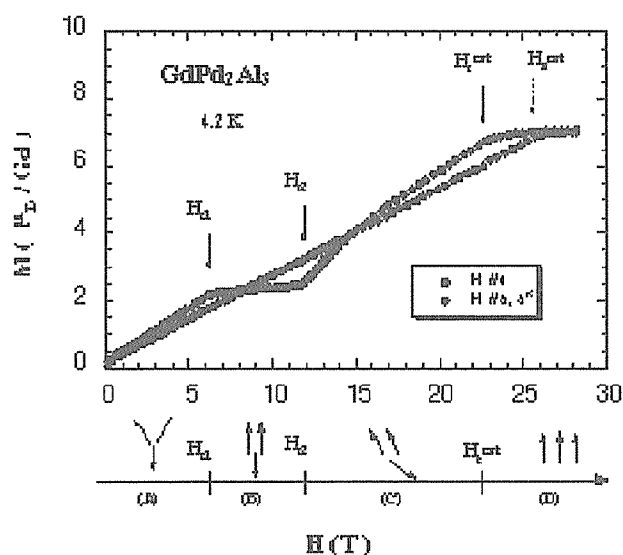


図8 GdPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>の単結晶の4.2 Kにおける強磁場磁化定

きな周波数依存性を示すことを見出した。また、第二形式の超格子半導体InAs/GaSb及びヘテロ界面2次元電子のシュブニコフ・ドハース振動を始めて30 Tの強磁場で観測した。

### ③重いf電子系物質

U<sub>2</sub>Rh<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>は最近単結晶化が成功した物質であり、異常な反強磁性転移や磁気構造が注目されている。14.5 Tの強磁場でメタ磁性転移を起こす。メタ磁性転移を起こす前後の両方の磁気相で量子振動の観測に成功し、メタ磁性転移に伴う電子状態の変化を初めて明らかにした。

CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>は約7.7 Tの磁場を加えるとメタ磁性転移を起こす。この物質の高圧下でメタ磁性転移前後の磁場で量子振動の観測に成功し、メタ磁性前、及び後でのフェルミ面、有効質量の異常な圧力依存性、およびメタ磁性転移磁場での量子振動の移り変わりなどを初めて明らかにした。

### ④小数キャリア系物質

CePはその単純な結晶構造と特異な核スピン構造から、次世代のコンピュータ素子(q-bit)として利用が検討されている有力な候補物質である。その一方で、磁場中で複雑な磁気相図、磁気構造を持つことから、その発現機構に非常に関心がもたれている。我々は強磁場中での磁気抵抗の系統的な実験により、完全な磁気相図を初めて明らかにした(図9)。また、NMR線幅に関しても新たにデータを取り直し、現状の試料では線幅がかなり広いことが明らかとなった。この点に関しては、今回、融点が2千500度以上の同物質でも良好な単結晶を作製できる環境が整ったので研究を継続する予定である。

## 7) 強磁場磁化課程

結晶育成炉を用いて種々の3元系希土類金属間化合物結晶を作製した。PrPtAlは斜方晶系TiNiSi型結晶構造をとり、

Pr磁性原子は、a軸とb軸方向にそれぞれジグザグ鎖で結合されている。詳細な磁気特性の検討の結果、強磁性の起源が外部磁場が無くても非磁性の基底状態に第2励起状態と混成することにより、「交換磁場強磁性体」と呼べる新しい磁性体であることが分かった。一方、GdPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>では金属では初めての3画格子型の反強磁性体であるがわかった。磁化曲線は図10に示す様1に極狭い領域でのみ方向により、飽和磁化の3分の1に平坦部が見られる。一方、CeRh<sub>2</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>2</sub>では飽和磁化の2分の1に極狭い平坦部を持つ鋭いメタ磁性転移を示すことが見出された。

## 3 実験環境の極限化に関する研究

### 3. 1 強磁場

#### 3. 1. 1 ハイブリッドマグネット高磁場化を目指した高性能金属超伝導材の開発

本研究は①既存高磁場用金属系超伝導材料(Nb<sub>3</sub>Sn線材)の調査研究、②Nb<sub>3</sub>Sn線材の線材構成の再検討による耐歪み特性の改善、③耐歪み特性がNb<sub>3</sub>Snより優れた高磁場超伝導材料(Nb<sub>3</sub>Al)の実用線材化から構成されている。

①に関してはブロンズ法Nb<sub>3</sub>Sn線材のブロンズ中のSn濃度増加による臨界電流密度の向上に着目した。第一段階として作製したSn濃度を14 wt%に増加したTi添加Nb<sub>3</sub>Sn線材を使用したコイルは1.8 K、バックアップ磁場18 Tで21.7 Tを直径61 mmのクリアポアに発生した。これはこの時点での金属系超伝導マグネットの最高磁場であり、その手法の有効性を実証した。高磁場での使用は、臨界電流密度だけでなく臨界電流の大きさも必要となる。最終的にはブロンズ中のSn濃度が15 wt%、断面積が6.12 mm<sup>2</sup>で、21 T、4.2 Kでの臨界電流が319 AとなるTi添加Nb<sub>3</sub>Sn線材の開発に成功した。

②に関しては内部補強材としてTaを使用したNb<sub>3</sub>Sn線材を開発した。本線材は4.2 Kでの0.2 %耐力が300 MPaを越えており、優れた機械的特性を有している。このTaで補強したNb<sub>3</sub>Sn線材を使用したコイルを試作し、高いフープ応力下でのクエンチ特性を評価した。外径264 mmの試作コイルは短尺試料の臨界電流値より低い電流値でクエンチを生じたが、クエンチ直前にコイルに加わっていたフープ応力は272 MPaに達していた。これは通常のNb<sub>3</sub>Sn線材の限界とされる180 MPaと比較して高い値であり、Taで補強したNb<sub>3</sub>Sn線材の有用性を実証できた。

①および②で開発したNb<sub>3</sub>Sn線材は既に工業レベルでの量産が実施されており、金属材料技術研究所で開発中の1 GHz級NMRマグネットにも使用されている。

③については安定化材が付与されていない急熱急冷法Nb<sub>3</sub>Al線材を安定化する方法として、銅による外部安定化および銅または銀を使用した内部安定化を行い、実用線材に不可欠の安定化材の付与技術を確認した。銅を外部安定化したNb<sub>3</sub>Al線材で作製した小コイルはバックアップ磁場

21.2 T、運転温度1.8 Kで22.5 Tを発生した。これは金属系超伝導線材を使用して得られた磁場としては現時点で最も高く、急熱急冷法Nb3Al線材の優れた高磁場特性を実証した。

### 3. 1. 2 磁気分離開発に関する研究

#### 1) 研究目的

産業の急速な発展と人口の急増が、生活環境への産業廃棄物と農薬の大量放出・放棄をもたらし、深刻な問題となっている。磁気分離技術は、微粒子懸濁系の高速分離処理が可能で、化学薬品不用の物理処理であり、かつ二次廃棄物を伴わないなど、環境保全に適した技術である。我々はこの範疇に属する磁気クロマトグラフィー（以下、MC）を提案した。この、従来型液体クロマトグラフィーでは分析不可能な大粒径粒子の分析・分離を可能にするMC現象を、精密に解析記述するための解析コードを作成して、MC特性を把握し、具体的な装置の設計検討に役立つ詳細データを取得することが本研究の目的である。

#### 2) 研究方法

MC法の基本メカニズムを解析する目的で、以下の二つの手法を開発した。

(a) Maxwellの静磁気エネルギー分布を用いた磁気クロマト解析手法の開発

(b) 流体動力学解析コードを駆使した解析手法の開発

(a) においては、懸濁液の流れ方向に垂直な面のx-y面において、微粒子がいつもMaxwellian分布に達すると仮定し、MCシステム内の微粒子の準定常状態の性能を概算した。(b) においては、コントロール・ボリューム法で一般伝導方程式を解く流体計算汎用コードを用い、MCカラム内の流体の流れ場、磁気力、微粒子拡散を考慮して微粒子濃度の過渡解を計算できる、MC現象詳細メカニズム解析コードを開発した。

#### 3) 研究成果

試作したMCカラムの各種パラメータを入力し、微粒子粒径、磁化率、流速、印加磁界強度、MCカラム構造などについて解析した結果、MCの特長と実現の可能性を立証することができた。すなわち(a)の手法によって、MC現象の概要把握ができるばかりでなく、従来型高勾配磁気分離(HGMS)では分離しえない微細粒径および弱磁性の粒子を分離できることを明らかできた。(b)の手法で現時点までに明らかにできたMCシステム詳細特性は、その性能に及ぼす、(1)カラム長さ流速、(2)磁場強度、(3)磁場分布、(4)懸濁微粒子の粒径分布、(5)カラムの磁性線の断面形状の各効果である。

#### 4) 考察

超微粒子懸濁液を分離する新手法「磁気クロマトグラフィー（以下MCと記す）」の基本性能把握を目的に、二つの手法によって「MCシミュレーター」数値解析コードを開

発した結果、上記のように様々な磁気クロマト特性を明らかにすることができた。これらの数値解析結果は、MCが粒径数100 Åの微粒子に対する有力な物理分離手段であることを十分に示唆している。かつ、実用的なMCシステム基本構造をも示唆しており、今後に計画している原理実証実験への大きな足がかりとなる詳細な理論予測データを蓄積できた。

### 3. 2 表面分析

#### 3. 2. 1 励起原子線プローブ技術による量子効果の計測に関する研究

構造が小さくなるにつれ表面特有の磁気構造やエネルギー構造が、極微構造物質の物性に大きな影響を及ぼすようになる。本研究ではこれを解明するため、表面最外原子層のスピンに依存した電子状態の計測に必要な、スピン偏極した励起原子線プローブ技術と計測の研究を行った。

表面の精密な計測を行うためには励起原子線プローブの特性、特に励起状態の原子の純度を明らかにしておく必要がある。そのため、飛行時間計測法(TOF)を用いて、評価したところ、高電界中を飛行させることにより、荷電粒子やRydberg原子が取り除かれることを確認し、パルス化することと合わせて、ほぼ励起原子線のみ結果を得ることに成功した。原子線の強度は、キャピラリープレートでの拡散噴出法から研究を始めて、ノズルからスキマーへ向かうフリージェットで高密度で原子線を発生させると同時にノズル内部の電極とスキマー間での放電により効率よく励起する、ノズル・スキマー放電法に至り、1015個/sr/sの極めて高い強度を達成した。光ポンピングに必要な1083nmの円偏光を得るため、DBR型半導体レーザーの発振波長をヘリウム放電管による飽和吸収ピークに同調させて安定化する方式を開発し、長時間、波長を吸収ピークに固定することに成功した。均一な不整磁場を発生するRabi型磁石を設計し、これを用いて得られた準安定ヘリウム原子線のStern-Gerlachスペクトルより光ポンピングによりほぼ偏極されていることが分かった。

このスピン偏極ビームを用いて、大きな交換分裂を示す磁性体である鉄の表面電子のスピン計測を試みた。鉄試料の自発磁化が周りに漏れると電子分光に与える影響が大きいため、MgO(100)単結晶基板上に高純度鉄を蒸着して30nm程度のFe(100)単結晶薄膜を作製して試料とした。試料のmajority電子に対して平行あるいは反平行のスピンをもつ準安定ヘリウム原子線を照射して得られた2次電子スペクトルには、明瞭なスピン依存性が見出された。このスピン依存性より、Fe(100)清浄表面から真空側に広がった電子状態のフェルミレベル近傍の電子スピンは、Fe膜内部のmajority電子のスピンに対して負に偏極していることが明らかとなった。

以上のように、本研究では、スピン偏極励起原子線プロ

ープを開発すると共に、極微構造の性質に影響する表面スピンの状態を計測できる高い性能が示された。

### 3. 3 表面改質

#### 3. 3. 1 化合物半導体ナノクラスターの創製および光学特性評価に関する研究

化合物半導体ナノクラスターにより作製される量子ドットとよばれる構造は、低電流動作、狭帯域発振の可能な高性能半導体レーザ用材料あるいは超高速電子素子用材料として注目されており、この構造を創製するための研究が多くの研究機関において活発に行われている。半導体量子ドットを創製するために、我々は液滴エピタキシー法と名づけた新しい方法を提案し、半導体レーザへの応用を目指して、強いフォトルミネッセンスを示す量子ドットを創製するための研究を行ってきた。この方法は、量子ドットを創製するために多くの機関が研究を行っている、InGaAs/GaAsのような格子不整合系にしか適用できないStranski-Krastanov型の成長機構に基づく自己形成的な方法と異なり、これらの格子不整合系ばかりではなくGaAs/AlGaAsのような格子整合系にも適用できるという特徴をもっている。しかし、硫黄等のVI族原子で終端した基板表面を利用する従来の液滴エピタキシー法により作製された量子ドットからは明確な発光は得られなかった。この原因は量子ドットと基板の間の界面に取り残されるよりVI族原子が非発光再結合センターとして働いたためである。この問題を克服するため、VI族原子を使わない改良型液滴エピタキシー法を種々検討した。その結果、格子整合系であるGaAs/AlGaAsにおいてはVI族原子で終端されていない基板表面に分子線エピタキシャル結晶成長装置内で所定のGa液滴を堆積させ、その後基板温度を180℃程度の低い値に保持して、As分子線を急激に照射する方法により、明確な量子サイズ効果を示す量子ドットからの強いフォトルミネッセンスを観測することに成功した。これは格子整合系における自己形成量子ドットを創製した世界で初めての成果である。また、このフォトルミネッセンスは低温ばかりではなく、室温においても観察された。さらに格子不整合系であるInGaAs/GaAsにおいても、VI族原子を使わない改良型液滴エピタキシー法を種々検討し、室温でも強いフォトルミネッセンスを示す量子ドットを創製することができた。この量子ドットのフォトルミネッセンススペクトルは、液滴のサイズ均一性に起因して、他の研究機関で作製されているInGaAs/GaAs量子ドットに比較して狭帯域発光を示す。以上の結果、半導体レーザへの応用のための量子ドット創製法として、この液滴エピタキシー法は有望であることがわかった。

#### 3. 3. 2 薄膜自己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

金属基板上に別の金属薄膜を蒸着した試料を真空中で加熱すると基板金属が蒸着薄膜上に単原子の厚さの偏析層を形成し組成の安定した表面極微構造が形成される。この現象を利用すると、仕事関数が低くかつ表面組成が自己制御された薄膜を作製することができ、インテリジェント性を持つ電界放出電子源が実現されると期待される。この電子源の実現のために、薄膜の自己組成制御機能を発現させる条件を見だし、偏析による仕事関数の低下及び安定性を立証した。

得られた主な成果は以下の通りであり、表面自由エネルギーの低下を駆動力とする表面偏析現象による自発的な変化を利用して表面から垂直方向への極微構造を作製し、原子オーダーの熱力学的に安定な構造をもつ電子源材料の開発に成功した。

①ある薄膜／基板の元素の組み合わせにおいて、基板元素が薄膜表面に自己組成制御性を持った偏析層を形成するかどうかを熱力学的及び速度論的観点から考察し、偏析層形成の有無を予測する汎用的方法を確立した。

②自己組成制御性の一つであるスパッタリング下での組成回復速度について、ゲッター作用を持つNb膜／Ti基板の系における実験結果を解析した。その結果、膜－基板の元素の組み合わせを問わず一般に、ある温度で偏析層の生成挙動を観測するだけでスパッタリング下での組成回復速度を求めることができるモデルを確立した。

③試料にバイアス電圧を印可して二次電子の立ち上がり位置から仕事関数を測定する方法を用いて、Ti膜／Cu基板の系においてCuの偏析により仕事関数が約0.3eV低下すること、Cu膜／Ti基板の系においてTiの偏析により仕事関数が約0.2eV増加することを見出した。X線光電子分光装置とケルビンプローブの複合装置を製作し、Ti膜／Cu基板の系においてCuの偏析に伴う仕事関数の変化をCu表面濃度の関数として高精度で測定し、仕事関数変化がいずれもCuからTiへの部分的電荷移動により生成する電気双極子により説明できるこ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。

④Cu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たNb膜/Ti膜/Cu基板という材料系を用い、仕事関数が低く、酸素雰囲気下でも仕事関数が安定で、大気暴露した後でも容易に元の仕事関数に戻るといった特性を実現した。

## 4 結言

COEプロジェクトは自己努力研究と振興調整費充当研究の2者に分けられている。自己努力研究としては、極限的な実験環境の整備に関する研究を実施しており、先端的な研究施設を整備しつつある。一方、振興調整費充当研究としては、これらの極限環境を利用した極微構造の作製と

その評価に関する研究を実施している。後者の研究は対象とする極微構造の形態により、ドット、細線、薄膜の3グループに分かれている。

ドットを対象とした研究では、Si(111)表面に、Inは室温で、Pdは800Kで蒸着を行った。Inナノ粒子が形成され、In(011)面を界面とする安定した平板アイランド形状を取ることを明らかにし、PdはPd<sub>2</sub>Siとなり、台形のアイランド成長をすることがわかった。また、希ガスナノ結晶の核生成時の振る舞いを原子レベルで観察し、ナノ結晶の核生成はイオンフラックスに依存し、高フラックスにおいてより早い成長が観察された。電子ビームで作製したSiナノ結晶の構造は、ダイヤモンド構造が歪んだ原子配列構造となっていることが明らかとなった。一方、MgO・2(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)スピネルに、60keVCu<sup>-</sup>のイオン照射を行うと、3-5 nm径以下のCuナノ結晶が微細分散した組織が得られ、スピネル結晶はナノ粒子構造制御のための有望な基板材料の一つとなることが分かった。スピネル酸化物基板の吸収スペクトルの線量率依存性は、他の絶縁体基板の場合とほぼ同じ振る舞いを示した。3次の非線形光学感受率は基板種に依らず、線形の光吸収度とほぼ相関することがわかった。ピコ秒オーダーの非線形応答については、線形の光吸収度とほぼ良い相関があり、時間応答は10ピコ秒を越える長い減衰時間を示した。これらの特性は各線量率で作製した試料とも共通であった。

原子細線を対象とした研究では、ナノメートルスケール細線の電極への接続を実施した。シリコン基板上に銀の電極を作製し、原子間力顕微鏡の探針を金でコートし、探針をシリコン基板表面に接触させた状態で走査することにより、各々の電極の間に金のナノメートル細線を作製し、細線の電気伝導特性を測定した。細線は超高真空中で作製され、10Kに冷却して電気伝導特性を測定した。4つの電極の間に各々細線を作製したが、その中の1本が良い伝導特性を示した。これは細線の途中が切れ目無く接続されているかによって伝導特性が異なることを示している。

薄膜に関しては、電気伝導性や熱伝導性など非常に優れた電子用基板材料である銅板表面に、銅とBNの両ターゲットを同時エッチング蒸発して、混合膜を作製しそのまま真空焼鈍することでh-BN層を表面偏析により創製し、その表面特性について検討した。一方、強磁場低温走査型マルチプローブ顕微鏡を開発し、強磁場低温下の量子現象に伴う電子の偏在、局所的な磁化の変化を観測した。また、微小試料の比熱測定技術開発を開発し、有機物単結晶微小試料の比熱の精密測定を行い、明瞭なドハース振動が比熱に現れることを見いだした。強磁場中弾性率の計測技術開発に関しては、超音波を用いて、試料の弾性率の温度依存性を精密に測定する装置を開発し、ハイブリッドマグネットと組み合わせ、種々の試料について磁場誘起相転移の機構を研究した。試料作製技術開発に関しては、希土類化合物

物を含む種々の単結晶試料を育成した。また、ナノ構造に起因する量子現象を観測する目的で、電子線リソグラフによる微細加工技術の開発をおこなった。これまでに線幅が15nmのストライプや、直径20nmのドットパターンを正確に描くことに成功した。さらに、磁気光学効果の研究、低次元有機伝導物質の電子物性の研究、弾性率計測による磁場誘起相転移の研究を行うとともに、結晶格子量子コンピュータ物質の研究を実施し、良好な単結晶を作製できる環境が整った。

評価委員会で指摘されたように、サブプロジェクトリーダー間の連携を強化して、極限場の複合化による利点を見出すために、①強磁場中での多孔質Siの発光とESRの関係に関する研究、②金属ナノ粒子の非線形伝導とイオン注入用マイクロマスクの作成に関する研究、③ポテンシャルバリアを有する導電路におけるコンダクタンスの磁場依存特性に関する研究、④金属上に析出したBN薄膜の原子レベル構造観察とEELSによる電子分布状態分析に関する研究、⑤銅クラスターの磁気分光学的研究をそれぞれ共同で実施し、極限場の複合化による利点を証明した。

一方、自己努力研究としては、実験環境の極限化に関する研究を実施し、ハイブリッドマグネット高磁場化を目指した高性能金属系超伝導材の開発を行うとともに、磁気分離開発に関する研究を実施した。表面分析に関しては、励起原子線プローブ技術による量子効果の計測に関する研究を実施し、大きな交換分裂を示す磁性体である鉄の表面電子のスピン計測を行った。表面改質に関する研究では化合物半導体ナノクラスターの創製および光学特性評価に関する研究を実施するとともに、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を実施した。これらの研究により、今後の進展にとって重要な知見が得られた。

本研究により、ナノ構造物質の創製と評価に関する基盤技術の確立に成功し、多くの成果を生み出すことができた。また、成果の普及にも力を入れ、国際誌や国際会議への発表件数もプロジェクト開始前に比較して著しく増加した。さらに、海外の若手の研究者を数多く招聘するとともに、国際会議を主催するなどして国際的な交流を推進し、当研究所を国際的に周知せしめることができた。今後は、これらの成果を踏まえて新たな展開を計り、ナノ構造物質に関するCOEとなることを目指して研究を実施していく。

## 5 研究発表

＜極微構造に起因する量子効果発現に関する研究＞

1) 単原子層・次元物質構造材料測定技術の研究  
国際会議

(1) Approach to the characterization of nanostructures with TEM at NRIM, K. Furuya,

- 1st International Symposium on Advanced Physical Fields, Mar. 1996, Tsukuba, Japan
- (2) TEM observation of FIB induced damages in Ni<sub>2</sub>Si/Si thin films, M. Tanaka, K. Furuya and T. Saito, 10th International conference on Ion Beam Modification of Materials, Sept. 1996, Albuquerque, USA
- (3) HRTEM analysis of solid precipitates in Xe-implanted aluminum, N. Ishikawa, M. Awaji, K. Furuya, R. C. Birtcher and C. W. Allen, 10th International conference on Ion Beam Modification of Materials, Sept. 1996, Albuquerque, USA
- (4) 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, Materials Research Society Meeting, Dec. 1996, Boston, USA
- (5) The effect of FIB irradiation on the formation of Ni silicide, M. Tanaka, K. Furuya and T. Saito, Materials Research Society Meeting, Dec. 1996, Boston, USA
- (6) Correlation between photoluminescence and local chemical states of porous silicon by means of electron energy loss spectroscopy, M. Song, Y. Fukuda, and K. Furuya, 2nd International Symposium on Advanced Physical Fields, Feb. 1997, Tsukuba, Japan
- (7) In-situ ion implantation of Xe into Al with a high-resolution and high-voltage electron microscope, K. Furuya, K. Mitsuishi, M. Song and T. Saito, XII Intern. Conf. on Ion Implant. Technol. (IIT'98), June 1998, Kyoto, Japan
- (8) Surface observation of semiconductors and metals by ultrahigh vacuum field-emission transmission electron microscope, M. Tanaka, K. Furuya, M. Takeguchi and T. Honda, European Materials Research Society 1997, June 1997, Strasbourg, France
- (9) TEM Observation of FIB micromilled Ni silicide thin films, M. Tanaka, K. Furuya and T. Saito, European Materials Research Society Spring Meeting 1997, June 1997, Strasbourg, France
- (10) Imaging and modeling of nano-crystalline Xe in Al containing defects, K. Furuya, M. Song and K. Mitsuishi, NSF-IMM Symp. on Micromech. Modelling of Indust. Mater. July 1998, Seattle, USA
- (11) Ultrahigh vacuum field-emission electron microscope as applied to observation and analysis of crystal surface, M. Takeguchi, T. Honda, Y. Ishida, M. Kersker, M. Tanaka and K. Furuya, Microscopy and Microanalysis 97, Aug. 1997, Cleveland, USA
- (12) The development of an ultrahigh vacuum field-emission electron microscope for the observation and analysis of crystal surface, M. Takeguchi, T. Honda, Y. Ishida, A. Kirkland, M. Tanaka and K. Furuya, Electron Microscopy and Analysis Group Conference 1997, Sept. 1997, London, UK
- (13) Direct imaging of atomic structure of Xe nanocrystals embedded in Al, M. Song, K. Furuya, K. Mitsuishi, R. C. Birtcher, C. W. Allen and S. E. Donnelly, Intern. Centennial Symp. Electron, Sept. 1997, Cambridge, UK
- (14) Surface observation and analysis by ultrahigh vacuum field-emission transmission electron microscope, M. Tanaka, K. Furuya, M. Takeguchi and T. Honda, Intern. Centennial Symp. On Electron, Sept. 1997, Cambridge, UK
- (15) High-resolution electron microscopy of  $\gamma$ -TiAl and Al irradiated with 15keV helium ions at room temperature, M. Song, K. Furuya, T. Tanabe and Tetsuji Noda, 8th International Conference of Fusion Reactor Materials (ICFRM-8), Oct. 1997, Sendai, Japan
- (16) Observation and analysis of Mo nanocrystals deposited on Si (111) thin film surfaces by a newly developed UHV-FE-TEM, M. Tanaka and K. Furuya, Materials Research Society 1997 Fall Meeting, Dec. 1997, Boston, USA
- (17) In-situ observation of atomic self-organization processes in Xe nanocrystals embedded in Al, K. Mitsuishi, M. Song, K. Furuya, R. C. Birtcher, C. W. Allen and S. E. Donnell, Materials Research Society 1997 Fall Meeting, Dec. 1997, Boston, USA
- (18) Fabrication and Structural Observation of Mo and In Nanocrystals deposited on Si (111) thin films by UHV-FE-TEM, M. Tanaka, M. Takeguchi and K. Furuya, 3rd International Symposium on Advanced Physical Fields, Feb. 1998, Tsukuba, Japan
- (19) 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, 3rd International Symposium on Advanced Physical Fields (APF-3), Feb. 1998, Tsukuba, Japan
- (20) In-situ observation of focused ion beam micromilled Si, SiO<sub>2</sub> and GaAs, M. Tanaka, K. Furuya and T. Saito, 12th International Conference on Ion Implantation Technology, June 1998, Kyoto, Japan
- (21) In-situ observation of focused ion beam micropatterns on semiconductors and insulators, M. Tanaka, K. Furuya and T. Saito, 1998 International Microprocess and Nanotechnology Conference, July 1998, Kyongju, Korea
- (22) In-situ observation of xenon nanocrystals in aluminum under electron and ion irradiation in transmission electron microscope, K. Furuya, M. Song, K. Mitsuishi, C. W. Allen, R. C. Birtcher and S. E. Donnelly, 14th Intern. Congress on Electron Microscopy, Aug. 31-Sept. 4 1998, Cancun, Mexico
- (23) Ultrahigh-vacuum field-emission electron microscope and its application to in-situ observation of indium and molybdenum nanocrystals, K. Furuya, M. Tanaka and M. Takeguchi, 14th Intern. Congress on Electron Microscopy, Aug. 31-Sept. 4 1998, Cancun, Mexico
- (24) Structural observation of Indium nanocrystals deposited on Si(111) thin films by UHV-FE-TEM, M. Tanaka, M. Takeguchi and K. Furuya, 14th International Vacuum Congress, Aug. 31-Sept. 4 1998, Birmingham, UK
- (25) Observation of atomic processes in Xe nanocrystals embedded in Al under 1 MeV electron irradiation, K. Mitsuishi, M. Song, K. Furuya, R. C. Birtcher, C. W. Allen and Stephen E. Donnelly, the 11th International Conference on Ion Beam Modification of Materials, Aug. 31-Sept. 4 1998, Amsterdam, Holland
- (26) Fabrication and analysis of nanometer size structure of semiconductor by UHV FE-TEM, Masaki Takeguchi, M. Tanaka and K. Furuya, The 2nd Intern. Vacuum Electron Sources Conf. 1998, July 7-10 1998, Tsukuba, Japan
- (27) EELS study of formation process of Si nanocrystal in SiO<sub>2</sub> due to ESD-decomposition, M. Takeguchi, K. Furuya and K. Yoshihara, Workshop on Towards Atomic Resolution Analysis (TARA 98), Sept. 6-11 1998, Port Ludlow, USA.
- (28) EELS and TEM studies on NaOH solution treated P-type porous silicon after anodization, M. Song, Y. Fukuda and K. Furuya, 14th Intern. Congress on Electron. Microscopy, Aug. 31-Sept. 4 1998, Cancun, Mexico
- (29) 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, Workshop on Towards Atomic Resolution Analysis (TARA 98), Sept. 6-11 1998, Port Ludlow, U.S.A.
- (30) In-situ observation of focused ion beam micromilled Si, SiO<sub>2</sub> and GaAs, M. Tanaka, K. Furuya, T. Saito, 12th Int. Con. on Ion Implantation Technology (ITT'98) June 22 1998, Kyoto, Japan
- (31) Performance of transmission electron microscopy during Ion. K. Furuya, ASU Winter Workshop "In-situ Electron Microscopy", Jan. 7 1998, Scottsdale, USA
- (32) Technology development for HRTEM observation under ion implantation in a high-voltage transmission electron microscope, K. Furuya, K. Mitsuishi, M. Song and T. Saito, Symp. on high-voltage electron microscopy for 21st century, Oct. 15 1998, Sapporo, Japan
- (33) HRTEM and HAADF-STEM observation of Xe nanocrystals formed by ion-implantation in HVTEM, K. Mitsuishi, M. Song and K. Furuya, Symp. on high-voltage electron microscopy for 21st century Oct. 15, 1998, Sapporo, Japan
- (34) Effects of electron irradiation on Xe precipitates at grain boundaries in Al, C. W. Allen M. Song, K. Furuya, R. C. Birtcher, K. Mitsuishi and U. Dahmen, Symp. on high-voltage electron microscopy for 21st century Oct. 15, 1998, Sapporo, Japan
- (35) High-resolution electron microscopy of  $\gamma$ -TiAl in-situ irradiated with 15keV helium ions in HVTEM, M. Song, K. Furuya, T. Tanabe, T. Noda, Symp. on high-voltage electron microscopy for 21st century Oct. 15, 1998, Sapporo, Japan

- (36) Structural observation and EELS analysis of silicon nanocrystal formed by ESD-decomposition of SiO<sub>2</sub>, M. Takeguchi, K. Furuya and K. Yoshihara, HAFN98 (1998). Dec. 10, 1998, Kyoto, Japan
- (37) In-situ deposition of metal nanocrystals on Si(111) thin film surface in UHV-FE-TEM, M. Tanaka, M. Takeguchi and K. Furuya, PSA98, Nov. 1998, Matsue, Japan
- (38) Behavior of nanocrystalline Xe precipitates in Al, C. W. Allen, M. Song, K. Furuya, R. C. Birtcher, S. E. Donnelly and K. Mitsuishi, Int. Workshop on Structures and Properties of Multi-Lattice Materials, Feb. 3-5 1999, Tsukuba, Japan
- (39) Novel Si nanocrystal formation technique as applied to fabrication of Si nanostructure, M. Takeguchi, K. Furuya and K. Yoshihara, 1999 International Microprocess and Nanotechnology Conference (MNC'99), July 6-8 1999, Yokohama, Japan
- (40) HRTEM study on the structure of Ge nanoparticles by using UHV-MBE-TEM system, Y. Wu, M. Takeguchi and K. Furuya, 1999 International Microprocess and Nanotechnology Conference (MNC'99), July 6-8 1999, Yokohama, Japan
- (41) Atomic structure of steps on Si (113) surfaces studied by direct HRTEM observation, M. Takeguchi, Y. Wu and K. Furuya, 8th European Conference on Application of Surface and Interface Analysis (ECASIA99), Oct. 1-8 1999, Sevilla, Spain
- (42) In situ UHV-TEM observation of Pd deposition on clean Si surfaces at high temperature, M. Takeguchi, Y. Wu, M. Tanaka and K. Furuya, 3rd International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (ISCSI-III), Oct. 25-29, 1999, Karuizawa, Japan
- (43) HRTEM study on defects in nanocrystals, Y. Wu, M. Takeguchi, Q. Chen and K. Furuya, 3rd International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (ISCSI-III), Oct. 25-29, 1999, Karuizawa, Japan
- transmission electron microscopy, M. Tanaka, K. Furuya and T. Saito, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 961-963
- (2) Approach to the characterization of nanostructures with TEM at NRIM, K. Furuya, Y. Fukuda, M. Tanaka, N. Ishikawa, A. Kuprin and T. Saito, Proc.1st Intern.Symp. Advanced Physic. Fielda, Mar. (1996) pp80-88
- (3) In situ microlithography of Si and GaAs by a focused Ion beam in a 200keV TEM, K. Furuya, T. Saito, I. Yamada and T. Hata, J. Electron Microscopy 45 (1996) 291-297
- (4) Practical performance of energy-dispersive X-ray spectroscopy with a high-voltage TEM up to 100kV, K. Furuya, M. Osaki, M. Awaji and T. Saito, J. Electron Microscopy 45 (1996) 285-290
- (5) Determination of beam affected area of FIB irradiated GaAs and degradation of cathodoluminescence, K. Furuya and T. Saito, J. Appl. Phys. 80 (1996) 1922-1924
- (6) HRTEM analysis of solid precipitates in Xe-implanted aluminum, N. Ishikawa, M. Awaji, K. Furuya, R. C. Birtcher and C. W. Allen, Nucl. Inst. Meth. B127 (1997) 123-126
- (7) 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 (1997) pp331
- (8) Chemical analysis and high-resolution transmission electron microscopy of porous silicon with a high-voltage TEM at 1000 kV, K. Furuya, M. Song, Y. Fukuda, T. Noda and T. Saito, J. Surf. Anal. 3 (1997) 233-239
- (9) Aging behavior of photoluminescence in porous silicon, Y. Fukuda, K. Furuya, N. Ishikawa and T. Saito, J. Appl. Phys. 82 (1997) 5718-5721
- (10) TEM observation of FIB induced damages in Ni<sub>2</sub>Si/Si thin films, M. Tanaka, K. Furuya and T. Saito, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 127/128 (1997) 98-101
- (11) Microstructural observation of focused ion beam modification of Ni silicide/Si thin films, M. Tanaka, K. Furuya and T. Saito, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 438 (1997) 313-318
- (12) Focused ion beam induced formation of Pd

誌上発表

- (1) Radiation effects of focused ion beam micro-fabrication on Ni disilicide thin films by in situ



- silicide, M. Tanaka, K. Furuya and T. Saito, J. Surf. Anal. 3 (1997) 435-439
- (13) Correlation between photoluminescence and local chemical states of porous silicon by means of electron energy loss spectroscopy, M. Song, Y. Fukuda and K. Furuya, J. Surf. Anal. 3 (1997) 446-450
- (14) In-situ ion implantation of Xe into Al with high-resolution high-voltage electron microscope, K. Furuya, K. Mitsuishi, M. Song and T. Saito, IEEE Trans. (1999), (printing)
- (15) Imaging and modeling of nano-crystalline Xe in Al containing defects, K. Furuya, M. Song and K. Mitsuishi, Mater. Sci. and Engr. (1998), (accepted)
- (16) In-situ observation of xenon nanocrystals in aluminum under electron and ion irradiation in transmission electron microscope, K. Furuya, M. Song, K. Mitsuishi, C. W. Allen, R. C. Birtcher and S. E. Donnelly, Proc. 14th Intern. Congress on Electron Microscopy, (1998) pp507-508
- (17) Ultrahigh-vacuum field-emission electron microscope and its application to in-situ observation of indium and molybdenum nanocrystals, K. Furuya, M. Tanaka and M. Takeguchi, Proc. 14th Intern. Congress on Electron Microscopy, (1998) pp513-514
- (18) TEM observation of structural differences between two types of Ni silicide/Si thin films caused by FIB irradiation, M. Tanaka, K. Furuya and T. Saito, Thin Solid Films 319 (1998) 101-105
- (19) Surface observation of Mo deposited Si (111) by ultrahigh vacuum field-emission transmission electron microscope, M. Tanaka, K. Furuya, Masaki Takeguchi and T. Honda, Thin Solid Films 319 (1998) 110-114
- (20) Observation and analysis of Si (111) surfaces by a newly developed ultrahigh vacuum field-emission transmission electron, M. Tanaka, K. Furuya, M. Takeguchi and T. Honda, Proc. Intern. Centennial Symp. Electron, (1998) pp586-592
- (21) Direct imaging for atomic structure of Xe nanocrystals embedded in Al, M. Song, K. Furuya, K. Mitsuishi, R. C. Birtcher, C. W. Allen and S. E. Donnelly, Proc. Intern. Centennial Symp. Electron, (1998) pp341-347
- (22) 1 MeV electron irradiation of solid Xe nanoclusters in Al - an in situ HRTEM study, S. E. Donnelly, K. Furuya, M. Song, R. C. Birtcher and C. W. Allen, Proc. Intern. Centennial Symp. Electron, (1998) pp306-312
- (23) Fabrication and structural observation of molybdenum and indium nanocrystals deposited on Si (111) thin films by UHV-FE-TEM, M. Tanaka, M. Takeguchi and K. Furuya, J. Surf. Anal. 4, (1998) 287-290
- (24) Focused ion beam interface with 200 keV TEM for in-situ micro patterning to semiconductors, M. Tanaka, K. Furuya and T. Saito, Microsc. Microanal. 4 (1998) 207-217
- (25) In-situ observation of focused ion beam micromilled Si, SiO<sub>2</sub> and GaAs, M. Tanaka, K. Furuya and T. Saito, IEEE Trans. (1999), (in print)
- (26) In-situ observation of focused ion beam micropatterns on semiconductors and insulators, M. Tanaka, K. Furuya and T. Saito, Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) 7010-7014
- (27) In-situ observation of indium nanoparticles deposited on Si thin films by ultrahigh vacuum field emission transmission electron microscope, M. Tanaka, M. Takeguchi and K. Furuya, Surf. Sci. 433-435 (1999) 491-495
- (28) In-situ observation of atomic processes 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. 504 (1998) 417-422
- (29) Electron 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 (1998), 365-371
- (30) EELS and TEM studies on NaOH solution treated P-type porous silicon after anodization, M. Song, Y. Fukuda and K. Furuya, Proc. 14th Intern. Congress on Electron. Microscopy (1998) pp621-622
- (31) In-situ observation of shape and atomic structure of Xe nanocrystals embedded in aluminum, K. Furuya, N. Ishikawa and C.W. Allen, J. Microscopy 194 (1999) 152-160
- (32) Observation of atomic processes in Xe nanocrystals embedded in Al under 1 MeV

- electron irradiation, K. Mitsuishi, M. Song, K. Furuya, R. C. Birtcher, C. W. Allen and S. E. Donnelly, Nucl. Instr. Meth. B148 (1999) 184-188
- (33) Fabrication and analysis of nanometer size structure of semiconductor by UHV FE-TEM, M. Takeguchi, M. Tanaka and K. Furuya, Appl. Surf. Sci. 146 (1999) 257-261
- (34) Application of a UHV-MBE-TEM system on the deposition and HRTEM study of indium nanoparticles, Q. Chen, M. Tanaka and K. Furuya, J. Surf. Anal. 5 (1999) 348-351
- (35) In-situ deposition of metal nanoparticles on Si (110) thin film surfaces in UHV-FE-TEM, M. Tanaka, M. Takeguchi and K. Furuya, J. Surf. Anal. 5 (1999) 344-347
- (36) Nano-behavior of small particles in the electron beam, M. Tanaka, M. Takeguchi and K. Furuya, Scanning 21 (1999) 98-99
- (37) Unusual crystallographic structure and its fluctuation of indium nanoparticles as-deposited and observed with HRTEM using the UHV-DC-TEM system, Q. Chen, M. Tanaka, K. Furuya, Surf. Sci. 440 (1999) 398-406
- (38) High-resolution electron microscopy of  $\gamma$ -TiAl and Al irradiated with 15keV helium ions at room temperature, M. Song, K. Furuya, T. Tanabe and T. Noda, J. Nucl. Mater. 271/272 (1999) 200-204
- (39) Electron energy loss spectroscopy and energy filtered imaging of Xe cavities embedded in Al at 43 and 473 K, M. Song, K. Mitsuishi and K. Furuya, Micron 30 (1999) 129-133
- (40) EELS study of formation process of Si nanocrystal in SiO<sub>2</sub> due to ESD-decomposition, M. Takeguchi, K. Furuya and K. Yoshihara, Micron 30 (1999) 147-150
- (41) 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 (1999) 3082-3085
- (42) Behavior of crystalline Xe nanoprecipitates during coalescence, R. C. Birtcher, S. E. Donnelly, M. Song, K. Furuya, K. Mitsuishi and C. W. Allen, Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 1617-1620
- (43) Migration and coalescence of Xe nanoprecipitates in Al induced by electron irradiation at 300 K, C. W. Allen, R. C. Birtcher, S. E. Donnelly, K. Furuya, N. Ishikawa and M. Song, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 2611-2613
- (44) Photoluminescence change of as-prepared and aged porous silicon with NaOH treatment, Y. Fukuda, W. Zhou, and K. Furuya, J. Electrochemical Soc. 146 (1999) 2697-2701
- (45) Behavior of nanocrystalline Xe precipitates in Al, C. W. Allen, M. Song, K. Furuya, R. C. Birtcher, S. E. Donnelly, and K. Mitsuishi, J. Electron Microscopy (1999), (printing)
- (46) Xe precipitates at grain boundaries in Al under 1 MeV electron irradiation, C. W. Allen, M. Song, K. Furuya, R. C. Birtcher, K. Mitsuishi and U. Dahmen, J. Electron Microscopy 48 (1999) 503-510
- (47) In-situ, analytical high-voltage and high-resolution transmission electron microscopy of Xe ion implantation into Al, K. Furuya, K. Mitsuishi, M. Song and T. Saito, J. Electron Microscopy 48 (1999) 511-518
- (48) The displacement observation of solid Xe precipitates embedded in Al using HRTEM, K. Mitsuishi, M. Song and K. Furuya, J. Electron Microscopy 48 (1999) 591-594
- (49) High-resolution electron microscopy study of defect structures in  $\gamma$ -TiAl irradiated with 15keV He ions in a high-voltage transmission electron microscope, M. Song, K. Furuya, T. Tanabe and T. Noda, J. Electron Microscopy 48 (1999) 355-360
- (50) Novel fabrication technique of Si nanoparticles as applied to atomic-resolved observation of the nanoparticle surfaces, M. Takeguchi, K. Furuya and K. Yoshihara, J. Electron Microscopy (1999), (printing)
- (51) Structural observation and EELS analysis of silicon nanocrystal formed by ESD-decomposition of SiO<sub>2</sub>, M. Takeguchi, K. Furuya and K. Yoshihara, Proc. of HAFN98 (1999)
- (52) Structure study of Si nanocrystals formed by electron-induced reduction of SiO<sub>2</sub> at high temperature, M. Takeguchi, K. Furuya and K. Yoshihara, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 7140-7143.
- (53) HRTEM study on the structure of Ge nanoparticles by using UHV-MBE-TEM system, Y. Wu, M. Takeguchi and K. Furuya, Jpn. J.

Appl. Phys. 38 (1999) 7241-7246.

- (54) Atomic structure of steps on Si (113) surfaces studied by direct HRTEM observation, M. Takeguchi, Y. Wu and K. Furuya, Surf. Interf. Anal. (1999), (accepted)
  - (55) HRTEM study on defects in nanocrystals, Y. Wu, M. Takeguchi, Q. Chen and K. Furuya, Appl. Surf. Sci. (1999), (accepted)
  - (56) In situ UHV-TEM observation of Pd deposition on clean Si surfaces at high temperature, M. Takeguchi, Y. Wu, M. Tanaka and K. Furuya, Appl. Surf. Sci. (1999), (accepted)
- 2) 精密ビームプローブを用いた量子効果の測定  
国際会議
- (1) Irradiation Temperature Dependence of Residual Defects in 17MeV-Proton Bombarded Silicon, H. Amekura, N. Kishimoto, K. Kono and T. Saito, 18<sup>th</sup> Int. Conf. on Defects in Semiconductors, July 1995 Sendai.
  - (2) Radiation-Resistant Photoconductivity of Doped Silicon under 17 MeV Proton Bombardment, N. Kishimoto, H. Amekura, K. Kono and T. Saito, 7<sup>th</sup> Int. Conf. on Fusion Reactor Mater. Sept. 1995, Obninsk.
  - (3) An Intense Negative Heavy-Ion Facility for Material Research, N. Kishimoto, H. Amekura, K. Kono and T. Saito, JIMS-96, Dec. 1995, Hawaii
  - (4) Sensor Materials of Photoconductivity-Type Si Applicable to Particle Irradiation Environments, H. Amekura, N. Kishimoto, K. Kono and T. Saito, Japan MRS, May 1996, Makuhari.
  - (5) Excited Conductivity and Defect Formation in Photoconductivity-Type Si Sensor under Particle Irradiation, H. Amekura, N. Kishimoto, K. Kono and T. Saito, Japan MRS, May 1996, Makuhari.
  - (6) Negative Copper Ion Implantation into Silica Glasses at High Dose Rates and the Optical Measurements, N. Kishimoto, V.T. Gritsyna, K. Kono, H. Amekura and T. Saito, 10th Int. Conf. Ion Beam Modification of Materials (IBMM-96), Sept. 1996, Albuquerque.
  - (7) Evaluation of Proton-Induced Deep Levels in n-Si, K. Kono, N. Kishimoto, H. Amekura and T. Saito, MRS-96 Fall-Meeting, Dec. 1996, Boston.
  - (8) High Current Implantation of Negative Copper Ions into Silica Glasses, N. Kishimoto, V.T. Gritsyna, K. Kono, H. Amekura and T. Saito, MRS-96 Fall-Meeting, Boston, Dec.1996.
  - (9) Particle-Induced and Photo-Conductivities in Amorphous Si:H under Proton Irradiation, N. Kishimoto, H. Amekura K. Kono and T. Saito, MRS-96 Fall-Meeting, Dec.1996, Boston.
  - (10) Persistent Excited Conductivity Induced by Proton Irradiation in a-Si:H, H. Amekura, N. Kishimoto and K. Kono, 18th Int. Conf. on Defects in Semiconductors, July 1997, Aveiro.
  - (11) Stable Photoconductivity in Metastable a-Si:H under High-Energy Proton Irradiation, N. Kishimoto, H. Amekura, K. Kono and C.G. Lee, 17th Int. Conf. on Amorph. Microcryst. Semicond. Aug. 1997, Budapest.
  - (12) Radiation-Induced Two-Step Degradation of Si Photoconductors and Space Solar Cells, H. Amekura, N. Kishimoto and K. Kono, 4th European Conf. on Radiations and their Effects on Devices and Systems (RADECS-97), Sept. 1997, Cannes.
  - (13) Dose-Rate Dependent Implantation of Negative Copper Ions into Silica Glasses and Effects on Colloid Formation, N. Kishimoto, V.T. Gritsyna, Y. Takeda, C.G. Lee and T. Saito, 9th Int. Conf. on Radiation Effects in Insulators, Sept. 1997, Knoxville.
  - (14) Radiation Resistance of Amorphous Silicon in Opto-Electric Properties under Proton Bombardment, N. Kishimoto, H. Amekura, K. Kono and C.G. Lee, 8th Int. Conf. on Fusion Reactor Mater. Oct. 1997, Sendai.
  - (15) Nanocrystal Growth at High Dose Rates in Negative Copper-Ion Implantation into Insulators, N. Kishimoto, V.T. Gritsyna, Y. Takeda, C.G. Lee, N. Umeda and T. Saito, MRS-97 Fall-Meeting, Dec. 1997, Boston.
  - (16) Applicability of Shallow-Impurity Doped Silicon to Proton-Flux Sensors using Stable Particle-Induced Conductivity, N. Kishimoto, H. Amekura, K. Kono and C.G. Lee, MRS-97 Fall-Meeting, Dec. 1997, Boston.
  - (17) In-Situ DLTS Measurement of Metastable Coupling between Proton-Induced Defect and Impurities in n-Si, K. Kono, N. Kishimoto and H. Amekura, MRS-97 Fall-Meeting, Dec. 1997, Boston.

- (18) Fabrication of Metal Nanospheres and the Kinetics Controlled with High-Flux Negative Ions and the Optical Properties, N. Kishimoto, V.T. Gritsyna, Y. Takeda and C.G. Lee, 3rd Int. Symp. on Advanced Physical Fields, Feb. 1998, Tsukuba.
- (19) Visible Photoluminescence from Tb<sup>3+</sup> Ions Implanted in a SiO<sub>2</sub> Film on Si at Room Temperature, H. Amekura, A. Eckau, R. Carius and Ch. Buchal, 12th Int. Conf. on Ion Implantation Technology (IIT-98), June 1998, Kyoto.
- (20) A High-Current Negative-Ion Implanter and Its Application for Nanocrystal Fabrication in Insulators, N. Kishimoto, Y. Takeda, V.T. Gritsyna, E. Iwamoto and T. Saito, 12th Int. Conf. on Ion Implantation Technology (IIT-98), June 1998, Kyoto.
- (21) Luminescence from Er and Tb, Implanted into MOS Tunnel Diodes, S. Wang, H. Amekura, Eckau, R. Carius and Ch. Buchal, 11th Int. Conf. Ion Beam Modification of Materials (IBMM-96), Sept. 1998, Amsterdam.
- (22) Self-Assembled Two-Dimensional Distribution of Nanoparticles with High-Current Cu- Implantation into Insulators, N. Kishimoto, N. Umeda, Y. Takeda, C.G. Lee and V.T. Gritsyna, 11th Int. Conf. Ion Beam Modification of Materials (IBMM-98), Sept. 1998, Amsterdam.
- (23) Linear and Nonlinear Optical Properties of Cu Nanoparticles Fabricated by High-Current Cu- Implantation in Silica Glass, Y. Takeda, C.G. Lee, N. Kishimoto, N. Umeda, V.T. Gritsyna, 11th Int. Conf. Ion Beam Modification of Materials (IBMM-98), Sept. 1998, Amsterdam.
- (24) Nanocrystal Growth in Crystalline Insulators Irradiated with High-Current Copper-Ions, N. Kishimoto, N. Umeda, Y. Takeda, C.G. Lee, V.T. Gritsyna, MRS-98 Fall Meeting, Dec. 1998, Boston.
- (25) Flux-Dependent Generation Rate of Irradiation-Induced Defect Clustering in n-Si Under 17 MeV Proton Irradiation, K. Kono, H. Amekura, N. Kishimoto, MRS-98 Fall Meeting, Dec. 1998, Boston.
- (26) In-Situ Spectroscopy of Ion-Induced Photon Emission during Metal Nanoparticle Formation in Silica Glass with High-Flux Cu-Implantation, Thi Thi Lay, H. Amekura, Y. Takeda, N. Kishimoto, MRS-99 Spring meeting, Apr. 1999, San Francisco.
- (27) In-Beam Growth and Rearrangement of Nanoparticles in Insulators Induced by High-Current Negative Copper Ions, N. Kishimoto, M. Umeda, Y. Takeda, V.T. Gritsyna, T.J. Renk and M.O. Tompson, 3rd Int. Conf. on Modification of Properties of Surface Layers of Non-semiconducting Materials (MPSL99), May 1999, Sumy.
- (28) Thermal Stability of Nanoparticles in Silica Glasses Implanted with High-Flux Cu- Ions, N. Umeda, N. Kishimoto, Y. Takeda and C.G. Lee, 10th Int. Conf. of Radiation Effects on Insulators (REI-10), July 1999, Jena.
- (29) Metal Nanocrystal Formation in Magnesium Alminate Spinel and Silicon Dioxides with High-Flux Cu- Ions, N. Kishimoto, N. Umeda, Y. Takeda, V.T. Gritsyna, C.G. Lee and T. Saito, 10th Int. Conf. of Radiation Effects on Insulators (REI-10), July 1999, Jena.
- (30) Nonlinear Optical Properties of Cu Nanoparticles Embedded in Insulators by High-Current Cu- Implantation Y. Takeda, J.P. Zhao, C.G. Lee, V.T. Gritsyna, and N. Kishimoto, 10th Int. Conf. of Radiation Effects on Insulators (REI-10), July 1999, Jena.
- (31) On the Fluence Dependence of Radiation-Induced Carrier Removal in Moderately Doped Si, H. Amekura, K. Kono and N. Kishimoto, 20th Int. Conf. on Defects in Semicond. (ICDS-20), July 1999, Berkeley.
- (32) Persistent Excited Conductivity and the Threshold Fluence in a-Si:H under 17 MeV Proton Irradiation, H. Amekura, N. Kishimoto, K. Kono and A. Kondo, 18th Int. Conf. on Microcryst. & Amorphous Semicond. (ICAMS-18), Augst. 1999, Snowbird.
- (33) Radiation Induced Conductivity and Simultaneous Photoconductivity Suppression in 6H-SiC under 17 MeV Proton Irradiation, H. Amekura, N. Kishimoto and K. Kono, Int. Conf. on Silicon Carbide and Related Materials 1999 (ICSCRM'99), Oct. 1999, Raleigh.
- (34) Radiation Induced Conductivity of Doped Silicon in Response to Photon, Proton and Neutron Irradiation, N. Kishimoto, H. Amekura,

- O.A. Plaksin and V.A. Stepanov, 9th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials (ICFRM-9), Oct. 1999, Colorado-springs.
- (35) Nanoparticle Fabrication in Insulators with Negative Copper Ions and Its Application to Optical Materials, N. Kishimoto, N. Umeda, Y. Takeda and C.G. Lee, 18th Symp. on Mater. Sci. & Eng. Res. Center of Ion Beam Technology, Dec. 1999, Tanashi.
- (36) Sputtering Effects and Two Dimensional Arrangement of Nanoparticles in Insulators under High Flux Cu- Implantation, N. Kishimoto, C.G. Lee, N. Umeda, Y. Takeda and V.T. Gritsyna, MRS-99 Fall meeting, Dec. 1999, Boston.
- (37) Metal Nanoparticle Structures Controlled with Ion-Induced Kinetics and the Linear-Nonlinear Optical Properties, N. Kishimoto, 5th Int. Symp. on Advanced Physical Fields, March 2000, Tsukuba.
- (38) Optical Properties of Cu nanoparticle Composites Fabricated by High-Current Negative Ion Implantation, Y. Takeda, V.T. Gritsyna, T.T. Lay, N. Umeda, C.G. Lee and N. Kishimoto, 5th Int. Symp. on Advanced Physical Fields, March 2000, Tsukuba.
- (39) Fabrication Cu Nanoparticles Embedded in a-SiO<sub>2</sub> Thin Layer and Observation of Nonlinear Transport, H. Amekura, N. Umeda, Y. Takeda, N. Kishimoto and H. Nejo, 5th Int. Symp. on Advanced Physical Fields, March 2000, Tsukuba.
- (40) Internal Electric Field and Cu Nanoparticle Formation in Silica Glass under High-Flux 60 keV Ion Implantation, H. Amekura, O.A. Plaksin and N. Kishimoto, 5th Int. Symp. on Advanced Physical Fields, March 2000, Tsukuba.
- (41) Radiation Damage in Insulators Irradiated with High-Current Ion Implantation, C.G. Lee, N. Umeda, Y. Takeda and N. Kishimoto, 5th Int. Symp. on Advanced Physical Fields, March 2000, Tsukuba.
- (42) In-Situ Measurement of Light Emission by Negative Cu Ion Implantation in Silica Glass, Thi Thi Lay, H. Amekura, Y. Takeda and N. Kishimoto, 5th Int. Symp. on Advanced Physical Fields, March 2000, Tsukuba.
- (43) Thermal Effect on Nanocrystal Morphology in Silica Glass Implanted with High-Current Negative Cu Ions, N. Umeda, Y. Takeda, C.G. Lee and N. Kishimoto, 5th Int. Symp. on Advanced Physical Fields, March 2000, Tsukuba.
- (44) Nanoparticle-Dispersed Thick Silica Films Fabricated by a Dynamic Mixing Method with Negative Ions, N. Ohkubo, Y. Takeda, J.P. Zhao, V.T. Gritsyna, N. Kishimoto, 5th Int. Symp. on Advanced Physical Fields, March 2000, Tsukuba.

# 誌上発表

- (1) Irradiation Temperature Dependence of Residual Defects in 17MeV-Proton Bombarded Silicon, H. Amekura, N. Kishimoto, K. Kono and T. Saito, Materials Science Forum, 196-201 (1996), 1159.
- (2) Photoconductivity Evolution due to Carrier Trapping by Defects in 17 MeV-Proton Irradiated Silicon, H. Amekura, N. Kishimoto and T. Saito, J. Appl. Phys. 77 (1995), 4984.
- (3) Resonant Creep Enhancement in Austenitic Stainless Steels due to Pulsed Irradiation at Low Doses, N. Kishimoto, H. Amekura and T. Saito, Fusion Eng. and Design, 29 (1995), 391.
- (4) Radiation-Resistant Photoconductivity of Doped Silicon under 17 MeV Proton Bombardment, N. Kishimoto, H. Amekura, K. Kono and T. Saito, J. Nucl. Mater. 233-237 (1996), 1244.
- (5) Sensor Materials of Photoconductivity-Type Si Applicable to Particle Irradiation Environments, H. Amekura, N. Kishimoto, K. Kono and T. Saito, Transaction Mat. Res. Soc. 20 (1996), 343.
- (6) Reconfirmation with Discussion of Anomalies in Photoconductivity of Cu<sub>2</sub>O at Low Temperatures, H. Amekura and T. Masumi, J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995), 2684.
- (7) Excited Conductivity and Defect Formation in Photoconductivity-Type Si Sensor under Particle Irradiation, H. Amekura, N. Kishimoto, K. Kono and T. Saito, Transaction Mat. Res. Soc. 20 (1996), 347.
- (8) Negative Copper Ion Implantation into Silica Glasses at High Dose Rates and the Optical Measurements, N. Kishimoto, V.T. Gritsyna, K. Kono, H. Amekura and T. Saito, Nucl. Instr. & Meth. B 127/128 (1997), 579.

- (9) Evaluation of Proton-Induced Deep Levels in n-Si, K. Kono, N. Kishimoto, H. Amekura and T. Saito, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 442 (1997), 287.
- (10) High Current Implantation of Negative Copper Ions into Silica Glasses, N. Kishimoto, V.T. Gritsyna, K. Kono, H. Amekura and T. Saito, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 438 (1997), 435.
- (11) Particle-Induced and Photo-Conductivities in Amorphous Si:H under Proton Irradiation, N. Kishimoto, H. Amekura K. Kono and T. Saito, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 439 (1997), 679.
- (12) Material Modification of Optical Properties due to Intense Negative Cu Ions, N. Kishimoto, V.T. Gritsyna, K. Kono, H. Amekura and T. Saito, *IONICS*, 23 (1997), 95.
- (13) Persistent Excited Conductivity Induced by Proton Irradiation in a-Si:H, H. Amekura, N. Kishimoto and K. Kono, *Materials Science Forum*, 258-263 (1997), 599.
- (14) Stable Photoconductivity in Metastable a-Si:H under High-Energy Proton Irradiation, N. Kishimoto, H. Amekura, K. Kono and C.G. Lee, *J. Non-cryst. Solids*, 227-230 (1998), 238.
- (15) Radiation-Induced Two-Step Degradation of Si Photoconductors and Space Solar Cells, H. Amekura, N. Kishimoto and K. Kono, *IEEE Trans. Nuclear Science*, 45 (1998), 1508.
- (16) Dose-Rate Dependence of Negative Copper Ion Implantation into Silica Glasses and Effects on Colloid Formation, N. Kishimoto, V.T. Gritsyna, Y. Takeda, C.G. Lee and T. Saito, *Nucl. Instrum. & Method in Phys. Res. B* 141 (1998), 299.
- (17) Radiation Resistance of Amorphous Silicon in Opto-Electric Properties under Proton Bombardment, N. Kishimoto, H. Amekura, K. Kono and C.G. Lee, *J. Nucl. Mater.* 258-263 (1998), 1903.
- (18) Applicability of Shallow-Impurity Doped Silicon to Proton-flux Sensors using Stable Particle-Induced Conductivity, N. Kishimoto, H. Amekura, K. Kono and C.G. Lee, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 487 (1998), 423.
- (19) Visible Photoluminescence from Tb-Ions Implanted in SiO<sub>2</sub> Film and Its Concentration Dependence, H. Amekura, A. Eckau, R. Carius and Ch. Buchal, *Rare Earths*, 32 (1998), 146.
- (20) Fabrication of Metal Nanospheres and the Kinetics Controlled with High-Flux Negative Ions and the Optical Properties, N. Kishimoto, V.T. Gritsyna, Y. Takeda and C.G. Lee, *J. Surf. Analysis*, 4 (1998), 220.
- (21) Room Temperature Photoluminescence from Tb-Ions Implanted in SiO<sub>2</sub> on Si, H. Amekura, A. Eckau, R. Carius and Ch. Buchal, *J. Appl. Phys.* 84 (1998), 3867.
- (22) Particle-Induced Conductivity and Photoconductivity of Silicon under 17 MeV-Proton Irradiation, H. Amekura, N. Kishimoto and K. Kono, *J. Appl. Phys.* 84 (1998), 4834.
- (23) Nanocrystal Growth at High Dose Rates in Negative Copper-Ion Implantation into Insulators, N. Kishimoto, V.T. Gritsyna, Y. Takeda, C.G. Lee, N. Umeda and T. Saito, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 504 (1999), 345.
- (24) In-situ DLTS Measurement of Metastable Coupling between Proton-Induced Defect and Impurities in n-Si, K. Kono, N. Kishimoto and H. Amekura, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 504 (1999), 15.
- (25) Luminescence from Er and Tb, Implanted into MOS Tunnel Diodes, S. Wang, H. Amekura, Eckau, R. Carius and Ch. Buchal, *Nucl. Instr. & Meth, B* 148 (1999), 481.
- (26) Self-Assembled Two-Dimensional Distribution of Nanoparticles with High-Current Cu-Implantation into Insulators, N. Kishimoto, N. Umeda, Y. Takeda, C.G. Lee, and V.T. Gritsyna, *Nucl. Instr. & Meth, B* 148 (1999), 1017.
- (27) Linear and Nonlinear Optical Properties of Cu Nanoparticles Fabricated by High-Current Cu-Implantation in Silica Glass, Y. Takeda, C.G. Lee, N. Kishimoto, N. Umeda, V.T. Gritsyna, *Nucl. Instr. & Meth, B* 148 (1999), 1029.
- (28) Nanocrystal Growth in Crystalline Insulators Irradiated with High-Current Copper-Ions, N. Kishimoto, N. Umeda, Y. Takeda, C.G. Lee, V.T. Gritsyna, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 540 (1999), 153.
- (29) Flux-Dependent Generation Rate of Irradiation-Induced Defect Clustering in n-Si Under 17 MeV Proton Irradiation, K. Kono, H. Amekura, N. Kishimoto, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 540 (1999), 115.
- (30) Visible Photoluminescence from Tb<sup>3+</sup> Ions Implanted in a SiO<sub>2</sub> Film on Si at Room

- Temperature, H. Amekura, A. Eckau, R. Carius and Ch. Buchal, Proc. of 12th Int. Conf. on Ion Implantation Technology (1999), 925.
- (31) A High-Current Negative-Ion Implanter and Its Application for Nanocrystal Fabrication in Insulators, N. Kishimoto, Y. Takeda, V.T. Gritsyna, E. Iwamoto and T. Saito, Proc. of 12th Int. Conf. on Ion Implantation Technology (1999), 342.
- (32) In-Situ Spectroscopy of Ion-Induced Photon Emission during Metal Nanoparticle Formation in Silica Glass with High-Flux Cu- Implantation, Thi Thi Lay, H. Amekura, Y. Takeda, N. Kishimoto, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 569 (1999), 191.
- (33) Effects of Magnetic Field on Morphology of Carbon in Nanotubes and Selective Synthesis of Fullerenes, H. Yokomichi, H. Sakima, M. Ichihara, T. Sakai, K. Ito and N. Kishimoto, Appl. Phys. Lett. 74 (1999), 1827.
- (34) Magneto-optical Recording on CoPtRe Alloy Films as a Novel Material, Y. Takeda, T. Umezawa, K. Chiba, H. Shoji and M. Takahashi, IEEE Trans. Magn. 35 (1999), 2166.
- (35) Topographical Evaluation of Optical Disks with Polycarbonate Substrates in the Manufacturing Process, Y. Takeda, T. Umezawa and K. Chiba, Applied Optics, 38 (1999) 7282.
- (36) In-Beam Growth and Rearrangement of Nanoparticles in Insulators Induced by High-Current Negative Copper Ions, N. Kishimoto, M. Umeda, Y. Takeda, V.T. Gritsyna, T.J. Renk and M.O. Thompson, Vacuum (2000), (in press).
- (37) Thermal Stability of Nanoparticles in Silica Glasses Implanted with High-Flux Cu- Ions, N. Umeda, N. Kishimoto, Y. Takeda and C.G. Lee, Nucl. Instr. & Meth. B (2000), (in press).
- (38) Metal Nanocrystal Formation in Magnesium Alminate Spinel and Silicon Dioxides with High-Flux Cu- Ions, N. Kishimoto, N. Umeda, Y. Takeda, V.T. Gritsyna, C.G. Lee and T. Saito, Nucl. Instr. & Meth. B (2000), (in press).
- (39) Nonlinear Optical Properties of Cu Nanoparticles Embedded in Insulators by High-Current Cu- Implantation Y. Takeda, J.P. Zhao, C.G. Lee, V.T. Gritsyna, and N. Kishimoto, Nucl. Instr. & Meth. B (2000), (in press).
- (40) On the Fluence Dependence of Radiation-Induced Carrier Removal in Moderately Doped Si, H. Amekura, K. Kono and N. Kishimoto, Physica B 273-274 (1999), 533.
- (41) Persistent Excited Conductivity and the Threshold Fluence in a-Si:H under 17 MeV Proton Irradiation, H. Amekura, N. Kishimoto, K. Kono and A. Kondo, J. Non-cryst. Solids, (2000) (in press).
- (42) Radiation Induced Conductivity and Simultaneous Photoconductivity Suppression in 6H-SiC under 17 MeV Proton Irradiation, H. Amekura, N. Kishimoto and K. Kono, Mat. Sci. Forum, 338-342 (2000), 977.
- (43) Radiation Induced Conductivity of Doped Silicon in Response to Photon, Proton and Neutron Irradiation, N. Kishimoto, H. Amekura, O.A. Plaksin and V.A. Stepanov, J. Nucl. Mater. (2000) (in press).
- (44) In-Situ Photo-Detection in Strong Radiation Fields: Simultaneous Irradiation of Photons and High-Energy Protons, H. Amekura, N. Kishimoto and K. Kono, to be published in J. Appl. Phys.
- (45) Nanoparticle Fabrication in Insulators with Negative Copper Ions and Its Application to Optical Materials, N. Kishimoto, N. Umeda, Y. Takeda and C.G. Lee, Proc. of 18th Symp. on Mater. Sci. & Eng. Res. Center of Ion Beam Technology, (2000), (in press).
- (46) Sputtering Effects and Two Dimensional Arrangement of Nanoparticles in Insulators under High Flux Cu- Implantation, N. Kishimoto, C.G. Lee, N. Umeda, Y. Takeda and V.T. Gritsyna, Proc. Mat. Res. Soc. Symp. (2000), (in press).
- (47) Metal Nanoparticle Structures Controlled with Ion-Induced Kinetics and the Linear-Nonlinear Optical Properties, N. Kishimoto, Y. Takeda, N. Umeda, C.G. Lee, H. Amekura, T.T. Lay, N. Ohkubo and V.T. Gritsyna, Proc. of 5th Int. Symp. on Advanced Physical Fields (2000), 123.
- (48) Optical Properties of Cu nanoparticle Composites Fabricated by High-Current Negative Ion Implantation, Y. Takeda, V.T. Gritsyna, T.T. Lay, N. Umeda, C.G. Lee and N. Kishimoto, Proc. of 5th Int. Symp. on Advanced Physical Fields (2000), 197.
- (49) Fabrication Cu Nanoparticles Embedded in a-



- SiO<sub>2</sub> Thin Layer and Observation of Nonlinear Transport, H. Amekura, N. Umeda, Y. Takeda, N. Kishimoto and H. Nejo, Proc. of 5th Int. Symp. on Advanced Physical Fields (2000), 203.
- (50) Internal Electric Field and Cu Nanoparticle Formation in Silica Glass under High-Flux 60 keV Ion Implantation, H. Amekura, O.A. Plaksin and N. Kishimoto, Proc. of 5th Int. Symp. on Advanced Physical Fields (2000), 209.
- (51) Radiation Damage in Insulators Irradiated with High-Current Ion Implantation, C.G. Lee, N. Umeda, Y. Takeda and N. Kishimoto, Proc. of 5th Int. Symp. on Advanced Physical Fields (2000), 215.
- (52) In-Situ Measurement of Light Emission by Negative Cu Ion Implantation in Silica Glass, Thi Thi Lay, H. Amekura, Y. Takeda and N. Kishimoto, Proc. of 5th Int. Symp. on Advanced Physical Fields (2000), 223.
- (53) Thermal Effect on Nanocrystal Morphology in Silica Glass Implanted with High-Current Negative Cu Ions, N. Umeda, Y. Takeda, C.G. Lee and N. Kishimoto, Proc. of 5th Int. Symp. on Advanced Physical Fields (2000), 229.
- (54) Nanoparticle-dispersed Thick Silica Films Fabricated by a Dynamic Mixing Method with Negative Ions, N. Ohkubo, Y. Takeda, J.P. Zhao, V.T. Gritsyna, N. Kishimoto, Proc. of 5th Int. Symp. on Advanced Physical Fields (2000), 237.
- 3) ナノスケール構造で現れる量子効果  
国際会議
- (1) Strong effect of herringbone reconstruction on interference of two-dimensional electron gas on Au(111) surface, D.Fujita, T.Yakabe, H.Nejo, T.Sato, M.Iwatsuki, American Vacuum Society 43<sup>rd</sup> National Symposium, October 14-18, 1996, Philadelphia, USA
- (2) Molecular size schottky barrier using fullerene molecule, H.Nejo, D.Fujita and T.Yakabe, Third International Symposium on New Phenomena in Mesoscopic Structure, Dec. 1995, Hawaii
- (3) Single-electron charging of a molecule observed in STS experiments, H.Nejo, V.A.Tkachenko and D.G.Baksheyev, International Conference on Scanning Tunneling Microscopy, July 1995, Snowmass, USA
- (4) Localization of tunneling electron in potential barrier with alternating height, H. Nejo, O.A.Tkachenko, V.A.Tkachenko and D.G.Baksheyev, 5th International Symposium on Foundations of Quantum Mechanics, Aug 1995, Saitama
- (5) Influence of electromagnetic wave on electron transport through a molecule under an STM tip, Hi.Nejo, O.A.Tkachenko, V.A.Tkachenko and D.G.Baksheyev, 13th International Vacuum Congress / 9th International Conference on Solid Surfaces, Sept 1995, Yokohama
- (6) 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
- (7) Observation of octadecanthiol molecules adsorbed on graphite and XPS analysis of molecular terminal group, H.Y.Sheng, D.Fujita, T.Ohgi, Z.C.Dong, Q.D.Jing and H.Nejo, International Symposium on Surface Nano-Control of Environmental Catalysts and Related Materials, Nov 1996, Tokyo
- (8) Fabrication of a narrow gold wire using scanning tunneling microscopy, H.Okamoto, A.Itakura, T.Yakabe and H.Nejo, the 4th International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy, Dec 1996
- (9) 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
- (10) Peiers distortion of fullerene molecule, H.Nejo, D.Fujita and T.Yakabe, International Conference on Electron Localization and Quantum Transport in Solid, Aug. 1996, Poland
- (11) Propagating electrons along domain walls of Au(111) observed by interference, H.Nejo, International conference on low temperature physics, Aug. 1996, Czech.
- (12) Molecular size shottky barrier using fullerene molecule, H.Nejo, D.Fujita and T.Yakabe, International Symposium on New Phenomena in Mesoscopic Structures, Dec. 1995, Hawaii.
- (13) Interference caused by one-dimension-like

- wave propagation on an Au(111)- $23\times\sqrt{3}$  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
- (14) Low temperature STM studies of In growth on Si(100) $2\times 1$ : direct evidence for the parallel ad-dimer model, Z.-C.Dong, T.Yakabe, D.Fujita, H.Nejoh, International Symposium on Surface Nano-Control of Environmental Catalysis and Related Materials, November 25-27, 1996, Tokyo, Japan
- (15) Observation negative 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
- (16) Nanostructure fabrication on a Si(111)- $7\times 7$  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
- (17) 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
- (18) Indium ad-dimer manipulation by an STM tip, Z.-C.Dong, T.Yakabe. D.Fujita, H.Nejoh, 44<sup>th</sup> International Field Emission Symposium, July 7-11,1997, Tsukuba, Japan
- (19) Metallic nanostructure fabrication on silicon surfaces by tip-atom transfer, D.Fujita, Z.-C.Dong, H.Y.Sheng, and H.Nejoh1, 9<sup>th</sup> International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy, July 21-25, Hamburg, Germany
- (20) 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
- (21) Au particle deposition onto self-assembled monolayers of thiol and dithiol molecules, T.Ohgi, H.-Y.Sheng, H.Nejoh, The Fourth International Symposium on Atomically Controlled Surfaces and Interfaces, October.27-30, Tokyo, Japan
- (22) Magnetic properties of atomically-thin epitaxial clots and stripes with micrometer lateral size,U.Ramsperger, The Fourth International Symposium on Atomically Controlled Surfaces and Interfaces, October.27-30, Tokyo, Japan
- (23) Metallic nano wires fabrication on Si(111), U.Ramsperger, Seminar fur Festkorperphysik, ETH Zurich, October,1997, Zurich, Switzerland
- (24) Fabrication of nanodots and nanowires on Si(111)- $7\times 7$  surfaces in ultrahigh vacuum, D.Fujita, Z.-C.Dong, H.-Y.Sheng and H.Nejoh, 3<sup>rd</sup> International Symposium on Advanced Physical Fields (APF-3), February 18-20, 1998, Tsukuba, Japan
- (25) Surface structure of intial Ag depositon on Si(100) and its local density of state, T.Yakabe, 3<sup>rd</sup> International Symposium on Advanced Physical Fields (APF-3), February 18-20, 1998, Tsukuba, Japan
- (26) Pb structures on Si(100): an STM/STS study, Z.-C.Dong, 3<sup>rd</sup> International Symposium on Advanced Physical Fields (APF-3), February 18-20, 1998, Tsukuba, Japan
- (27) Self-assembled Monolayers of Thiol and Dithiol Molecules as Tunneling Barrier, T.Ohgi, 3<sup>rd</sup> International Symposium on Advanced Physical Fields (APF-3), February 18-20, 1998, Tsukuba, Japan
- (28) Nano wires fabrication using piezoresistive cantilever, U.Ramsperger, The Fourth International Symposium on Atomically Controlled Surfaces and Interfaces, October.27-30, Tokyo, Japan
- (29) Nano wires fabrication using piezoresistive cantilever, U.Ramsperger, 3<sup>rd</sup> International Symposium on Advanced Physical Fields (APF-3), February 18-20, 1998, Tsukuba, Japan
- (30) 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
- (31) Development of a nanofabrication and

- transport measurement system with SPM-based nanotechnology, D.Fujita, Z.-C.Dong, H.-Y.Sheng and H.Nejoh, 14<sup>th</sup> International Vacuum Congress/ 10<sup>th</sup> International conference on Solid surfaces (IVC14/ICSS), August 31-September 4, 1998, Birmingham, UK
- (32) Lead for advanced in situ nanostructuring on ideal Si(111)-(1x1):H templates, S.Odasso, D.Rogers, D.Fujita and H.Nejo, The 6th International Cullogium on Scanning Tunneling Microscopy, 12.10-12,1998 Atagawa
- (33) Photon emission from single molecules on Cu(100), Z.C.-Dong, D.Fujita, T.Yakabe, H.Nejo, T.Terui, S.Mashiko, T.Okamoto, The 5<sup>th</sup> International Conference on Near Field Optics and Related Techniques,12.7~ 8,1998, Shirahama
- (34) Photon emission from single molecule due to interference of funnely electron, H.Nejo, Z.-C. Dong, International Conference on nearfield optics,12.6~10,1998, Shirahama
- (35) Nanowire formation using a resistively-heated piezoresistive cantilever, T.Uchihashi, Urs Ramsperger, H.Nejo, American Vacuum Society 45<sup>th</sup> International Symposium, 11.2~6, 1998, Baltimore convention center
- (36) Development of a nanofabrication and transport measurement system with SPM-based nanotechnology, D.Fujita, H.Nejo, Z.-C. Dong, H.Y.Sheng, The14<sup>th</sup> International Vacuum Congress 8.31~9.4,1998,U.K.
- D.G.Baksheyev, Proc. of Intl. Symp. on Foundations of Quantum Mechanics, (1996), 207
- (4) AR-PES study of the single domain Si(100)-2x1-Pb surface, S.Odasso, M.Gothelid, V.Yu.Arixtov and G. Le Lay; H.J.Kim, T.Buslaps and R.L.Johnson, Surface Review and Letters, Vol.5, N1(1996), P5-7
- (5) Growth of Co on a stepped and a flat Cu(001) surface, U.Ramsperger, A.Vaterlaus, P.Pfaffli, U.Maier, and D.Pescia. Phys. Rev. B 53, 8001-8006 (1996).
- (6) Anisotropic standing-wave formation on an Au(111)-(23 $\times\sqrt{3}$ ) 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) STM studies of initial In growth on Si(100) 2 $\times$  1: the In ad-dimer chain and its I-V characteristics, Z.-C.Dong, T.Yakabe, D.Fujita, Q-D Jiang, H.Nejoh, Surf. Sci., 23-30 (1997) 380

#### 誌上発表

- (1) Scanning tunneling microscopy study on the initial absorption behavior of C60 molecules on a reconstructed Au(111)-(23 $\times\sqrt{3}$ ) surface at various temperatures, Fujita, T. Yakabe, H.Nejoh, T.Sato and M.Iwatsuki, Surface Science, 366 (1996) 93-98
- (2) Fabrication of gold nanostructures on a vicinal Si(111)-(7 $\times$ 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
- (3) Localization of tunneling electron in potential barrier with alternating height, H.Nejo, O.A.Tkachenko, V.A.Tkachenko and

- (13) Fabrication of atomic chains on the Si(100) Surface, Z.-C.Dong, T.Yakabe, D.Fujita, T.Ohgi, H.Nejoh, Proceeding of Japanese Electrical Society Colloquium, December 1, 1997, Tokyo, Japan
- (14) LEED, AES, and STM study of an ideal Si(111)-(1×1): H surface prepared by in situ atomic hydrogen exposure of the Pb-induced ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )- $\beta$  phase: first experimental evidence of a non reversible transformation, S.Odasso, L.Seehofer and R.L.Johnson, Applied Surface Science
- (15) Direct observation of antiferromagnetic phase transition in fcc Fe-films, Ch.Wursch, C.H.Back, L.burgi, U.Ramsperger, A. Vaterlaus, U.maier, P.Politi, M.G.Pini, A. Rettori, and D.Pescia, Phys. Rev. B 55, 5643-5646 (1997)
- (16) A ultrahigh vacuum scanning Kerr microscope, A.Vaterlaus, U.Maier, U.Ramsperger, A.Hensch, and D.Pescia, Rev. Sci. Instr. 68, 2800-2804 (1997)
- (17) Roughness-induced coupling between ferromagnetic films across an amorphous spacer layer, P.Fuchs, U.Ramsperger, A.Vaterlaus, and M.Landolt, Phys. Rev. B 55, 12546-12551 (1997)
- (18) A physical realization of the two-dimensional Ising model, Ch.Wursch, U.Ramsperger, C.H.Back, A.Vateralus, U.Maier, and D.Pescia, Tr. J. of Physics 21, 111-19 (1997)
- (19) Nanostructure fabrication with a point contact formation between a gold tip and a Si(111)-(7×7) 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
- (20) Artificial nanostructure formed on a Si(111)-(7×7) 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
- (21) Au particle deposition onto self-assembled monolayers of thiol and dithiol molecules, T.Ohgi, H.-Y.Sheng, H.Nejoh, Applied Surface Science 130-132 (1998) 919
- (22) Metal atomic chains on the Si(100) surface, Z.-C.Dong, T.Yakabe, D.Fujita, T.Ohgi, D.Rogers, H.Nejoh, Japan. J. Phys. 1998, 37, Part 1 (3A), 807-810
- (23) Indium ad-dimer manipulation by an STM Tip, Z.-C.Dong, T.Yakabe, D.Fujita, H.Nejoh, Ultramicroscopy 1998, 73, 169-174
- (24) Self-assembled lead chains on Si(100) and their I-V characteristics, Z.-C.Dong, T.Yakabe, D.Fujita, S.Odasso, H.Nejoh, J.Surface Analysis, 1998, 4(2), 355
- (25) Reply to comment on 'STM studies of initial In growth on Si(100)2×1: the In ad-dimer chain and its I-V characteristics, Z.-C.Dong, T.Yakabe, D.Fujita, H.Nejoh, Surf. Sci. 1998, in press.
- (26) Chain-like structures of Pb on Si(100) and their I-V characteristics, Z.-C.Dong, T.Yakabe, S.Odasso, D.Fujita, H.Nejoh, Appl.Phys. A, 1998, Submitted.
- (27) On the use of Pb as intermediate adsorbate for the in situ preparation of ideal Si(111)-(1×1): H templates, S.Odasso, L.Seehofer and R.L.Johnson, J.Surface Analysis, 4, N2 (1998) 334
- (28) Magnetic properties of atomically thin epitaxial dots and stripes with micrometer lateral size U.Ramsperger, A.Vatelaus, U.Maier, and D.Pescia, Appl, Surf. Sci. 130-132, 889-891
- (29) Two-dimensional magnetic particles, C.Stamm, F.Marty, V.Weich, S.Egger, U.Maier, U.Ramsperger, H.Fuhrmann, and D.Pescia, submitted to Science (July 6, 1998)
- (30) Electron transport in four-terminal cross junction with potential barrier in magnetic fields, K.Amemiya, J. Surface Analysis, 4, No.2(1998) 360
- (31) Is tunneling time definable? N.Yamada, Cold Neutron Interferometry and Its Applications(III), Research Reactor Institute, Kyoto University, March (1999)
- (32) Fabrication of atomic-scale tunnel junction, H.Nejo, D.Fujita, T.Uchihashi, Z.C.-Dong, Japan International Society, Vol.8(1998)
- (33) Fabrication of nanometer toatomic-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)

- (34) 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)
  - (35) Observation of two-dimensional fermi surface of a reconstructed Au(111) surface using fourier transform scanning tunneling microscopy, D.Fujita, K.Amemiya, T.Yakabe, H.Nejo, T.Sato and M.Iwatsuki, Surface Science, 423 (1999)
  - (36) Submicrometer transmission mask fabricated by low-temperature SF<sub>6</sub>/O, H.Y.Sheng, D. Fujita, Z.C.-Dong, H. Okamoto, T. Ohgi, H. Nejo, J. Vacc.Sci.Technol. B, Vol.16(1998)
  - (37) Electron transport in quantum wires with tunneling barrier in magnetic fields, K.Amemiya, Journal of the Physical Society of Japan, vol.68(1999)
  - (38) 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.Nejo, Appl.Phys.A, 66 (1998)
  - (39) Artificial nanostructures 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.Nejo, J.Surface Analysis, 4 (1998)
  - (40) Reply to comment on STM studies of initial in growth on Si(100)2x1:the in ad-dimer chain and its I-V characteristics, Z.C.-Dong, T.Yakabe, D.Fujita, O.D.Jiang, H. Nejo, Surface Science, 415 (1998)
  - (41) Development of an instrument for surface conductivity measurements at  $\mu$ m scale region in ultra high vacuum, H. Okamoto, D. Rogers, H. Nejo, H. Mizuno, T. Nagamura, Journal of Surface Analysis, 4(1998)
  - (42) Metal atomic chains on the Si(100) surface, Z.C.-Dong, T.Yakabe, D.Fujita, T.Ohgi, and D.Robers, Jpn. J. Appl. Phys, Vol.37 (1998)
  - (43) Indium ad-dimer manipulation by an STM tip, Z.C.-Dong, T.Yakabe, D.Fujita and H.Nejo. Ultramicroscopy, Vol.73 (1998)
  - (44) Au particle deposition onto self-assembled monolayers of thiol and dithiol molecules, T. Ohgi, H.-Y. Sheng, and H. Nejo, Appl. Surface Sci. ,130-132 (1998)
  - (45) On the use of Pb as intermediate adsorbate for the in situ preparation of ideal Si(111)-(1x1):H templates, S.Odasso, L.Seehofer and R.L.Johnson, J.Surface Analysis, 4,(1998)
  - (46) Self-assembled lead chains on Si(100) and their I-V characteristics, Z.C.-Dong, T.Yakabe, D.Fujita and S.Odasso, J. Surface Aanalysis, 4(1998)
  - (47) Ar-pes study of the single domain Si(100)-(2x1)-Pb surface, S.Odasso, M.Gothelid, V.YU.Aristov and G.Le Lay, Surface Rev. and Letters, Vol.5, No.1 (1998)
  - (48) Surface structure of initial Ag deposition on Si(100) and its local density of state, T.Yakabe, Z.C.-Dong, H.Nejo, Journal of Surface Analysis, Vol.4(1998)
  - (49) Artificial nanostructures formed on Si(111)-(7x7) surfaces with ultrahigh vacuum scanning tunneling microscopy and their electron transport characteristics, D.Fujita, H.Nejo, Z.C.-Dong, H.Y.Sheng, Journal of Surface Analysis, 4(1998)
  - (50) Observation of negative differential resistance on Ag/Si(100) using STM, T.Yakabe, Z.C.Dong, H.Nejo, Applied Surface Science, 121/122 (1997)
  - (51) STM studies of initial in growth on Si(100)2x1:The in ad-dimer chain its I-V characteristics, Z.-C.Dong, T.Yakabe, D.Fujita, Q.D.Jiang, H.Nejo, Surface Science, 380 (1997)
- 4) 先進基板用単層薄膜の作製  
国際会議
- (1) BN-coated stainless steel for XHV materials, A.Itakura, M.Tosa and K.Yoshihara, XHV'95, Sept.1995.
  - (2) XHV integrated process with magnetic levitation transports, M.Tosa, A.Itakura, A.Kasahara and K.Yoshihara, XHV'95, Sept.1995.
  - (3) Hydrogen permeation properties and surface of BN-coated stainless steel membrane, A.Itakura, M.Tosa and K.Yoshihara, IVC-13/ICSS-9, Oct.1995.
  - (4) XHV integrated process with magnetic levitation transports, M.Tosa, A.Itakura,

- A.Kasahara and K.Yoshihara, IVC-13/ICSS-9, Oct.1995.
- (5) Reduction of outgassing from stainless steel chamber by boron nitride surface precipitation, M.Tosa and K.Yoshihara, 42nd AVS, Oct.1995.
  - (6) Surface precipitation for self-assembling structures and its application to materials, 1995 MRS fall meeting, Dec.1995.
  - (7) XHV integrated process with magnetic levitation transports, M.Tosa, A.Kasahara and K.Yoshihara, 4th intl. Symp. on Magnetic Suspension Technology, Oct.1997
  - (8) Substrate delivery system among instruments in an extreme high vacuum with magnetic levitation transport, M.Tosa, A.Kasahara and K.Yoshihara, 44th AVS, Oct.1997
  - (9) Advanced substrate for fabrication of Nanostructures with XHV integrated process, M.Tosa, A.Kasahara, A.Itakura and K.Yoshihara, APF-3, Feb.1998
  - (10) The extreme high vacuum integrated process with magnetic levitation transports, M.Tosa, K.S.Lee, A.Kasahara and K.Yoshihara, IVC-14/ICSS-10, Aug.1998.
  - (11) Improvement of coercity and microstructure of NdFeB melt-spun ribbons by addition of Zn, K.S.Lee, M.Tosa, J.C.Ro, S.M.Ra and S.J.Suh, 4th Int.Symp.on Physics of Magnetic Materials, Aug.1998.
  - (12) Surface Modification of Vacuum Chamber with Boron Nitride Segregation, M.Tosa, A.Itakura, M.Yoshitake, Y.S.Kim and K.Yoshihara, VASSCAA1, Sept.1999.
  - (13) Surface Cleanness of Substrates Transported by XHV Integrated Process, M.Tosa, K.S.Lee, Y.S.Kim, A.Kasahara and K.Yoshihara, VASSCAA1, Sept.1999.
  - (14) Mechanical Properties of Hexagonal Boron Nitride Synthesized from the Mixture of Cu/B/N Film by Surface Segregation Phenomena, K.S.Lee, Y.S.Kim, M.Tosa, A.Kasahara and K.Yoshihara, VASSCAA1, Sept.1999.
  - (15) Hexagonal Boron Nitride Film Substrate for Fabrication of Nanostructures, K.S.Lee, Y.S.Kim, M.Tosa, A.Kasahara and K.Yoshihara, VASSCAA1, Sept.1999.
  - (16) Friction Measurement of Vacuum materials, A.Kasahara, M.Tosa, Y.S.Kim and K.Yoshihara, VASSCAA1, Sept.1999.
  - (17) Friction Evaluation and Development of Vacuum Materials for Tribological System, M.Tosa, A.Kasahara Y.S.Kim and K.Yoshihara, 46th AVS, Oct.1999.
  - (18) Micro Friction Force measurement of Thin Films Prepared by Co-sputtering Deposition technology, M.Tosa, A.Kasahara and K.Yoshihara, 1999 MRS fall meeting, Nov.1999.
  - (19) Super clean Substrate Transport by Extreme High Vacuum Integrated Process with Levitation Transport Systems, M.Tosa, A.Kasahara and K.Yoshihara, 6<sup>th</sup> EVC, Dec.1999.
  - (20) Fabrication of Monolayer Thin Film for Advanced Substrate: Preparation of Hexagonal Boron Nitride for Advanced Surface Modification, M.Tosa, APF-5, Mar.2000
  - (21) Surface Analysis and Properties of the Surface Segregated Hexagonal Boron Nitride Layer Synthesized by Surface Segregation, Y.S.Kim, K.S.Lee, M.Tosa, A.Kasahara and K.Yoshihara, APF-5, Mar.2000
  - (22) The Properties of Hexagonal Boron Nitride Layer Synthesized by Surface Segregation, K.S.Lee, Y.S.Kim, M.Tosa, A.Kasahara and K.Yoshihara, APF-5, Mar.2000
  - (23) Measurement of Friction Force in a High Vacuum, A.Kasahara, Y.S.Kim, M.Tosa and K.Yoshihara, APF-5, Mar.2000
  - (24) Super Clean Transport with Levitation Transfer Systems Installed in Extreme High Vacuum Integrated Process, M.Tosa, Y.S.Kim, A.Kasahara and K.Yoshihara, APF-5, Mar.2000

誌上発表

- (1) XHV integrated process with magnetic levitation transports, M.Tosa, A.Itakura, A.Kasahara and K.Yoshihara, Vacuum, 47 (1996) 93.
- (2) Hydrogen permeation properties and surface of BN-coated stainless steel membrane, A.Itakura, M.Tosa and K.Yoshihara, Vacuum, 47 (1996) 697.
- (3) Downsizing of XHV continuous process using magnetic levitation transport, M.Tosa, A.Kasahara and K.Yoshihara, Vacuum Soc.Jpn,

- 40 (1997) 156.
  - (4) Measurement of atomic forces between surface atoms using an ultra-clean AFM incorporated in a XHV integrated system, M.Tosa, Advances in colloid and interface science, 71(1997) 233.
  - (5) XHV integrated process with magnetic levitation transports, M.Tosa, A.Kasahara and K.Yoshihara, Proc. 4th intl. Symp. on Magnetic Suspension Technology, (1997) 179.
  - (6) Substrate Transfer Operation with XHV continuous Integrated process using levitation transport system, M.Tosa, Advances in colloid and interface science, 41 (1998) 340.
  - (7) Advanced substrate for fabrication of Nanostructures with XHV integrated process, M.Tosa, A.Kasahara, A.Itakura and K.Yoshihara, J. Surface Analysis, 4 (1998) 320.
  - (8) Tribological Properties of Vacuum Materials, A.Kasahara, M.Tosa and K.Yoshihara, Vacuum Soc. Jpn, 41 (1998) 363.
  - (9) Substrate Transfer Operation with XHV Continuous Integrated Process Using Levitation Transport System, M.Tosa, K.S.Lee, A.Kasahara and K.Yoshihara, Vacuum Soc. Jpn, 41 (1998) 340.
  - (10) Improvement of coercity and microstructure of NdFeB melt-spun ribbons by addition of Zn, K.S.Lee, M.Tosa, J.C.Ro, S.M.Ra and S.J.Suh, J. Magn. Soc. Jpn, 23 (1999) 288.
  - (11) Friction Properties of Vacuum Materials, A.Kasahara, M.Tosa and K.Yoshihara, Vacuum Soc. Jpn, 42(1999) 447.
  - (12) Surface Cleanness of Transported Substrate by the XHV Continuous Integrated Process with Levitation Transport System, M.Tosa, K.S.Lee, A.Kasahara and K.Yoshihara, Vacuum Soc. Jpn, 41(1999) 443.
  - (13) Surface Cleanness of Substrates Transported by XHV Integrated Process, M.Tosa, K.S.Lee, Y.S.Kim, A.Kasahara and K.Yoshihara, J. Applied Surface Science, to be published.
  - (14) Mechanical Properties of Hexagonal Boron Nitride Synthesized From the Mixture of Cu/B/N Film by Surface Segregation Phenomena, K. S. Lee, Y. S. Kim, M. Tosa, A. Kasahara and K.Yoshihara, J. Applied Surface Science, to be published
  - (15) Hexagonal Boron Nitride Film Substrate for Fabrication of Nanostructures, K.S.Lee, Y.S.Kim, M.Tosa, A.Kasahara and K.Yoshihara, J. Applied Surface Science, to be published.
  - (16) Surface Segregation of hexagonal Boron Nitride and its Surface Properties, Y.S.Kim, M.Tosa, K.S.Lee, A.Kasahara and K.Yoshihara, Thin Solid Films, submitted.
  - (17) Friction Force Measurement in Vacuum, A.Kasahara, M.Tosa, Y.S.Kim and K.Yoshihara, J. Vacuum Soc. Jpn, 43(2000) 411.
  - (18) Enhancement of hexagonal Boron Nitride Surface Segregation, Y.S.Kim, M.Tosa, A.Kasahara and K.Yoshihara, J. Vacuum Soc. Jpn, 43(2000) 243.
  - (19) Effect of Surface Properties on Vacuum Tribology, A.Kasahara, M.Tosa, Y.S.Kim and K.Yoshihara, J. Surface Sci. Soc. Jpn, submitted.
  - (20) Super clean Substrate Transport by Extreme High Vacuum Integrated Process with Levitation Transport Systems, M.Tosa, A.Kasahara and K.Yoshihara, Vacuum, to be published.
  - (21) Fabrication of Monolayer Thin Film for Advanced Substrate: Preparation of Hexagonal Boron Nitride for Advanced Surface Modification, M.Tosa, Y.S.Kim, A.Kasahara and K.Yoshihara, Proc. APF-5, (2000)331.
  - (22) Surface Analysis and Properties of the Surface Segregated Hexagonal Boron Nitride Layer on Cu/B/N Thin Film, Y.S.Kim, K.S.Lee, M.Tosa, A.Kasahara and K.Yoshihara, Proc. APF-5, (2000)349.
  - (23) The Properties of Hexagonal Boron Nitride Layer Synthesized by Surface Segregation, K.S.Lee, Y.S.Kim, M.Tosa, A.Kasahara and K.Yoshihara, Proc. APF-5, (2000)355.
  - (24) Measurement of Friction Force in a High Vacuum, A.Kasahara, Y.S.Kim, M.Tosa and K.Yoshihara, Proc. APF-5, (2000)359.
  - (25) Super Clean Transport with Levitation Transfer Systems Installed in Extreme High Vacuum Integrated Process, M.Tosa, Y.S.Kim, A.Kasahara and K.Yoshihara, Proc. APF-5, (2000)383.
- 5) 量子効果計測技術及び低次元極微細・強相関電子系物質の研究  
国際会議



- (1) Magneto-optical measurements with a hybrid magnet, K.Takehana, M. Oshikiri, G. Kido, A. Takazawa, M. Sato and K.Nagasaka, 20th International Conference of Infrared and Millimeter Waves, Dec 1995
- (2) Giant magnetic hyperfine field of Ni<sup>2+</sup> ions in spinel chromites, H.Kitazawa, Y. Kobayashi, T.Okada, Y.Noro and F.Ambe, ICAME95, Sept 1995, Rimini, Italy
- (3) Pressure dependence of magnetic ordering in Ce-Pd-Al intermetallic compounds, J.Tang, A.Matsushita, H.Kitazawa and T.Matsumoto, Sept 1995, Warsaw
- (4) Magnetic properties of competing system CePtAl, H.Kitazawa, J.Tang, F.Iga, A.Doenni, T.Matsumoto and G.Kido, March Meeting of The American Physical Society, Mar 1996, St.Louis, USA
- (5) High field studies and magnet optics and magnetization at NRIM, G.Kido, K.Takehana, S.Nimori, M.Oshikiri and H.Kitazawa, Intern. Symposium on High Magnetic Field Industry Materials and Technology, Feb1996, Tallahassee
- (6) Cyclotron resonance of n-GaP, M.Oshikiri, K.Takehana, T.Asana and G.Kido, The 1996 March Meeting of the American Physical Society, Mar 1996, St.Louis
- (7) Breakdown phenomena of integer quantum hall effect in tilted magnetic fields T. Takamasu, N. Miura, M. Kato, A. Endoh, S. Katsumoto, Y. Iye, T. Terashima, H. Aoki, and G. Kido, 12th Inter. Conf. on Application of High Magnetic Fields on Semiconductor Physics, July 1996, Wurtzburg, Germany
- (8) Non-ohmic transport behavior in a new magnetic-field-induced insulating phase of graphite, T.Takamasu, H. Yaguchi, and N. Miura, 12th Inter. Conf. on Application of High Magnetic Fields on Semiconductor Physics, July 1996, Wurtzburg, Germany
- (9) Current-induced breakdown on the quantum hall effect in titled magnetic fields T. Takamasu, M. Ohno, N. Miura, M. Kato, A. Endoh, S. Katsumoto, T. Terashima, H. Aoki, and G. Kido, 23rd Inter. Conf. on Physics of Semiconductors, July 1996, Berlin, Germany
- (10) High magnetic field research in semiconducting materials at NRIM G. Kido, K. Takehana, M. Oshikiri, T. Terashima, N. Asano, J. Vanacken, D. Symons, R. Nicholas, T. Takamasu, and H. Aoki, 12th Inter. Conf. on Application of High Magnetic Fields on Semiconductor Physics, July 1996, Wurtzburg, Germany
- (11) Magnetic properties of NdPtAl, H. Kitazawa, A. Doenni, P. Fisher, J.Tang, G. Kido, F. Fauth, and M. Zolliker, 1st European Conf. Neutron Scattering Interlaken, Aug 1996, Switerland
- (12) High-field magnetic properties of RPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> single crystals (R= Ce, Pr, Nd, Sm), H. Kitazawa, J.Tang, S. Nimori, F. Iga, A. Doenni, T.Matsumoto, and G. Kido, Inter. Conf. Strongly Correlated Electron System, Aug 1996, Zurich,
- (13) Corrections for hysteresis curves for rare-earth magnet materials measured by open magnetic circuit method, Y. Nakagawa, H. Kato, S. Miura, and G. Kido, 14th Intern. workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Sept 1996, Brasil, SanPaulo,
- (14) High magnetic field researches at NRIM, G.Kido and H.Aoki, 1st Int. Symposium on advanced Physical Fields, Mar 1996, Tsukuba
- (15) Effect of pressure of electrical resistivity and magnetization of CeScGe, M. Uwatoko, T. Ishii, G. Oomi, H. Takahashi, N. Mori, S. Nimori, G. Kido, J.L. Sarro, D. Madrus, Z. Fishk, and J. D. Thompson, Inter. Conf. on physics of transition metals, Sept 1996, Osaka,
- (16) Magnetization of Al-Pd-Mn quasicrystal in high magnetic field, S. Nimori, A. P. Tsai, and G. Kido, Physica B, 237-238 (1997) 565-567,
- (17) Magnetic phase transitions of cometing system CePtAl, H.Kitazawa, S. Nimori, J.Tang, F. Iga, A. Doenni, T.Matsumoto, and G. Kido, Inter. Conf. on physics of transition metals, Sept 1996, Osaka
- (18) Cylindrical ground on high frequency probe, T.Shimizu, H.Wada, H.Hasegawa, T.Yamagoshi, R.Tanaka, Y.Suematsu and G.Kido, Experimental NMR Conference, 23 - 27 March 1997, Orland U.S.A.
- (19) Magneto-optical measurement of CuGeO<sub>3</sub> 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)
- (20) Magnetic properties of single crystalline  $\text{CeRh}_2\text{Si}_2$  and  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$ , G.Kido, H.Abe, H.Suzuki, H.Kitazawa and T.Matsumoto, Int. Conf. on Magnetism 1997, July 1997, Cairns Australia
- (21) Magnetic anisotropy and magnetic phase transition in  $\text{R}_2\text{F}_{17}$  compounds, X.C.Kou, F.R.de.Boer, H.Suzuki, G.Kido, R.Grossinger and G.Wiesinger, Int. Conf. on Magnetism 1997, July 1997, Cairns Australia J.Mag.Mag.Mater. 177-181, (1998)
- (22) Magnetostriction measurements of  $\text{CuGeO}_3$  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
- (23) Effects of skyrmion excitations on the temperature dependance of diagonal resistivity at  $\nu=1$  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)
- (24) High-field magnetization of heavy fermin compounds  $\text{CeRh}_2\text{Si}_2$  and  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$ , H.Abe, H.Suzuki, H.Kitazawa, G.Kido and T. Matsumot, 5th Intl Symp. on Reseaerch in High magnetic Field, 4 - 8 Aug. 1997, Sydney Australia Physica B 246-247(1998),141-143
- (25) EPR study of the haldane gap system in  $\text{YBaNiO}_5$  at high magnetic fields, Y.Imanaka, N.Miura, H.Nojiri, S.Luther, M.Ortenberg, T.Yokoo and J.Akimitsu, 5th Intl Symp. on Reseaerch in High magnetic Field, 4 - 8 Aug. 1997, Sydney Australia
- (26) Anomalous temperature dependence in n-type  $\text{CdS}$  at ultra-high magnetic fields, Y.Imanaka, N.Miura and J.Nojiri, 5th Intl Symp. on Reseaerch in High magnetic Field, 4 - 8 Aug. 1997, Sydney Australia Physica B 246-247(1998), 328-332
- (27) Magnetostriction measurements of  $\text{CuGeO}_3$  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)
- (28) Magnetic properties of  $\text{PrPdAl}$  and  $\text{NdPdAl}$ , L.Keller, A.Doenni, H.Kitazawa, J.Tang, F.Fauth and M.Zolliker, Physica B, 241-243, 660-662, (1998), Int. Conf. on Neutron Scattering, 17 - 21 Aug. 1997, Toronto Canada
- (29) 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
- (30) Possible explanation of the temperature dependance of diagonal resistivity at  $\nu=1$  in thirme 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
- (31) Cyclotron resonance in  $\text{ZnCdSe/ZnSe}$  MQW at ultra-high magnetic fields up to 150T, 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
- (32) Effects of ultrahigh magnetic fields on photochemical reactions in solution, H.Abe G.Kido K.Nishizawa, K.Sakaguchi and K.Hayashi, 5th Int. Symp. on magnetic Field and Spin Effects in Chemistry and Related Phenomena, 26 -30 Oct. 1997, Jerusalem, Israel
- (33) High-field magnetization of  $\text{RNiS(R=Pr,Dy.)}$  and rebited compounds, S.Kato, H.Kitazawa, H.Suzuki, T.Takamas and G.Kido, 1998APS March Meeting, 16 -20 March 1998, Los Angeles
- (34) 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
- (35) High-field magnetization of triangular lattice antiferromagnet,  $\text{GdPd}_2\text{Al}_3$ , H.Kitazawa, H.Suzuki, H.Abe and G.Kido, SCES 9, 15-18 July 1998, France
- (36) Measuring method for magnetic properties of

- permanent magnets using pulsed magnetic fields, S.Kato and G.Kido, ISPPM' 9823 - 26 Aug. 1998, Sendai
- (37) Cyclotron resonance in high mobility CdTe/CeMgTe 2D electron system at integer quantum 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)
- (38) Non-2D behavior of the composite fermion effective mass in tilted magnetic fields, P.J. Gee, J. Singleton, S. Uji, H. Aoki, J.J. Harris and C.T. Foxon, Institute of Physics Condensed Matter Physics Conference, Dec 1995, Liverpool, UK
- (39) Low magnetic field SdH oscillation and fermi surface in a low dimensional conductor  $\eta$ -Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, S.Uji, T.Terashima, H.Aoki, J.S.Brooks, Z.Fisk, T.Sarro, S.Valfells, S.Hill and J.Goettee, Annual Meeting of American Physical Society, Mar 1996
- (40) Anisotropy and field dependence of the dHvA effective masses in CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and CeRu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, H.Aoki, M. Takashita, H.Ikezawa, T.Terashima, S.Uji and K.Maezawa, Annual Meeting of American Physical Society, Mar 1996
- (41) High magnetic field SdH oscillation and phase transition in a low dimensional conductor  $\eta$ -Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, J.S.Brooks, S.Uji, T.Terashima, H.Aoki, Z.Fisk, T.Sarro, S.Valfells, S.Hill and J.Goettee, Annual Meeting of American Physical Society, Mar 1996
- (42) de Haas-van Alphen oscillations in two dimensional organic conductors, S.Uji, J.S.Brooks, M.Chaparala, L.Seger, T.Szabo, M.Tokumoto, N.Kinoshita, T.Kinoshita, K.Tanaka and H.Anzai, Workshop of High Magnetic Field, Mar 1996, Tallahassee,
- (43) Molecular conductors, the mesopotamia of low-dimensional physics, J.S.Brooks, S.Uji, H.Aoki, R.Kato, H.Sawa, R.G.Clark, R.McKenzie, G.J.Athas, P.Sandhu, S.Valfells, C.E. Campos, J.A.A.J.Perenboom, P.J.M.vanBentum, M.Tokumoto, N.Kinoshita, T.Kinoshita, Y.Tanaka, H.Anzai, Z.Fisk and J.Sarrao, Physical Properties in High Magnetic Fields Conference, May 1995, Tallahassee
- (44) Non-two dimensional behavior of the composite fermion effective mass in tilted magnetic fields, P.J.Gee, J.Singleton, S.Uji, H.Aoki, J.Harris and C.T.Foxon, 22nd International Conference on the Physics of Semiconductors, July 1995, Berlin, Germany
- (45) The influence of zeeman energy and carrier density on the composite fermion effective mass, R.J.Nicholas, D.R.Leadley, M.S.Daly, M.van der Burgt, P.J.Gee, J. Singleton, D.K.Maude, J.C.Portal, S.Uji, H.Aoki, J.J.Harris and C.T.Foxon, Conference on The Application of High Magnetic Fields in Semiconductor Physics, July 1995, Wuerzburg, Germany
- (46) Composite Fermion (CF) energy gap variation in tilted magnetic fields, P.J.Gee, J.Singleton, S.Uji, H.Aoki, C.T.oxon and J.J.Harris, Conference on Application of High Magnetic Fields in Semiconductor Physics, July 1995, Wuerzburg, Germany
- (47) Effective mass and combination frequencies of de Haas-van Alphen oscillations in  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>, S. Uji, M. Chaparala, S. Hill, P. S. Sandhu, J. Qualls, L. Seger, and J. S. Brooks, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Aug 1996, Snowbird, Utah
- (48) Magnetic phase transition and effective mass in (BEDT-TTF)<sub>2</sub>KHg(SCN)<sub>4</sub>, S. Uji, M. Chaparala, L. Seger, T. Szabo, J. S. Brooks, M. Tokumoto, N. Kinoshita, T. Kinoshita, Y. Tanaka, and H. Anzai, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, July 1996, Snowbird, Utah Synthetic Metals, 86, 2065, (1997)
- (49) Phase transition and magnetoresistance in a quasi-one-dimensional conductor (TMET-STF)<sub>2</sub>Au(CN)<sub>2</sub>, S. Uji, T. Terashima, H. Aoki, S. Valfells, J. S. Brooks, K. Yamamoto, Y. Okano, H. Sawa, and R. Kato, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, July 1996, Snowbird, Utah
- (50) High magnetic field ground state in the molecular conductor  $\eta$ -Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, J. S. Brooks, S.Valfells, S. Uji, S. Hill, Z. Fisk, and J. Sarrao, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, July 1996, Snowbird, Utah

- (51) Angular dependent magnetization studies of  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>KHg(SCN)<sub>4</sub>, I. J. Lee, M. J. Naughton, J. S. Brooks, S. Valfells, S. Uji, M. Tokumoto, N. Kinoshita, T. Kinoshita, and Y. Tanaka, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, July 1996, Snowbird, Utah
- (52) Dynamic and d.c. transport techniques in the organic superconductor  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>, S. Hill, S. Uji, P. S. Sandhu, J. S. Brooks, and L. Seger, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, July 1996, Snowbird, Utah
- (53) Metamagnetic transition and heavy fermion in UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, T.Terashima, C.Hawarth, M.Takashita, H.Aoki, N.Sato and T.Komatsubara, APS March Meeting, Mar 1997
- (54) Correlation between rapid oscillation and spin-density-wave formation for (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> and (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>, S.Uji, S.Brooks, M.Chaparala, S.Takasaki, J.Yamada and H.Anzai, International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, March 1997, Sesimbra, Portugal
- (55) Rapid oscillation of hall resistance in high field spin-density-wave phase for (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>, S. Uji, J. S. Brooks, S. Takasaki, J. Yamada, and H. Anzai, 5th International Conference on Research in High Magnetic Fields, August 1997, Sydney, Australia
- (56) Field induced phase transition in kish graphite, S. Uji, J. S. Brooks, and Y. Iye, 5th International Conference on Research in High Magnetic Fields, August 1997, Sydney, Australia
- (57) Quantum hall effect and interlayer resistance for the organic conductor (TMTSF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>, S. Uji, C. Terakura, M. Takashita, T. Terashima, H. Aoki, J. S. Brooks, S. Tanaka, S. Maki, J. Yamada, S. Nakatsuji, and H. Anzai, International Conference on High Pressure Science and Technology, August 1997, Kyoto
- (58) High magnetic field dHvA effect measurements of CeP, T.Terashima, C.Haworth, M.Takashita, S.Uji, H.Aoki, Y.Haga, A.Uesawa and T.Suzuki, International Conference on Magnetism, July 1997, Carens, Australia,
- (59) dHvA oscillations and high field magnetoresistance in U<sub>2</sub>Rh<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>, S.Ramakrishnan, C.J.Haworth, M.Takashita, T.Terashima, H.Aoki, B.Becker, A.A.menovsky, G.J.Nieuwenhuys and J.Mydosh, International Conference on Magnetism, July 1997, Carens, Australia
- (60) Pressure dependence of the fermi surface properties in strongly correlated f-electron systems, M.Takashita, H.Aoki, C. J. Haworth, T.Terashima, S.Uji, C.Terakura, T.Matsumoto, A.Uesawa, T.Suzuki, K.Maezawa, R.Settai, Y.Onuki, N.Sato, S.Kunii, T.Nishigaki, H.Sugawara, Y.Aoki, and H.Sato, International symposium on Research in High Magnetic Fields, August 1997, Sydney, Australia
- (61) Superconductivity and angular dependent magnetoresistance oscillation in (TMTSTF)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>, S. Uji, C. Terakura, H. Aoki, Y. Okano and R. Kato, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, July 1998, Montpellier France
- (62) Fermi surface of (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Br(DIA), S. Uji, C. Terakura, T. Terashima, H. Aoki, H. M. Yamamoto, J. Yamaura, and R. Kato, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, July 1998, Montpellier, France
- (63) Field dependence of the specific heat and magnetothermal effect for  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>KHg(SCN)<sub>4</sub> in the Density Wave and High Field Ground States, N. A. Fortune, E. M. Eblen, S. Uji, H. Aoki, J. Yamada, S. Tanaka, S. Maki, S. Nakatsuji, and H. Anzai, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, July 1998, Montpellier, France
- (64) Bulk Quantum Hall Effect in  $\eta$ -Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, S. Hill, J. S. Brooks, M. Takashita, C. Terakura, S. Uji, H. Aoki, Z. Fisk, and J. Sarrao, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, July 1998, Montpellier, France
- (65) dHvA effect Study of CeBi in the ferromagnetic and Ferrimagnetic Phases T.Miura, H.Aoki, H.Kitazawa, M.Ttakashita, C.Terakura, S.Uji and G.Kido, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, July 1998, Paris, France
- (66) dHvA Effect Study of the Metamagnetic Transition in CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> M.Takashita, H.Aoki, T.Miura, C.Terakura, S.Uji, T.Matsumopto, K.Maezawa, R.Settai and Y.Onuki, International

- Conference on Strongly Correlated Electron Systems, July 1998, Paris, France
- (67) Metamagnetic transition and dHvA Effect of  $U_2Rh_3Si_5$ , C.Terakura, T.Miura, T.Terashima, H.Suzuki, S.Uji, H.Aoki, S.Ramakrishnan, B.Becker, A.A.menovsky, G.J.Nieuwenhuys and J.Mydosh, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, July 1998, Paris, France
- (68) 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)
- (69) 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)
- (70) Magnetostriction, magnetization of the heavy-fermion compound  $CeInCu_2$ , 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)
- (71) High-field magnetization of Rh-based intermetallics, H.Abe, H.Suzuki, H.Kitazawa and G.Kido, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 203-205, (1999)
- (72) Anomalous magnetization of  $GdPd_2Al_3$  single crystal in high magnetic field, H.Kitazawa, H.Suzuki, H.Abe, K.Hashi and G.Kido, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 199-201, (1999)
- (73) Successive magnetic ordering of the Tb sublattices in  $Tb_3Pd_{20}Si_6$ , Forth International Symposium on Advanced Physical Field, T.Herrmannsdorfer, A.Doenni, P.Fischer, L.Keller, G.Bottger, M.Gutmann, H.Kitazawa and J.Tang, Tsukuba March 9-12, 195-198, (1999)
- (74) Substitutional effect on triangular lattice antiferromagnet  $GdPd_2Al_3$ , K.Hashi, H.Kitazawa, H.Suzuki, H.Abe, J.Tang and G.Kido, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 193-194, (1999)
- (75) High-field magnetization of  $RNi_5$  ( $R=Pr, Dy, Tb$ ), S.Kato, H.Kitazawa, H.Suzuki and G.Kido, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 189-192, (1999)
- (76) Magnetic properties of CeGa single crystal, E.Matsuoka, M.Kosaka, H.Suzuki, H.Kitazawa, G.Kido and Y.Uwatoko, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 185-187, (1999)
- (77) High field magnetization of  $Ce_3SnC$ , M.Kosaka, Y.Uwatoko, T.Seino, H.Onodera, H.Suzuki, H.Kitazawa and G.Kido, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 181-183, (1999)
- (78) High field magnetization of  $R_7Rh_3$  ( $R=Tb, Dy, Ho, Er$ ), T.Tsutaoka, Y.Nakamori, T.Tokunaga, M.Kosaka, M.Uwatoko, H.Suzuki, H.Kitazawa, Y.Kido, H.Kadomatsu and T.Itoh, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 167-170, (1999)
- (79) Magnetic properties of ternary compounds of  $CeNi_2X_2$  ( $X=Sb, As, P$ ), H.Suzuki, H.Abe, H.Kitazawa and G.Kido, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 155, (1999)
- (80) 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)
- (81) 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)
- (82) 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)

- (83) 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)
- (84) 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)
- (85) High field study of the 5f states in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and the related compounds, H.Amitsuka, T.Honma, T.Sakakibara, H.Mitamura, T.Goto, H.Abe, H.Suzuki, H.Kitazawa, G.Kido, K.Sugiyama, Y.Miyako and M.Date, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 29-32, (1999)
- (86) Angular dependent magnetoresistance oscillation in an organic conductor (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Br(DIA), S.Uji, C.Terakura, T.Terashima, H.Aoki, H.M.Yamamoto, J.Yamaura and R.Kato, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 299-301, (1999)
- (87) Coherent-incoherent transition in the electronic conduction for a quasi-one-dimensional organic conductor (DMET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, S.Uji, C.Terakura, T.Terashima, H.Aoki, H.Nishikawa, I.Ikemoto and K.Kikuchi, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 295-298, (1999)
- (88) Spin susceptibility of the one dimensional antiferromagnet CuO, T.Shimizu, T.Matsumoto, A.Goto, K.Yoshimura and K.Kosuge, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 285-287, (1999)
- (89) Pressure dependence of the Cu-NQR relaxation times in the high-T<sub>c</sub> material YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub>, T.Shimizu, T.Matsumoto, P.C.Hammel and J.D.Thompson, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 283-284, (1999)
- (90) Superlinear T dependence of the spin-lattice relaxation rates in KCu<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, A.Goto, T.Shimizu, M.Isobe and Y.Ueda, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 273-275, (1999)
- (91) Antiferromagnetic ordering in PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> studied by NMR, A.Goto, T.Shimizu, M.Kato, K.Yoshimura and K.Kosuge, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 271-272, (1999)
- (92) Fermi surface study of the A<sub>15</sub> superconductor V<sub>3</sub>Si, T.Terashima, C.Terakura, S.Uji, H.Aoki, J.S.Qualls, D.Hall, J.S.Brooks and T.Fukase, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 215-217, (1999)
- (93) dHvA effect study of CeBi in the ferrimagnetic phase, T.Miura, H.Aoki, M.Takashita, C.Terakura, S.Uji and G.Kido, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 165, (1999)
- (94) de Haas-van Alphen effect in a field induced ferromagnetic state of CePb<sub>3</sub>, T.Ebihara, K.Koizumi, S.Uji, C.Terakura, T.Terashima, H.Suzuki, H.Kitazawa and G.Kido, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 161-164, (1999)
- (95) Fermi surfaces of La<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Ge<sub>6</sub>, Ce<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Ge<sub>6</sub>, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, N.Nakayama, N.Kimura, H.Aoki, S.Uji and T.Komatusbara, Tsukuba March 9-12, 157-159, (1999)
- (96) Pressure effect on the fermi surface properties of the heavy fermion compound CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, H.Aoki, M.Takashita, N.Kimura, C.Terakura, T.Terashima, S.Uji, T.Matsumoto, K.Maezawa, R.Settai and Y.Onuki, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 37-40, (1999)
- (97) 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) Far-infrared spectroscopy in high magnetic

- fields, K.Takehana, M.Oshikiri, G.Kido, A.Takazawa, M.Sato, K.Nagasaka, M.Hase and K.Uchinokura, Physica, B216 (1996), 354
- (2) Far-infrared cyclotron resonance of wide-gap semiconductors using pulsed high magnetic fields, M.Oshikiri, K.Takehana, T.Asano and G.Kido, Physica, B216 (1996), 351
- (3) Huge hyperfine magnetic field of 61Ni in spinel chromites  $\text{Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Cr}_2\text{O}_4$  and  $\text{Co}^{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Cr}_2\text{O}_4$ , T.Okada, Y.Noro, Y.Kobayashi, H.Kitazawa and F.Ambe, Phys. Lett, A209 (1995), 241
- (4) High pressure effect on the magnetic transition of  $\text{CePd}_2\text{Al}_3$  and  $\text{CePdAl}$ , J.Tang, A.Matsushita, H.Kitazawa and T.Matsumoto, Physica, B217 (1996), 97
- (5) Exciton states in two-dimensional system of GaAs/AlAs multi quantum-well structures under high magnetic field, T.Yasui, Y.Segawa, Y.Aoyagi, Y.W.Bauer, I.Mogi and G.Kido, Physical Review, B51 (1995), 9813
- (6) Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , A.Urushibara, Y.Morimoto, T.Aima, A.Asamitsu, G.Kido and T.Tokura, Phys.Rev. B51 (1995), 14103.
- (7) Magneto-optical measurements with a hybrid magnet, K. Takehana, M. Oshikiri, G. Kido, A.Takazawa, M.Sato and K.Nagasaka, Intern. J. Infrared and Millimeter Waves 17 (1996), 851
- (8) High-field studies at the Tsukuba magnet laboratories, G.Kido, K.Takehana, S.Uji, T.Terashima, S.Nimori, S.Ikeda, H.Kitazawa, M.Oshikiri and H.Aoki, J. Mag. Mag. Mater, 157-158 (1996), 550
- (9) Geometrically frustrated magnetic structures of the heavy-fermion compound  $\text{CePdAl}$  studied by powder neutron diffraction, A.Doenni, G.Ehlers, H.Maletta, P.Fischer, H.Kitazawa and M.Zolliker, J. Phys. Condens. Matter, 8 (1996), 11213
- (10) Sample dependence of magnetic properties and determination of antiferromagnetic structure of  $\text{NdPd}_2\text{Al}_3$ , A.Doenni, H.Kitazawa, P.Fischer, T.Vogt, A.Matsushita, Y.Iimura and M.Zolliker, J. Solid State Chem, 127 (1996)
- (11) Magnetotransport in epitaxial thin films of the magnetic perovskite  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ , P.H.Wagner, V.Metlushko, L.Trappeniers, A.Vantomme, J.Vanacken, G.Kido, V.V.Moshchalkov and Y.Bruynseraede, Physical Review B55 No.6, 3699(1997)
- (12) Effect of impurity on magnetic phase of spin-peierls system; magnetization of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$ , M.Hase, Y.Sasago, I.Terasaki, K.Uchinokura, G.Kido, T.Hamamoto, J. Phys. Soc. Jpn, 65 (1996), 273
- (13) de Haas-van Alphen and Shubnikov-de Haas effects in CeAs, S.Nimori, H.Aoki, T.Terashima, G.Kido and T.Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn, 65 (1996), 2728
- (14) Cyclotron resonance of n-GaP in a wide far-infrared region, M.Oshikiri, K.Takehana, T.Asano and G.Kido, J. Phys. Soc. Jpn, 65 (1996), 2936
- (15) Magnetostriction and thermal expansion measurements in  $\text{CuGeO}_3$ , K.Takehana, M.Oshikiri, G.Kido, M.Hase and K.Uchinokura, J. Phys. Soc. Jpn, 65 (1996), 2783
- (16) Quadrupole response of kondo compound  $\text{CePd}_2\text{Al}_3$ , Y.Nemoto, T.Goto, S.Nakamura and H.Kitazawa, J. Phys. Soc. Jpn, 65 (1996), 2571
- (17) NMR studies of the antiferromagnetic heavy fermion compound  $\text{CePdAl}$ , A.Oyamada, K.Kamioka, K.Hashi, S.Maegawa, T.Goto and H.Kitazawa, J. Phys. Soc. Jpn, 65 (1996), Suppl. B123
- (18) Magnetocrystalline anisotropy of magnetic dense-kondo compound  $\text{CePdAl}$ , Y.Isikawa, T.Mizushima, N.Fukushima, T.Kuwai, J.Sakurai and H.Kitazawa, J. Phys. Soc. Jpn. 65 (1996), Suppl. B117
- (19) Three-dimensional band in stage-1 acceptor graphite intercalation compounds, W.R.Datars, T.R.Chien, P.K.Ummat, H.Aoki, S.Uji and T.Terashima, Phys.Rev.B 52 (1995), 1520
- (20) Rapid oscillations in the organic conductor  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , S.Uji, H.Aoki, T.Terashima, J.S.Brooks, M.Tokumoto, S.Takasaki, J.Yamada and H.Anzai, Phys.Rev.B 53 (1996), 14339
- (21) Fermi surface formed by zone folding in the stage -2  $\text{InCl}_3$  graphite intercalation compound, W.R.Datars, J.D.Palidwar, T.R.Chien, P.K.Ummat, H.Aoki and S.Uji, Phys.Rev.B 53 (1996) 1
- (22) Fermi surface studies in the two dimensional organic conductors  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{MHg}(\text{SCN})_4$  ( $\text{M}=\text{Tl}, \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$ ), S.Uji, T.Terashima, H.Aoki,



- J.S.Brooks, M.Tokumoto, N.Kinoshita, T.Kinoshita, Y.Tanaka and H.Anzai, Phys. Rev. B 54 (1996) 9332
- (23) Pressure dependence of the electronic structure in the stage-3  $\text{HgCl}_2$  graphite intercalation compound studied via the de Haas-van Alphen effect, M.Takashita, H.Aoki, T.Matsumoto, T.Terashima, P.K.Ummat and W.R.Datars, Czechoslovak Journal of Physics 46 (1996), 2535
- (24) Composite fermions in tilted magnetic fields and the effect of the confining potential width on the composite fermion effective mass, P.J. Gee, J. Singleton, D.K. Maude, J.C. Portal, S. Uji, H. Aoki, J.J. Harris, Phys. Rev. B Rapid Communi.54 (1996), R14313
- (25) On the magnetic field orientation dependence of the composite fermion effective mass, P.J. Gee, J. Singleton, S. Uji, H. Aoki, C.T. Foxon and J.J. Harris, J. Phys. Condens. Matter 8 (1996), 10407
- (26) Magneto-oscillations in the high magnetic field state of  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , J.S.Brooks, R.G.Clark, R.H.Mckenzie, R.Newbury, R.P.Starret, A.V.Skougarevsky, M.Tokumoto, S. Takasaki, J. Yamada, H. Anzai, S. Uji, Phys. Rev. B 53 (1996), 14406
- (27) Wave shape of de haas-van alphen oscillations and effective mass in the two dimensional organic conductor  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2\text{KHg}(\text{SCN})_4$ , S. Uji, J. S. Brooks, M.Chaparala, L.Seger, T.Szabo, M.Tokumoto, N.Kinoshita, T.Kinoshita, Y.Tanaka, and H. Anzai, Solid State Cummun. 100 (1996), 825
- (28) 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, K.sakaguchi, K.Hayashi, H.Abe and G.Kido, Chemical Physics Letter, 267 (1997) 501
- (29) Generation and application of steady very high magnetic field, G.Kido, JIEE JPN. 117 (1997) 163
- (30) Magnetotransport in epitaxial thin of the magnetic perovskite  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ , P.H.Wagner, V.Metlushko, L.Trappeniers, A.Vantomme, J.Vanacken, V.V.Moshchalkow, Y.Bruyneraede and G.Kido, Physical Review B, 55 (1997) 3699
- (31) Single-site and inter-site effects in heavy fermion compound  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  studied by constant volume dilution, K.Matsudaira, T.Sakakibara, H.Amizuka, K.Amaya, K.Kamishima, T.Goto and G.Kido, J. Phys. Soc. JPN, 66 (1997)2851
- (32) Magnetic phase transitions of competing system  $\text{CePtAl}$ , H.Kitazawa, S.Nimori, J.Tang, H.Iga, A.Doenni, T.Matsumoto, G.Kido, Physica B, 237-238 (1997) 212-214
- (33) Magnetic properties of  $\text{NdPtAl}$ , H.Kitasawa, A.Doenni, P.Fischer, J.Tang, G.Kido, F.Fauth and M.Zolliker, Physica B, 234-236 (1997) 646
- (34) Magneto-optical measurements of  $\text{CuGeO}_3$  in far-infrared region, K.Takehana, M.Oshikiri, T.Takamasu, G.Kido and S.Hase, J. magnetism and Magnetic Materials (1997)
- (35) Magnetic properties and de haas-van alphen effect of  $\text{GdGa}_2$ , S.Ohara, I.Sakamoto, Y.Aoki, H.Sato, I.Oguro, T.Sasaki, G.Kido and S.Maruno, Physica B, 223 & 224(1996), 379 - 381
- (36) High-field magneto-optics of  $\text{MnF}_2$  and  $\text{YbCrO}_3$ , N.Kojima, I.Mogiand G.Kido, Physica B, 216 (1996) 336
- (37) 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)
- (38) Successive field induced magnetic phase transitions of heavy fermion compound  $\text{CeRh}_2\text{Si}_2$ , H.Abe, H.Suzuki, H.Kitazawa, T.Matsumoto, G.Kido, J. Phys. Soc. Jpn 66 (1997) 2525-2536
- (39) Unusual low temperature behavior in diluted kondo lattice compound  $\text{Ce}_{1-x}(\text{La}_{0.63}\text{Y}_{0.37})_x\text{RuSi}_2$  ( $x \geq 0.50$ ), K.Matsudaira, T.Sakakibara, H.Amizuka and G.Kido, J. Phys. Soc. JPN, 66 (1997)4009
- (40) Stimulated IR emission by quantum magnetoelectric photoeffect of narrow-gap semiconductors, T.Morimoto, A Chiba and G.Kido, IEE Proc-Optoelectronics 144 (1997) 305
- (41) Study of high-field magnetization by using the NRM hybrid magnet, H.Kitazawa, H.Suzuki, S.Kato, H.Abe and G.Kido, Buseiken-dayori, 37

- (1998) No.6 24
- (42) Composite fermions and skyrmions in the breakdown phenomena of quantum hall effects, T.Takamasu, Solid state physics, 32 (1997) 171
- (43) Magnetic phase transition and effective mass in  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{KHg}(\text{SCN})_4$ , S.Uji, M.Chaparala, L.Seger, T.Szabo, J.S.Brooks, M.Tokumoto, N.Kinoshita, T.Kinoshita, Y.Tanaka, and H.Anzai, Synth. Metals, 86 (1997), 2065
- (44) Rapid oscillation and fermi surface reconstruction due to spin-density-wave formation in the organic conductor  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ , S.Uji, J.S.Brooks, M.Chaparala, S.Takasaki, J.Yamada, and H.Anzai, Phys. Rev. B, 55 (1997), 12446-12453
- (45) Two distinct magnetic oscillations in high field spin-density-wave phase for the organic conductor  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , S.Uji, J.S.Brooks, M.Chaparala, S.Takasaki, J.Yamada, and H.Anzai, Phys. Rev. B, 55 (1997) 14387-14391
- (46) Origin of rapid oscillation in the metallic phase for the organic conductor  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , S.Uji, J.S.Brooks, S.Takasaki, J.Yamada, and H.Anzai, Solid State Commun. 103 (1997), 387
- (47) Metamagnetic transition in f-electron systems studied by de haas-van alphen experiments, Y.Onuki, R.Settai, H.Aoki, Physica B216 (1996), 323
- (48) dHvA effect study of metamagnetic transition in  $\text{CeRu}_2\text{Si}$ -the state above the metamagnetic transition, M.Takashita, H.Aoki, T.Terashima, S.Uji, K.Maezawa and R.Settai, J. Phys. Soc. of Jpn. 65 (1996), 515
- (49) Heavy fermions survive the metamagnetic transition in  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$ , T.Terashima, C.Haworth, M.Takashita, H.Aoki, N.Sato and T.Komatsubara, Phys. Rev. B Rapid Communi. 55 (1997), R13369-R13372
- (50) Phase transition and magnetoresistance in a quasi-one-dimensional conductor  $(\text{TMTSF})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ , S.Uji, T.Terashima, H.Aoki, S.Valfells, J.S.Brooks, K.Yamamoto, Y.Okano, H.Sawa and R.Kato, Synth. Metals, 86 (1997), 2065
- (51) Temperature and magnetic field dependences of rapid oscillations in field induced spin-densitive-wave phase for  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , S.Uji, T.Terashima, H.Aoki, J.S.Brooks, M.Tokumoto, S.Takasaki, J.Yamada and H.Anzai, Synth. Metals, 86 (1997), 1909
- (52) Effective mass and combination frequencies of de Haas-van Alphen oscillations in  $k(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ , S. Uji, M. Chaparala, S.Hill, P.S.Sandhu, J.Qualls, L.Seger, and J. S. Brooks, Synth. Metals, 86 (1997), 1573
- (53) High magnetic field ground state in the molecular conductor  $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ , J.S.Brooks, S.Valfells, S.Uji, S.Hill, Z.Fisk, and J.Sarrao, Synth. Metals, 86 (1997), 1963
- (54) The influence of zeeman energy and carrier density on the composite fermion effective mass, R.J.Nicholas, D.R.Leadley, M.S.Daly, M.van der Burgt, P.J.Gee, J.Singleton, D.K.Maude, J.C.Portal, S.Uji, H.Aoki, J.J.Harris and C.T.Foxon, Proc. of the Conf. on "The application of high magnetic fields in semiconductor physics" (1996), (in press)
- (55) Composite fermion energy gap variation in tilted magnetic fields, P.J.Gee, J.Singleton, S.Uji, H.Aoki, C.T.Foxon and J.J.Harris, Proc. of the Conf. on "The application of high magnetic fields in semiconductor physics" (1996)
- (56) Non-two dimensional behavior of the composite fermion effective mass in tilted magnetic fields, P.J.Gee, J.Singleton, S.Uji, H.Aoki, C.T.Foxon and J.J.Harris, Proc. of the 22<sup>nd</sup> International conference on the physics of semiconductors, (1996), (in press)
- (57) Rapid oscillation of hall resistance in high field spin-density-wave phase for  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , S. Uji, J. S. Brooks, S. Takasaki, J. Yamada, and H. Anzai, Physica B, 246-247, 121 (1997)
- (58) Field induced phase transition in kish graphite, S. Uji, J. S. Brooks, and Y. Iye, Physica B, 246-247, 299 (1997)
- (59) 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)
- (60) Single-site and inter-site effects in heavy fermion compound  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  studied by constant volume dilution, K.Matsuhira, T.Sakakibara, H.Amitsuka, K.Tenya, K.Kamishima, T.Goto and G. Kido, J. Phys. Soc. Jpn. 66, 2851-2863, (1997)
- (61) Magnetic properties of stoichiometric Gd monopnictides, D.X.Li, Y.Haga, H.Shida,

- T.Suzuki, Y.S.Kwon and G.Kido, J. Phys. Condens. Matter, 9, 10777-10788, (1997)
- (62) High-pressure study of antiferro-magnetic order in  $\text{CePd}_2(\text{Al,Ga})_3$ , J. Tang, H. Kitazawa, A. Matsushita and T. Matsumoto, Physica B, 230-232, 208-210, (1997)
- (63) 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)
- (64) Long-range magnetic order of the Er ions in  $\text{Er}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14.92}$ , G.Bottger, P.Fischer, A.Doenni, P.Berastegui, Y.Aoki, H.Sato and F.Fauth, Phys. Rev. B, 55, R12005-7, (1997)
- (65) Origin of rapid oscillation in the metallic phase for the organic conductor  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , S.Uji, J.S.Brooks, S.Takasaki, J.Yamada and H.Anzai, Solid State Commun. 103, 387, (1997)
- (66) EPR study of the haldane gap system in  $\text{YBaNiO}_5$  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
- (67) 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
- (68) Crystalline-electric field excitations of  $\text{RPd}_2\text{Ga}_3$  studied by powder neutron scattering, A.Doenni, A.Furrer, E.Bauer, H.Kitazawa and M.Zolliker, Z. Phys. B 104, (1997) 403- 409
- (69) Neutron crystalline-electric field spectroscopy of  $\text{RPd}_2\text{Al}_3$  (R = Ce, Pr, Nd), A.Doenni, A.Furrer, H.Kitazawa and M.Zolliker, J. Phys. Condens. Matter, 9, (1997) 5921-5933,
- (70) Measuring method for magnetic properties of permanent magnets using pulsed magnetic fields, S.Kato and G.Kido, IEEE Transactions on Magnetism p100~p105 (1998)
- (71) Magnetic structures of the rare-earth platinum aluminides  $\text{RptAl}$ , H.Kitazawa, A.Doenni, L.Keller, J.Tang, F.Fauth, and G.Kido, J. Solid State Chem. 140 (1998) 233-241
- (72) Studies of pressure effects on the heavy fermion compound of  $\text{CePb}_3$ , H.Suzuki, H.Kitazawa, G.Kido, S.Naka and J.Tang, Solid State Communications, 107 (1998) 447 - 452
- (73) The effect of quadrupolar interaction on high-field magnetization of  $\text{PrNiS}$  single crystal, S.Kato, H.Kitazawa, H.Suzuki and G.Kido, J. Physical Society of Jpn. 67 (1998) 2501 - 2504
- (74) Cyclotron resonance in high mobility  $\text{CdTe/CeMgTe}$  2D electron system at integer quantum hall regime, Y.Imsanaka, T.Takamasu, G.Kido, G.Karczewski, T.Wogtowicz and J.Kossut, Physica B (to be published)
- (75) Magnetic properties of induced ferromagnet  $\text{PrPtAl}$ , H.Kitazawa, H.Suzuki, H.Abe, J.Tang, G.Kido and A.Doenni, J. Appl. Phys. (1999), 4480-4481.
- (76) Quantum hall effect and interlayer resistance for the organic conductor  $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ , S. Uji, C. Terakura, M. Takashita, T. Terashima, H. Aoki, J. S. Brooks, S. Tanaka, S. Maki, J. Yamada, S. Nakatsuji, and H. Anzai, The Review of High Pressure Science and Technology. 7 (1998) 493
- (77) Coexistence of two different spin density wave phases at high magnetic fields for  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , S. Uji, J. S. Brooks, S. Takasaki, J. Yamada, and H. Anzai, Synth. Met. to be published.
- (78) Superconductivity and angular dependent magnetoresistance oscillation in  $(\text{TMTSF})_2\text{BF}_4$ , S. Uji, C. Terakura, H. Aoki, Y. Okano and R. Kato, Synth. Met. to be published.
- (79) Fermi surface of  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Br(DIA)}$ , S. Uji, C. Terakura, T. Terashima, H. Aoki, H. M. Yamamoto, J. Yamaura, and R. Kato, Synth. Met. to be published.
- (80) High magnetic field ground state in the molecular conductor  $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ , J. S. Brooks, S. Valfells, S. Uji, S. Hill, Z. Fisk, and J. Sarrao, Synth. Met. 86 (1997) 1963.
- (81) A comparison of the high field quantum oscillations observed by electrodynamic and d.c. transport techniques in the organic superconductor  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ , S. Hill, S. Uji, P. S. Sandhu, J. S. Brooks, and L. Seger, Synth. Met. 86 (1997) 1955.
- (82) Quantum limit and anomalous field-induced insulating behavior in  $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ , S. Hill, S. Valfells, S. Uji, J. S. Brooks, G. J. Athas, P. S. Sandhu, J. Sarrao, Z. Fisk, J. Goettee, H. Aoki,

- and T. Terashima, Phys. Rev. B 55, 2018 (1997)
- (83) Field dependence of the specific heat and magnetothermal effect for  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>KHg(SCN)<sub>4</sub> in the density wave and high field ground states, N. A. Fortune, E. M. Eblen, S. Uji, H. Aoki, J. Yamada, S. Tanaka, S. Maki, S. Nakatsuji, and H. Anzai, Synth. Met. to be published.
- (84) Bulk quantum hall effect in  $\eta$ -Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, S. Hill, J. S. Brooks, M. Takashita, C. Terakura, S. Uji, H. Aoki, Z. Fisk, and J. Sarrao, Synth. Met. to be published.
- (85) De Haas-van Alphen effect studies of HoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C, C.J. Haworth, T. Terashima, H. Takeya, K. Kadowaki and H. Aoki, Physica B 237-238, 296-298 (1997)
- (86) Fermi surface properties of ferromagnetic CeRu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, H. Ikezawa, H. Aoki, M. Takashita, C.J. Haworth, S. Uji, T. Terashima, K. Maezawa, R. Settai and Y. Onuki, Physica B 237-238, 210-211 (1997)
- (87) The fermi surface and magnetic phases of the low-carrier-density strongly correlated electron system CeP, T. Terashima, S. Uji, H. Aoki, W. Joss, Y. Haga, A. Uesawa and T. Suzuki, Phys. Rev. B 55, (1997) 4197-4205
- (88) Highly anisotropic pressure dependence of fermi surface of CeSb, M. Takashita, H. Aoki, T. Matsumoto, C.J. Haworth, T. Terashima, A. Uesawa and T. Suzuki, Phys. Rev. Lett. 78, (1997) 1948
- (89) A small superconducting gap on part of the fermi surface of YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C from de Haas van Alphen Effect, T. Terashima, C. Haworth, H. Takeya, S. Uji, H. Aoki and K. Kadowaki, Phys. Rev. B 56, 5120-5123 (1997)
- (90) dHvA Effect of CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> under pressure, M. Takashita, H. Aoki, C.J. Haworth, T. Matsumoto, T. Terashima, S. Uji, C. Terakura, T. Miura, K. Maezawa, R. Settai and Y. Onuki, J. Magn. Magn. Mater. 177-181, 417-418 (1998),
- (91) dHvA Effect of CeSb under pressure in the antiferromagnetic phase, H. Aoki, M. Takashita, C.J. Haworth, T. Matsumoto, T. Terashima, S. Uji, C. Terakura, T. Miura, A. Uesawa and T. Suzuki, J. Magn. Magn. Mater. 177-181, (1988) 371-372.
- (92) High magnetic field dHvA effect measurements of CeP, T. Terashima, C. Haworth, M. Takashita, S. Uji, H. Aoki, Y. Haga, A. Uesawa and T. Suzuki, J. Magn. Magn. Mater. 177-181, (1988) 421-422.
- (93) dHvA Oscillations and high field magnetoresistance in U<sub>2</sub>Rh<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>, S. Ramakrishnan, C.J. Haworth, M. Takashita, T. Terashima, H. Aoki, B. Becker, A. A. Menovsky, G.J. Nieuwenhuys and J. Mydosh, J. Magn. Magn. Mater. 177-181, (1988) 459-460.
- (94) The fermi surface of CeB<sub>6</sub> under pressure, C. Haworth, H. Aoki, M. Takashita, T. Terashima, T. Matsumoto, N. Sato and S. Kunii, J. Magn. Magn. Mater. 177-181, (1998) 369-370.
- (95) de Haas van Alphen effect of strongly correlated electron systems, M. Takashita, H. Aoki, C. Haworth, T. Terashima, S. Uji, C. Terakura, T. Matsumoto, A. Uesawa, T. Suzuki, R. Settai, Y. Onuki, N. Sato and S. Kunii, Review of High Pressure Science and Technology 7 (1998), in press
- (96) Successive magnetic transitions and magnetoresistance in the low-carrier-density strongly correlated electron system CeP, T. Terashima, S. Uji, H. Aoki, J. A. J. Perenboom, Y. Haga, A. Uesawa, T. Suzuki, S. Hill and J. S. Brooks, Physical Review B, 58 (1998) 309
- (97) dHvA effect study of CeBi in the ferromagnetic and ferrimagnetic phases, T. Miura, H. Aoki, H. Kitazawa, M. Takashita, C. Terakura, S. Uji and G. Kido, J. Mag. Mag. Mater. in press
- (98) dHvA effect study of the metamagnetic transition in CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, M. Takashita, H. Aoki, T. Miura, C. Terakura, S. Uji, T. Matsumoto, K. Maezawa, R. Settai and Y. Onuki, J. Mag. Mag. Mater. in press
- (99) Metamagnetic transition and dHvA effect of U<sub>2</sub>Rh<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>, C. Terakura, T. Miura, T. Terashima, H. Suzuki, S. Uji, H. Aoki, S. Ramakrishnan, B. Becker, A. A. Menovsky, G.J. Nieuwenhuys and J. Mydosh, J. Magn. Magn. Mater. in press.
- (100) de Haas-van Alphen effect of CeSb under pressure, M. Takashita, H. Aoki, C.J. Haworth, T. Matsumoto, S. Uji, C. Terakura, T. Miura, A. Uesawa and T. Suzuki, Jpn. 67, 3859-3866, (1998)
- (101) Single-crystal growth and characterization of Cu<sub>2</sub>O and CuO, I. T. Ito, H. Yamaguchi, K. Okabe and T. Masumi, Journal of Materials Science, 33, 3555-3566, (1998)

- (102) Magnetic properties of  $\text{CeRh}_2\text{Si}_2$  and  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$  single crystals, H. Abe, H. Kitazawa, H. Suzuki, G. Kido and T. Matsumoto, *J. Mag. Mag. Mat.* 177-181, 479-480, (1998)
- (103) Identification of the new intermetallic compounds  $\text{Y}_3\text{Ni}_4\text{B}_4\text{C}_3$  and  $\text{Y}_1\text{Ni}_1\text{B}_1\text{C}_1$ , related homologous series  $(\text{LnC})_m(\text{B-Ni}_2\text{-B})_n$ , H. Kito, S. Ikeda, S. Takekawa, H. Abe and H. Kitazawa, *Physica C*, 291, 332-340, (1997)
- (104) High-field magnetization of  $\text{CeRh}_2\text{Si}_2$  and  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$ , H. Abe, H. Kitazawa, H. Suzuki, G. Kido and T. Matsumoto, *Physica B*, 246-247, 141-143, (1998)
- (105) Studies of pressure effects on the heavy fermion compounds of  $\text{CePb}_3$ , H. Suzuki, H. Kitazawa, T. Naka, J. Tang and G. Kido, *Solid State Commun.* 107, 447-452, (1998)
- (106) The effect of quadrupole interaction on high-field magnetization of  $\text{PrNi}_5$  single crystal, S. Kato, H. Kitazawa, H. Suzuki and G. Kido, *J. Phys. Soc. Jpn.* 67, 2501-2504, (1998)
- (107) de Haas-van Alphen effect study of  $\text{CeRh}_2\text{Si}_2$ , H. Abe, H. Kitazawa and H. Aoki, *J. Phys. Soc. Jpn.* 67, 1852-1855, (1998)
- (108) Nonlinear transport properties of samples with inner current contacts in quantum Hall regime, T. Takamasu, Y. Oikawa, G. Kido, A. Endo, M. Kato, S. Katsumoto and Y. Iye, *Physica B*, 256-258, 78-81, (1998)
- (109) Insulator-quantum hall liquid transition in antidot lattices, F. Nihey, K. Nakamura, M. A. Kastner, T. Takamasu and G. Kido, *Physica B*, 249-251, 302-307, (1998)
- (110) Possible explanation of the high temperature extrapolated value of diagonal resistivity at  $\nu=1$  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)
- (111) Interband spectroscopy of p-type  $\text{GaAs}/(\text{Al,Ga})\text{As}$  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)
- (112) Saturation of magnetic field effects due to the  $\Delta$  g mechanism under ultrahigh fields of up to 28T, M. Wakasa, K. Nishizawa, H. Abe, G. Kido and H. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 10565-10566, (1998)
- (113) High-field magnetization of  $\text{CeRh}_2\text{Si}_2$  and  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$ , H. Abe, H. Kitazawa, H. Suzuki, G. Kido and T. Matsumoto, *Physica B* 246-247, 141-143, (1998)
- (114) Effects of skyrmion excitations on the temperature dependence of diagonal resistivity at  $\nu=1$  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)
- (115) Magnetic anisotropy and magnetic phase transitions in  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  with  $\text{R}=\text{Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$ , X. C. Kou, F. R. de Boer, R. Grossinger, G. Wiesinger, H. Suzuki, H. Kitazawa, T. Takamasu and G. Kido, *J. Mag. Mag. Mater.* 177-181, (1998)
- (116) Successive metamagnetic transitions and magnetoresistance in the low-carrier-density strongly correlated electron system  $\text{CeP}$ , S. Uji, H. Aoki and T. Terashima, *Physical Review B*, 58, 309-313 (1998)
- (117) Bulk quantum hall effect in  $\text{ns-Mo}_4\text{O}_{11}$ , S. Hill, S. Uji, M. Takashita, C. Terakura, T. Terashima, H. Aoki, J. S. Brooks, Z. Fisk and J. Sarrao, *Phys. Rev. B*, 58, 10778-10783, (1998)
- (118) Infrared-active phonon line due to a phase transition at around 6K in  $\alpha$ - $\text{II-NPPy}(\text{TCNQ})_2$ , Y. Tanaka, M. Sato, N. Satoh, R. Horiba, H. Ohta, T. Kunimoto, K. Nagasaka and G. Kido, *Phys. Rev. B*, 58, 3105-3110, (1998)
- (119) New fine structures near the optical absorption edge of  $\text{CuO}$  at low temperatures, T. Masumi, H. Yamaguchi, T. Ito and H. Shimoyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* 67, 67-70, (1998)
- (120) Large polarons photodoped in pure  $\text{CuO}$ , H. Yamaguchi, T. Ito and T. Masumi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 67, 1102-1105, (1998)
- (121) Anomalous metallic state coexisting with the charge density wave in  $\text{Rb}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$  studied by NMR and spin echo double resonance (SEDOR), A. Goto, T. Shimizu, H. Aoki, M. Isobe and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* 67, 1560-1563, (1998)
- (122) Anisotropy study of the spin-lattice relaxation rates at the  $\text{Cu}(1)$  chain sites of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  and  $\text{YB}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ , A. Goto, T. Shimizu, H. Aoki, M. Kato, K. Yoshimura, K. Kosuge, T. Matsumoto and Y. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* 67, 759-762, (1998)

- (123) Roles of the interlayer spin correlations in the Cu NMR relaxation rates of bi- and tri-layered high-Tc cuprates, A.Goto and T.Shimizu, Phys. Rev.B, 57, 7977-7985, (1998)
- (124) Successive magnetic ordering of the Tb sublattices in Tb<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Si<sub>6</sub>, J. Tang, T.Herrmannsdorfer, A. Doenni, P. Fischer, L. Keller, G.Bottger, M. Gutmann and H. Kitazawa, J. Phys. Condens. Matter, 2929-2936, (1999)
- (125) Magnetic properties of geometrically frustrated system RPdAl (R=Ce and Pr), H.Kitazawa, H. Suzuki, H. Abe, J. Tang, A. Doenni, Y. Isikawa and G. Kido, Japanese Journal of Appl. Phys. 227-229, (1999)
- (126) High-field magnetization of triangular lattice antiferromagnet, GdPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, H.Kitazawa, H.Suzuki, H.Abe, J.Tang and G.Kido, Physica B, 259-261, 890-891, (1999)
- (127) Magnetic properties of CeGa single crystal, E.Matsuoka, H.Suzuki, H.Kitazawa, G.Kido and Y.Uwatoko, Physica B, 259-261, 112-113, (1999)
- (128) NMR studies of CePdAl below 1K, K.Kamioka, A.Oyamada, K.Hashi, S.Maegawa, T.Goto, H.Kitazawa and Y.Isikawa, Physica B, 259-261, 121-122, (1999)
- (129) High-field magnetization of CeRh<sub>2</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>2</sub>, H.Abe, H.Suzuki and H.Kitazawa, Physica B, 259-261, 56-57, (1999)
- (130) Measuring method for magnetic properties of permanent magnets using pulsed magnetic fields, S.Kato and G.Kido, to be publishes in J. Magnetism Society of Japan, 23,1113-1116,(1999).
- (131) Measuring method for magnetic properties of permanent magnets using pulsed magnetic fields, S.Kato and G.Kido, to be published in IEEE Transactions on Magnetism
- (132) Correlation between rapid oscillation and high fields spin-density-wave phases for (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>, S.Uji, J.S.Brooks, S.Tanaka, S.Maki, J.Yamada and S.Nakatsuji, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, 307-310, (1999)
- (133) Dimensional crossover in superconductivity for (TMET-STF)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>, S.Uji, C.Terakura, T.Terashima, H.Aoki, Y.Okano and R.Kato, Forth International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba March 9-12, 303-305, (1999)
- ＜実験環境の極限化に関する研究＞
- 1) 強磁場
- ①ハイブリッドマグネット高磁場化を目指した高性能金属超伝導材の開発
- 国際会議
- (1) Superconducting properties of Nb<sub>3</sub>Al multifilamentary wires fabricated by rapid quenching, Y. Iijima, M. Kosuge, T. Takeuchi and K. Inoue, ICMC, 1995, Columbus, U.S.A.
- (2) Superconducting properties of neutron irradiated Nb<sub>3</sub>Al multifilamentary wires, T. Kuroda, M. Yuyama, H. Wada, K. Inoue, K. Katagiri and H.Odaka, International Workshop on Advances in High Magnetic Fields, 1995, Tsukuba
- (3) Development of NbTi and Nb<sub>3</sub>Sn conductors for 1GHz NMR spectrometer, K. Itoh, M. Yuyama, T. Kiyoshi, T. Takeuchi, K. Inoue, H. Maeda, T. Miyatake and M. Shimada, ICMC, 1996, Kita-Kyushu,
- (4) Exploration of micro-bridging effect in Nb<sub>3</sub>Sn superconductors, D. Mao, M. Yuyama, K. Itoh, H. Wada and M. Murakami, ICMC, 1996, Kita-Kyushu
- (5) Progress on 40 tesla hybrid magnet at TML, Annual Meeting of Australia-Newzeeland Society of Solid State Physics, 1996, Australia
- (6) Field and temperature dependencies of critical current in direct-heated Nb-tube processed Nb<sub>3</sub>Al wires, K. Itoh, T. Kuroda, M. Yuyama, Y. Iijima, H. Wada, M. Murakami and D. Mao, Appl. Super. Conf. 1996, Pittsburgh, U.S.A.
- (7) Improvement of critical current density in the bronze-processed Nb<sub>3</sub>Sn superconductor, T. Miyazaki, N. Matsukura, T. Miyatake, M. Shimada, K. Takabatake, K. Itoh, T. Kiyoshi and K. Inoue, CEC-ICMC 1997, 1997, Portland, U.S.A.
- (8) 21.7 T superconducting magnet using (Nb,Ti)<sub>3</sub>Sn conductor with 14%-Sn bronze, R. Hirose, T. Kamikado, O. Ozaki, M. Yoshikawa, T. Hase, M. Shimada, Y. Kawate, K. Takabatake, M. Kosuge, T. Kiyoshi, K. Inoue and H. Wada, MT-15, 1997, Beijing, China
- (9) New Nb<sub>3</sub>Al multifilamentary conductor and its application to high field superconducting magnet, K. Inoue, Y. Iijima, T. Takeuchi, T.

Kiyoshi, K. Fukuda, K. Nakagawa, G. Iwaki and H. Moriai, RHMF '97, 1997, Sydney, Australia

- (10) Development of Nb<sub>3</sub>Sn superconductors for a 1 GHz class NMR magnet -tin content in bronze matrix dependence of high-field characteristics-, T. Miyazaki, Y. Murakami, T. Hase, M. Shimada, K. Itoh, T. Kiyoshi, T. Takeuchi, K. Inoue and H. Wada, 1998 Applied Superconductivity Conference, 1998, Palm Desert, U.S.A.R&D studies on mechanical stress of 1GHz NMR magnet, O. Ozaki, M. Kosuge, T. Kiyoshi, M. Yuyama, H. Wada, T. Kamikado, Y. Murakami, T. Miyazaki, S. Hayasi and Y. Kawate, 1998 Applied Superconductivity Conference, 1998, Palm Desert, U.S.A.

誌上発表

- (1) Development of (Nb, Ti)<sub>3</sub>Sn and Nb-Ti conductors for 15 T superconducting magnet of 40 T class hybrid magnet, S. Murase, S. Nakayama, Y. Wachi, T. Fujioka, S. Hanai, N. Aoki, M. Ichihara, M. Hakamada, K. Noguchi, N. Shiga, K. Inoue, T. Takeuchi, K. Itoh, T. Kiyoshi and H. Maeda, Physica B 216, 233 (1996)
- (2) Superconducting properties of neutron irradiated Nb<sub>3</sub>Al multifilamentary wires fabricated by the Nb-tube process, T. Kuroda, K. Katagiri, H. Kodaka, M. Yuyama, H. Wada, K. Inoue, Physica B 216, 230 (1996)
- (3) Generation of magnetic fields over 21 T in a 61 mm clear bore using low Copper ratio(Nb,Ti)<sub>3</sub>Sn conductors, T. Kiyoshi, K. Inoue, M. Kosuge and H. Maeda, IEEE Trans. Magn. 32, 2378 (1996)
- (4) First test operation of 40 tesla class hybrid magnet sytem, K. Inoue, T. Kiyoshi, M. Kosuge, T. Takeuchi, F. Matsumoto, H. Maeda, S. Hanai, M. Tezuka, K. Matsutani, IEEE Trans.Magn. 32, 2450 (1996)
- (5) Development of superconductor and magnet design of 40 T class hybrid magnet, S. Hanai, J. Inagaki, K. Inoue, K. Itoh, T. Kiyoshi, H. Maeda, T. Miyase, S. Murase, S. Nakayama, S. Sato, N. Takahashi, T. Takeuchi, M. Tezuka and H. Wada, IEEE Trans.Magn. 32, 2486 (1996)
- (6) Power supply and control system for 40T class hybrid magnet, M. Tezuka, S. Hanai, K. Inoue, K. Itoh, T. Kiyoshi, T. Kojo, H. Maeda, M. Naito, T.

Takeuchi, M. Tezuka and H. Wada, IEEE Trans.Magn. 32 2490 (1996)

- (7) Development of Nb-Ti and Nb<sub>3</sub>Sn conductors for 1 GHz NMR spectrometer, K. Itoh, M. Yuyama, T. Kiyoshi, T. Takeuchi, K. Inoue, H. Maeda, T. Miyatake and M. Shimada, Proc. of ICEC16/ICMC, 1735 (1996)
- (8) Critical current density characteristics of Nb<sub>3</sub>Al multifilamentary wires continuously fabricated by rapid-quenching, Y. Iijima, M. Kosuge, T. Takeuchi and K. Inoue, Proc. of ICEC16/ICMC, 1697 (1996)
- (9) Critical current density of Nb<sub>3</sub>Al superconducting wire for high field magnet by rapid-quenching, K. Fukuda, G. Iwaki, M. Kimura, S. Sakai, Y. Iijima, T. Takeuchi, K. Inoue, N. Kobayashi, K. Watanabe and S. Awaji, Proc. Of ICEC16/ICMC, 1669 (1996)
- (10) Development project of 1 GHz NMR spectrometer, K. Inoue, T. Kiyoshi, A. Sato, H. Aoki, K. Itoh, H. Wada, H. Maeda, R. Ogawa, Y. Kawate, K. Takebayashi, T. Horiuchi, J. Kida and H. Higuchi, Proc. of ICEC16/ICMC, 1103 (1996)
- (11) High field magnets of Tsukuba Magnet Laboratories, K. Inoue, T. Kiyoshi, T. Asano, Y. Sakai, G. Kido, H. Wada and H. Maeda, Proc. of ICEC16/ICMC, 1089 (1997)
- (12) Development of 1 GHz NMR spectrometer magnet at NRIM, K. Inoue, T. Kiyoshi, K. Itoh, H. Kumakura, H. Kitaguchi, A. Sato, Y. Iijima and H. Wada, Advances in Superconductivity IX 1463 (1997)
- (13) Effect of flat-roll forming on critical current density characteristics and microstructure of Nb<sub>3</sub>Al multifilamenrary conductors, T. Takeuchi, Y. Iijima and K. Inoue, IEEE Trans. on Applied Superconductivity, 7, 1529 (1997)
- (14) Some superconducting characteristics of Nb<sub>3</sub>Al composite wires prepared by rapid-quenching process, K. Fukuda, G. Iwaki, M. Kimura, S. Sakai, Y. Iijima, T. Takeuchi, K. Inoue, N. Kobayashi, .K. Watanabe and S. Awaji, IEEE Trans. Applied Superconductivity, 7, 1572 (1997)
- (15) New Nb<sub>3</sub>Al multifilamentary conductor and its application to high field superconducting magnet, K. Inoue, Y. Iijima, T. Takeuchi, T.



- Kiyoshi, K. Fukuda, K. Nakagawa, G. Iwaki and H. Moriai, Physica B 246-247, 364 (1998)
- (16) Nb<sub>3</sub>(Al,Ge) multifilamentary conductor fabricated continuously by rapid-heating/rapid-quenching process, Y. Iijima, K. Inoue and T. Takeuchi, Proc. of MT-15, 1040 (1998)
- (17) Development of Nb<sub>3</sub>Al superconducting wires fabricated by rapid-quenching process, K. Nakagawa, K. Fukuda, G. Iwaki, H. Moriai, Y. Iijima, T. Takeuchi, T. Kiyoshi, K. Itoh, K. Inoue, H. Wada and N. Kobayashi, Proc. of MT-15, 977 (1998)
- (18) Quench behavior of multi-sectional superconducting magnet in superfluid helium, O. Ozaki, R. Hirose, M. Yoshikawa, S. Ito, T. Hase, M. Shimada, Y. Kawate, K. Takabatake, T. Kiyoshi, M. Kosuge, K. Inoue and H. Wada, Proc. of MT-15, 892 (1998)
- (19) 21.7 T superconducting magnet using (Nb,Ti)<sub>3</sub>Sn conductor with 14%-Sn bronze, R. Hirose, T. Kamikado, O. Ozaki, M. Yoshikawa, T. Hase, M. Shimada, Y. Kawate, K. Takabatake, M. Kosuge, T. Kiyoshi, K. Inoue and H. Wada, Proc. of MT-15, 874 (1998)
- (20) Strain effects in Nb<sub>3</sub>Al multifilamentary conductors prepared by phase transformation from BCC supersaturated-solid-solution T. Takeuchi, Y. Iijima, K. Inoue, H. Wada, B. ten Haken, H. H. J. ten Kate, K. Fukuda, G. Iwaki, S. Sakai and H. Moriai, Appl. Phys. Letts. 71, 122 (1997)
- (21) High field performance of Nb<sub>3</sub>Al multifilamentary conductors prepared by phase transformation from BCC solid-solution, M. Kosuge, T. Takeuchi, M. Yuyama, Y. Iijima, K. Inoue, H. Wada, K. Fukuda, G. Iwaki, S. Sakai, H. Moriai, B. ten Haken and H. H. ten Kate, To be published in Proc. of EUCAS '97
- (22) Development of bronze-processed Nb<sub>3</sub>Sn superconductors for 1 GHz NMR magnet, T. Miyazaki, N. Matsukura, T. Miyatake, M. Shimada, K. Takabatake, K. Itoh, T. Kiyoshi, A. Sato, K. Inoue and H. Wada, Advances in Cryogenic Engineering (Materials), 44 Part B, 935 (1998)
- (23) Improvement of critical current density in the bronze-processed Nb<sub>3</sub>Sn superconductor, T. Miyazaki, N. Matsukura, T. Miyatake, M. Shimada, K. Takabatake, K. Itoh, T. Kiyoshi, A. Sato, K. Inoue and H. Wada, Advances in Cryogenic Engineering (Materials), 44 Part B, 943 (1998)
- ②磁気分離開発に関する研究  
国際会議
- (1) Feasibility of magnetic chromatography for ultra-fine particle separation, T. Ohara, International High Magnetic Field Workshop, 1996, Tallahassee, FL, USA
- (2) Magnetic chromatography, T. Ohara, International Symposium on Specially Configured Magnetic Fields and Their Application to Structural Biology, 1998, Tsukuba, Japan
- (3) Research programs on material processing in high magnetic field at Tsukuba Magnet Laboratory, H. Wada, A. Fukuzawa, H. Otsuka, T. Ohara, H. Abe, T. Kiyoshi, The 23rd Annual Conference of the American Ceramic Society, 1999, Cocoa Beach, FL, USA
- 誌上発表
- (1) Feasibility of magnetic chromatography for ultra-fine particle separation, T. Ohara, S. Mori, Y. Oda, Y. Wada, O. Tsukamoto, Trans. IEE of Japan, 116-B (1996) 979-986
- (2) Feasibility of using magnetic chromatography for ultra-fine particle separation, T. Ohara, High Magnetic Fields, Applications, Generation, Materials, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (1997) 43-55
- (3) Computer simulation of magnetic chromatography system for ultra-fine particle separation, X. Wang, T. Ohara, E. R. Whitby, K. C. Karki, C. H. Winstead, Trans. IEE of Japan, 117-B (1997) 1466-1474, in Japanese
- (4) Foundation of magnetic separation, Principle and history, T. Ohara, Proceeding of the First Symposium on New Magnetic Science, SNMS'97 (1998) 1-19, in Japanese
- (5) Computer simulation of magnetic chromatography system for ultra-fine particle separation, X. Wang, T. Ohara, Proceeding of the First Symposium on New Magnetic Science, SNMS'97 (1998) 20-27, in Japanese
- (6) Practical application and superconductorization

of magnetic separation, T. Ohara, Proceeding of the 24th Symposium on Applied Superconductivity (1998) 55-70, in Japanese

- (7) Yesterday's, today's and tomorrow's superconducting magnetic separation, T. Ohara, Proceeding of the Symposium on Cryogenics and Applied Superconductivity, 5 (1999) 134-135, in Japanese

## 2) 表面分析

### ①励起原子線プローブ技術による量子効果の計測に関する研究

#### 国際会議

- (1) A metastable deexcitation spectroscopy study on the first atomic layer of a polycrystalline titanium surface, M. Kurahashi and Y. Yamauchi, Material Reserach Society, Dec. 1997
- (2) Spin polarized metastable deexcitation spectroscopy study on outermost surface of transition metals, Y. Yamauchi and M. Kurahashi, 14th International Vacuum Congress, Aug. 1998
- (3) Metastable helium atom scattering from Ni(110) surface, M. Kurahashi and Y. Yamauchi, First Vacuum and Surface Science Conference of Asia and Australia, Sept. 1999
- (4) Spin-polarized metastable deexcitation spectroscopy study of iron films, Y. Yamauchi and M. Kurahashi, First Vacuum and Surface Science Conference of Asia and Australia, Sept. 1999
- (5) Observation of H<sup>+</sup> desorption stimulated by the impact of metastable helium atom, M. Kurahashi and Y. Yamauchi, 18th European Conference on Surface Science, Sept. 1999

#### 誌上発表

- (1) Generation of helium metastable atom beams by pulsed discharge, Y. Yamauchi, M. Kurahashi and N. Kishimoto, Proc. of the 8th Symposium on Beam Engineering of Advanced Material Syntheses (1997) 55.
- (2) A metastable-atom deexcitation spectroscopy (MDS) study on the first atomic layer of a polycrystalline titanium surface, M. Kurahashi and Y. Yamauchi, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 501 (1998) 67.
- (3) A metastable helium atom source directly

pulsed by a nozzle-skimmer discharge, Y. Yamauchi, M. Kurahashi and N. Kishimoto, Meas. Sci. Technol. 9 (1998) 531.

- (4) A pulsed helium metastable atom source using hollow cathode discharge, Y. Yamauchi, M. Kurahashi and N. Kishimoto, Proc. 9th Sympo. Beam Engeneering of Advanced Material Syntheses (1998) 39.
- (5) A metastable de-excitation spectroscopy (MDS) study on oxygen adsorption on a polycrystalline zirconium surface, M. Kurahashi and Y. Yamauchi, Surf. Sci. 420 (1999) 259.
- (6) Metastable deexcitation spectroscopy study of oxygen adsorption on a polycrystalline titanium surface, M. Kurahashi and Y. Yamauchi, J. Vac. Sci. Technol. A 17 (1999) 1047.
- (7) Electron spin detection of magnetic surfaces by means of metastable atom beam, Y. Yamauchi, M. Kurahashi and N. Kishimoto, Proc. 10th Sympo. Beam Engeneering of Advanced Material Syntheses (1999) 9.
- (8) Metastable helium atom stimulated desorption of H<sup>+</sup> ion, M. Kurahashi and Y. Yamauchi, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 4725.
- (9) Obsevation of H<sup>+</sup> desorption stimulated by the impact of metastable helium atoms, M. Kurahashi and Y. Yamauchi, Surf. Sci. (2000) (in press).
- (10) Spin-polarized metastable deexcitation spectroscopy study of iron films, Y. Yamauchi and M. Kurahashi, Appl. Surf. Sci. (2000) (in press).
- (11) Metastable helium atom scattering from Ni(110) surface, M. Kurahashi and Y. Yamauchi, Appl. Surf. Sci. (2000) (in press).

## 3) 表面改質

### ①化合物半導体ナノクラスターの創製および光学特性評価に関する研究

#### 国際会議

- (1) Atomic and electronic structure of GaAs(001)(2 x 6)-S surface, S. Tsukamoto, T. Ohno, and N. Koguchi, 15th Electronic Materials Symposium July 10-12, 1996, Izu-Nagaoka
- (2) Scanning tunneling spectroscopy and first-principles investigation on GaAs(001)(2x6)-S surface formed by molecular beam epitaxy, S.

- Tsukamoto, T. Ohno, and N. Koguchi, 9th Int. Conf. on Molecular Beam Epitaxy, August 5-9, 1996, Malibu, U.S.A.
- (3) Direct Ga deposition by low energy focused ion beam, T.Chikyow, N.Koguchi and A.Shikanai, The tenth Toyota Conference, "Atomic, Molecular and Electronic Process on Solid Surface", Nov.5-8, 1996, Shizuoka.
- (4) Direct formation of fine structure by low energy focused ion beam, T.Chikyow, N.Koguchi and Shikanai, Material Research Socety, Fall Meeting 96, Dec. 2-7, Boston, U.S.A.
- (5) XPD and AED investigation of sulfur-terminated GaAs(001)-(2x6), M.Shimoda, S.Tsukamoto, and N.Koguchi, 17th Europe Conference of Solid Surface Sep. 16-19, 1997, Enschede, Netherland
- (6) Ga-S-Ga bridge bond formation in in-situ S-treated GaAs(001) surface observed by synchrotron radiation photoemission spectrtoscopy, M.Sugiyama, S.Maeyama, Y.Watanabe, S.Tsukamoto, and N.Koguchi, The 4th Int. Symp. Atomically Controlled Surface and Interface, Oct. 27-30, 1997, Tokyo
- (7) Micro srtructure fabrication of GaAs by low energy focused ion beam, T.Chikyow and N.Koguchi, U.S.-Japan workshop on Focused Ion Beam and its Application, Nov. 17-20, 1997, Osaka.
- (8) Realtime in-situ scanning tunneling microscopy observation on GaAs (001) surface during molecular beam Epitaxy growth, S. Tsukamoto and N.i Koguchi, 5th Int. Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy, Dec. 11-13, 1997, Kanazawa.
- (9) Fabrication of buried GaAlAs microcrystal structures by droplet epitaxy, K.Watanabe and N.Koguchi, 3 rd Int Symp. Advance Physical Fields, Feb.18-20, 1998, Tukuba.
- (10) InAs quantum dots growth by droplet epitaxy. T.Mano, K.Watanabe and N.Koguchi, 3 rd Int Symp. Advance Physical Fields, Feb.18-20, 1998, Tsukuba.
- (11) Realtime in-situ scanning tunneling microscopy observation of Ga adatoms near step edges on GaAs (001)(2x4)-As surface, S. Tsukamoto and N.Koguchi, 17th Electronic Materials Symposium, July 8-10, 1998, Izu-Nagaoka.
- (12) Atomic-level in-situ real-space observation of Ga adatoms on GaAs(001)(2x4)-As surface during Molecular beam Epitaxy growth, S.Tsukamoto and N.Koguch, 10th Int. Conf. Molecular Beam Epitaxy, Aug. 31- Sep. 4, 1998, Cannes, France.
- (13) Self-organizing process of Ga adatoms on GaAs (001)(2x4)-As surface, S.Tsukamoto and N.Koguch, 4th Int.Conf. on Intelligent Materials, Oct. 5-7, 1998, Chiba.
- (14) Transition from GaAs(001)(2x6)-S to (2x3)-S surfaces observed by synchrotron radiation photoelectron spectroscopy, X-ray absorption near edge structure, and X-ray standing waves, S.Tsukamoto, M.Shimoda, M.Sugiyama, Y.Watanabe, S.Maeyama, T.Ohno, and N.Koguchi, 25th Int. Symp. Compound Semiconductors, Oct.12-16, 1998, Nara.
- (15) Ga adatoms' dynamics on GaAs (001) surface observed by in-situ STM-MBE system, S.Tsukamoto and N. Koguchi, 6th Int. Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy, Dec. 10-12, 1998, Izu-Atagawa.
- (16) Direct formation of GaAs and InGaAs quantum dots by Droplet Epitaxy. N.Koguchi, K.Watanabe and T.Mano, Int. Conf. Nanomeeting '99. Beralus May.17-23.

# 誌上発表

- (1) Fabrication of GaAs quantum dots by droplet epitaxy (Review in japanese), N.Koguchi, Oyo Butsuri 65 (1996) 926-930.
- (2) Direct formation of GaAs quantum dots structure by Droplet Epitaxy, N.Koguchi and K.Ishige, Proc.3 rd Int. Conf. Intelligent Materials, Lyon (1996) 783-787.
- (3) Scanning tunneling spectroscopy and first-principles investigation on GaAs(001)(2x6)-S surface formed by Molecular Beam Epitaxy, S.Tsukamoto, T. Ohno, and N. Koguchi, Journal of Crystal Growth, 175/176 (1997) 1303-1308.
- (4) Real-time in-situ scanning tunneling microscopy observation on GaAs(001) surface during molecular beam epitaxy growth, S.Tsukamoto and N.Koguchi, Abstracts of the 5thInt. Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy, Kanazawa,(1997) 27.
- (5) Direct Ga deposition by low energy focused ion

- beam. T.Chikyow, N.Koguchi and A.Shikanai, Surf. Sci. 386(1997) 254-258.
  - (6) Direct formation of fine structure by low energy focused ion beam, T.Chikyow, N.Koguchi and Shikanai, Mat.Res.Soc.Sympo.Proc. 448 (1997) 211-215.
  - (7) Photoelectron and auger electron diffraction studies of sulfur-terminated GaAs(001)-(2x6) surface, M.Shimoda, S.Tsukamoto, N.Koguchi, Sur. Sci. 395/1 (1998) 75-81.
  - (8) Ga-S-Ga bridge bond formation in in-situ S-treated GaAs(001) surface observed by synchrotron radiation photoemission spectroscopy, M.Sugiyama, S.Maeyama, Y.Watanabe, S.Tsukamoto, and N.Koguchi, Appl. Sur. Sci. 130-132 (1998) 436-440.
  - (9) Fabrication of buried GaAlAs microcrystal structures by Droplet Epitaxy, K.Watanabe and N.Koguchi, J. Surf Analysis, 4(1998) 316-319.
  - (10) GaAs micro crystal growth on semiconductor surfaces by low energy focused ion beam, T.Chikyow and N.Koguchi, J.Vac.Sci. and Technol.B16 (1998) 2538-2542.
  - (11) Coverage analysis of a sulfur-terminated GaAs(001)-(2x6) surface, The effect of double sulfur-treatment, M.Shimoda, S.Tsukamoto, and N.Koguchi, Sur. Sci. 402-404 (1998) 669.
  - (12) X-ray standing wave study of GaAs(001)(2x6)-S surface, S.Tsukamoto, M.Sugiyama, M.Shimoda, Y.Watanabe, S.Maeyama, T.Ohno, and N.Koguchi, Photon Factory Activity Report. 15 (1998) 243.
  - (13) Synchrotron radiation photoelectron spectroscopy study of sulfur-terminated GaAs(001)(2x6) surface, M.Shimoda, Y.Watanabe, S.Tsukamoto, M.Sugiyama, S.Maeyama, T.Ohno, and N.Koguchi, Photon Factory Activity Report. 15 (1998) 244.
  - (14) S-treated GaAs(001) surface studied by X-ray absorption near edge structure, M.Sugiyama, S.Tsukamoto, M.Shimoda, S.Maeyama, Y.Watanabe, T.Ohno, and N.Koguchi, Photon Factory Activity Report. 15 (1998) 245.
  - (15) Atomic-level in-situ real-space observation of Ga adatoms on GaAs(001)(2x4)-As surface during Molecular beam Epitaxy growth, S. Tsukamoto and N. Koguchi, J. Crystal Growth. 201/202 (1999) 118.
  - (16) Transition from GaAs(001)(2x6)-S to (2x3)-S surfaces observed by synchrotron radiation photoelectron spectroscopy, X-ray absorption near edge structure, and X-ray standing waves, S.Tsukamoto, M.Shimoda, M.Sugiyama, Y.Watanabe, S.Maeyama, T.Ohno, and N.Koguchi, Institute of Physics Conference Series, 162 (1999) 603.
  - (17) Direct formation of GaAs and InGaAs quantum dots by droplet epitaxy. N.Koguchi, K.Watanabe and T.Mano, Physics, Chemistry and Application of Nanostructures, Reviews and Short Notes to Nanomeeting '99. Ed.V.E.Borisenko, World Scientific. 1999.pp402-410.
  - (18) New self-organized growth method for InGaAs quantum dots on GaAs(001) using droplet epitaxy, T.Mano, K.Watanabe, S.Tsukamoto, H.Fujioka, M. Oshima, and N.Koguchi, to be published in Jpn.J Appl.Phys.
  - (19) Fabrication of InGaAs quantum dots on GaAs (001) by droplet epitaxy, T.Mano, K. Watanabe, H.Fujioka, M.Oshima and N.Koguchi, to be published in J. Crystal Growth.
  - (20) Magneto-photoluminescence study of InGaAs quantum dots fabricated by droplet epitaxy, T.Mano, K.Watanabe, S.Tsukamoto, Y.Imanaka, T.Takamasu, H.Fujioka, G.Kido, M.Oshima and N.Koguchi, to be published in Physica E.
- ②薄膜自己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
- 国際会議
- (1) 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, Feb. 1997.
  - (2) Retrieval system of AES/XPS spectra on world wide web and the description of specimen information for the system, M.Yoshitake and K.Yoshihara, ECASIA'97, June 1997, Sweden.
  - (3) Measurement of composition recovery rate under ion etching by quantitatively controlled sputtering, M.Yoshitake and K.Yoshihara, ECASIA'97, June 1997, Sweden.
  - (4) Internet database of AES and XPS spectra,

- M.Yoshitake and K.Yoshihara, ECASIA'97, June 1997, Sweden.
- (5) Compro (Common data processing system), M.Yoshitake and K.Yoshihara, ECASIA'97, June 1997, Sweden.
- (6) Sharing of AES and XPS spectral data through Internet, K.Yoshihara and M.Yoshitake, 44th AVS, Oct. 1997.
- (7) Work function control by surface segregation phenomenon on deposited films, M.Yoshitake and K.Yoshihara, IVESC'98, July 1998.
- (8) Work function change of film surface upon segregation of substrate metal, M.Yoshitake and K.Yoshihara, 14 th International Vacuum Congress(IVC-14), September, 1998.

#### 誌上発表

- (1) 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).
- (2) Hydrogen permeation properties and surface structure of boron nitride-coated stainless steel membranes, A.Itakura, M.Tosa, S.Ikeda and K.Yoshihara, Vacuum, 47, 697(1996).
- (3) Database for surface analysis, M.Yoshitake, K.Yoshihara and the SASJ. J.Korean Vacuum Society 5, S57 (1996).
- (4) Round robin on spectrometer transmission calibration for AES in the Common data processing system, M.Yoshitake and K.Yoshihara, ECASIA Proc. p.647 (1996).
- (5) The quantitative evaluation of sputtering rate and its application to measurement of recovering rate of segregation layer on film surface, M.Yoshitake and K.Yoshihara, J.Surface Analysis, 2, 368(1996).
- (6) Compositional and chemical state analysis of layered intermetallic compounds by line scanning of an etched crater with scanning XPS, M.Yoshitake and K.Yoshihara, J.Surf.Anal. 3, 478 (1997).
- (7) Round robin on spectrometer transmission calibration for AES in the Common data processing system, M.Yoshitake and K.Yoshihara, Surf.Interface Anal. 25, 209 (1997).
- (8) Study on smart getter films, M.Yoshitake and K.Yoshihara, J.Vac.Soc.Jpn, 40, 141 (1997).

- (9) Retrieval system of AES/XPS spectra on world wide web and the description of specimen information for the system, M.Yoshitake and K.Yoshihara, ECASIA'97 Proc. p.1117 (1997).
- (10) Self-controlled composition of Ti-Nb film with getter function, M.Yoshitake and K.Yoshihara, Denshi-Zairyo-Kenkyu-Kai, FEM-97-7(1997).
- (11) Measurement of work function change with surface segregation of substrate element on a deposited film, M.Yoshitake and K.Yoshihara, J.Vac.Soc.Jpn, 41, 230(1998).
- (12) The surface segregation of Ti-Nb composite film and its application to a smart getter material, M.Yoshitake and K.Yoshihara, Vacuum, Vacuum, 51, 369(1998).
- (13) Temperature dependence of composition recovery on surface segregation layer on titanium on niobium film, M.Yoshitake and K.Yoshihara, J.Japan Inst. Metals, 63, 252(1999).
- (14) Work function control by surface segregation phenomenon on deposited films, M.Yoshitake and K.Yoshihara, Appl.Surf.Sci. 146, 97(1999).
- (15) Relation between change of binding energy and that of work function upon surface segregation, Michiko Yoshitake and Kazuhiro Yoshihara, J.Vac.Soc.Jpn, 42, 290(1999).
- (16) 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, J.Surf.Anal. 5, 258(1999).

#### 6 引用文献

- [1] 土佐正弘,吉原一紘, "表面析出現象を利用した低ガス吸着性BNの低温被覆法", 真空, 33巻, 5号, 520頁 (1990).
- [2] 土佐正弘,板倉明子,吉原一紘, "表面析出現象を利用したガス放出量の低減化", 日本金属学会報, 32巻, 11号, 775頁(1993).
- [3] R.H.Stulen and R.Bastasz, J.Vacuum Science Technology, Vol.16, 940 (1976).
- [4] K.Hamlin,G.Johannson,V.Gerius,C.Nording and K.Siegbahn, Phys. Scri., 1, 277(1970).
- [5] K.S..Park,D.Y.Lee,K.J.Kim and D.W.Moon, Appl.Phys.Lett., Vol.70, 315 (1997).
- [6] S.P.Arya and A.D. Amico, Thin Solid Films, Vol.157, 267 (1988).

# 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

計算共同研究

東京大学生産技術研究所  
森 実、山本良一、神子公男  
金属材料技術研究所 計算材料研究部  
小野寺秀博、屠 耿、片桐昌彦

平成9年度—平成11年度

## 要 約

Alの結晶粒界における緩和構造を求め、得られた構造についてノルム保存擬ポテンシャル法による第一原理計算を行った結果、粒界に偏析したNa及びKにより結晶粒間の結合力が弱まるため粒界脆化が起こるものと結論された。

## 1. 緒言

金属材料における不純物の粒界偏析による脆性破壊は構造材料の開発と改善において重要な問題となっている。80年代から第一原理的計算法による電子構造計算も粒界脆化の因を解明するために応用されるようになった。しかし、粒界の計算では粒界構造を構成するため大きなユニットセルを必要とし、周期性を基礎とする第一原理的計算法を応用するのに大きな困難となっている。Al合金の粒界脆化における極微量不純物（H, Na, Kなど）の影響について、最近高精度な測定装置が開発されたため、いくつかの問題が明らかにされた。たとえばAl-Mg合金の場合材料の中にも0.6ppmと言う非常に微量のナトリウム不純物を含んでいれば、水素の時と同じような粒界脆化が起こる<sup>1)</sup>。ナトリウムが粒界脆化を引き起こした原因はまだ不明である。

本研究では電子構造の計算により、アルミニウムの粒界に対する不純物原子の影響を明らかにし、不純物の粒界偏析により引き起こされた金属材料の粒界脆化の原因を探ることにある。電子構造の計算には第一原理的ノルム保存擬ポテンシャル法<sup>2,3)</sup>を用いた。

## 2. 方法

### 2.1 計算モデル

計算モデルとしてΣ9結晶粒界を採用した。この結晶粒界を取り上げる理由は、2つある。これまで、Σ3やΣ5、Σ11の結晶粒界についてEAMや第一原理による構造計算結果とHRTEMとの比較が行なわれており、構造がよく一致することが分かっている。しかし、Σ9に関してはあまり詳しく扱われていない。もう1つの理由は、対称性の高いスーパーセルを比較的少数の原子で構築できることにある。対称性が高ければ、その分計算しなければならないブ

リルアンゾーンの体積が減少する。従ってk点の数も少なくてすむ。基本的に計算量はk点の数に比例するので、対称性が高ければ高いほど計算量は少なくなる。

Σ9結晶粒界モデルは84個のAl原子で構成した。周期的境界条件を満足するためスーパーセル内に結晶粒界を2箇所導入した。

不純物偏析モデルでは不純物原子をどこに偏析させるかが重要である。不純物偏析していないモデルの粒界付近の適当な場所（例えば一番空間の広い場所）に侵入させるモデルと、結晶粒界付近のAl原子と置換させるモデルの2種類が考えられる。本計算で扱う不純物原子(Li, Na, K, Mg)は全て実験的にAl原子よりも原子半径が大きいことが分かっているため、Al粒界中では置換型であることが予想される。また、侵入型モデルでは原子数の増加によりスーパーセルの体積が増大しブリルアンゾーンが減少するため、波動関数を展開する平面波の数が増加し定量的な比較が困難になる。一方、置換型モデルならば、スーパーセルの体積を変化させる必要はない。本計算では上述の理由により置換型モデルを採用した。

次にどのAl原子を不純物原子と置換するかを考慮しなければならない。粒界偏析させるためには粒界に接しているAl原子でなければならない。偏析のないモデルでは結晶粒界に8個のAl原子が接している。不純物を偏析させていないモデルと同じ対称性を持たせるためには、8個のAl原子を全て不純物原子に置換するか、4個を置換するかのいずれかになる。8個全てを置換してしまうと結晶粒界でのAl同士の結合が無くなってしまうため、不純物の影響の評価が困難になる。したがって、図1に示すような4個のAl原子を不純物原子に置換するモデルを採用することにした。

不純物原子としてLi, Na, K, Mgを選択した。Naは粒界脆化を引き起こす代表的な元素であるため、それと同族

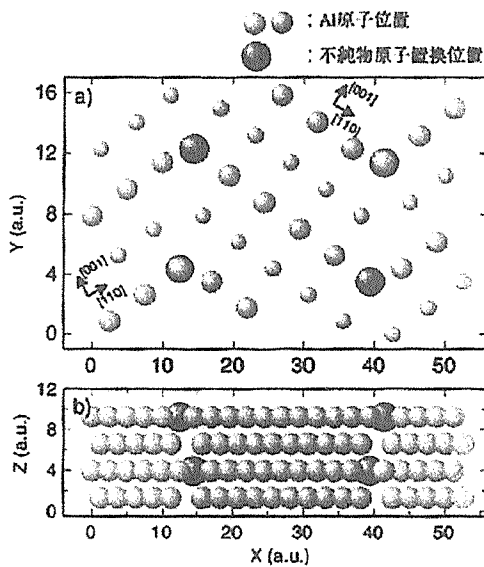


図1 AlΣ9モデルの初期配置。a)x-y平面、b)x-z平面。

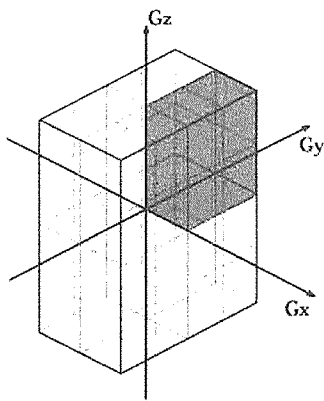


図2 ブリルアンゾーン内のirreducible part

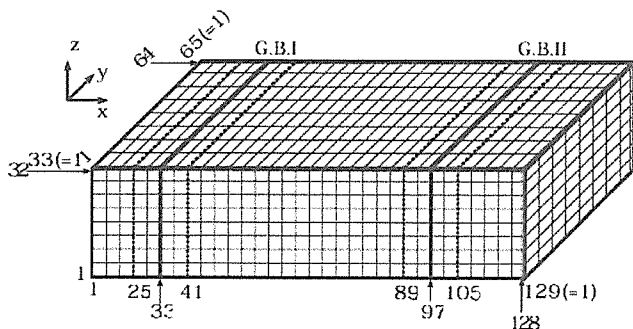


図3 FFTmeshのとりかた。X=33、97は2つの粒界の位置である。

であるLi、Kも同様の影響を引き起こすことは充分に考えられる。さらに、1価だけでなく2価の元素による影響を調べるためMg偏析モデルについても計算を行なった。

k点は図2のようにブリルアンゾーン内のirreducible part内に4点(スーパーセル内に32点)採用した。また、平面波打ち切りエネルギーEcutoffは13(Ry)、平面波数7047とした。

共役勾配ループでは価電子密度の変化が $10^{-8}$ (electrons/a.u.<sup>3</sup>)以下および全エネルギーの変化が $10^{-8}$ (Ry)以下になった時点で収束したとみなし、構造緩和ループでは全エネルギーの変化が0.001(Ry)以下になった時点で収束したとみなした。

計算時間短縮の目的でEcutoff=5(Ry)、平面波数1715で予備緩和を行ない、得られた原子座標を初期座標として本緩和を行なった。また、初期状態の価電子密度、固有値、固有ベクトルおよび占有状態は経験的擬ポテンシャル(EPM)法により求めることにより、収束時間を短縮した。スーパーセルのサイズはRX=28.97 Å、RY=8.53 Å、RZ=5.69 Åで、FFTメッシュの数は、NM1=128、NM2=64、NM3=32、とした(図3)。この時、2つの粒界はG.B.I: x=33、G.B.II: x=97の2つの平面であり、局所状態密度分布計算は前後8メッシュの範囲(G.B.I: x=25~41、G.B.II: x=89~105)で行なった。

### 3. 結果

#### 3.1 AlΣ9粒界

図4にAlΣ9粒界の構造緩和結果を示す。図中のラベルA~Hは各原子の位置(x-y座標)を表し、以下このラベルを用いて議論を行なう。原子AはAlΣ9粒界モデルではAl原子で、不純物を導入したモデルでは各不純物原子を示す。図5にMillsらによるHRTEM像を重ね合わせた結果を示した。第一原理計算によるAlΣ9粒界構造はHRTEM像と良く一致していた。

AlΣ9粒界ではバルクでの最近接原子数が12であるのに対し、粒界付近では10であった。原子Aの場合、最近接原子は原子Aと同一層にあるB、D、原子Aに対して一つ上と下の層にあるF、G、H、さらに原子Aに対して二つ上と下の層にあるAの計10個である。原子Aと最近接原子間の距離はA-A(2層下)が5.278(a.u.)、A-Bが5.224(a.u.)、A-Dが4.955(a.u.)、A-Fが5.147(a.u.)、A-Gが5.462(a.u.)、A-Hが5.324(a.u.)であった。fcc完全結晶では最近接原子間距離が5.372(a.u.)であるので、A-G間以外では原子間隔が短くなっていた。特に、A-D間では他の最近接原子間に比べてかなり短かった。

図6にAlΣ9粒界の局所状態密度分布(LDOS)を示す。計算領域は図2に示すx=25~41、x=89~105の範囲である。バンド毎に議論行なうため、フェルミエネルギー準位以下の部分を3つの領域に分け、バンド下部(〜 -0.6Ry)、中部(-0.6 ~ -0.3 Ry)、上部(-0.3 ~ 0 Ry (Ef))とした。エネルギー準位が上がると、状態数も単調に増加し、際立ったピークもなかった。Al結晶粒界付近でもイオン結合性や共有結合性はなく、価電子は自由電子的な振る舞いをしていると考えられる。

図7にAl粒界の価電子密度分布を示す。図では明るい部分



は価電子密度が高く、暗い部分は価電子密度が低い領域である。構造緩和結果(図4)からAl $\Sigma$ 9粒界では原子F、G付近が原子密度が低く、原子A、D付近が原子密度が高くなっていることが分かる。原子密度の低い領域では価電子密度が低くなった。特にバンド下部で顕著に現れた。一方A-D間では価電子密度が高くなった(図8)。バンド毎に調べると、バンド中、上部では価電子密度が増加していたが、バンド下部では逆に減少していた。構造緩和結果でも示している様にA-D間の距離は最近接原子間距離よりもかなり短いため、この領域での価電子が凝縮され密度が増加したと考えられる。これは構造的なフラストレーションが原因で起きているため結合力はそれほど増加していないと推測できる。

図8に価電子密度が70%以上の領域のみをプロットしたAl粒界の各バンド毎の価電子密度分布図を示す。この図の等高線で示されている領域は価電子が多く分布している領域である。エネルギー準位の低い価電子はバルクに、エネルギー準位の高い価電子は粒界に集まっていることが分かった。

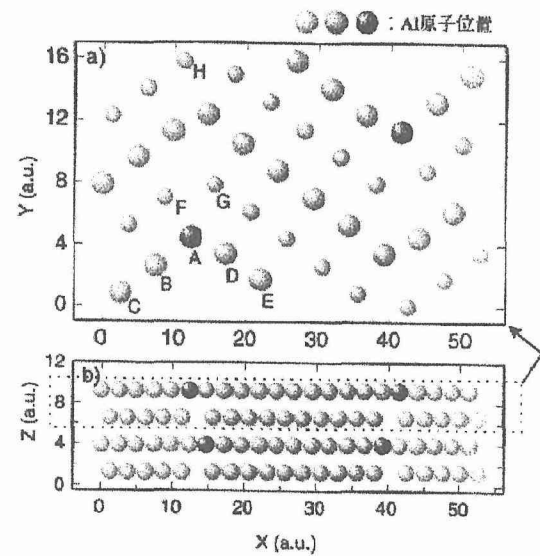


図4 Al $\Sigma$ 9粒界の構造緩和結果。a)x-y平面、b)x-z平面。

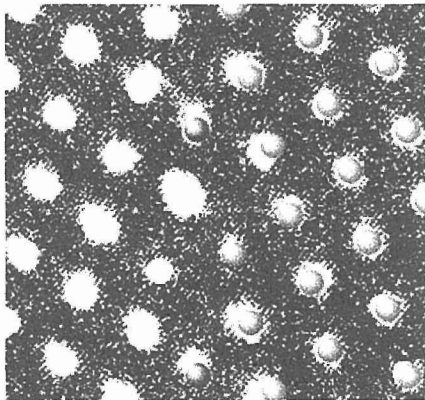


図5 Al $\Sigma$ 9粒界の構造緩和結果とHRTEM像を重ねあわせ

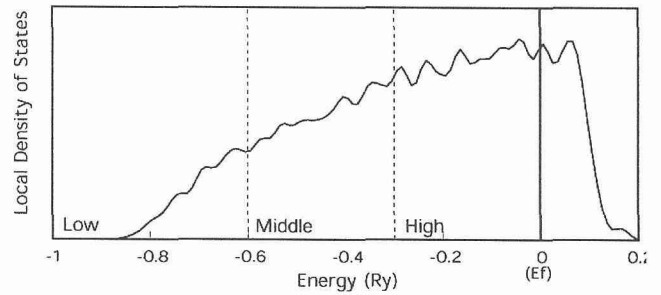


図6 結晶粒界付近での局所状態密度分布。

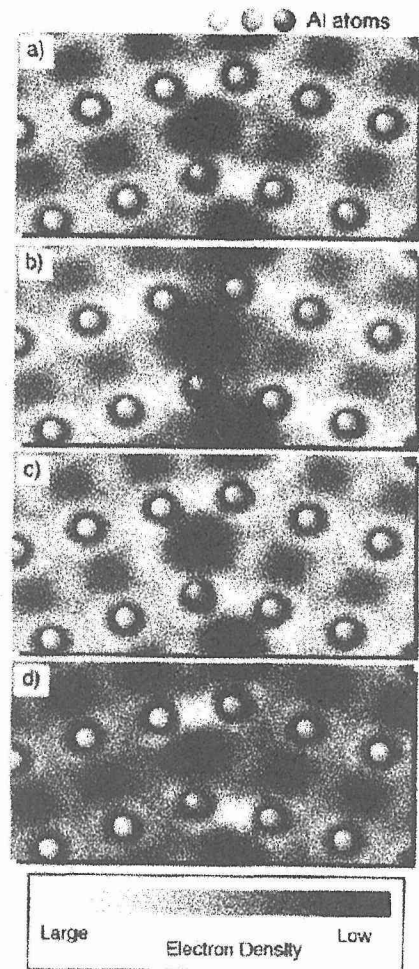


図7 Al粒界の各バンド毎の価電子密度分布図。  
a)バンド下部、b)バンド中部、c)バンド上部。

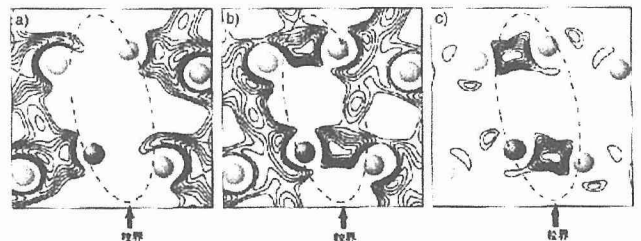


図8 Al粒界の各バンド毎の価電子密度分布図。価電子が70%以上の領域のみを等高線で示した。  
a)バンド下部、b)バンド中部、c)バンド上部。

### 3.2 Li、Na、K偏析

不純物偏析のないAlΣ9粒界(以下、Al粒界と記述した場合)は不純物偏析がない場合を示す)と各不純物原子が偏析した場合の構造緩和結果を図9に示す。この図の領域は図2でのz軸に垂直な面(z=29)でx軸の半分(x=1~64)を切りとったものである。不純物偏析することにより各原子はAl粒界の構造緩和位置から矢印の方向、すなわち結晶粒界の方向に移動した。不純物原子(原子A)の移動距離はそれぞれ、Liが0.109(a.u.)、Naが0.132(a.u.)、Kが0.241(a.u.)であった。また、原子Dの移動距離もAl粒界の構造緩和と比較してLiが0.213(a.u.)、Naが0.330(a.u.)、Kが0.382(a.u.)矢印の方向に移動し、移動距離は原子Aと同様に大きくなった。

次に、不純物原子と近接する原子間の距離を調べた。原子A~Eの原子間距離を図10に示す。不純物偏析によりA-B間はLiが5.407(a.u.) (+ 3.5%)、Naが5.508(a.u.) (+ 5.4%)、Kが5.554(a.u.) (+ 6.3%)、A-D間はLiが5.079(a.u.) (+ 2.5%)、Naが5.151(a.u.) (+ 4.0%)、Kが5.051(a.u.) (+ 1.9%)となった。不純物原子の隣にあるAl原子は不純物原子から遠ざかる方向に移動した、すなわち、不純物偏析により粒界での体積が増加(原子密度が減少)したことが分かる。この体積増加は各不純物原子とAl原子との原子半径の比に基づいていると考えられる。

A-B間距離の増加量は原子半径の順であるが、A-D間では一番原子半径の大きいK偏析による原子間距離の増加量が一番小さくなった。また、粒界の隣にあたるB-C、D-E間のAl-Al間距離を見ると、どちらも原子間距離が短くなった。

図11にAl粒界および不純物偏析粒界(図2のx=25~41、x=89~105)局所状態密度分布(LDOS)を示す。Li、Na偏析のLDOSではAl粒界のLDOSに比べて全体的に減少するが、顕著なピークは見られなかった。これは、Li、Na偏析した粒界内でもAl粒界と同様に特別な軌道混成による共有結合等は生じておらず、価電子が自由電子的に振る舞っていると考えられる。しかし、K偏析ではバンド下部で他の偏析よりも状態数が少なく、バンド上部において状態数の増加が見られた。この状態数の増加からAl中のK原子に共有結合性あるいはイオン結合性が存在している可能性があることが考えられる。

不純物偏析によりAl粒界モデルよりもLDOSが減少した理由はAlが3価であるのに対し、Li、Na、Kは1価であるためである。この価電子の減少の影響が粒界、すなわちLDOS計算範囲内のみに限られるのか、あるいはバルクの価電子密度にも影響を与えているのかを調べた。Al粒界モデルのスーパーセルは84個のAl原子(3価)で構成されているため252個の価電子が存在する。LDOSの計算領域の体積はFFTメッシュで表すとスーパーセルの34/128になるため、LDOS内の価電子数は、内に252×34/128個あることになる。一方、不純物偏析モデルでは、粒界付近のAl4

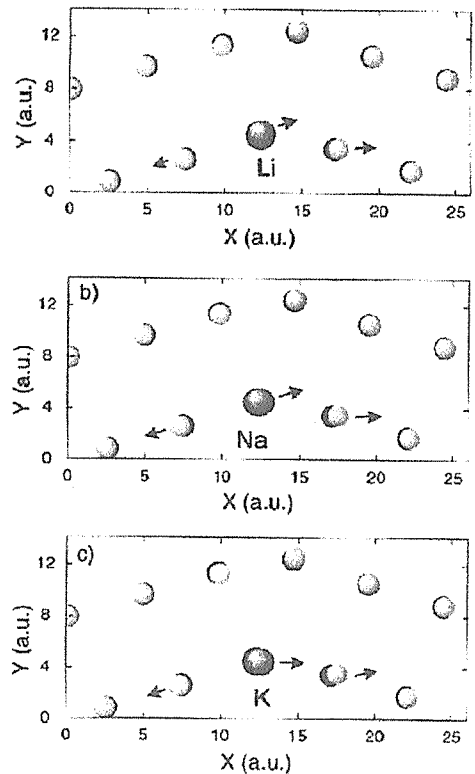


図9 不純物偏析した場合の構造緩和結果。  
a)Li偏析、b)Na偏析、c)K偏析。

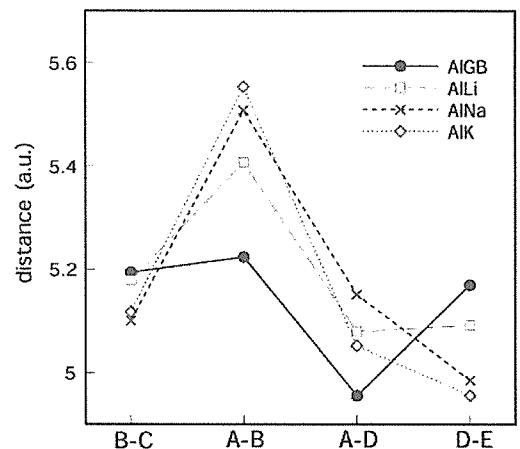


図10 構造緩和後のAl-Al間または不純物-Al間の距離。

原子が1価の原子に置換されるため、価電子の減少した影響がLDOS範囲内のみに限られる場合、LDOS内の価電子数は252×34/128 - 4×2個になる。したがって、1価の不純物偏析モデルでのLDOSの状態数はAl粒界モデルに比べて、約88.05%になる。そこで、Al粒界モデルとLi、Na、K偏析モデルのLDOS範囲内での状態数(価電子密度の和)の比を各バンド毎に調べた。バンド全域ではどの不純物偏析も状態数比が88%より小さくなっている。このことは結晶粒界付近にあった価電子が、不純物偏析によりバルクに移動したことを示す。バンド全体で見ると状態数の変化はそ

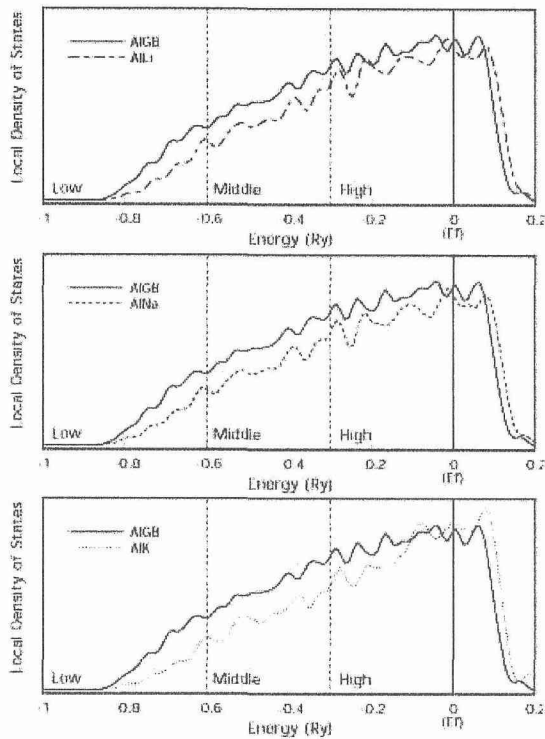


図11 Local Density of States.

実線はAl粒界で、破線はそれぞれa)Li偏析、b)Na偏析、c)K偏析。

れ程多くは無かったが、バンド毎に見ると、状態数の変化は顕著であった。バンド下部での状態数は著しく減少し、特にK偏析では半分以下になった。逆にバンド上部では状態数が増加した。エネルギー準位の低い価電子の多くが粒界の外に移動し、エネルギー準位の高い価電子が粒界に集まっていることが分かる。したがって、不純物偏析により結晶粒界構造がより不安定な状態になっていると考えられる。

結晶粒界付近にあった価電子が、不純物偏析によりバルクに移動した理由を以下の様に考察した。AlおよびLi、Na、K原子の擬ポテンシャルから1価のイオンはAl原子よりもポテンシャルが浅いためその付近の価電子のエネルギーもAl原子より高い。したがって、低いエネルギー状態の電子はAl原子付近に集中した方が安定であると考えられる。

図12にLi、Na、K偏析した場合の価電子密度分布を示す。図の明るい部分は価電子密度が高く、暗い部分は価電子密度が低い領域である。Li、Na、K偏析により不純物原子の周囲の価電子密度が低くなった。この価電子密度の低い領域はAlΣ9粒界での密度が低い領域と連続的に分布し、結晶粒界に沿って広がる形となった。価電子密度の低い領域の面積を比較するとLi<Na<Kであった。

バンド毎に議論を行なうため、図13にLi偏析した場合の局所状態密度分布(図11)で示した3つの領域に分けて価電子密度分布(図12)をプロットした。Liにより不純物原子周囲

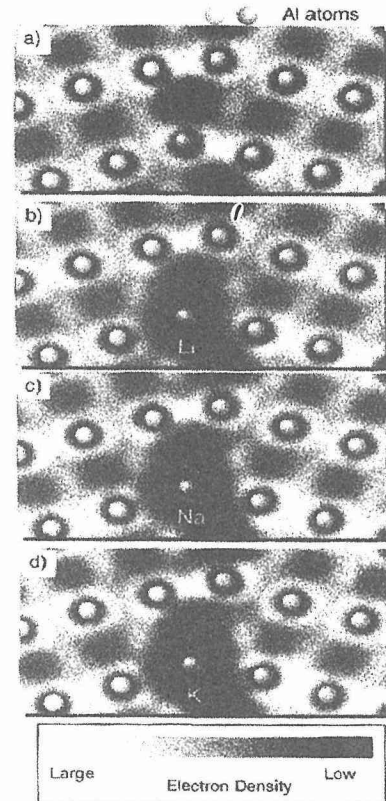


図12: 価電子密度

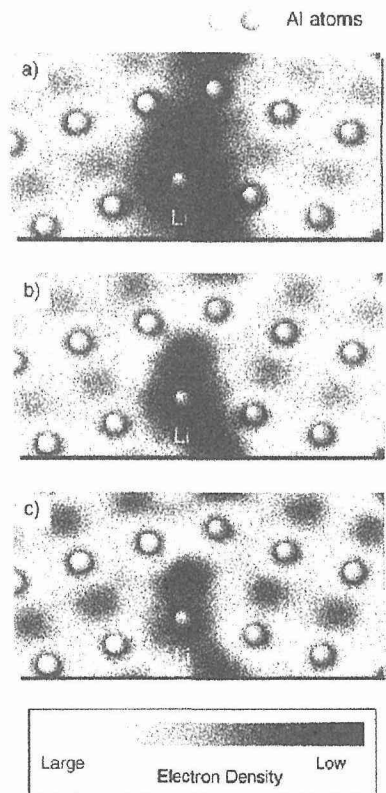


図13: Li偏析の価電子密度分布図

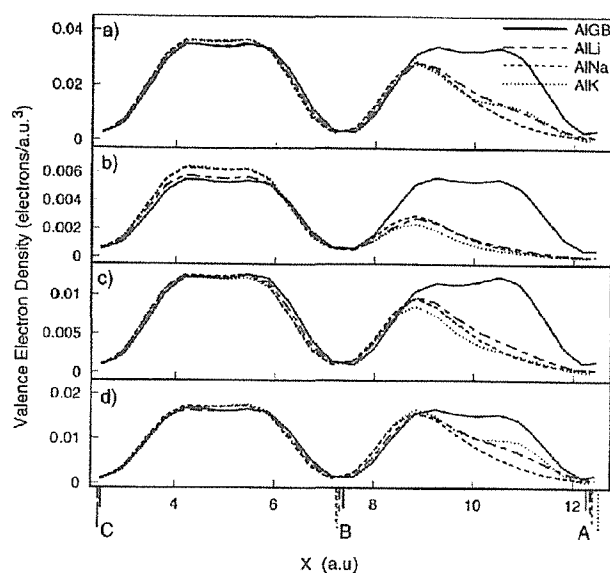


図14: 価電子密度分布図。

a)バンド全領域、b)バンド下部、c)バンド中部、d)バンド上部

での価電子密度が低い領域はバンド下部で顕著に見られた。この価電子密度の低い領域はバンド中部、上部になるにつれ狭くなった。Na及びK偏析でも同様の傾向が認められた。特に、Kの場合はバンド上部でK原子の周りに価電子密度が高い領域が現れたため、バンド上部での価電子密度の低い領域は他の元素よりも減少した。

価電子密度の変化を詳しく調べるため、図14、図15にA-C間およびA-E間での価電子密度をプロットした。A-B間およびA-D間をみると全バンド領域で不純物原子付近の価電子密度が減少しており、バンド下部では原子Bあるいは原子D付近まで価電子密度が低下していた。価電子密度の減少量は  $\text{Li} < \text{Na}$  であった。K原子ではバンド上部で価電子密度が増加しているため、 $\text{K} < \text{Na}$  となった。また、価電子密度の減少量はA-B間よりもA-C間すなわち、粒界付近の方が大きかった。

一方、B-C間およびD-E間ではNaおよびK偏析によりバンド下部で価電子密度の増加が見られた。Li偏析においても若干同様の傾向が現れた。この価電子密度の増加は原子間距離が短くなったためとも考えられるが、Al粒界でのA-D間のようにバンド上部で増加しているのではなくバンド下部で起こっていることから別の要因も考えられる。局所状態密度分布の結果から粒界付近の価電子がバルク方向へ移動していることが分かっているため、不純物原子周囲の価電子がB-C間、D-E間に移動したことが考えられる。この領域ではエネルギー準位の低い価電子が集まっているため、B-C間およびD-E間ではAl-Al間結合が強くなっている可能性がある。

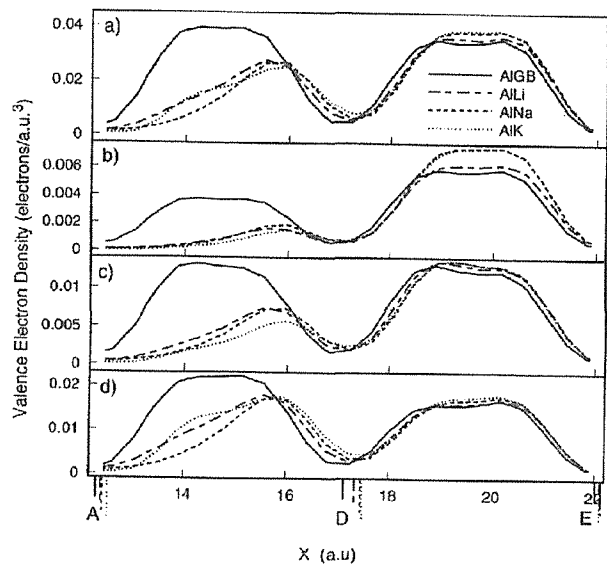


図15: 価電子密度分布図。

a)バンド全領域、b)バンド下部、c)バンド中部、d)バンド上部

### 3.3 Mg偏析

構造緩和結果は図16に示すように矢印の方向に原子が移動した。Mg原子の移動距離は0.117(a.u.)、その隣の原子Dの移動量は0.231(a.u.)でこれはLi偏析と同程度であった。原子間の距離はA-B間が5.427(a.u.)、A-D間が5.059(a.u.)、D-E間が5.073(a.u.)でLiに近い値であったが、B-C間は5.094(a.u.)とNaに近い値であった。構造緩和についてはMg偏析とLi偏析ではほぼ同様の結果であった。LiとMgの原子半径がほぼ等しいために同様の傾向を示している可能性がある。

局所状態密度分布を図17に示す。Mgが偏析しても価電子の振る舞いは自由電子的であり、顕著なイオン結合性や共有結合性は見いだされなかった。アルカリ金属偏析と同様にAl粒界モデルとMg偏析モデルのLDOS範囲内での状態数(価電子密度の和)の比を各バンド毎に調べた。Mg原子は価電子数が2であるため、LDOSの状態数はAl粒界モデルに比べて、約94.02%になる。Al粒界モデルとのLDOS範囲内での状態数(価電子密度の和)の比はバンド全域では89.98%で、Mg偏析モデルもアルカリ金属偏析モデルと同様に結晶粒界付近の価電子がバルクへと移動したことが分かった。バンド下部でも価電子が減少しているが、減少量はアルカリ金属偏析ほど多くはなかった。

バンド全域とバンド毎に分割した価電子密度分布を図18に示す。アルカリ金属偏析と同様にMg原子付近から結晶粒界に添って価電子密度の低い領域が広がっているが、アルカリ金属に比べて領域の面積は減少した。これはMgの価電子数が2価であるためと考えられる。この領域にはエネルギー準位の低い価電子が集まっているため、アルカリ金属偏析と同様にMg偏析でも粒界近辺のAl-Al結合力が強くなっている可能性がある。

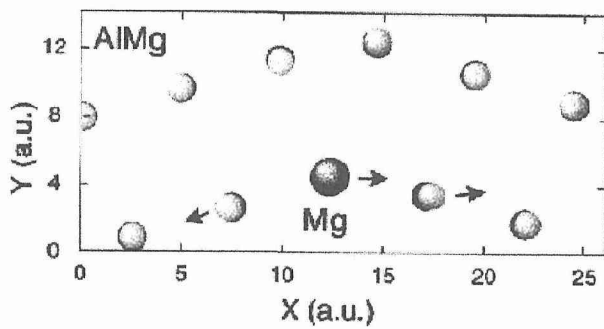


図16: Mg粒界偏析した場合の構造緩和結果。

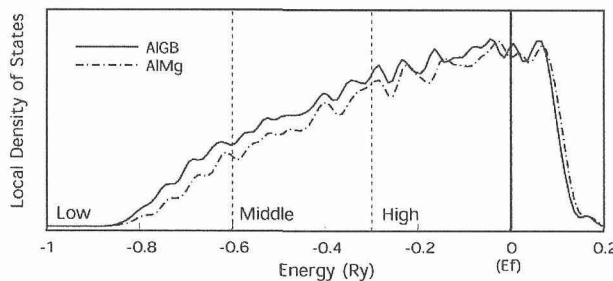
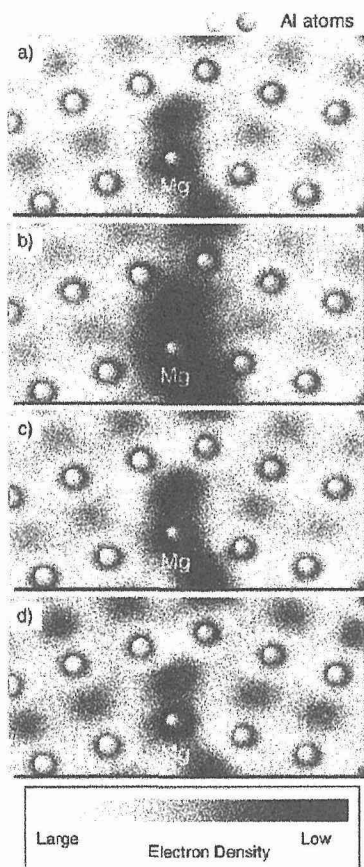


図17: 局所状態密度。実線はAl粒界で、破線はMg偏析。

図18: Mg偏析した場合の各バンド毎の価電子密度分布図。  
a)バンド全域、b)バンド下部、c)バンド中部、d)バンド上部。

## 4. 考察

### 4.1 原子半径

古典的な粒界偏析理論によれば、マトリックス原子に対して原子半径が大きい元素の粒界偏析ほど粒界脆化と言われている。堀川らによるとAl-5% Mg合金ではNaが高温脆化に非常に大きな影響を与えるがLiではあまり影響を与えないとしている。また、原子半径がNaと同程度のCa偏析がNa偏析ほど高温脆化に影響を与えないため、原子半径以外にも脆化の要因があることを示唆している。本計算から不純物原子が粒界での結合力に与える影響の大きさは  $\text{Li} < \text{Na}$  と推測され、原子半径を用いて説明することができるが、K偏析については原子半径で説明することは困難である。これは状態密度分布図からも分かるように、LiおよびNaが粒界偏析しても自由電子的な振る舞いをしているのに対し、Kでは共有結合的な寄与の存在も考えられることから、完全結晶中での原子半径で比較することは意味を持たなくなっていると考えられる。さらに、原子半径に近いLiとMg偏析でも粒界での結合力に与える影響の大きさは  $\text{Mg} < \text{Li}$  と推測されるが、これはMgのほうが価電子数が多いため粒界付近での電子密度の低下がLiよりも少ないからである。堀川らの原子半径がNaと同程度のCa偏析がNa偏析ほど高温脆化に影響を与えない理由も同様に説明できる。

### 4.2 擬ポテンシャル法による考察

アルカリ偏析による粒界での価電子密度の減少量は図16、図17から、 $\text{Li} < \text{Na}$  および  $\text{K} < \text{Na}$ 、すなわちNa偏析による価電子密度の減少が一番大きいことが分かった。Li, Na, K原子の擬ポテンシャルを見ると、Na原子では核付近のポテンシャルが浅い。一方、Li原子では2p軌道、K原子では3d軌道のポテンシャルが深くなっている。Na原子は内殻電子により1s, 2s, 2p軌道が完全に埋まっているため、3s, 3p軌道の価電子は弱いポテンシャルしか受けない。しかし、Li原子は内殻に1s軌道のみしか存在しないため、2p軌道の価電子は局所的でポテンシャルが深く、強い力を受ける可能性がある。K原子も3dのポテンシャルが深いため強い力を受ける可能性がある。したがって、価電子はNa原子核にはあまり強く引きつけられず、Li, K原子核にはNaよりも強く引きつけられると予想される。さらに、Na原子がAl中に入った場合はイオン結合性や共有結合性を示さないためNa原子付近の価電子密度が大幅に減少したと考えられる。

### 4.3 Al中のNa偏析の影響

Al中のNa原子がイオン結合性や共有結合性を示さないためNa原子は原子空孔と同等な働きをしていると考えられる。すなわち粒界の原子密度が低い領域で価電子密度が減

少していることと、Na偏析により価電子密度が大幅に減少したことは同様の効果であると考えられる。また、価電子密度が大幅に減少しているため、その領域では周囲の粒子間の結合力が大幅に低下していることも考えられる。

原子空孔と異なり、Na偏析ではAl粒界の体積を増加するため、脆化に対してより深刻な影響を与えている可能性もある。体積増加のため価電子密度がさらに減少し、粒子間の結合力が低下することが考えられる。また、Na偏析によりAl原子が移動しにくくなり、クラックの進展を抑制するための転位の生成などを妨げることも考えられる。

## 5. 結論

本計算の結果から、粒界偏析が粒界脆化に及ぼす影響を以下のように推測した。

- 1) AlΣ9粒界では粒界付近で最近接原子数が異なり、原子密度が小さい領域が存在する。この領域は価電子密度が低く、粒子間の結合力もバルクに比べて弱いと考えられる。
- 2) AlΣ9粒界の最近接原子数はz方向に垂直な原子を除くと粒界の外側で5に対し、粒界側では3であるため、Na原子は粒界側に移動したと考えられる。
- 3) Alが3価であるのに対しNa原子は1価であるため、Na原子の周囲では価電子密度が低くなる。これはNa原子が原子空孔と同等の役割をしているためと考えられる。Na偏析によりAl粒界の体積が増加したため価電子密度がさらに減少した。
- 4) Na原子付近の価電子がバルクのAl原子間に移動したことにより粒界近辺の価電子密度はさらに減少した。
- 5) 価電子密度の低い領域は粒界に沿って連続的に分布した。したがって、粒界をはさんだ結晶粒間では結合力が非常に弱くなっていると考えられる。Na原子が同一平面内にいくつか集まった場合、このような結合力の弱い領域が連続して存在することになる。応力が加わった時にその領域で応力集中が起こり、クラックのように働くことにより破壊が生じる可能性がある。
- 6) 従来の研究ではクラスターモデルを用いて計算しているため、結晶粒間の結合力を議論することは困難であったが、本計算ではノルム保存擬ポテンシャル法を用いたバンド計算により、結合に関与する価電子密度の増減を明確に示し、粒界をはさんだ結晶粒間での結合力を考察することができた。

## 参考文献

- 1) H.Okuda and M.Kanno, Scr. Mat., 37(1997), 781.
- 2) M. Kohyama, Mater. Chem. Phys., 50(1997), 159.
- 3) M. Kohyama and J. Hoekstra, Mesoscopic Dynamics of Fracture, Computational Materials Design ed. By H. Kitagawa, T. Aihara, Jr., and Y. Kawazoe, Berlin, Springer, (1998), 166.
- 4) Alloy Design Based on the Prediction of Atomic Configuration, H.Onodera and T.Abe, Australasia-Pacific Forum on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials, Australia, (1997), 1171.
- 5) Improvement of the EcoBalance of Ferritic Steels by the Minimum Alloying, T.Abe, H.Onodera, K.Kimura, K.Halada, and K.Ijima, in the Proc. of the 3rd Int. Conf. on Ecomaterials, Tsukuba, Japan, (1997), 47.
- 6) Design of Alloys Based on the Prediction of Atomic Configuration, H.Onodera, T.Abe, M.Shimono, And M.Ohnuma, in thr Proc. of Int. Symposium on Processing, Designing and Properties of Advanced Materials (ISAEM-'97), Toyohashi, Japan, (1997), 131.
- 7) A Molecular Dynamics Study of Hydrogen Induced Amorphization-Softening Effect by Incorporation of Hydrogen-, M. Katagiri and H. Onodera, Mater. Trans., JIM, 40(1999), 1274.
- 8) A Molecular-Dynamics Simulation of Hydrogen-Induced Amorphization, M. Katagiri and H. Onodera, Trans. MRS-J, 24(1999), 245.
- 9) 材料科学とコンピュータ、小野寺秀博、山崎道夫、材料の科学と工学、裳華房、(1998), 199.
- 10) Design of Titanium Alloys, Intermetallic Compounds and Heat Resistant Ferritic Steels, H.Onodera, Computational Materials Design, Springer-Verlag, (1999), 71.
- 11) Role of Lattice Softening in Hydrogen-Induced Amorphization, M.Katagiri and H.Onodera, J.Japan Inst. Metals, in press.
- 12) First-Principle Study of Sodium-Promoted Embrittlement of Aluminium Grain Boundaries, A. Itoh, M. Kohyama, R. Yamamoto, Symposium M10-3, MRS 1998 Fall Meeting, Boston, U.S.A., 1998.12
- 13) Molecular simulations in the virtual material laboratory, Akira. Suzuki, Masao Kamiko, Ryoichi Yamamoto, Yuji Tateizumi, Minoru Hashimoto, Computational Materials Science, 14(1999), 227.
- 14) The First-Principle Electronic Calculations of Impurity Segregation in Aluminum Grain



Boundary, A. Suzuki, G. H. Lu, R. Yamamoto, A. Itoh, and M. Kohyama, Trans. Mat. Res. Soc. of Jpn., 24 (1999), 241.

12. Ab-initio Calculations of Sodium Segregation in Aluminum Grain Boundary, A. Suzuki, G.H. Lu, A. Itoh and M. Kohyama and R. Yamamoto, Materials Transactions, JIM, 40(1999), 1193.

(口頭)

1. Al合金の粒界脆化に関する電子論的考察、屠 耿、小野寺秀博、山本良一、第45回日本熱処理技術協会講演大会、1997年12月
2. Al合金の粒界におけるアルカリ金属不純物原子の偏析に関する電子論計算、屠 耿、小野寺秀博、山本良一、日本金属学会第122回講演大会、1998年3月
3. Al結晶粒界に偏析した不純物原子付近の第一原理計算、伊藤彰、香山正憲、山本良一、日本金属学会第122回講演大会、1998年3月
4. 酸化物－金属界面の半経験的モデリング、片桐昌彦、小野寺秀博、マイク フィニス、日本金属学会第123回講演大会、1998年9月
5. Al合金の粒界偏析による脆化についての第一原理計算、屠 耿、小野寺秀博、山本良一、日本金属学会第123回講演大会、1998年9月
6. 第一原理計算によるAl粒界偏析に関する研究、鈴木晃、呂 広宏、伊藤彰、香山正憲、山本良一、第10回日本MRS学術シンポジウム、Synposium7、1998年12月
7. Al/Cu合金の粒界における破壊に関する分子動力学計算、屠 耿、小野寺秀博、山本良一、日本金属学会第124回講演大会、1999年3月
8. 不純物偏析によるAl粒界脆化の第一原理分子動力学計算、呂 広宏、鈴木晃、伊藤彰、香山正憲、山本良一、日本金属学会第124回講演大会、1999年3月
9. Al粒界偏析におけるアルカリ金属偏析の第一原理計算、鈴木晃、呂 広宏、香山 正憲、山本 良一、日本金属学会1999年秋季大会、1999年11月
10. Ca偏析におけAl粒界脆化の第一原理計算、呂 広宏、鈴木晃、伊藤彰、香山 正憲、山本 良一、日本金属学会1999年秋季大会、1999年11月



# 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

第一研究グループ      平田 和人、茂筑 高士、  
竹屋 浩幸、大井 修一、  
斉藤 陽輔、上村 彰<sup>†</sup>、  
北口 仁、戸叶 一正、  
宮本 悟<sup>††</sup>、菅野 量子<sup>†††</sup>

<sup>†</sup>現所属                  日本カンタムデザイン  
170-0005 東京都豊島区南大塚3-34-6

<sup>††</sup>現所属                オックスフォード・インスツルメント  
135-0047 東京都江東区富岡2-11-6

<sup>†††</sup>株式会社          日立製作所 基礎研究所  
350-0395 埼玉県比企郡鳩山町赤沼2520番地

## 要 約

微小重力下での高品質高温超伝導体単結晶の育成を目指し、地上実験として酸化物高温超伝導体単結晶の育成技術を確立すること、そして、単結晶性の精密評価を行い、宇宙空間での高温超伝導体単結晶を用いた新たな応用を探ることが本研究の目的である。本研究においては帯溶融法を用いた酸化物高温超伝導体単結晶育成技術を確立し、直径約6mm、長さ60mm以上の結晶育成が可能となった。高温超伝導体単結晶の育成には成長速度が遅く長時間を必要とすること、そして、育成の制御の点で熟練した技術を要することなどの点から微小重力下での育成には多くの問題が残った。しかしながら、作製された単結晶の物性を評価することにより単結晶が有する固有の性質のいくつかが明らかとなった。特に宇宙からの地球環境をモニターするセンサー等の応用に、高温超伝導体単結晶をサブミリ波領域の高周波の強力な発振器、高感度な検出器として利用できることが判明した。

## 1. 結 言

酸化物高温超伝導体の研究は、良質な単結晶が作製され、より精度の高い物性測定が可能となったことで大きく進展してきたと言える。次の段階として、良質、大型単結晶を用いた応用への展開が期待されている。特に、弱電関係の素子用材料に高温超伝導体単結晶そのものが有する特性（固有ジョセフソン効果等）を利用する動きが、最近、高まってきている。この素子は単結晶そのものの性質を利用するため、結晶欠陥（転位、積層欠陥、層状析出物等）の少ない高品質単結晶を必要とする。将来の高温超伝導体のデバイスを想定した場合、固有ジョセフソン効果を利用した集積素子の作製には大型単結晶が不可欠と考えられる。微小重力下での高品質単結晶の育成条件を事前に確立するためには、地上実験にて高品質単結晶の育成条件の最適化を図り、成長条件、成長速度、温度勾配、かつ、それに伴う組成分布等を求めることが必要と考えられる。また、地上実験では大きな問題とならないことも微小重力下では致命的となることもあると考えられる。特に酸化物系高温超伝導体単結晶の作製は原材料が結晶成長中に構成元素の酸化物に容易に分解し、組成の不安定性を生じたり、融体内

に気泡を生じたりする。これらの想定される問題点を把握し、一つ一つ解決し、微小重力下での結晶成長へと展開できるように研究を進めなければならない。そして、単結晶成長実験と平行して単結晶の結晶性を評価し、高品質化を図ることが重要と考えられた。

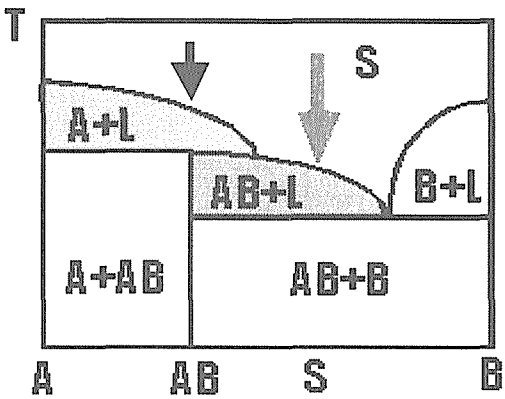


図 1 Bi-2212単結晶の組成-温度相図。

## 2. 研究方法

### ＜結晶原材料の作製＞

浮遊帯域溶融法による高温超伝導体の結晶成長では構成元素の酸化物に分解し易いため、通常の単結晶の結晶成長と異なり、結晶成長温度を低くする必要がある。図1に高温超伝導体の温度-組成相図を模式的に示した1)。通常、帯溶融法でABの組成比の単結晶を得るには組成ABの原料を用い、高温で溶融し、温度を下げることで組成ABの単結晶が得られる。高温超伝導体の場合には図に示すように矢印から温度を下げると、組成Aの結晶、あるいは、組成Aと組成ABが混在した結晶しか得られない。このため、溶融帯の組成をSにして結晶成長を行うことで、組成ABの結晶が得ることができる。実際の結晶成長では、所定の材料の組成比を有する原材料棒と、溶融帯に用いる組成比からずれた低融点の材料が必要となる。これまでの結晶成長の経験からこれらの原材料作製では安定した結晶成長を実現するために密度の大きい、緻密な焼結体を作製する方法を見出す。

### ＜結晶育成条件の最適化＞

作製した原料棒を用い、赤外線イメージ帯溶融装置にて、Bi-2212( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ )系単結晶を育成することで、単結晶の育成条件の最適化を行う。最適化は結晶性の評価結果を踏まえて解析、検討する。育成条件としては、最初に、大型単結晶粒が得られるような育成方法を見出すことが重要である。本実験の初期の段階において、多結晶体を種として育成を行い、原料棒と単結晶の回転数及び送り速度、雰囲気の種類と圧力等の諸条件を把握する。また、ネッキングによる結晶粒の絞り込みを試み、結晶粒の大型化を行う。さらに、種結晶として単結晶を用い、種結晶からの結晶育成を試みる。

### ＜結晶性の評価＞

種々の条件で固液界面近傍の結晶成長の様子を調べるため、成長が安定した状態で結晶成長を中止、急冷することにより評価試料を取り出す。評価としては電子顕微鏡観察、EPMAによる組成分析を行う。育成された単結晶の評価は主に、標準単結晶を用いた二結晶X線回折法による回折ピーク強度のロッキングカーブの半値幅(FWHM)、そして、二結晶X線トポグラフで評価を行う。単結晶の超伝導特性は超伝導転移温度をSQUID(超伝導量子干渉素子)装置にて測定し、かつ、単結晶の均一性を調べるためにビッター法による磁束線分布観察を行う。

## 3. 本研究で得られた結果

当グループ所有の電気炉及び赤外線イメージ帯溶融炉を用いて原料棒作製、結晶成長のプロセスをほぼ確立した。この一連のプロセスは重力下での作業であり、微小重力下での結晶成長を実現するためにはいくつかの問題点が浮かび

上がってきた。以下、これらの問題点を結晶成長の実験結果と平行して述べる。

赤外線イメージ炉を用いたTSFZ法(Travelling Solvent Floating Zone Method)は、結晶原料と組成の異なった溶融帯材料を用いて結晶成長温度を低下させ、単結晶を育成していく方法である。高温超伝導体等のように各金属酸化物に分解し易い単結晶の成長に特に有効で、酸化物高温超伝導体が発見されて以来、その有効性が認められてきた。本研究でもTSFZ法を用い、単結晶の育成実験を行った。育成中の溶融帯部の写真を図2に示す。図2の金属光沢部が溶融しており、その上部が原料棒、下部が育成された単結晶である。原料棒及び単結晶は、それぞれ、逆方向に回転している。種々の結晶成長速度にて結晶成長中に急冷させることにより得られた固液界面を含む結晶断面を観察すると、作製された単結晶の粒成長が明瞭に見られ、成長速度が0.5mm/hr以下で、かつ、安定した成長速度でないと大きな単結晶流が得られないことが判明した。図3に、EDX



図2. Bi-2212単結晶育成中の溶融部の写真。溶融帯（金属光沢をしている）の上部が原料棒、下部が育成された単結晶。

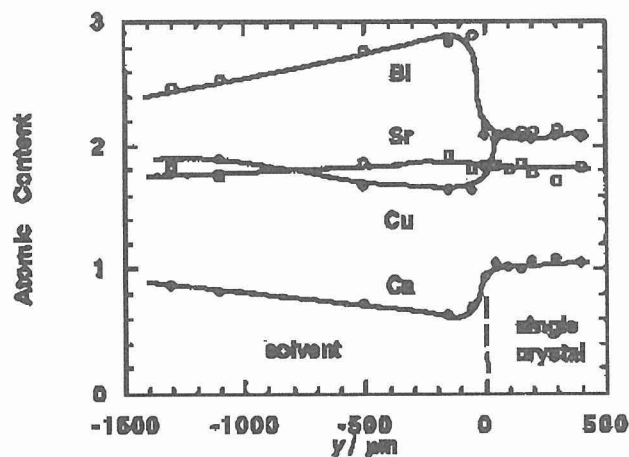


図3. 溶融帯付近の構成元素の分布。横軸yが成長方向の距離を示し、y>0が単結晶部、y<0が溶融帯部を示している。

による固液界面付近の組成分析結果を示す。熔融帯ではBi-richで、Ca、Cu-poorとなっている。単結晶部でSr濃度が組成比より若干低めになっている。結晶断面のSEM観察では、何れの熔融体部にも気泡があることが判明している。この気泡は結晶成長が進むにつれて大きくなり、ある大きさになると融体の外へ自然に出ていく。これは気泡が巨大化するにつれて浮力が増し、融体から出ていくものと考えられる。安定した結晶成長には好ましくない現象で気泡の発生を押さえることが重要であった。ところで微小重力下では浮力が働かないことから、ちょうど風船がはじけるまで融体内に留まることになるであろう。その主な原因は原材料が各元素の酸化物に分解して気泡となること、そして、原料棒それ自体に含まれていた空気等の気体による気泡である。すなわち、原料棒を高圧成型、焼結するとき空気が入り込み、空孔を作ってしまうからである。最初に、これを回避する手段として、仮焼粉を粉砕する際に粒度を揃え、かつ、できるだけ細かくすることを試みた。これは仮焼した原料の粉砕に遊星ボールミルを使用することで可能となった。遊星ボールミルは二軸の回転軸を持ち、これまで用いていた一軸性の回転ボールミルよりも微粉末を作製することが可能であるからである。これまで用いていた原料棒作製行程で原料の粉砕行程のみを変更して作製した原料棒を仮焼した場合、かなりの収縮がみられた。この仮焼した原料棒を用いて結晶成長を行い、原料棒への融液の吸い込みが押さえられ、かつ、気泡の発生も大幅に減少し、ほとんど見られなくなった。

作製された単結晶の結晶性の評価として二結晶X線回折法により00 20 反射のロッキングカーブを測定した。多結晶種結晶を用いて成長した場合の結晶粒の分布とロッキングカーブの測定結果を図4に示す。種結晶から25mm位から安定した結晶成長となり、ロッキングカーブも次第にシャープになってくる。しかしながら、55mm以降は再び不安定となり、ロッキングカーブも多重ピークを示すようになる。図5は結晶成長初期の段階でネッキングによる絞り込みを行った場合と行わない場合の、二結晶X線回折強度の00 20 反射のロッキングカーブの測定結果を示した。浮遊帯域熔融法でネッキングを行うことは技術的に非常に難しいが、大きな単結晶片を再現性良く得ることができると判明した。また、得られた単結晶片のロッキングカーブのFWHM(Full Width of Half Maximum)は約一桁減少しており、結晶性が格段に増していることが証明された。種結晶として単結晶を用いた場合にネッキングの有無の影響を調べると、この場合にもネッキングの効果はロッキングカーブの半値幅の狭さに現れる。多結晶種結晶を用いてネッキングした単結晶の半値幅よりは若干広がっていることから、Bi-2212の結晶成長でネッキングによる結晶性の良質化と結晶粒の大型化が種結晶には左右されず、むしろ、ネッキング箇所では如何に少ない結晶粒に絞り込んで成長す

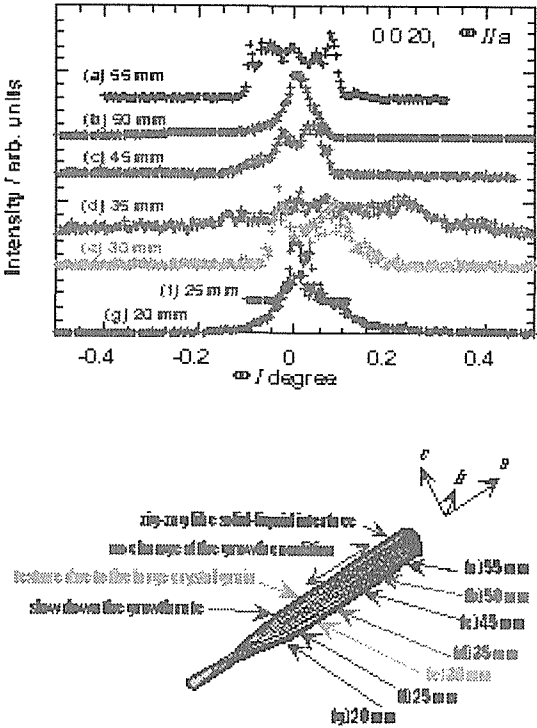


図4. 多結晶種結晶を用い、ネッキングを行わない場合のロッキングカーブ半値幅分布。

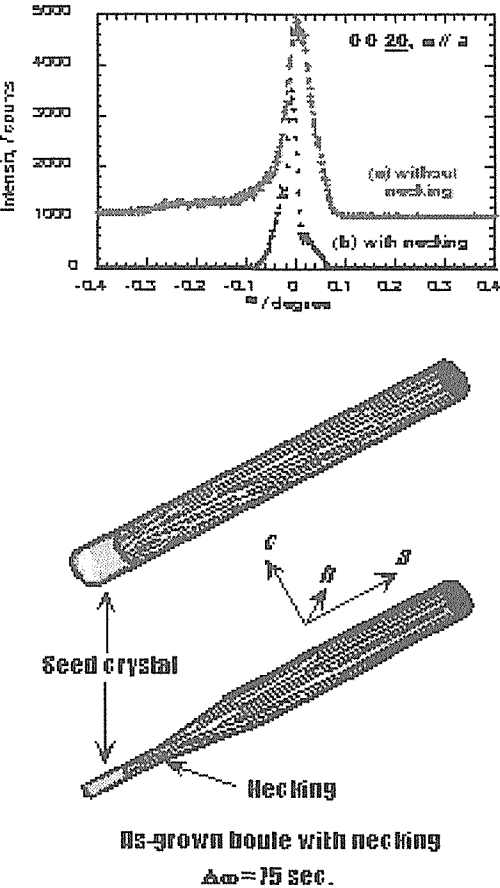


図5. 種結晶に単結晶を用い、ネッキングを行った時のロッキングカーブ。

るかに依存することを示している。さらに、作製された単結晶インゴット中の単結晶片の分布は、ネッキングした場合には、結晶成長の中程から層状構造をした、方向の揃った単結晶が成長していることも判明している。

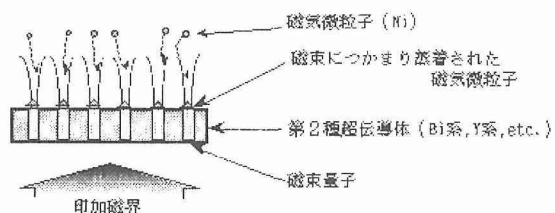


図6. ビッター法の原理図。

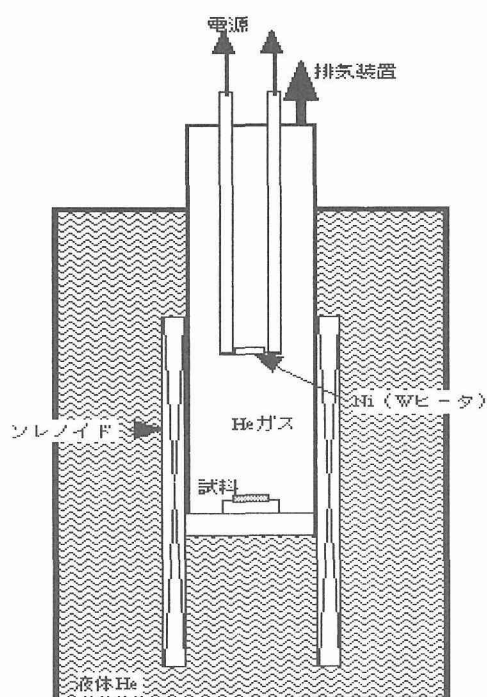


図7. ビッター法に用いた強磁性体フラッシュ蒸着装置の模式図。

単結晶の結晶性を調べるために、その超伝導特性を利用して、ビッター法<sup>2)</sup>による磁束線分布の観察を行った。ビッター法は、超伝導状態の試料に磁場がかけられたとき、Ni等の磁性微粒子を蒸着すると量子化された磁束線に磁性微粒子が捕らえられることによって、磁束線の分布を光学顕微鏡、或いは、走査電子顕微鏡で観察する方法である（この方法の原理を図6に、実際に用いた装置の模式図を図7に示した）。この結果、超伝導体内にある結晶欠陥等が磁束線ピン止め中心として働いていると、磁束線分布から結晶内の欠陥分布を知ることができる有用な方法である。磁束線のピン止め力が小さい場合の磁束線分布パターンを図8に示す。磁束線はアブリコソフ格子と呼ばれる正三角形形状

に分布していることが分かる。この分布の空間的な座標をフーリエ変換し、ちょうどX線回折測定 of 回折像に相当する図を右に示す。磁束線の多くが六方格子状に分布していることを示しているが、各スポットはシャープではなく、強度分布を持っていることが分かる。詳細な測定によると、非常にクリーンなBi-2212単結晶においても液体ヘリウム温度程度の低温になると磁束線のピン止めが顕著になることが判明しており、このピン止めのためにスポットが点状から広がりを持つと解釈される。この方法をBi-2212単結晶に適用し、超伝導体内の磁束線ピン止め状態を観察することにより単結晶の評価を行った。その結果、高温超伝導体では初めて単結晶内の空孔が観察された（図9）。なお、実験に用いた単結晶試料表面は劈開したc面であり、もう一方の劈開面には空孔が存在しないことは確認済みである。磁束線の密度は空孔の中で73Gauss、空孔の外部では52Gaussと空孔の中に多くの磁束線が捕獲されていることが分かる。これは磁束線分布を超伝導の凝縮エネルギーから見積もると空孔に多くの磁束線が入った方がエネルギー的に得をするために生ずる。

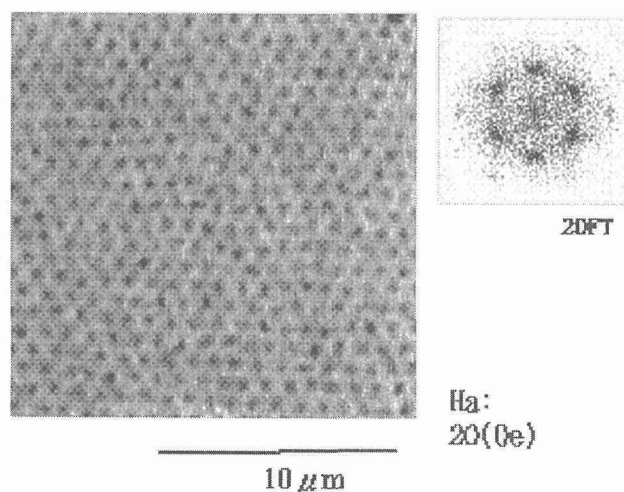


図8. ビッター法により観察されたBi2212表面上の磁束線分布。左図は磁束背かの分布を示し、右図は磁束線の位置を測定し、その分布をフーリエ変換したものである。

空孔は、おそらく、前に述べた単結晶成長中の気泡と関連していると考えられ、このようなミクロな空孔が結晶成長中に取り残されたものと予想される。空孔の密度としてはそれほど多くはないが、この空孔には多くの磁束線がトラップされており、高温超伝導体単結晶をデバイスとして用いるときに大きな問題となるであろう事が予想される。

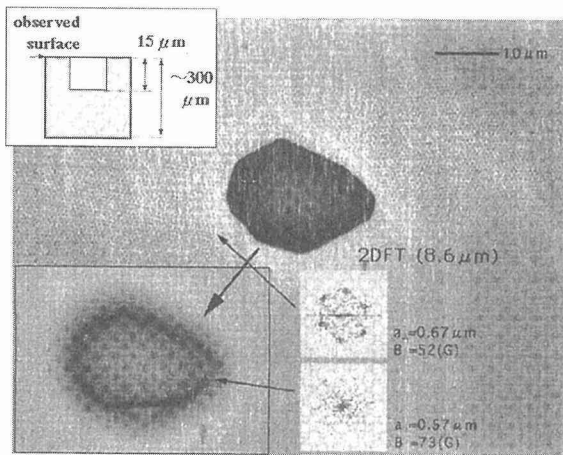


図9. 高温超伝導体Bi-2212単結晶内で観測された微小空洞。

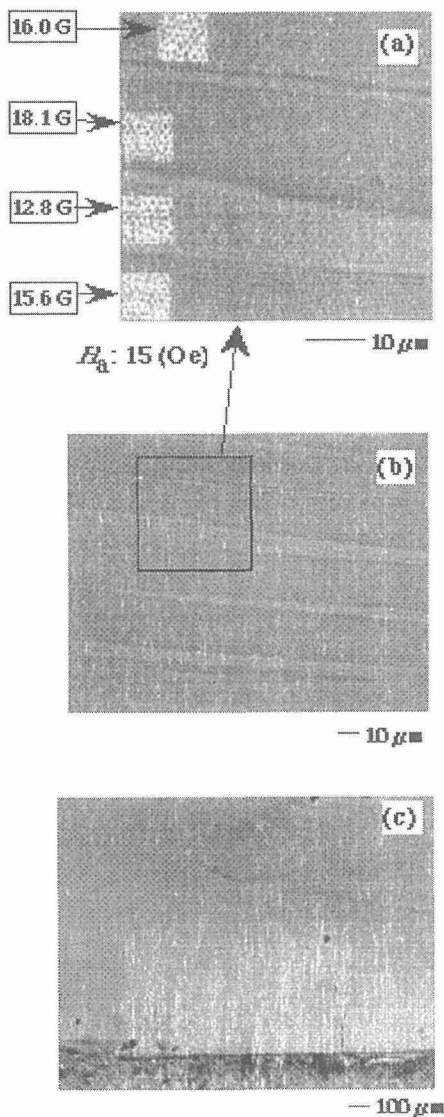


図10. 高温超伝導体Bi-2212単結晶内の磁束線の分布。結晶成長方向に縞状の磁束線分布が観察され、固液界面近傍の結晶成長速度に関係して磁束線のピン止め中心が形成されているものと思われる（図の説明は本文を参照のこと）。

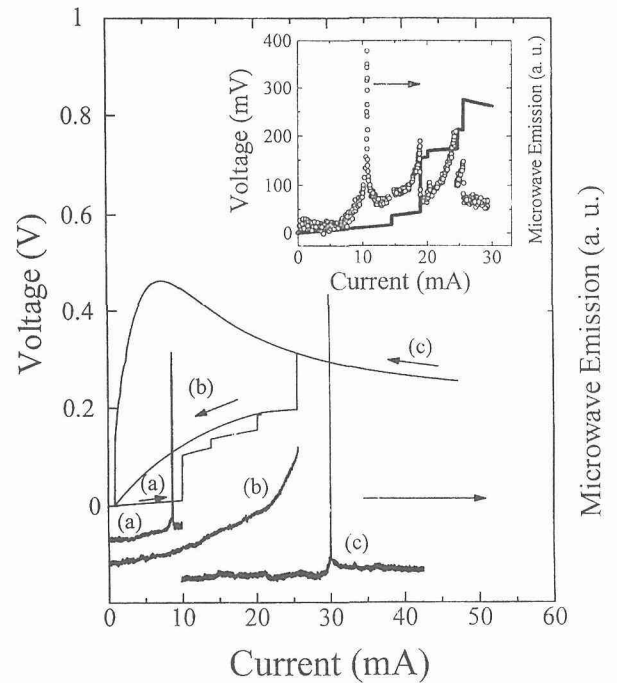


図9. 準粒子注入によるBi-2212単結晶からのマイクロ波発振（引用文献 K. Lee, et al. <sup>3)</sup>より）。周波数11.6GHzの発振強度を、電流-電圧曲線共に示した。(a)及び(c)では鋭く、(b)ではブロードな発振が観測された。

また、ビッター法を用いて新たに判明したことは図10に示すような縞模様が観測されたことである。(c)が単結晶表面の顕微鏡写真を示しており、写真下部が単結晶の円周部である。成長方向は写真で左右方向である。縞模様の方はX線回折からb軸方向に相当している。縞模様は単結晶の円周部のみであり、また、これまでのところ縞模様が観測された単結晶はこの単結晶のみで、他の単結晶では観測されていない。この単結晶は成長速度が1mm/hrと最適条件の2倍程の速度で、成長速度が早いために現われてきたものと考えている。

高温超伝導体単結晶を用いた新しいデバイス応用として、宇宙からの地球環境モニター用のミリ波、サブミリ波の発振の可能性を探った。高温超伝導体から高周波を発振させるにはいくつかの方法が提案されているが、現時点ではBi-2212単結晶に準粒子を注入させる方法により47GHzまでの発振を確認している（東京工業大学井口教授との共同研究）<sup>3)</sup>。図11は11.6GHzの発振を観測した結果を示した。さらに高周波の発振(100GHz以上)を観測することを目的として、作製した単結晶を用い、当グループでFIBにて加工成形した固有ジョセフソン接合素子の研究を進めている。Bi-2212単結晶においてはジョセフソンプラズマ<sup>4)</sup>が存在し、Bi-2212単結晶の超伝導エネルギーギャップが大きいことから、数THz領域にまでプラズマが安定に存在すると考えられている<sup>5)</sup>。このような高周波のジョセフソンプラズマの存在は高温超伝導体固有の性質であり、高温

超伝導体特有の非超伝導層/超伝導層/非超伝導層の層状構造に起因し、かつ、層に垂直方向に非常に短い超伝導コヒーレンス長(数オングストローム)のためである。ジョセフソンプラズマによる発振はレーザー発振となる可能性もあり、強力な強度を有する高周波が得られる可能性がある。これを達成するためには半導体レーザーと同様に高品質な単結晶が必要とされるが、現時点では結晶性がどのように発振強度と関係しているかについては不明である。数百GHz以上の発振の確認と、結晶性と発振強度との関係、レーザー発振への可能性について今後研究を進める必要がある。

#### 4. 考 察

地上研究における結晶成長では再現性よく良質大型の単結晶を得ることが可能となった。結晶成長時の安定した条件を確保するため、原料棒の作製方法を確立したこと等が重要であるが、さらに、ネッキング法を用いた帯溶融結晶成長法であり、現在のところ、安定した結晶成長を行うことができる。しかしながら、結晶成長条件として0.5mm/hr以下という、非常に遅い成長速度が最適であることが判明している。これは主に高温超伝導体の結晶成長が構成元素の拡散速度と、微視的な成長速度に律則されたものであるためと考えられる。即ち、微小重力下で高温超伝導体の結晶成長を行い、その影響を調べるには少なくとも一日を要する結晶成長実験を行わなければならない。また、その成長には非常に熟練した研究者が行わなければならないことから、宇宙環境での結晶育成では微妙な遠隔操作が可能な成長法を見出し、そのための装置開発が必要となるであろう。このためには多くの時間と費用を費やすことが予想され、宇宙環境下での高温超伝導体単結晶育成はこれまでその応用の道が開けていないことからその必要性を見い出すことはできなかった。しかしながら、単結晶の結晶性と物性の評価を通して新たに分かったことは、高温超伝導体を用いたデバイスへの新展開として、オゾン濃度の計測等に使うことを目的とした地球環境モニターに利用可能な高周波発振素子および受信素子への応用が可能であり、今後、宇宙環境の利用にその有効性を発揮できるものと期待される。

#### 参考文献

- 1) "Bismuth-based High-Temperature Superconductors", eds, H. Maeda and K. Togano, Marcel Dekker Inc., 1996.
- 2) C. Kittel: "Introduction to Solid State Physics", 6th ed., Wiley & Sons, Inc., New York, 1995.
- 3) K. Lee, W. Wang, I. Iguchi, M. Tachiki, K. Hirata and T. Mochiku: "Josephson plasma emission from  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  intrinsic junctions due to quasiparticle injection", Phys. Rev. B 61, 3616-3619(2000).
- 4) Y. Matsuda, M.B. Gaifullin, K. Kumagai, M. Kosugi and K. Hirata: "Interlayer Phase Coherence in the Vortex State of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  Probed by Josephson Plasma Resonance", Phys. Rev. Letters 78, 1972-1975(1997).
- 5) M. Tachiki, T. Koyama, S. Takahashi, in: "Coherence in High Temperature Superconductors", G. Deutcher, A. Revcolevschi (eds.), World Scientific, Singapore, 1996, pp.371.



# 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

重点基礎研究  
極高真空場ステーション  
塚本史郎  
物性解析研究部  
下田正彦  
計算材料研究部  
大野隆央  
極高真空場ステーション  
小口信行  
平成11年度～平成11年度

## 要 約

本課題の研究対象となる半導体表面として、高速移動度トランジスタ用材料として知られているガリウム砒素 (GaAs) を用いた。操作対象となるイオン原子は、GaAs に対し、n 型ドーパントとして知られている硫黄原子 (S) を用いた。実験は、まず GaAs (001) c(4×4) 表面再構成構造を形成、その上に S 原子を吸着した後、高性能表面温度計による精密な温度コントロールのもとで、ゆっくりと加熱しながら、その S 原子の昇華過程を調べた。この測定には既存の界面ナノ空間配列操作・評価装置 (分子線エピタキシー成長その場走査型トンネル顕微鏡観察装置: MBE 成長その場 STM 観察装置) を用いた。加熱していくと、ある一定の法則に従いながら、表面再構成構造を形成している S 原子は順々に昇華し、最後にはすべての S 原子が表面からなくなることが STM 観察、放射光光電子分光測定からわかった。また、(4×6) 表面再構成構造の規則正しい原子パターンが広範囲で形成されていること、また、その上に形成された直径約 3.0 nm のガリウムクラスターを確認した。このクラスターの形状は時間と共に変化し、それは、直径約 0.8 nm と 1.2 nm の小クラスターの脱着によることがわかった。さらに、この小クラスターはそれぞれ、先に As 安定化面である (2×4)β2 表面再構成構造上で確認していた、3、7 個のガリウム原子からなるマジッククラスターであることがわかった。7 個のガリウム原子からなる 7 量体マジッククラスターは、それ自身の形状を保ったまま半導体表面を移動できるというユニークな性質を持っていることがわかった。また、このアトムサブライム法が半導体スーパーアトム形成に有効であること、液滴エピタキシー法で作製した半導体量子ドットの高品質化にその加熱過程が有効であることなどが波及効果的にわかった。

## 1. 緒言

極微細加工技術を基礎にして、半導体集積デバイスの動作速度向上・高度集積化・低消費電力化を達成し、高度な発展を遂げてきた。しかし、この極微細化は、物理的・化学的要因により 2010 年頃には限界を迎えると予想されている。その破綻要因の一つはデバイスサイズの問題である。集積素子の動作速度向上は、いままでは、個々の素子サイズの縮小化によって達成されてきたが、反面、デバイス加工に利用できる線幅が限界にきているのも事実である。この相反する要求は、多層化によって当面は凌げるとしても、コスト的に見て現実的で無くなってきている。一方で、コンピュータ技術の高速処理化に対する要求は益々高くなってきており、原子レベル程度の素子サイズを大規模シス

テムとして構築する技術の出現が望まれる。これは現在の半導体集積回路プロセスの延長では実現不可能であり、次世代のプラットフォーム技術を緊急に構築する必要がある。そこで、本研究では、半導体表面の再構成構造に注目し、その高温昇華過程における選択的原子昇華 (アトムサブライム) を人為的に操作し、大面積の原子パターンニングを瞬時に、しかも、高温で行うことにより、表面新機能物質を大量、かつ、高純度で作製する手法を探索することにある。そのような物質探索は次世代電子デバイスの他、イオンチャンネルの制御等、バイオ・エレクトロニクス間のインターフェース材料を開発する点からも重要な研究テーマである。

本課題は、上記のアトムサブライム法が、表面新機能物質形成に有効であることの実験的証拠を原子レベルで確認



することを目的として、高速移動度トランジスタ用材料として知られているガリウム砒素 (GaAs) 半導体表面の探索を行った。

## 2. 本研究に用いた装置の概要

アトムサブライム法を用いて原子レベルの表面新機能物質を形成するためには、原子レベルの空間分解能で、まず結晶成長をその場観察・制御する必要がある。近年、図1の左上に示すような分子線エピタキシー装置 (MBE) と走査型トンネル顕微鏡 (STM) とを別真空容器とし、超高真空対応ゲートバルブで結合させた複合装置を用いることにより、成長の素過程についての多くの知見が得られている<sup>1~5)</sup>。特に、化合物半導体 GaAs 表面再構成構造については、1990年に米国ゼロックス研究所のビーゲルセンら<sup>1)</sup>がSTMでの観察結果を報告して以来、今まで謎であった多くの表面再構成構造が原子レベル実空間で明らかになっていった。また英国インペリア大学のアベリーらは、1997年に少量のGa原子を吸着させ、成長初期過程の様子を議論している<sup>6,7)</sup>。同年、米国ミシガン大学のオールらは、吸着原子の密度と基板温度との関係を詳細に調べている<sup>8,9)</sup>。しかし、これらの手法では、MBE成長を一時中断、基板温度を下げ、試料を、ゲートバルブを介して、STM装置に搬送、観察という工程を経過しなくてはならない。サンプル移動またはゲートバルブ開閉時の摩擦により莫大な原子が放出され、基板に付着し、目的原子との識別ができなくなるため、原子1個レベルの成長初期過程の様子を調べることは現存する装置では不可能である。したがって、サンプル移動またはゲートバルブ開閉をすることなく、MBE成長表面をその場で観察できる装置を開発する必要がある。そこで、上記の課題の解決策として、STMとMBEを完全合併したMBE成長その場STM観察装置を開発した<sup>10,11)</sup>。そのメカニズムは以下の通りである。

STMとMBEを完全合併するために、図1に示す、(a) 大きなクリアランスを持つ試料ホルダー、(b) 真空中STM上下機構、(c) STM本体全体を覆う防熱保護シールドを導入した。

試料ホルダーは、MBEの基板加熱機構との間に通常のホルダーより大きなクリアランスを持ち、基板加熱機構側から出ている3本のピンによって支えられている。STMとMBE合体時、このピンは図1(a)に示すように、ホルダー側から離れ、クリアランス内に位置することとなり、MBE側より影響する振動の伝達を遮断することができる。また、探針用の針穴およびホルダーを支える3つの突起物を除くSTM本体全体は防熱保護シールドで覆われ、高蒸気圧雰囲気に対して保護される。また、このシールドは放出ガスが少なく高真空機器の材料のSUS304で作られており、基板加熱に伴う放射熱に対しては、セラミック板

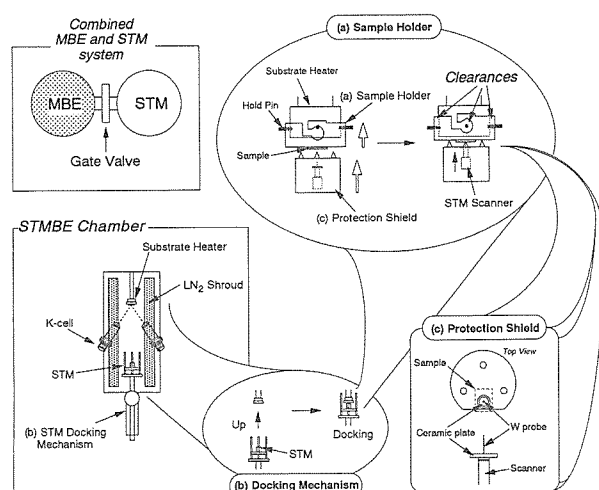


図1 MBE成長その場STM観察装置のメカニズム：(a) 大きなクリアランスを持つ試料ホルダー、(b) 真空中STM上下機構、(c) STM本体全体を覆う防熱保護シールド。

を2枚のSUS304で挿んだ3重構造により、基板温度600℃を内部では180℃(スキャナーを駆動するピエゾ素子が動作不良をおこす温度)以下に下げることができ、STMが守られる。さらに探針が装着されているチューブスキャナー上部には図1(c)に示すような円形のセラミック板を取付け、上部からの原料進入および放射熱からスキャナーを守っている。さらに、真空中STM上下機構により、STMその場観察が不要な長時間のパuffa成長時などに、全体を下降、下部に設置した液体窒素シュラウド内に保護することができる。そして、必要な時に、STMを上昇させ、MBEと合体、観察することにより、無駄にSTMを高蒸気圧雰囲気中にさらすことがなくなり、故障を防ぐことができる。

これら3つの新しい技術をSTMとMBEに加えることによって、半導体表面の再構成構造をその場で観察することが可能となった。

さらにこのアトムサブライム法をより効率的に用いるためには、試料の温度を正確に測定する必要がある。従来の熱電対を用いた測定手段では、試料近傍の温度を測定しているにすぎず、真の試料温度との間に差が生じやすい。そこで、試料に光を当て、その反射光を測定することにより、光の吸収端を調べ、その値から温度を導き出す、高性能試料表面温度計を本装置に内蔵した。この温度計を用いることにより、試料そのものの温度を直接測定することが可能となった。

## 3. GaAs表面上のGa原子吸着ダイナミクス

### 3.1 As安定化面(2×4)β2上でのその場STM観察

このMBE成長その場STM観察装置を用いて、まず、表面新機能物質のもととなるGaAs表面上のGa液滴の形成初期過程観察を行った。まず通常のMBE成長手法で、

$[110]$  方向に  $1^\circ$  オフした  $n\text{-GaAs}(001)$  基板表面を  $\text{As}$  雰囲気中、基板温度  $600^\circ\text{C}$  でクリーニング、その後  $580^\circ\text{C}$  で  $\text{GaAs}$  バッファを約  $1\mu\text{m}$  成長させ、テラス構造を形成する。RHEEDで  $(2\times 4)\beta$ を確認しながら、 $\text{As}$  分子線セルのシャッターを閉めると同時にそのセル温度を下げ、また試料温度を  $\text{As}$  脱離が起こらない  $200^\circ\text{C}$  に急速下降する。STM上下機構により、STMを上昇、試料ホルダーを下から3点で捕らえ、持ち上げる。すると試料ホルダーはMBEの基板加熱機構から分離され、その広いクリアランス内で、STMと単独合体する。この時のバックグランド圧力は  $10^{-11}\text{torr}$  台であり、チャンパー内の残留  $\text{As}$  原子の影響は考えなくてもよい。この状態でSTM探針を試料にアプローチ、STM観察モードに入る。次に、 $\text{Ga}$  分子線セルのシャッターを約1秒間開閉して、 $\text{Ga}$  を0.1原子層分供給し、STM観察を行った。その結果を図2に示す。テラス上に  $(2\times 4)\beta$  2表面再構成構造<sup>12,13)</sup> が形成されている。またA-ステップ近傍には吸着原子がほとんど存在しないのに対し、B-ステップ近傍に多く存在していることがわかった。特にB-ステップ近傍の欠損ダイマー列上の特定サイトに  $\text{Ga}$  吸着原子が下地の表面再構成構造の影響を受けながら図3に示すように2個、3個、4個と集結していくようすがわかった。

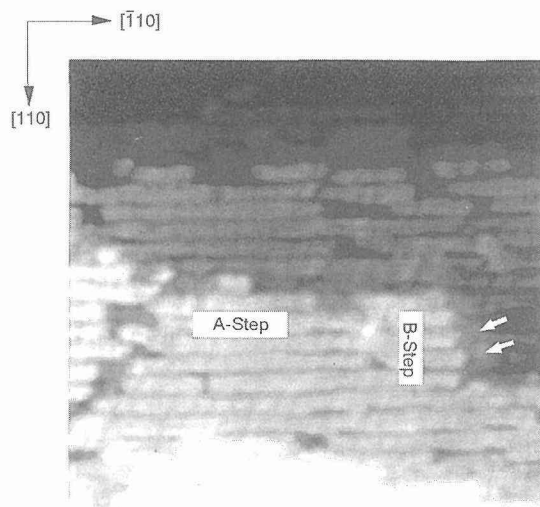


図2  $200^\circ\text{C}$  で  $\text{Ga}$  を0.1原子層供給した  $\text{GaAs}(001)(2\times 4)\beta$  2表面再構成構造のSTM観察結果。バイアス-3.0V、トンネル電流0.2nA。

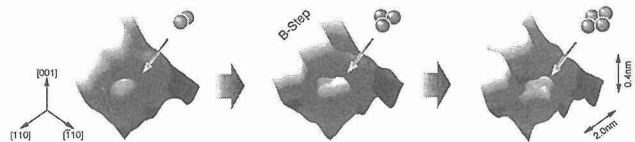


図3 B-ステップ近傍の欠損ダイマー列上の  $\text{Ga}$  吸着原子のダイナミクス。

### 3.2 B-ステップ端への $\text{Ga}$ 原子吸着メカニズム

A-ステップではなく、B-ステップ近傍に多く存在していることについては、NTTの堀越（現在：早稲田大学）らにより、1990年に提案された、MEE（マイグレーション・エンハンスド・エピタキシー）法のコンセプトと一致する<sup>14~16)</sup>。すなわち、B-ステップを形成する  $\text{As}$  原子には、 $\text{sp}^3$  的なダングリングボンドが存在し、表面を移動（マイグレート）してきた  $\text{Ga}$  原子と反応して、これを捕獲するという考え方である。この考え方によれば、 $\text{Ga}$  原子はステップ上の  $\text{As}$  原子とではなく、ステップ近傍の  $\text{As}$  原子付近に存在することとなり、本実験結果を広義であるがよく説明できる。ただ、ステップ近傍の原子構造は複雑であり、原子レベルでの吸着現象については単純にダングリングボンドだけでは議論できない。NTTの伊藤（現在：三重大学）・白石は、1996年に第一原理計算に基づくマイグレーションポテンシャルを計算して、B-ステップ近傍の欠損ダイマー列上に  $\text{Ga}$  吸着原子にとっての最安定位置（サイト）が存在することを予測した<sup>17)</sup>。図4は図3の平面図および模式図であり、左図のA原子およびB原子の位置はこの理論計算で予測されていた  $\text{Ga}$  原子の最も安定な吸着サイトと一致する。しかしながら、C原子は予測では二番目に安定な吸着サイトにあり、このサイトには堀越らが言及した  $\text{sp}^3$  的なダングリングボンドが存在することから、このダングリングボンドによって捕獲されたものと考えられる。当然のことながら、実際の成長となるとさまざまな素過程が絡み合ったものとなり、マイグレーションポテンシャルも原子が最も安定な吸着サイトに捕獲されるたびに複雑に変化していくことになる。伊藤らは、この動的過程を説明するためにエレクトロンカウンティングモデルに基づいたモンテカルロ計算を行い、2個目の  $\text{Ga}$  原子は、最初の原子の隣のユニットに、3個目はその隣に来ることを予測した<sup>18)</sup>。D原子およびE原子についてはこの予測と一致する。しかし、E原子は  $\text{Ga}-\text{Ga}$  ボンドの形成の仕方がA原子と逆になっていることは予測に反し、C原子の存在による  $\text{Ga}$  吸着原子同士のイン

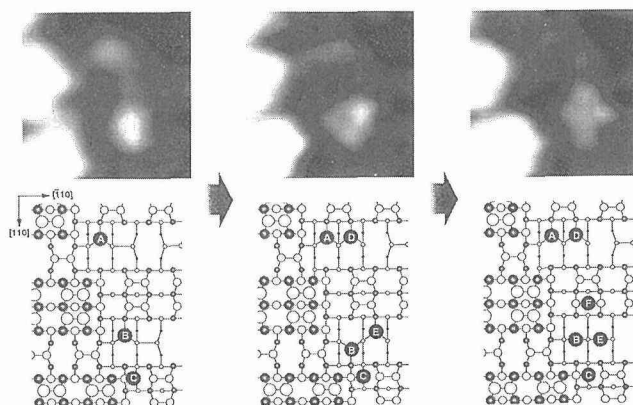


図4 図3の平面図および模式説明図。

ターラクションによるものと考えられる。その点に関しては、 $(2 \times 4)\beta 2$  表面再構成構造内に Ga 原子同士に引力が働くとする英国インペリアル大学の伊藤らの考え方が適応できる<sup>7)</sup>。ただ、Ga 吸着原子の数が増えるにつれて、下地ではなく、吸着原子間のインターラクションが支配的になっていくと考えると、右図の F 原子の挙動は説明できる。半導体的から金属的状态に変化しており、金属クラスターを構成していると考えられる。ただし、上記の理論<sup>7,14~18)</sup>は、GaAs の成長温度である 580℃ 近傍での議論であり、200℃ での本実験に適応できるのかという疑問がおこるが、Ga の吸着係数はこれらの温度ではいずれも 1.0 であり、温度によって大きく吸着係数が変化する As については、バックグランド圧力の制御により無視できることから、これらの理論の考え方を導入した。

### 3.3 2次元マジッククラスター

1984年にカリフォルニア大学のナイトらは、Na クラスターの質量分析スペクトルを調べ、原子数 8、20、40、58 のクラスターが量的に顕著に現れ、これが魔法数であることを実験的に証明した<sup>19)</sup>。Na の最外殻の電子は 3s 軌道に 1 個であるので、これは電子数 8、20、40、58 に対応する。近年、このようなマジッククラスターが、Pt (111) 面上の Pt クラスター<sup>20)</sup> や Si (111) 面上の Ga クラスター<sup>21)</sup> のように、真空中だけでなく基板表面に 2 次元的に存在することが、実験的に明らかになってきた。しかし、基板表面とクラスターとのインターラクションについてはまだよくわかっていない。

さて、図 4 において、この 2 次元マジッククラスターの概念を適用してみることにする。A と D 原子で構成される 2 量体のダングリリングボンドは完全に空の準位になっており、エレクトロンカウンティングのルールを満たしている。よって、占有された表面順位に対応した像では明確に観測できないことから、基板の結晶に完全に取り込まれていると考えられる。それに対して、B、C、E 原子で構成される 3 量体およびそれに F 原子を加えた 4 量体は、同じ占有された表面準位に対応した像で明確に現れていることから、Ga の金属クラスターを形成していると考えられる。また、図 5 に示すように 7 個の Ga 吸着原子からなる 7 量体も明確に観測されている。3 量体、7 量体は、クラスター内の Ga 原子がそれぞれ 2 個以上のボンドで最近接原子同士結合されており、安定な構成体である<sup>20)</sup>。また、4 量体は 2 次元クラスター<sup>20,22)</sup> としても、真空中の 3 次元クラスター<sup>23)</sup> としても安定な構成体である。ただし、図 6 に示すように、3 量体、7 量体の最外殻の電子はそれぞれ 9、21 個であり、魔法数<sup>24)</sup> と呼ばれている 8、20 個にそれぞれ近いが、それだけでは安定なクラスターを構成することはできない<sup>25)</sup>。しかし、エレクトロンカウンティング的には、Ga 原子から As 原子に電子が移動す

ることにより安定になることから、それぞれの差である 1 個の電子が下地の As 原子に引っ張られることによりクラスターが基板表面と結合し、クラスター自体が安定していると考えたと説明することができる。結合の状態などの詳細は、第一原理計算等で確認する必要がある<sup>26,27)</sup>。

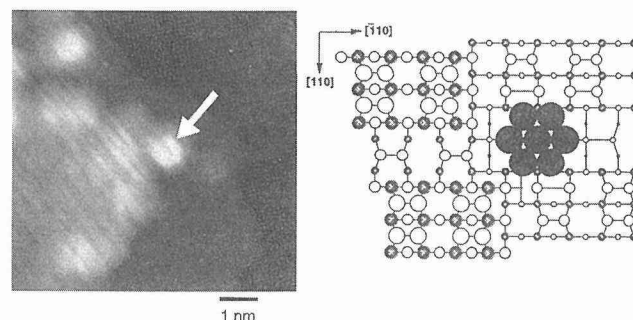


図 5 7 個の Ga 原子による 7 量体クラスター。

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ne	3	6	9	12	15	18	21	24	27
Nj	2	8			20				
Ne-Nj	1	-2	1	4	-5	-2	1	4	7

図 6 マジッククラスターの模式的説明図。Ne は Ga クラスター最外殻電子数。Nj は一番下の順位からその順位までを閉殻にする電子の総数、すなわちマジックナンバー。Ne-Nj は Nj に近い Ne の値との差。3 量体、7 量体の時、Ne と Nj の差は最も小さくなる。

### 3.4 アトムサブライム法による表面新機能物質探索

上記のクラスターの性質を踏まえ、アトムサブライム法による表面新機能物質探索を行った。操作対象となるイオン原子は、GaAs に対し、n 型ドーパントとして知られている硫黄原子 (S) を用いた。実験は、まず、GaAs (001)  $c(4 \times 4)$  表面再構成構造を形成、その上に S 原子を吸着した後、高性能表面温度計による精密な温度コントロールのもとで、ゆっくりと加熱しながら、その S 原子の昇華過程を調べた。表面上の S 原子は  $(2 \times 6)$  表面再構成構造を形成している<sup>28-31)</sup>。加熱していくと、ある一定の法則に従いながら、 $(2 \times 6)$  表面再構成構造を形成している S 原子は順々に昇華し、最後にはすべての S 原子が表面からなくなることが STM 観察がわかった。また、最表面敏感な放射光 (SR) を用いた内殻励起光電子分光 (SRPES) (図 7)、X 線吸収端微細構造 (XANES) (図 8)、軟 X 線定在波法 (XSW) (図 9) により、

(2 × 6) 構造を形成している5つの硫黄2量体の内、中心に位置する2量体が、520℃以上の加熱処理により構造変化（脱離）現象を起こし、(2 × 3) 構造へと変化することがわかった。その時、S原子とGaAs基板との関係は変化しないこともわかった。そして、S原子脱離後、図10に示すように(4 × 6) 表面再構成構造<sup>30)</sup>の規則正しい原子パターンが広範囲で形成されていること、また、その上に形成された直径約3.0 nmのGaクラスターを確認した。このクラスターの形状は図11に示すように時間と共に変化する。その拡大像を図12に示す。この図から、

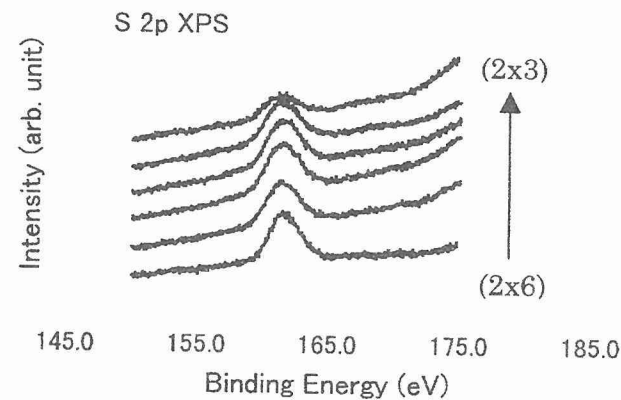


図7 S原子終端したGaAs表面を加熱処理した時の放射光（SRPES）を用いた内殻励起光電子分光（SRPES）測定結果。(2 × 6) から(2 × 3) 表面再構成構造に変化したとき、S原子の強度も約20%減少する。

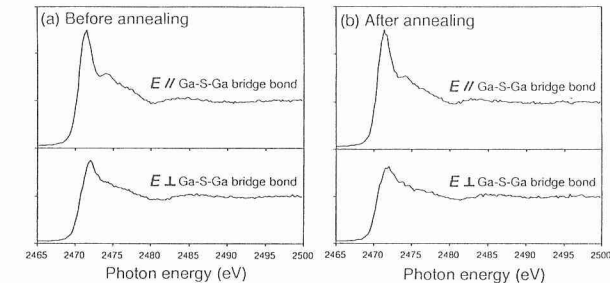


図8 (2 × 6) から(2 × 3) 表面再構成構造に変化したときのX線吸収端微細構造（XANES）測定結果。残りのS原子は表面のブリッジサイトに存在している。

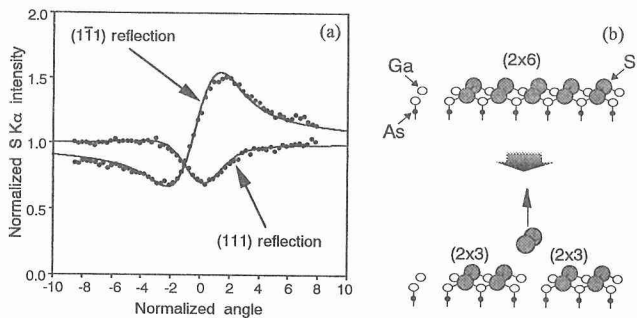


図9 (2 × 3) 表面再構成構造の軟X線定在波法（XSW）測定結果。Ga-S-Ga原子の位置関係が変化していない。

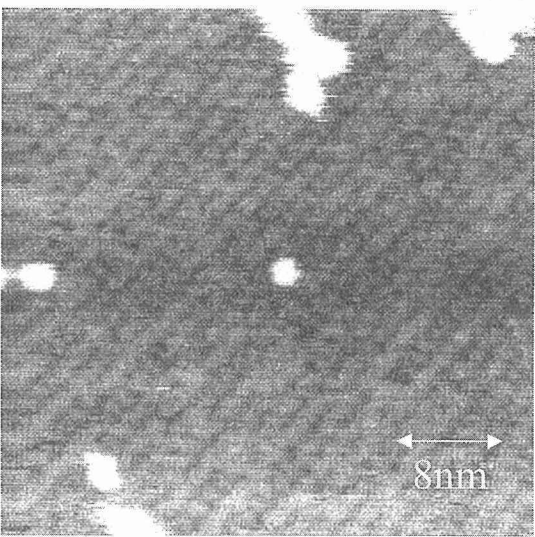


図10 S原子脱離後の(4 × 6) 表面再構成構造。中央の白い塊は、その上のGaクラスター。

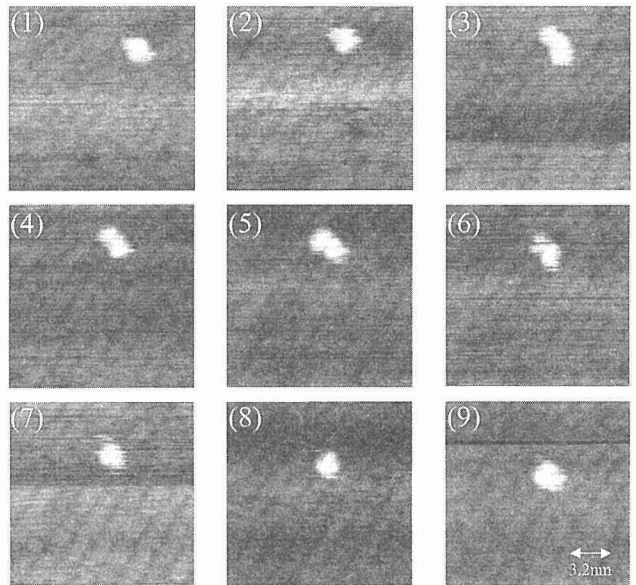


図11 Gaクラスターのダイナミクス。それぞれの像は20秒間隔で測定されている。



図12 Gaクラスター近傍での小クラスターの脱着現象。



直径約0.8 nmと1.2 nmの小クラスターの脱着により、クラスターの形状が変化していることがわかった。さらに、この小クラスターはそれぞれ、先に $(2 \times 4)\beta 2$ 表面再構成構造上で確認していた、3、7個のガリウム原子からなるマジッククラスターであることがわかった。7個のGa原子からなる7量体マジッククラスターは、それ自身の形状を保ったまま半導体表面を移動できるというユニークな性質を持っていることがわかった。このことにより、表面再構成構造上でのGa原子の最小行動形態は、原子1個ではなく、7個のGa原子からなる7量体マジッククラスターであることがわかってきた。

### 3.5 GaAsエピタキシャル成長その場STM観察

さらにこの7量体マジッククラスターが、成長時においても安定であるかどうかを確認するため、GaAsエピタキシャル成長その場STM観察を試みた。[110]方向に1.0度傾斜したn-GaAs(001)基板を用いて、通常のMBE成長法で、GaAsバッファ層を約1  $\mu\text{m}$ 成長し、As雰囲気中で、そのまま温度を440°Cまで下げる。RHEEDで $c(4 \times 4)$ を確認した後、As雰囲気中で、STMをドッキングして、STM観察モードに入った。次に、GaをMBE法で0.1原子層供給して、GaAs成長のその場STM観察を行った。基板温度440°C、As雰囲気中( $\text{As}_4: 2 \times 10^{-6}$  torr)で、その場STM観察が可能になったことがわかった。図13にそのSTM像を示す。RHE



図13 基板温度440°C、As雰囲気中( $\text{As}_4: 2 \times 10^{-6}$  torr)でのその場STM観察結果。

EDでは、クリアな $c(4 \times 4)$ が観測されるが、STMでは、スキャンスピードを $1 \times 10^4 \text{ nm/sec}$ にしないと観測できないこと。また観測した表面はdisorderで<sup>32)</sup>、図14に示すようにmoderateしていることがわかった。これには、表面に余剰に存在するAs<sub>2</sub>が関与していると考えられる。As供給を遮断すると、表面上のAsがAs<sub>2</sub>として再蒸発して、STM像が一時乱れることがわかった。これは、STM探針にAs<sub>2</sub>が吸・脱着を繰り返すことによると考えられる。図15にその結果を示す。また供給したGa、0.1 MLと同等の成長量を観測した。これはGaの吸着係数が1であることと矛盾しない<sup>33, 34)</sup>。主にBステップ端から成長が進行する様子をとらえることができた。

## 4. 結語

新たに開発したSTMとMBEを完全合併したMBE成長その場STM観察装置を用いて、表面新機能物質の探索を行った。その結果、ある一定の法則に従いながら、表面再構成構造を形成しているS原子は順々に昇華し、最後にはすべてのS原子が表面からなくなることがSTM観察、SRPES測定等からわかった。また、 $(4 \times 6)$ 表面再構成構造の規則正しい原子パターンが広範囲で形成されていること、また、その上に形成された直径約3.0 nmのGaクラスターを確認した。このクラスターの形状は時間と共に変化し、それは、直径約0.8 nmと1.2 nmの小クラスターの脱着によることがわかった。さらに、この小クラスターはそれぞれ、先にAs安定化面である $(2 \times 4)\beta 2$ 表面再構成構造上で確認していた、3、7個のGa原子からなるマジッククラスターであることがわかった。7個

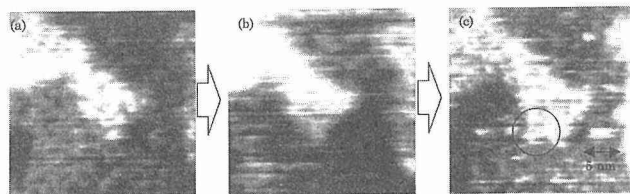


図15 (a) As供給時。(b) As遮断。表面上のAsがAs<sub>2</sub>として再蒸発して、STM像が一時乱れる。Ga 0.1 ML供給。(c) Ga遮断。As供給時。Ga供給量と同等の成長量をBステップ端に観測。

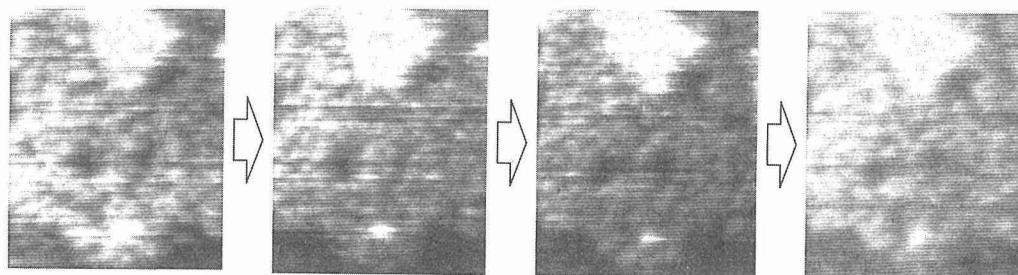


図14 As吸着表面のダイナミクス。それぞれの像は1秒間隔で測定されている。図13 白枠中でのその場STM観察結果。

のGa原子からなる7量体マジッククラスターは、それ自身の形状を保ったまま半導体表面を移動できるというユニークな表面新機能物質であること、表面再構成構造上でのGa原子の最小行動形態であることがわかった。また、このアトムサブライム法が半導体スーパーアトム形成に有効であること、液滴エピタキシー法で作製した半導体量子ドットの高品質化にその加熱過程が有効であることなどが波及効果的にわかった。

今後、この装置を用いてGaAsをはじめ、化合物半導体の原子レベルでの成長の素過程について、さらに詳細に調べていくと同時に、この7量体マジッククラスターを用いて表面新機能物質の応用を検討していくつもりである。

# 参考文献

- [1] D.K.Biegelsen, R.D.Bringans, J.E.Northrup, and L.E.Swartz, Phys.Rev.B 41 (1990), 5701.
- [2] I.Tanaka, S.Ohkouchi, T.Kato, and F.Osaka, J.Vac.Sci.&Technol. B9 (1991), 2277.
- [3] B.G.Orr, C.W.Snyder, and M.D.Johnson: Rev.Sci. Instrum. 62 (1991), 1400.
- [4] M.Tanimoto, J.Osaka, T.Takegami, S.Hirono, and K.Kanisawa, Ultramicroscopy 42/44 (1992), 1275.
- [5] J.Zhou, Q.Xue, H.Chaya, T.Hashizume, and T.Sakurai, Appl.Phys.Lett. 64 (1994), 583.
- [6] A.R.Avery, H.T.Dobbs, D.M.Holmes, B.A.Joyce, and D.D.Vvedensky, Phys.Rev.Lett. 79 (1997), 3938.
- [7] M.Itoh, G.R.Bell, A.R.Avery, T.S.Jones, B.A.Joyce, and D.D.Vvedensky, Phys.Rev.Lett. 81 (1998), 633.
- [8] M.D.Johnson, K.T.Leung, A.Birch, and B.G.Orr, J.Cryst.Growth 174 (1997), 572.
- [9] J.Tersoff, M.D.Johnson, and B.G.Orr, Phys.Rev.Lett. 78 (1997), 282.
- [10] S.Tsukamoto and N.Koguchi, J.Cryst.Growth 201/202 (1999), 118.
- [11] S.Tsukamoto and N.Koguchi, J.Cryst.Growth 209 (2000), 258.
- [12] T.Hashizume, Q.Xue, J.Zhou, A.Ichimiya, and T.Sakurai, Phys.Rev.Lett. 73 (1994), 2208.
- [13] A.R.Avery, C.M.Goringe, D.M.Holmes, J.L.Sudijono, and T.S.Jones, Phys.Rev.Lett. 76 (1996), 3344.
- [14] H.Yamaguchi and Y.Horikoshi, Jpn.J.Appl.Phys. 28 (1989), L1456.
- [15] Y.Horikoshi, H.Yamaguchi, F.Briones, and M.Kawashima, J.Cryst.Growth 105(1990), 326.
- [16] H.Yamaguchi and Y.Horikoshi, Jpn.J.Appl.Phys. 30 (1991), 802.
- [17] T.Ito and K.Shiraishi, Jpn.J.Appl.Phys. 35(1996), L949.
- [18] T.Ito and K.Shiraishi, Jpn.J.Appl.Phys. 37(1998), 4234.
- [19] W.D.Knight, K.Clemenger, W.A.de Heer, W.A.Saunders, M.Y.Chou, and M.L.Cohen, Phys.Rev.Lett. 52 (1984), 2141.
- [20] G.Rosenfeld, A.F.Becker, B.Poelsema, L.K.Verheji, and G.Comsa, Phys.Rev.Lett. 69 (1992), 917.
- [21] M.Y.Lai and Y.L.Wang, Phys.Rev.Lett. 81(1998), 164.
- [22] S.K.Nayak, P.Jena, V.S.Stepanyuk, W.Hergert, and K.Wildberger; Phys.Rev.B 56 (1997), 6952.
- [23] V.B.Koutecky, P.Fantucci, and J.Koutecky, Phys.Rev.B 37 (1988), 4369.
- [24] W.A.de Heer: Rev. Mod.Phys. 65(1993), 611.
- [25] C.-Y.Cha, G.Gantefor, and W.Eberhardt, J.Chem.Phys. 100 (1994), 995.
- [26] H.Hakkinen and M.Manninen, Phys.Rev.Lett. 76 (1996), 1599.
- [27] H.Hakkinen and M.Manninen, J.Chem.Phys. 105 (1996), 10565.
- [28] S.Tsukamoto and N.Koguchi, Jpn.J.Appl.Phys. 33 (1994), L1185.
- [29] S.Tsukamoto and N.Koguchi, Appl.Phys.Lett. 65 (1994), 2199.
- [30] S.Tsukamoto and N.Koguchi, J.Cryst.Growth 150 (1995), 33.
- [31] S.Tsukamoto, T.Ohno, and N.Koguchi, J.Cryst.Growth 175/176 (1997), 1303.
- [32] A.R.Avery, D.M.Homes, J.L.Sudijono, T.S.Jones, and B.A.Joyce, Surf.Sci. 323 (1995), 91.
- [33] M.D.Johnson, K.T.Leung, A.Birch, and B.G.Orr, J.Cryst.Growth 174 (1997), 572.
- [34] C.T.Foxon, B.A.Joyce, and M.T.Norris, J.Cryst.Growth 49 (1980), 132.

# 研究発表

(口頭)

- 1) Magic numbers in Ga clusters on GaAs(001) surface, S.Tsukamoto and N.Koguchi, 7th International Conference on Chemical Beam Epitaxy and Related Growth Techniques, Tsukuba, Japan, 1999.7.
- 2) Fabrication of InGaAs Quantum Dots on GaAs

- (001) by Droplet Epitaxy, T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, Y. Imanaka, T. Takamasu, H. Fujioka, G. Kido, M. Oshima, and N. Koguchi, 7th International Conference on Chemical Beam Epitaxy and Related Growth Techniques, Tsukuba, Japan, 1999.7.
- 3) Magneto-Photoluminescence Study of InGaAs Quantum Dots Fabricated by Droplet Epitaxy, T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, Y. Imanaka, T. Takamasu, H. Fujioka, G. Kido, M. Oshima, and N. Koguchi, The 9th International Conference on Modulated Semiconductor Structures, Fukuoka, Japan, 1999.7.
  - 4) 真空中S終端処理GaAs(001)表面の昇温脱離過程の解析、塚本史郎、杉山宗弘、下田正彦、前山智、渡辺義夫、大野隆央、小口信行、第60回応用物理学学会学術講演会(神戸) 1999.9.
  - 5) S終端処理GaAs(001)表面の放射光光電子分光下田正彦、塚本史郎、渡辺義夫、杉山宗弘、前山智、大野隆央、小口信行、第60回応用物理学学会学術講演会(神戸) 1999.9.
  - 6) SPEED法により作製したInGaAs量子ドットの磁場中での発光特性、間野高明、渡辺克之、塚本史郎、今中康貴、高増正、藤岡洋、木戸義勇、尾嶋正治、小口信行、第60回応用物理学学術講演会(神戸) 1999.9.
  - 7) 液滴エピタキシー法により作製したGaAs/AlGaAs量子ドットの磁気フォトルミネッセンス、渡辺克之、高増正、今中康貴、木戸義勇、小口信行、第60回応用物理学学術講演会(神戸) 1999.9.
  - 8) Ga cluster on GaAs(001), S.Tsukamoto and N.Koguchi, 18th European Conference on Surface Science, Vienna, Austria, 1999.9.
  - 9) Investigation of Sulfur-terminated GaAs(001) Surfaces by Selective Atoms Sublimed Method, S.Tsukamoto, T.Ohno, and N.Koguchi, American Vacuum Society 46th International Symposium, Seattle, U.S.A., 1999.10.
  - 10) InGaAs Quantum Dots Fabricated by Separated-Phase Enhanced Epitaxy with Droplets (SPEED), T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, Y. Imanaka, T. Takamasu, H. Fujioka, G. Kido, M. Oshima, and N. Koguchi, American Vacuum Society 46th International Symposium, Seattle, U.S.A., 1999.10.
  - 11) Structure of GaAs quantum dots fabricated by Droplet Epitaxy with high As flux irradiation, K. Watanabe, T. Mano, S. Tsukamoto, C. D. Lee, J. Y. Leem, H. J. Lee, S. K. Noh, and N. Koguchi, International Conference on Advanced Materials and Devices '99, Seoul, Korea, 1999.10.
  - 12) Structure of InGaAs QDs fabricated by SPEED method, T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, N. Koguchi, H. Fujioka, M. Oshima, C. D. Lee, J. Y. Leem, H. J. Lee, and S. K. Noh, International Conference on Advanced Materials and Devices '99, Seoul, Korea, 1999.10.
  - 13) InAs growth on sulfur-terminated GaAs (001) surfaces, T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, H. Fujioka, M. Oshima, and N. Koguchi, 3rd International Symposium on Surface Science for Micro and Nano Device Fabrication, Tokyo, Japan, 1999.11.
  - 14) Photoluminescence Spectra of GaAs/AlGaAs Quantum Dots by Modified Droplet Epitaxy, K. Watanabe, T. Mano, Y. Imanaka, T. Takamasu, S. Tsukamoto, G. Kido, and N. Koguchi, the 5th International Symposium on Advanced Physical Fields, Tsukuba, Japan, 2000.3.
  - 15) Fabrication and Magneto-Photoluminescence Study of InGaAs SPEED Quantum Dots, T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, Y. Imanaka, T. Takamasu, G. Kido, M. Oshima, N. Koguchi, C. D. Lee, J. Y. Leem, H. J. Lee, and S. K. Noh, the 5th International Symposium on Advanced Physical Fields, Tsukuba, Japan, 2000.3.
  - 16) GaAs(001)表面の原子吸着ダイナミクス、塚本史郎、Gavin Bell、小口信行、第47回応用物理学関係連合講演会(東京) 2000.3.
  - 17) 液滴エピタキシー法により作製したGaAs/AlGaAs量子ドットの積層構造、渡辺克之、小口信行、第47回応用物理学関係連合講演会(東京) 2000.3.
  - 18) SPEED法により作製したInGaAs量子ドットの構造評価、間野高明、渡辺克之、塚本史郎、小口信行、C. D. LEE, J. Y. LEEM, H. J. LEE, S. K. Noh, 第47回応用物理学関係連合講演会(東京) 2000.3.
  - 19) GaAs growth on GaAs(001) surface observed by in-situ scanning tunneling microscopy, S. Tsukamoto and N. Koguchi, 19th Electronic Materials Symposium, Izu-Nagaoka, Japan, 2000.6.
  - 20) Structure and photoluminescence studies of GaAs quantum dots grown by homogeneous droplet epitaxy, K. Watanabe, S. Tsukamoto, and N. Koguchi, 19th Electronic Materials Symposium, Izu-Nagaoka, Japan, 2000.6.
  - 21) Nano-scale InGaAs concave disks formation by heterogeneous droplet epitaxy, T. Mano, S. Tsukamoto, N. Koguchi, and M. Oshima, 19th



- Electronic Materials Symposium, Izu-Nagaoka, Japan, 2000.6.
- 22) GaAsエピタキシャル成長その場STM観察、塚本史郎、小口信行、第61回応用物理学会学術講演会(札幌) 2000.9.
  - 23) 液滴エピタキシャル法により作製した高品質GaAs量子ドットの光学特性、渡邉克之、塚本史郎、後藤芳彦、小口信行、第61回応用物理学会学術講演会(札幌) 2000.9.
  - 24) HDE法により作製したInGaAs Concave Diskの発光特性、間野高明、塚本史郎、小野寛太、尾嶋正治、小口信行、第61回応用物理学会学術講演会(札幌) 2000.9.
  - 25) Observation of GaAs growth on GaAs(001) surface, S. Tsukamoto and N. Koguchi, 11th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Beijing, China, 2000.9.
  - 26) Photoluminescence Studies of GaAs Quantum Dots grown by Modified Droplet Epitaxy, K. Watanabe, S. Tsukamoto, and N. Koguchi, 11th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Beijing, China, 2000.9.
  - 27) Fabrication of Nano-scale InGaAs Concave Disks by Heterogeneous Droplet Epitaxy, T. Mano, S. Tsukamoto, N. Koguchi, and M. Oshima, 11th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Beijing, China, 2000.9.
  - 28) Dynamics of Ga adatoms on GaAs(001)(4x6)-Ga surface, S. Tsukamoto and N. Koguchi, The 25th International Conference on the Physics of Semiconductors, Osaka, Japan, 2000.9.
  - 29) Optical anisotropy of light hole - heavy hole mixing states in InGaAs quantum dots, T. Mano, S. Tsukamoto, N. Koguchi, K. Ono, and M. Oshima, The 25th International Conference on the Physics of Semiconductors, Osaka, Japan, 2000.9.
  - 30) STM observation of GaAs(001)(4x4)-As surface during As<sub>4</sub> irradiation, S. Tsukamoto and N. Koguchi, 19th North American Conference on Molecular Beam Epitaxy, Arizona, U.S.A., 2000.10.
  - 31) Dynamics of Ga clusters on GaAs(001) surface, S. Tsukamoto and N. Koguchi, 2000 MRS Fall Meeting, Boston, U.S.A., 2000.11.
  - 32) Post-anneal effects on photoluminescence properties of GaAs quantum dots grown by droplet epitaxy, K. Watanabe, S. Tsukamoto, Y. Gotoh, and N. Koguchi, 2000 MRS Fall Meeting, Boston, U.S.A., 2000.11.
  - 33) Photoluminescence properties of uniform InGaAs quantum dots fabricated by heterogeneous droplet epitaxy, T. Mano, S. Tsukamoto, N. Koguchi, K. Ono, and M. Oshima, 2000 MRS Fall Meeting, Boston, U.S.A., 2000.11.
- (誌上)
- 1) Atomic-level in situ real-space observation of Ga adatoms on GaAs(001)(2x4)-As surface during molecular beam epitaxy growth, S. Tsukamoto and N. Koguchi, J.Cryst.Growth, 201/202 (1999) 118.
  - 2) Magic numbers in Ga clusters on GaAs(001) surface, S. Tsukamoto and N. Koguchi, Workbook of 7th International Conference on Chemical Beam Epitaxy and Related Growth Techniques, We3-9 (1999) 63.
  - 3) Fabrication of InGaAs Quantum Dots on GaAs (001) by Droplet Epitaxy, T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, Y. Imanaka, T. Takamasu, H. Fujioka, G. Kido, M. Oshima, and N. Koguchi, 7th International Conference on Chemical Beam Epitaxy and Related Growth Techniques, Th4-13 (1999) 137.
  - 4) Magneto-Photoluminescence Study of InGaAs Quantum Dots Fabricated by Droplet Epitaxy, T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, Y. Imanaka, T. Takamasu, H. Fujioka, G. Kido, M. Oshima, and N. Koguchi, Conference Digest of The 9th International Conference on Modulated Semiconductor Structures, H05 (1999) 138.
  - 5) Ga cluster on GaAs(001), S. Tsukamoto and N. Koguchi, Abstracts of 18th European Conference on Surface Science, We (1999) P008.
  - 6) Investigation of Sulfur-terminated GaAs(001) Surfaces by Selective Atoms Sublimed Method, S. Tsukamoto, T. Ohno, and N. Koguchi, Abstracts of American Vacuum Society 46th International Symposium, SS-WeP17 (1999) 166.
  - 7) InGaAs Quantum Dots Fabricated by Separated-Phase Enhanced Epitaxy with Droplets (SPEED), T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, Y. Imanaka, T. Takamasu, H. Fujioka, G. Kido, M. Oshima, and N. Koguchi, Abstracts of American Vacuum Society 46th International Symposium, NS-WeP6 (1999) 166.
  - 8) Structure of GaAs quantum dots fabricated by Droplet Epitaxy with high As flux irradiation, K.

- Watanabe, T. Mano, S. Tsukamoto, C. D. Lee, J. Y. Leem, H. J. Lee, S. K. Noh, and N. Koguchi, Abstracts of International Conference on Advanced Materials and Devices '99, P-D11 (1999) 164.
- 9) Structure of InGaAs QDs fabricated by SPEED method, T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, N. Koguchi, H. Fujioka, M. Oshima, C. D. Lee, J. Y. Leem, H. J. Lee, and S. K. Noh, International Conference on Advanced Materials and Devices '99, P-D3 (1999) 156.
- 10) InAs growth on sulfur-terminated GaAs (001) surfaces, T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, H. Fujioka, M. Oshima, and N. Koguchi, 3rd International Symposium on Surface Science for Micro and Nano Device Fabrication, PS-1-33 (1999) 48.
- 11) Photoluminescence Spectra of GaAs/AlGaAs Quantum Dots by Modified Droplet Epitaxy, K. Watanabe, T. Mano, Y. Imanaka, T. Takamasu, S. Tsukamoto, G. Kido, and N. Koguchi, Proceedings of the 5th International Symposium on Advanced Physical Fields, (1999) 475.
- 12) Fabrication and Magneto-Photoluminescence Study of InGaAs SPEED Quantum Dots, T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, Y. Imanaka, T. Takamasu, G. Kido, M. Oshima, N. Koguchi, C. D. Lee, J. Y. Leem, H. J. Lee, and S. K. Noh, Proceedings of the 5th International Symposium on Advanced Physical Fields, (1999) 485.
- 13) New Self-Organized Growth Method for InGaAs Quantum Dots on GaAs(001) Using Droplet Epitaxy, T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, H. Fujioka, M. Oshima, and N. Koguchi, Jpn.J.Appl.Phys., 38 (1999) L1009.
- 14) Magic numbers in Ga clusters on GaAs(001) surface, S. Tsukamoto and N. Koguchi, J.Cryst.Growth, 209 (2000) 258.
- 15) Nanoscale InGaAs concave disks fabricated by heterogeneous droplet epitaxy, T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, N. Koguchi, H. Fujioka, M. Oshima, C. D. Lee, J. Y. Leem, H. J. Lee, and S. K. Noh: Appl.Phys.Lett., 76 (2000) 3543.
- 16) InGaAs 量子ドットのSPEED法による作製とその光学特性、間野高明、渡辺克之、塚本史郎、今中康貴、高増正、藤岡洋、木戸義勇、尾嶋正治、小口信行、表面科学、21(2000)47.
- 17) Fabrication of GaAs Quantum Dots by Modified Droplet Epitaxy, K. Watanabe, N. Koguchi, and Y. Gotoh, Jpn.J.Appl.Phys., 39(2000) L79.
- 18) Fabrication of InGaAs Quantum Dots on GaAs (001) by Droplet Epitaxy, T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, H. Fujioka, M. Oshima, and N. Koguchi, J.Cryst.Growth, 209 (2000)504.
- 19) Magneto-Photoluminescence Study of InGaAs Quantum Dots Fabricated by Droplet Epitaxy, T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, Y. Imanaka, T. Takamasu, H. Fujioka, G. Kido, M. Oshima, and N. Koguchi, Physica E, 7(2000)448.
- 20) Stoichiometry Study of S-terminated GaAs(001)(2x6) Surface with Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy, M. Shimoda, S. Tsukamoto, Y. Watanabe, M. Sugiyama, S. Maeyama, T. Ohno, and N. Koguchi, Jpn.J.Appl.Phys., 39(2000)3943.
- 21) InAs Quantum Dots Growth by Modified Droplet Epitaxy Using Sulfur Termination, T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, N. Koguchi, H. Fujioka, M. Oshima, Y. Imanaka, T. Takamasu, and G. Kido, Jpn.J.Appl.Phys., 39(2000)4580.
- 22) Observation of GaAs growth on GaAs(001) surface, S. Tsukamoto and N. Koguchi, Abstract Book of 11th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, P1.19-1(2000)402.
- 23) Photoluminescence Studies of GaAs Quantum Dots grown by Modified Droplet Epitaxy, K. Watanabe, S. Tsukamoto, and N. Koguchi, Abstract Book of 11th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, P5.26-1(2000)544.
- 24) Fabrication of Nano-scale InGaAs Concave Disks by Heterogeneous Droplet Epitaxy, T. Mano, S. Tsukamoto, N. Koguchi, and M. Oshima, Abstract Book of 11th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, We1.3-1(2000)158.
- 25) Dynamics of Ga adatoms on GaAs(001)(4x6)-Ga surface, S. Tsukamoto and N. Koguchi, Abstracts of The 25th International Conference on the Physics of Semiconductors, D069(2000)91.
- 26) Optical anisotropy of light hole - heavy hole mixing states in InGaAs quantum dots, T. Mano, S. Tsukamoto, N. Koguchi, K. Ono, and M. Oshima, Abstracts of The 25th International Conference on the Physics of Semiconductors, H191 (2000)551.
- 27) STM observation of GaAs(001)c(4x4)-As surface during As<sub>4</sub> irradiation, S. Tsukamoto and N.

- Koguchi, Abstracts of 19th North American Conference on Molecular Beam Epitaxy, (2000).
- 28) Dynamics of Ga clusters on GaAs(001) surface, S. Tsukamoto and N. Koguchi, Abstracts of 2000 MRS Fall Meeting, (2000).
- 29) Post-anneal effects on photoluminescence properties of GaAs quantum dots grown by droplet epitaxy, K. Watanabe, S. Tsukamoto, Y. Gotoh, and N. Koguchi, Abstracts of 2000 MRS Fall Meeting, (2000).
- 30) Photoluminescence properties of uniform InGaAs quantum dots fabricated by heterogeneous droplet epitaxy, T. Mano, S. Tsukamoto, N. Koguchi, K. Ono, and M. Oshima, Abstracts of 2000 MRS Fall Meeting, (2000).
- 31) Structure of GaAs quantum dots fabricated by Droplet Epitaxy with high As flux irradiation, K. Watanabe, T. Mano, S. Tsukamoto, C. D. Lee, J. Y. Leem, H. J. Lee, S. K. Noh, and N. Koguchi, to be published in J. Korean Physical Society (2000).
- 32) Transmission electron microscope study of InGaAs quantum dots fabricated by SPEED method, T. Mano, S. Tsukamoto, N. Koguchi, H. Fujioka, M. Oshima, C. D. Lee, J. Y. Leem, H. J. Lee, and S. K. Noh, to be published in J. Korean Physical Society (2000).
- 33) その場STM観察によるGaAs(001)表面のGa原子吸着ダイナミクス、塚本史郎、小口信行、表面科学、掲載予定(2000).
- 34) Photoluminescence Studies of GaAs Quantum Dots grown by Modified Droplet Epitaxy, K. Watanabe, S. Tsukamoto, and N. Koguchi, to be published in J.Cryst.Growth, (2001).
- 35) Fabrication of Nano-scale InGaAs Concave Disks by Heterogeneous Droplet Epitaxy, T. Mano, S. Tsukamoto, N. Koguchi, and M. Oshima, to be published in J.Cryst.Growth, (2001).
- 36) Optical anisotropy of light hole - heavy hole mixing states in InGaAs quantum dots, T. Mano, S. Tsukamoto, N. Koguchi, K. Ono, and M. Oshima, to be published in Proceedings of The 25th International Conference on the Physics of Semiconductors, (2001).

(特許)

- 1) 半導体スーパーアトムとその結合体の形成方法、小口信行、塚本史郎、出願：2000-157613、平成12年5月29日

# 磁場中熱処理が誘起した新現象に関する研究

物性解析研究部

松下明行、阿部英樹、名嘉 節、唐 捷、葉 金花、石田 進、丸山耕一

平成11年度～平成11年度

## 要約

金属間化合物 $\text{Zr}(\text{Co,Fe})_2\text{Si}_2$ は通常は常磁性であるが、数千ガウス以下の磁場中で高温から冷却することによって強磁性に変化することを見出した。この現象の起源を解明するため、 $\text{Zr-CoSi}$ 擬2元状態図の作成から始めた。その結果、この物質はincongruentであること、および隣接する不純物相など様々なことが明らかになった。これらの研究に基づき、良質な結晶および微小ではあるが単結晶の作製に成功した。主に磁化率の測定によって、高温でどのような変化が磁場によってもたらされているかを研究した。

## 1. 目的

最近われわれのグループは、磁場中熱処理によって興味深い現象が金属間化合物 $\text{Zr}(\text{Co,Fe})_2\text{Si}_2$ において誘起されることを見出した。この物質は磁場をかけずに $800^\circ\text{C}$ 前後から冷却すると、磁化は小さく常磁性である。ところが、数千ガウス程度のさほど強くない磁場中で冷却すると強磁性を示すことが分かった。つまり、磁場をかけて冷却するかどうかで強磁性と非磁性を制御できるのである。両者は室温の磁化の大きさにして約2桁の差があり、応用面からも興味深い。この現象の起源は今のところ全く不明で、本研究の目的はこの現象のメカニズムを明らかにすることにある。

## 2. 状態図の作成

磁気的な特性は、微量な不純物でも大きな影響を受け得る。このため不純物の無い良質な結晶を試料として用いること、および不純物相の同定をしておくことがこの種の研究を行なうための必要条件である。本研究の対象とする化合物は、incongruentな化合物であることがまず分かった。このため目的組成に配合した原料をただ溶かしただけでは、目的の化合物は得られず、多数の不純物相が形成されるだけであった。そこで、Feを含まない系の状態図を作成するところから始めた。方法は様々な組成に配合した原料を溶解後凝固させ、どのような相が形成されたかEPMAを用いて調べることにより状態図を推定した。その結果、 $\text{CoSi-Zr}$  2元状態図として定性的に相図を構成できることが分かった。得られた状態図を図1に示す。目的の化合物を析出させるには、図中P-E間の組成に配合した原料の融液を徐冷すれば良いことが分かる。P-E間の組成( $x=0.2$ )の凝固組織を図2に示す。初晶として目的化合物である $\text{ZrCo}_2\text{Si}_2$  (図中A) が出現し、他の部分は $\text{ZrCo}_2\text{Si}_2$ と $\text{CoSi}$ の共晶組織(図中B)になっていることが分かる。次にこれら

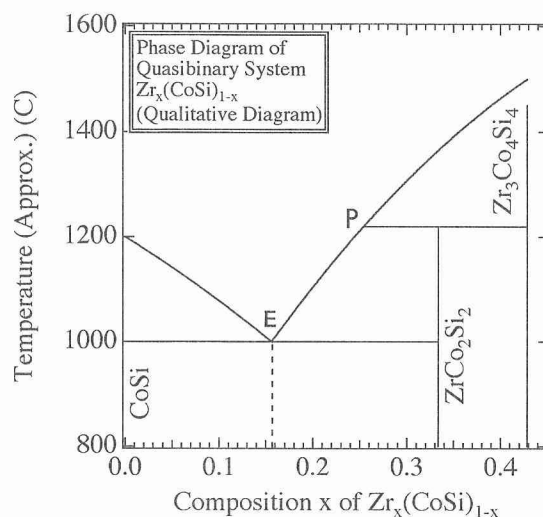


図1  $\text{CoSi-Zr}$ 擬2元状態図

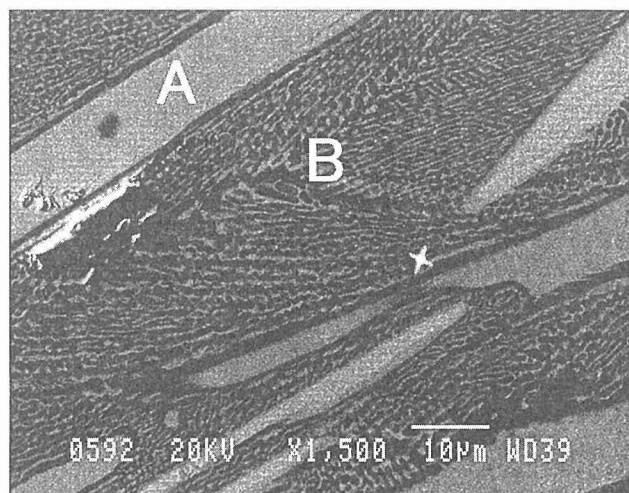


図2  $\text{Zr}_{0.2}-(\text{CoSi})_{0.8}$ の組成における組織。初晶として $\text{ZrCo}_2\text{Si}_2$ (A)が晶出、残りは $\text{CoSi}$ と $\text{ZrCo}_2\text{Si}_2$ の共晶(B)となっている。

の知見を元にして、単結晶の作製を試みた。方法はWるつぼ中にP-E間の組成を持つ原料を入れ、それをMoロッド上に乗せ、縦型炉中に入れた。その後、温度を1600℃まで上昇させ融液にした後、1000℃まで100度/hrの速度で冷却した。Moロッドによる熱リークのためWるつぼ中には温度勾配がついており、所謂ブリッジマン法になっている。この手法により $\text{Zr}(\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.15})_2\text{Si}_2$ の1mm程度の単結晶を得ることができた。図3にその写真を示す。しかしながら、大きな単結晶の作製には成功しておらず、以下のデータの多くは、長時間焼鈍により得た多結晶試料に関するものである。

### 3. 転移温度とヒステリシス

磁場中冷却により強磁性が発現するが、では一体何度まで加熱する必要があるのだろうか。この点を明らかにするために、磁性を示さない試料について、0.1Tの磁場をかけながら室温から800℃まで加熱・冷却を行い、その間磁化の温度変化を調べた。試料の組成は $\text{Zr}(\text{Fe}_2\text{Co}_8)_2\text{Si}_2$ である。その結果を図4(a)に示す。帯磁率は550℃付近から増加し始め、680℃付近で最大値をとった後減少し始め、770℃で急激な低下があった後、測定の最高温度800℃まで下がりつづける。800℃から温度を下げると、帯磁率は増加するが、加熱曲線とは一致せずヒステリシスを示す。700℃で急激な増加が一度あるが、その後も単調に増加しつづける。加熱時の770℃での急激な磁化の低下と冷却時の700℃での急激な増加は、1次転移があることを示している。この加熱・冷却処理の前後で測定したM-Hカーブを図5に示す。処理の前は磁場に比例して磁化するのに対し、処理後はヒステリシスを示し、強磁性的な振る舞いを示すことが分かる。この磁場中熱処理後、もう一度同じ処理を行ったときの帯磁率の温度依存性を図4(b)に示す。やはりヒステリシスを示し、加熱時に770℃で、冷却時に700℃で急激な変化がある点も同じである。この2度目の処理後は、同じ磁場中熱処理を何度行っても帯磁率はおなじ曲線上をたどることが分かった。また、強磁性を非磁性に戻すには、800℃以上に加熱後無磁場で冷却すればよいことも分かった。

### 4. 組成依存性

この系は、FeとCoの比をかなりの範囲で変化させることができる。今回の研究で、Fe濃度が高いほど図1に示すようなヒステリシスが現れる転移温度が高くなり、強磁性状態と非磁性状態の帯磁率の差が大きくなることが分かった。強磁性状態と非磁性状態の帯磁率の差は大きいほど材料としては面白いが、転移温度も高くなるため、一旦強磁性になったものを非磁性に戻すときに高温まで上げることになる。

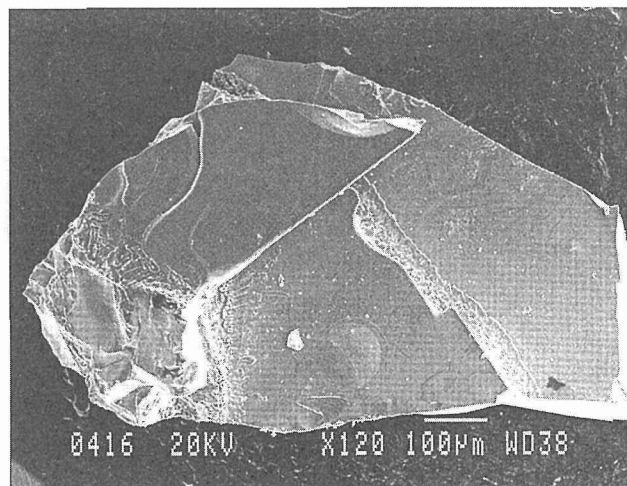


図3 ブリッジマン法により作製した $\text{Zr}(\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.15})_2\text{Si}_2$ 単結晶

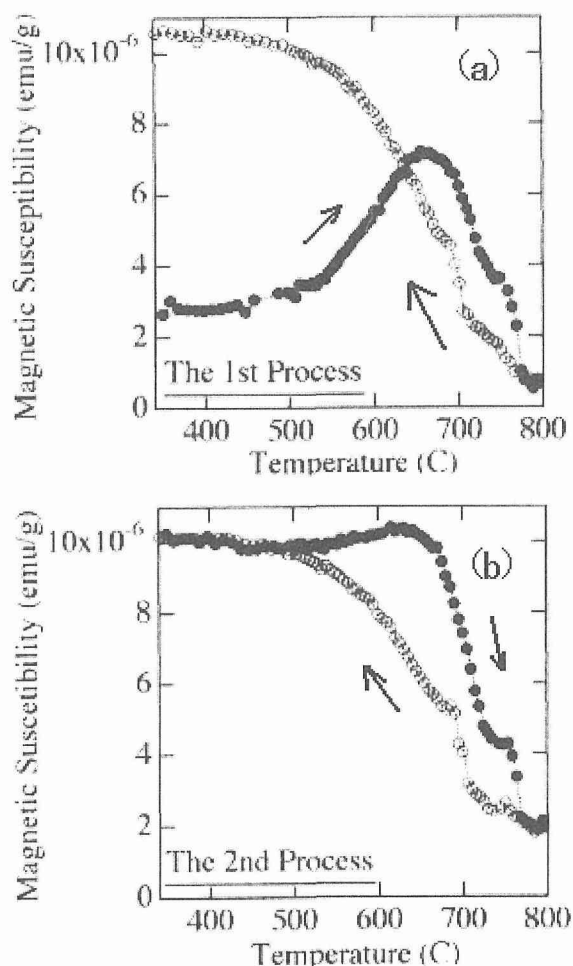


図4 温度の昇降による $\text{Zr}(\text{Fe}_2\text{Co}_8)_2\text{Si}_2$ の帯磁率の変化。(a)一回目の昇降に伴う温度依存性、(b)引き続き行った2回目の温度依存性

## 5. 異方性

上述の単結晶を用いて磁場中熱処理の効果が、磁場の結晶に対する方向に依存するかどうかを調べた。その結果、磁場をc軸方向にかけて冷却すると強磁性になるのに対し、a軸方向にかけて冷却すると非磁性のままで、無磁場で冷却した場合と帯磁率が変わらないことが分かった。この他、強磁性となった試料の帯磁率の異方性は小さいことも分かった。

## 6. 考察

図4(a)、4(b)の結果から、磁場中冷却によって強磁性になるのは、(Fe<sub>20</sub>%試料の場合) 800℃付近の相転移によるものであることが分かる。磁場中冷却と無磁場冷却で帯磁率の値が異なる現象としてはスピングラスがあるが、スピングラスは通常室温以下の現象であることと、図4(b)のように磁場中の加熱・冷却でヒステリシスができることは無い。スピングラス以外の可能性として、磁場をかけることによる強磁性相の析出がある。磁場をかけることによって磁化のエネルギー分強磁性相は自由エネルギーが下がり、強磁性相の析出が起こるという考えである。温度変化に対してヒステリシスが現れることは析出現象の特徴であるし、Fe濃度を上げると非磁性状態に対する差が大きくなることは、析出量が多くなるとして説明できる。また、700℃と770℃における急激な磁化の変化は、1次転移を示唆しているが、強磁性析出物の析出と固溶と考えれば説明がつく。しかしながら、析出相のキュリー温度は少なくとも800℃以上と予想されるが、本組成の中で可能な強磁性化合物は、Fe<sub>2</sub>Zr (T<sub>c</sub>=630K)、Fe<sub>3</sub>Si (T<sub>c</sub>=839K)、Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(T<sub>c</sub>=376K)であり、いずれもキュリー温度T<sub>c</sub>は800℃より小さい。また、強磁性化は外部磁場のかける方向には強く依存するが、強磁性となった試料の帯磁率の異方性は小さいという事実も析出では説明が難しい。

このように、本研究でZr(Co,Fe)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>化合物の磁場中熱処理効果について様々なことが明らかとなった。しかし、なぜ高々数Kのエネルギーである磁場が、数百Kでの現象に影響するのか、そのメカニズムについて最終的な結論を出すには至っていない。

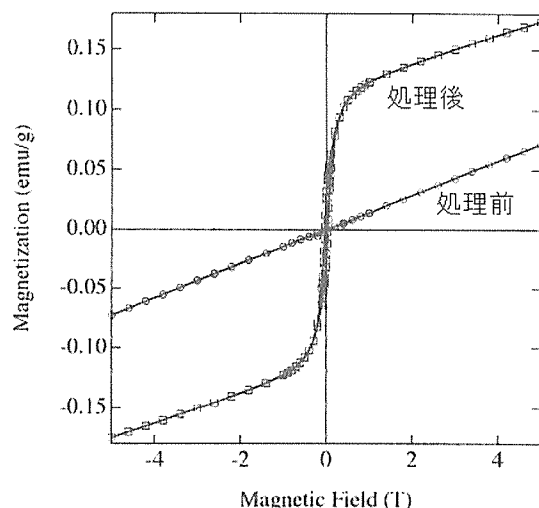


図5 Zr(Fe<sub>2</sub>Co<sub>8</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の未処理資料と磁場中冷却処理試料の室温でのM-Hカーブ。

(口頭発表)

Single crystal growth of incongruent intermetallic compound ZrCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> using W-crucible、阿部英樹、北澤英明、第1回アジア結晶成長および結晶技術会議、2000年8月、仙台

(特許)

「磁場誘起強磁性物質」阿部英樹、上原満、松下明行、特許平11-110885

# 希薄磁性半導体の光励起磁性に関する研究

振興調整費、重点基礎研究

機能特性研究部

清水禎、高増正、後藤敦、鈴木博之、今中康貴、北澤英明

研究期間・平成11年度

## 1. 諸言

半導体に磁性イオンをドーピングした、いわゆる「希薄磁性半導体(Diluted Magnetic Semiconductor, DMSと略記)」が近年非常に注目されている。

希土類元素は4f電子準位間の遷移に伴う鋭い発光を示すことで知られ、発光材料として幅広く利用されている。これをSiやGaAsなどの半導体に添加し、pn接合によって発光させることができれば、高効率で安定した希土類ダイオードを作製することが可能になる。特にErやYbは1～1.5μmの波長域に発光を示し、これは光ファイバー中の損失係数が最小になる領域のため、実用上重要な意味を持つ。そのため、GaAs:ErやInP:Ybなどに関する研究が、主に膜状試料を用いて活発に行われてきた。<sup>1),2),3),4)</sup> しかしながら、温度の上昇とともに発光強度が急速に低下するなど、まだ問題が多く残されている。<sup>5)</sup>

また、主に二元系半導体にCrやMnなど、3d磁性イオンをドーピングしたDMSでは、巨大ゼーマン効果や光誘起強磁性など、これまでの常識を覆す新規な現象が次々と見いだされている。<sup>6)</sup> 従来の半導体が電子の電荷のみを利用しているのに対し、これらのDMSは電子のスピンを積極的に利用することが可能になり、新しいデバイスや省電力・大容量メモリなどへの応用が期待される。しかしながら、これらの興味深い現象が現れるのは現在のところ低温に限られており、実用のためにはより多くの研究が必要とされている。

これらのDMSが示す多彩な物性は、いずれも微視的なメカニズムに不明な点が多いことが共通している。そこで純良な試料を用いた詳細な微視的物性測定を行い、これらの現象のメカニズムを解明することが、実用に向けてブレークスルーを得る手がかりになると考えられる。DMSの特性は基本的に磁性イオンのスピンの関与しているため、磁場中での分光測定は強力な手段となる。特に、20T以上の強磁場中では電子の状態は大きく変化するため、新規な物性が現れる可能性もある。また、バルク結晶を用いることによって、磁化測定、NMR、ERSなど、膜状試料では困難な実験手段を有効に活用することが出来る。

本研究は、DMSが示す多彩な物性の微視的機構を明らかにし、実用に向けた手がかりを得ることを目的として行われた。我々はまず4f電子による強い発光が観測されている

InP:Ybに注目し、純良バルク単結晶を作製する条件を確立するため、様々な条件でバルク試料の作製を行った。またこれらの試料の磁気的性質、発光特性などを明らかにするため、磁化測定、磁場中でのフォトルミネッセンス測定を行った。さらに新しい機能を持ったDMSを探索するため、太陽電池材料として脚光を浴びているカルコパイライト半導体に着目し、希土類イオンをドーピングしたCuInS<sub>2</sub>バルク単結晶試料の育成、および各種物性測定を行った。

## 2. 研究の内容・成果

### 2. 1 InP:Ybのバルク結晶育成と物性測定

InPはせん亜鉛鉱型構造をとり、直接遷移型のバンドギャップ(約1.5eV)を持つ半導体である。バルク単結晶は、るつぼ中でのブリッジマン法および石英管中での化学輸送法などによって作製されている。化学輸送法は欠陥の少ない単結晶を作製するのに適しているが、大型単結晶や意図的に不純物をドーピングした結晶を作るのには適していない。そこで我々はブリッジマン法を採用した。Pの蒸気圧が高いため、純良で化学組成通りの結晶を作るためには閉じた空間中で作製する必要がある。高温ではかなりの高圧に達するため、タングステンなどの超高融点の金属るつぼを用いるのが適当である。結晶作製に用いたるつぼの概略を図1に示す。タングステンとIn、Pとの反応を防ぐために、内部に反応性が低いパイロリティック窒化ボロン(PBN)性のるつぼを使用し、その中にIn、P、Ybの単体試薬をモル比で1:1:0.0025ずつ配置した。外側タングステンるつぼの蓋は、高真空中で電子ビーム溶接により封入した。これをタングステンメッシュヒーター炉により約1600℃から徐冷した。この方法により、YbをドーピングしたInP、GaAs、ZnTeのバルク単結晶の育成に成功した。育成した結晶の大きさはいずれも数mm角であった。

図2にInP:Yb単結晶の磁化率の温度変化を示す。磁化率はSQUID磁束計を用いて測定した。図より、高温では磁化率 $\chi(T)$ がCurie-Weiss則 $\chi(T)=C/(T-\theta)+\chi_0$ に従うことがわかる。ここでC、 $\theta$ 、 $\chi_0$ はそれぞれキュリー定数、ワイス温度、温度に依存しない磁化率、である。キュリー定数の値からYb<sup>3+</sup>の濃度を見積もると、約0.26 mol%と求められた。これは仕込み組成とほぼ一致しており、均質な結晶が得られていることを示唆する。またこの濃度は $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ に相当する。一方、GaAsおよびZnTeに関しては、



Ybの濃度が1桁以上低いことがわかった。

図2で特徴的なことは、ワイス温度が大きな負の値 $\theta \sim -64\text{K}$ を示すことである。図に示したように、結晶場モデルに基づいたフィッティングではこの大きな負のワイス温度を説明できない。このことから、Ybモーメントに強い反強磁性的相関が働いていることが示唆される。これが磁気モーメント間のものか、4f電子と伝導キャリアの間のような単一サイトにおける効果によるものかは明らかでない。今後、核磁気共鳴(NMR)などの微視的手段で明らかにしてゆきたいと考えている。

図3にInP:Ybの4.2Kにおけるフォトルミネッセンスの測定結果を示す。波長1000nm付近に鋭い発光が観測された。これはMBEによって育成されたInP:Ybが示す発光スペクトルとほぼ一致しており、4f電子の励起状態 $J=5/2$ から基底状態 $J=7/2$ の遷移に対応する。それぞれの状態は、結晶中でいくつかの結晶場準位に分裂するため、スペクトルは複数のピークからなる。立方対称の結晶場中で、 $J=5/2$ は4重項 $\Gamma_8$ と2重項 $\Gamma_6$ に分裂し、 $J=7/2$ は4重項 $\Gamma_8$ と二つの2重項 $\Gamma_6$ 、 $\Gamma_7$ に分裂する。ここで図中のピーク3、4、8は、 $\Gamma_7(J=5/2)$ からそれぞれ $\Gamma_7$ 、 $\Gamma_8$ 、 $\Gamma_6(J=7/2)$ の遷移に対応している。<sup>7)</sup> 図3には磁場中での測定結果も示した。各ピークは磁場によるゼーマン効果のため分裂し、その分裂幅は磁場にはほぼ比例して増加する。

図4に金材技研強磁場ステーションの水冷25テスラ常伝導マグネットを用いて測定したフォトルミネッセンスのデータを示す。主にピーク3についてのデータを示している。15T以上の強磁場では、結晶場分裂のエネルギーと磁場によるゼーマン分裂が同程度の大きさとなり、各準位間の混成が重要となってくる。このためピーク位置の磁場変化は磁場に対して非線形な変化をする。特に、ピーク3-4は高磁場で強度が増大し、ピーク4は強度が急激に減少している。すなわち、 $\Gamma_7$ と $\Gamma_8$ が強く混成していることが示唆される。図中に示した点線は結晶場とゼーマン分裂を考慮したモデル計算の結果であり、実験結果をよく再現していることがわかる。

一方、YbをドーブしたGaAsおよびZnTe結晶ではあまり強い発光スペクトルを観測することができなかった。YbをドーブしたGaAs試料はこれまでも薄膜試料での報告があるが、Ybからの発光は観測されていない。<sup>8)</sup> これはYbが各結晶中に作る「電子トラップ準位」の深さとバンドギャップの大きさが異なるためではないかと考えられているが、まだ不明な点が多い。この問題は4f電子による発光のメカニズムと密接に関連しているため、より詳細な研究が必要である。そこで本研究で得られたバルク結晶を用いて微視的測定を行うことにより、4f電子の発光効率向上のための重要な指針を得ることができると考えられ、現在進行中である。

## 2. 2 希土類をドーブしたCuInS<sub>2</sub>バルク結晶の作製と物性測定

CuInS<sub>2</sub>はいわゆるカルコパイライト型半導体のひとつであり、高効率の太陽電池材料の候補として様々な研究が行われてきた。図5にこの結晶構造を示す。基本的にInPと同構造であるが、カチオンサイトが異なる2種類のイオンで交互に占められ、単位格子が2倍周期となっている。カルコパイライト半導体には非常に多くのバリエーションが存在する。一方、これらの系への磁性イオンドーブは今までほとんど報告がない。我々はカルコパイライト半導体に磁性イオンを添加することによって、高効率で光を吸収し磁性イオンの特性に反映する、新たな光・磁気デバイスが創出されるのではないかと考えた。そこでまずInPとほぼ同じ大きさのバンドギャップ( $\sim 1.5\text{eV}$ )を持つCuInS<sub>2</sub>に注目し、希土類をドーブした結晶の作製を試みた。CuInS<sub>2</sub>は高温で相転移を起こすため、ブリッジマン法では育成が難しく、化学輸送法、フラックス法などで合成されている。我々は構成要素であるInをフラックスとして選択し、YbおよびErの添加を行った。反応済みのCu<sub>2</sub>S、In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>またはEr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>とフラックスのInを石英管中で反応させた後、徐冷することで数mm角の単結晶を得ることに成功した。

SQUID磁束計を用いた磁化率測定の結果、Yb<sup>3+</sup>イオンは0.37mol% ( $4 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ )と見積もられ、非常に高濃度に希土類がドーブできることがわかった。Er<sup>3+</sup>も同程度にドーブされることがわかった。

図6にCuInS<sub>2</sub>:Ybのフォトルミネッセンス測定の結果を示す。800~840nm付近の幅の広いピークは、母体CuInS<sub>2</sub>のバンドギャップのエネルギーとほぼ一致しており、バンド端での励起子による発光であると考えられる。また840~950nm付近に見られる強度の強いピークは磁性イオンをドーブしていないCuInS<sub>2</sub>結晶においても観測されており、<sup>9,10)</sup> バンドギャップに相当する波長よりもかなり長波長に存在することから、結晶中の格子欠陥や不純物が光励起された電子・ホールを捕獲し、発光中心となっている可能性が考えられる。

1000nm付近には数本に分裂した鋭い発光ピークが観測される。これはYb<sup>3+</sup>の励起状態( $J=5/2$ )から基底状態( $J=7/2$ )への遷移に対応する。CuInS<sub>2</sub>中に添加された希土類イオンによる発光が観測されたのはこれが初めてである。

Ybイオンは十分高濃度に添加されているにもかかわらず、スペクトル強度がInP:Ybの場合に比べてかなり弱い。この原因はまだ明らかではないが、結晶中に存在する欠陥などでの発光効率が高いためであると推測される。InP:Ybの場合、光励起された電子がいったんYbイオン上にトラップされ、そこで電子・ホール再結合が起こり、そのエネルギーによって4f電子が励起状態( $J=5/2$ )に押し上げられると

考えられている。CuInS<sub>2</sub>:Ybでも同様のメカニズムを考えると、電子・ホール再結合は欠陥付近でひんばんに起こり、4f電子が励起される確率はかなり小さくなる。実際、4f電子による発光ピークは、励起光の出力が十分強い場合（すなわち電子・ホール対が十分多量に存在する場合）にしか観測されなかった。従って、発光強度を上げるためにはより欠陥の少ない結晶を作製することが必要であると考えられる。

欠陥の量は、原料の純度のほか、フラックスの選択、アニール条件（真空中、硫黄雰囲気中など）、仕込み組成など様々な条件に左右される。特に本研究ではInフラックスを用いて結晶育成を行ったため、n-typeの結晶が得られている可能性が高い。そこで結晶育成とホール係数測定などによる半導体試料評価を合わせて行い、欠陥の少ない結晶を育成するための条件を考察することが重要である。

ErイオンをドーピングしたCuInS<sub>2</sub>に関しては、800～1050nmの波長域では4f電子による発光を観測することはできなかった。Erイオンの場合、第一励起状態から基底状態への遷移は約1500nm、第二励起状態からの遷移は約1000nmのエネルギーに相当する。従って、より長波長までの観測を行わなければ4f電子による発光の有無が結論できず、そのための測定システムを現在構築中である。

### 3. 結言

InP:Ybのバルク結晶の育成により、磁化率の温度変化からYb<sup>3+</sup>イオンの4f電子状態を巨視的に調べることが可能になった。実験結果から、大きな負のワイス温度 $\theta \sim -64\text{K}$ を示すことが初めて明らかとなった。これはYb<sup>3+</sup>イオンに反強磁性的相互作用が働いていることを示唆し、またそのエネルギーが64K程度であることを意味する。4f電子によるフォトルミネッセンス強度も、60～70K以上で急激に減少することがわかっており、そのメカニズムはまだ明らかにされていない。この負のワイス温度と、スペクトル強度の減少に何らかの相関がある可能性も否定できない。例えば、Yb<sup>3+</sup>イオンと伝導電子の間に「近藤効果」と呼ばれる反強磁性的相関が存在し、それがYbイオン上に電子が捕獲される主要機構となっている可能性が考えられる。「近藤効果」に関しては強相関電子系の重要課題として様々な研究が行われてきている。従って、その知識と実験手法を応用することで、室温でも強い発光強度を持つ希土類添加半導体の実現に向けて大きな手がかりが得られるものと期待される。

CuInS<sub>2</sub>:Ybの結晶育成と光学測定からは、この系が磁性イオンを高濃度に添加できることが初めて明らかになり、また4f電子による発光が初めて観測された。今後、試料作成法を改善することによって、強い発光強度をもつ希土類添加半導体を開発できると考えられる。また、MnやFeな

どの3d磁性イオンも高濃度にドーピング可能であると考えられ、光誘起強磁性などの興味深い物性が発現することが期待される。

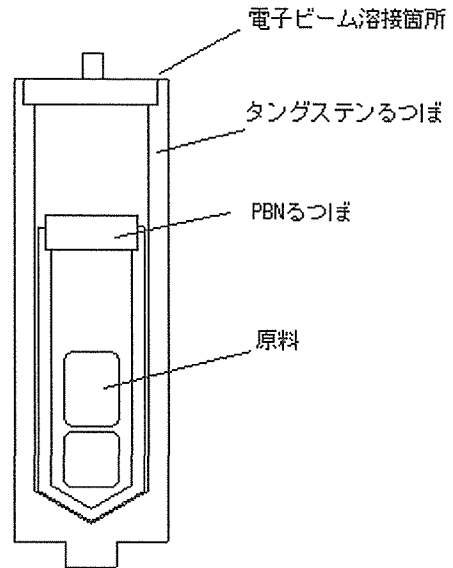


図1. 二重式つぼの構成

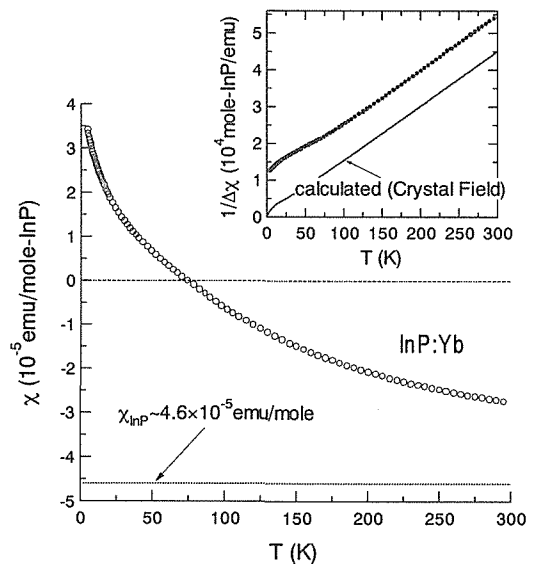


図2. InP:Yb単結晶の磁化率の温度変化。内挿図は磁化率のYbによる寄与の逆数。

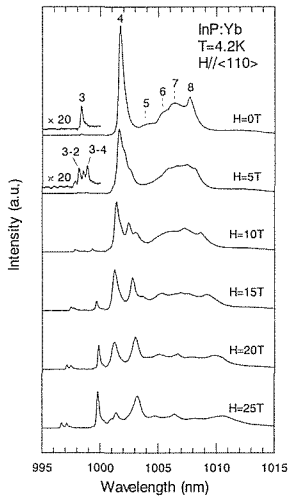


図 3. InP:Ybのフォトルミネッセンススペクトル

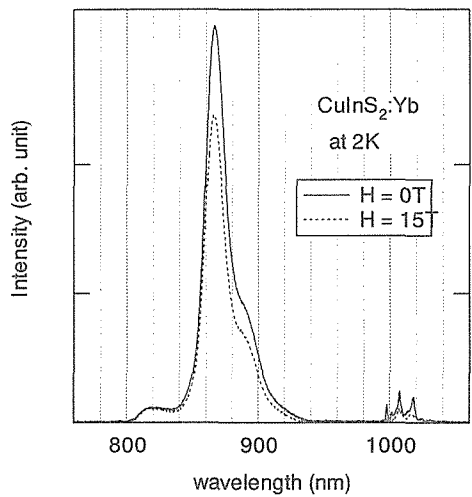


図 6. CuInS<sub>2</sub>:Ybの2Kにおけるフォトルミネッセンススペクトル

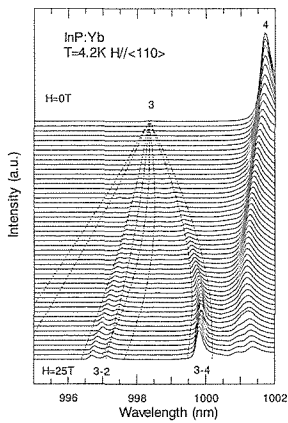


図 4. InP:Ybの強磁場中フォトルミネッセンススペクトル。点線は結晶場とゼーマン分裂を考慮したモデル計算の結果。

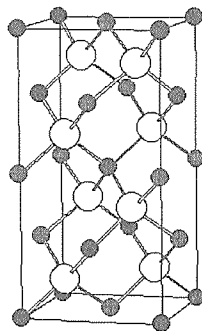


図 5. CuInS<sub>2</sub>の結晶構造

参考文献

- 1) W.H. Haydl, H.D. Muller, H. Ennen, W. Korber, and K.W. Benz, Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 870.
- 2) H. Ennen, G. Pomrenke, and A. Axmann, J. Appl. Phys. 57 (1985) 2182.
- 3) A.G. Dmitriev, L.F. Zakharenkov, V.A. Kasatkin, V.F. Masterov, and B.E. Samorukov, Sov. Phys. Semicond. 17 (1983) 120.
- 4) W. Korber and A. Hangleiter, Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 114.
- 5) A. Taguchi, M. Taniguchi, and K. Takahei, App. Phys. Lett. 60 (1992) 965.
- 6) 松倉文礼、大野英男、日本応用磁気学会誌、vol.23, No.3 (1999) 826.
- 7) G. Aszodi, J. Weber, Ch. Uihlein, L. Pu-lin, H. Ennen, U. Kaufmann, J. Schneider, and J. Windscheif, Phys. Rev. B 31 (1985) 7767.
- 8) A. Taguchi, H. Nakagome, and K. Takahei, J. Appl. Phys. 69 (1990) 3390.
- 9) H. Miyake, T. Hayashi, and K. Sugiyama, J. Crystal Growth 134 (1993) 174.
- 10) B. Tell, J.L. Shay, and H.M. Kasper, Phys. Rev. B 4 (1971) 2463.

研究発表

(口頭)  
日本物理学会、日本応用物理学会、半導体国際会議、半導体強磁場国際会議など20件

(誌上)

- 1) High-field magnetization of triangular lattice antiferromagnet GdPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. H. Kitazawa, H. Suzuki, H. Abe, J. Tang, G. Kido, Physica B 259-261 (1999) 890.
- 2) Magnetic properties of induced ferromagnet PrPtAl. H. Kitazawa, H. Suzuki, H. Abe, J. Tang, and G. Kido, J. Appl. Phys. (1999) 4480.
- 3) Magneto-optical study on low dimensional materials in high magnetic fields. G. Kido, T. Takamasu, K. Takehana, Y. Imanaka, and M. Oshikiri, Proceedings of the 4th Int. Symp. Advanced Physical Fields, (1999) 55.
- 4) Photoluminescence and cyclotron resonance in CdTe and CdMnTe 2DEG at high magnetic fields. Y. Imanaka, T. Takamasu, G. Kido, G. Karczewski, T. Wojtowicz, and J. Kossut, Proceedings of the 4th Int. Symp. Advanced Physical Fields, (1999) 111.
- 5) Photoluminescence from Yb doped in InP bulk crystal under high magnetic field. H. Suzuki, Y. Imanaka, T. Takamasu, H. Kitazawa, and G. Kido, Proceedings of the 4th Int. Symp. Advanced Physical Fields, (1999) 115.
- 6) High-field magnetization of RNi<sub>5</sub> (R=Pr, Dy, Tb). S. Kato, H. Kitazawa, H. Suzuki, and G. Kido, Proceedings of the 4th Int. Symp. Advanced Physical Fields, (1999) 189.
- 7) Far-infrared spectroscopy in spin-peierls compound CuGeO<sub>3</sub> under high magnetic fields. K. Takehana, T. Takamasu, M. Hase, G. Kido, and K. Uchinokura, Proceedings of the 4th Int. Symp. Advanced Physical Fields, (1999) 263.
- 8) Antiferromagnetic ordering in PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> studied by NMR. A. Goto, T. Shimizu, M. Kato, K. Yoshimura, and K. Kosuge, Proceedings of the 4th Int. Symp. Advanced Physical Fields, (1999) 271.
- 9) Superlinear T dependence of the spin-lattice relaxation rates in KCu<sub>4</sub>S<sub>3</sub>. A. Goto, T. Shimizu, M. Isobe, and Y. Ueda, Proceedings of the 4th Int. Symp. Advanced Physical Fields, (1999) 273.
- 10) Pressure dependence of the Cu-NQR relaxation times in the high-T<sub>c</sub> material YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub>. T. Shimizu, T. Matsumoto, P.C. Hammel, and J.D. Thompson, Proceedings of the 4th Int. Symp. Advanced Physical Fields, (1999) 283.
- 11) Spin susceptibility of one dimensional antiferromagnet CuO. T. Shimizu, T. Matsumoto, A. Goto, K. Yoshimura, and K. Kosuge, Proceedings of the 4th Int. Symp. Advanced Physical Fields, (1999) 285.
- 12) Magnetic scaling in the underdoped superconductor Hg<sub>0.8</sub>Re<sub>0.2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub> studied by <sup>63</sup>Cu NMR. A. Goto and T. Shimizu, Phys. Rev. B 59 (1999) 14169.
- 13) Interrelation between the spin pseudogap and the staggered susceptibility in the bilayered cuprates. A. Goto and T. Shimizu, Physica B 259 (1999) 468.
- 14) Quantum Properties of Low Dimensional Materials and Strongly Correlated Electron Systems at High Magnetic Fields. G. Kido, H. Kitazawa, S. Uji, T. Takamasu, T. Terashima, T. Shimizu, K. Takehana, Y. Imanaka, H. Suzuki, N. Tsujii, M. Oshikiri, S. Kato, A. Goto, H. Aoki, V.A. Bondarenko, K. Sakamoto, A. Donni, K. Hashi, H. Shinagawa, O. Suzuki, T. Masumi, Proceedings of the 5th Int. Symp. Advanced Physical Field, (2000) 389.
- 15) Photoluminescence of a Yb-doped CuInS<sub>2</sub> bulk crystal under magnetic fields. N. Tsujii, Y. Imanaka, T. Takamasu, H. Kitazawa, and G. Kido, Proceedings of the 5th Int. Symp. Advanced Physical Field, (2000), [tsujii1]535.
- 16) Photoluminescence of a Yb<sup>3+</sup>-doped CuInS<sub>2</sub> bulk crystal and its magnetic field effect. N. Tsujii, Y. Imanaka, T. Takamasu, H. Kitazawa, and G. Kido, Journal of Applied Physics, submitted.

#### 特許

- 1) タングステン坩堝加工機  
北澤英明、  
出願中

# チタン基複合材料の熱疲労破壊機構に関する研究

振興調整費重点基礎研究

プロセス制御研究部

増田千利、田中義久、劉 玉付

## 要 約

連続繊維強化チタン基複合材料は、繊維の持つ高比弾性、高比強度をもつため中高温での軽量構造材料として使用が期待される。しかし、界面の脆弱な反応層が損傷進展の起点となり繰り返し荷重や熱に対する抵抗が向上しない。本研究では、実用化に際しての実環境下における熱疲労による強度特性や寿命を評価し、同時に微視損傷の発生、進展の機構を明らかにすることを目的として、繰り返し数に伴う力学的特性の変化と損傷進展機構を調べた。その結果、同期試験と逆同期試験では破断寿命が大きく異なることが明になった。それは微視損傷進展挙動に依存し、同期試験ではクリープによるマトリックスの塑性ひずみの蓄積が支配的であるのに対し、逆同期試験では試験片表面の酸化皮膜を起点とした多数のマトリックスき裂の進展に依存すると考えられた。

## 1. 緒言

近年、航空機やエンジンの軽量化に伴い中高温域での構造材料としてチタン基複合材料の適用が試みられている。連続繊維強化チタン基複合材料は、繊維の持つ高比弾性、高比強度を生かし、繊維方向に対してはその強度特性を最大限に発揮できうのが特徴である。しかし、製造過程で生じるマトリックス／繊維の界面に脆弱な反応層が負荷時に早期破壊を生じるためマイクロクラックが形成され、それが疲労き裂発生の起点となって、疲労に対する抵抗を減少させることが実用上大きな問題点となっている [1]。また、繊維とマトリックスとの熱膨張係数の差により、製造時の高温から室温までの冷却過程において複合材料内部に残留熱応力が生じるために、温度の繰り返し（熱サイクル）によって界面損傷を生じる。そのため界面の力の伝達能力の低下やマトリックスの微小き裂が形成されて、複合材料の強度特性を大きく減少させることも大きな問題点となっている [2]。実用化に際しては、実環境下における微視損傷の発生、進展の機構を明らかにすることが重要となる。本研究では、熱疲労特性と繰り返し数に伴う力学的特性の変化を調べ、損傷進展機構を調べることを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2. 1 複合材料

実験に用いた複合材料は連続SiC繊維（SCS-6, Textron Corp., MA USA）強化準安定型β-型Ti合金（Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn：以後、Ti-15-3とする）である。マトリックスのTi合金の化学成分はV15.22wt%、Cr3.26wt%、Al3.12wt%、Sn2.94wt%とTi75.46wt%である。Ti-15-3

合金はVにより安定化されたβ-型チタン合金である。SiC繊維は直径約140 μmの繊維で、カーボンコア（直径36 μm）上にSiCをCVD（Chemical Vapor Deposition）法で付着する方法で製造されている。繊維の強度低下を防止するために表面上にSCSコーティング層と呼ばれるβ-SiC粒子分散TC（Turbostratic Carbon）で構成されるコーティング層（3～4 μm）が施されている [3]。

複合材料は、SiC（SCS-6）繊維を厚さ130 μmのTi-15-3箔の間に一方方向に並べたものをステンレス製カプセルに挿入し、873K×7.2ksにて10<sup>-3</sup>Paの真空にした後、HIP

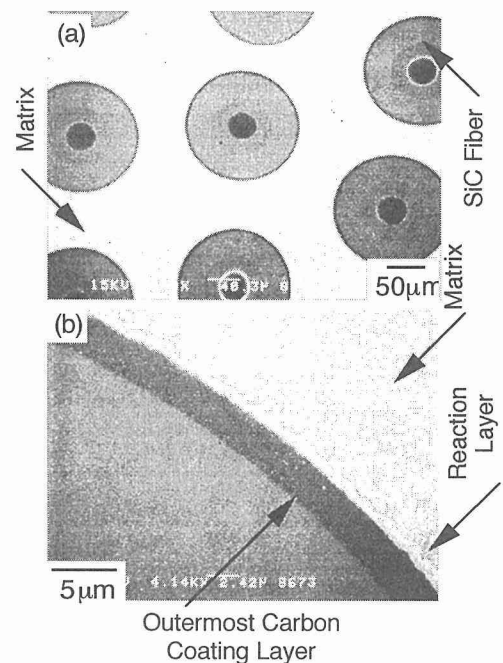


図1 複合材料の繊維と直角方向の断面組織観察例、  
(a)マクロ観察例、(b)組織観察例

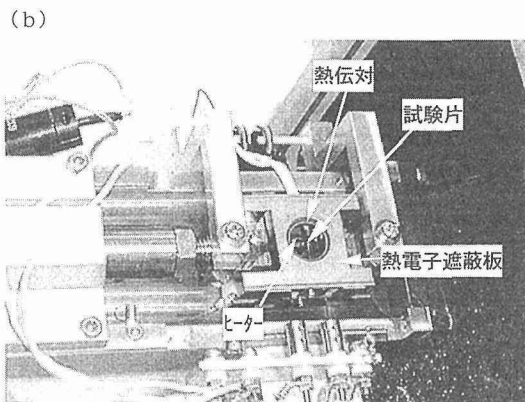
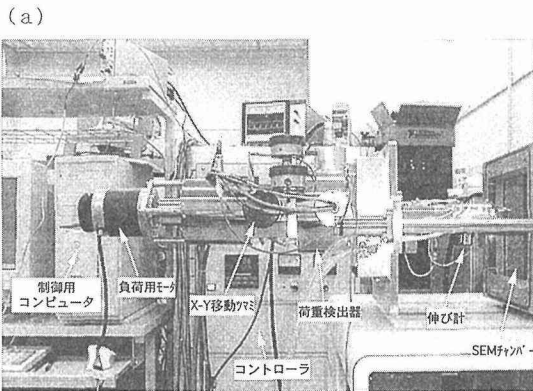


図2 開発したその場熱疲労試験装置、  
(a) 装置全体、(b) 観察部

(Hot Isostatic Pressing) 法により1153K×15hr×100MPaの条件で長さ200mm、幅150mm、厚さ2.5mmの板状に複合化したものを用いた。SiC繊維は6層積層されている。その後、1053K×1.8ksの溶体化処理、755K×66ksの時効処理を施した。図1に形成された複合材料の繊維方向に対し直角方向の断面組織写真を示す。繊維含有率は0.39でマトリックスの結晶粒径は約100 $\mu$ mである。マトリックスとSCSコーティング層間に反応層が認められ、その厚さは約0.6 $\mu$ mである(図1(b))。この反応層の形成と厚さは既に報告[4]されているものと同様である。

## 2、2 熱疲労試験

試験片は、成形された板から繊維方向を長手方向として平行部長さ20mm、幅3mm、厚さ1.2mmとした短冊形の試験片を切り出した。熱疲労損傷を調べるために、走査型電子顕微鏡(SEM)中にセットして、試験中損傷プロセスを直接観察できる熱疲労試験機を試作した。その概況を図2に示す。図2(a)は外観写真で、熱疲労試験機をSEMに取り付ける状況を横から示す。試験片の下部にひずみ検出器が取り付けられてある。図2(b)はSEMのチャンパーから試験機を引き出し、上から見た写真で、熱電子遮断板に隠れて、

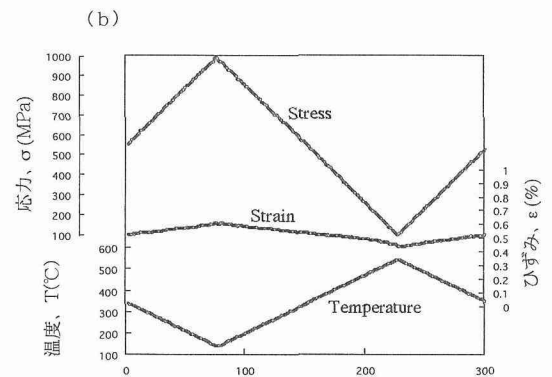
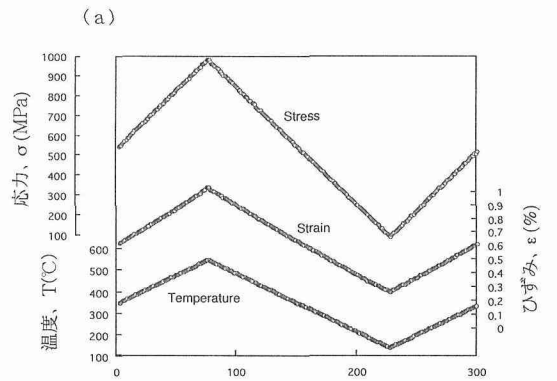


図3 熱疲労試験における応力、ひずみ、温度の関係、  
(a) 同期試験 (I-P)、(b) 逆同期試験 (O-P)

全体がみれないが、中央部に試験片がセットされている。ひずみの計測はゲージ長15mmの接触型伸び計をアルミナロットを介して直接試験片に取り付けた。ゲージ長における温度分布は±7°Cであった。図3(a)に示した最大荷重で最大温度となる同期試験(In-Phase、以下I-Pと略す)、図3(b)に示した最大荷重で最小温度となる逆同期試験(Out-Phase、以下、O-Pと略す)をそれぞれ行い、応力、温度、ひずみのデータをコンピュータにより記録を行った。試験条件は1サイクルの周期を300秒、温度範囲 $T=423\sim 823$  K、最大応力 $\sigma_{\max}=1000$  MPa、応力比 $R=0.1$ 、三角波による荷重制御モードで破断までそれぞれ行った。破面は走査型電子顕微鏡(SEM、Scanning Electron Microscope)により観察した。

## 3、結果と考察

### 1) 力学特性の変化

図4(a)、(b)にI-PとO-P試験での繰り返し数 $N$ に対してのヒステリシス曲線の変化をそれぞれ示す。I-Pの場合、初期の負荷時において800MPa近傍から直線関係から外れ非線形挙動を示すSiC繊維は高温においても弾性変形することから、これはマトリックスの塑性挙動によるものと考えられる。ヒステリシス曲線の最小ひずみは繰り返し数 $N$ の

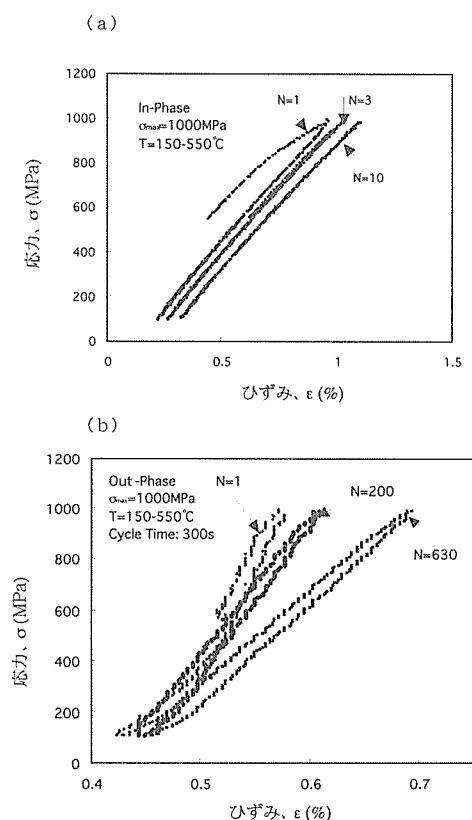


図4 応力-ひずみ曲線の繰返し数に対する変化、  
(a) 同期試験 (I-P)、(b) 逆同期試験 (O-P)

増加に伴って大きくなる。これは、一定温度 (500°C) 下の疲労試験で得られたヒステリシス挙動と同様の傾向を示している [5]。それに対しO-Pの場合、ひずみ範囲がI-Pに比べ約60%程度小さい。また、最小ひずみのシフトが比較的少ないのに対して、除荷時での曲線の傾きは繰返し数Nの増加に対して大きく変化している。さらに、ヒステリシス曲線は低応力側で非線形挙動を示す。これらは微視損傷の発生成長機構と密接な関連性を示している [6-7]。同様に、温度-ひずみ関係を繰返し数に対して示したものを図5に示す。I-P試験の場合、ひずみは温度の上昇と共に増加するが、O-Pでは逆に減少する。これは負荷の変化により生じるひずみと温度変化による熱ひずみとの相対的差により生じたものと考えられる。

図6にヒステリシス曲線から得られた最大と最小のひずみ (図6(a))、ひずみ範囲 (図6(b)) の変化をそれぞれ繰返し数に対してプロットしたものを示す破断までの繰返し数は、I-P試験では $N_f=12$ 、O-P試験では $N_f=630$ でI-P試験の方が低寿命を示した。I-P試験での最大ひずみは、初期サイクルから繰返し数の増加に伴い増加し、約1.1%を超えた時点で最終破断に至っている。それに対し、O-P試験では、10サイクルまで僅かに上昇し、その後一定となり、200サイクル付近から徐々に上昇し破断近傍では急激に上昇した。ひずみ範囲についても同様の傾向を示した

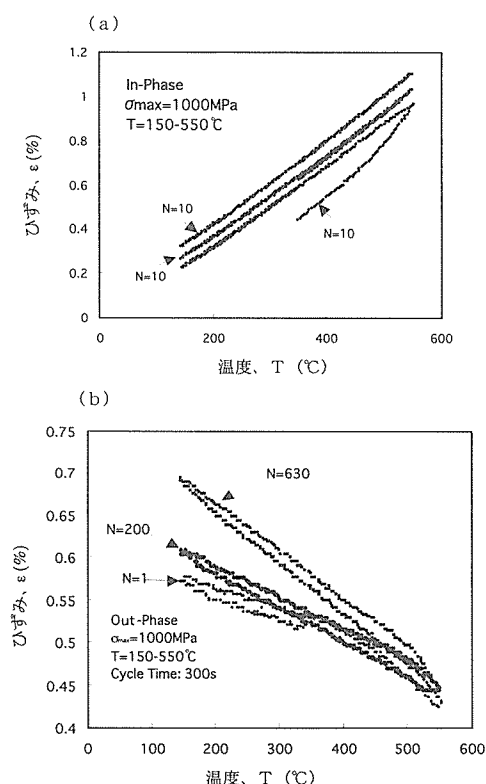


図5 ひずみ-温度関係の繰返し数に対する変化、  
(a) 同期試験 (I-P)、(b) 逆同期試験 (O-P)

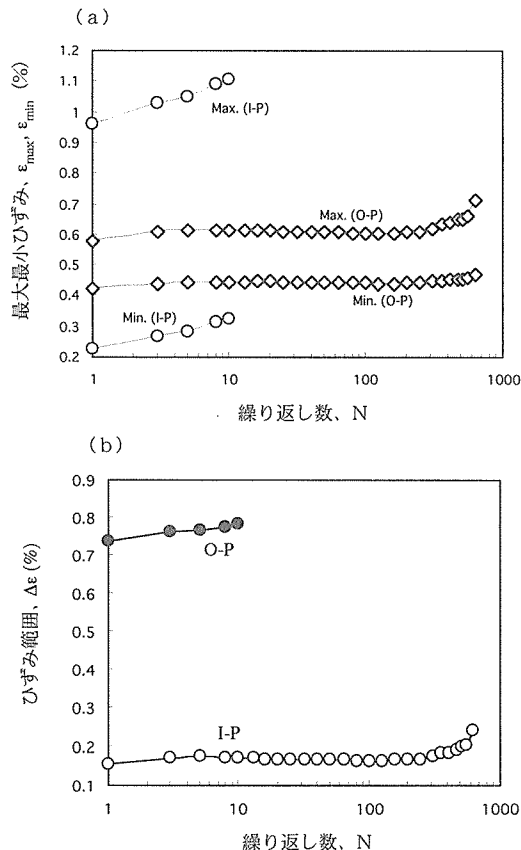


図6 ひずみと繰返し数との関係、  
(a) 最大と最小ひずみ、(b) ひずみ範囲



(図6(b))。この両者の相違は損傷進展機構が異なることに起因している。I-P試験では温度上昇と共に荷重も上昇するために、負荷によるひずみと熱ひずみが加算され、クリープの影響によるマトリックスの塑性ひずみが蓄積されて、最終的に最大ひずみが繊維の破断ひずみ(約1%)を若干超えた時点で複合材料の急速破壊が生じるものと考えられる。O-P試験では最大ひずみが約7.5%で最終破壊に至っている。これは破面観察の結果、試験片表面に多数のマトリックスき裂が生じていたことから、マトリックスき裂に依存した破壊と考えられる。

## 2) 破面観察

図7、8に代表的な破面観察例をI-PとO-P試験とで得られた結果をそれぞれ示す。I-Pでは破面全体にプルアウトが

観察され(図7(a))、マトリックスは延性破壊を示し急速破壊に生じるディンプルが僅かに観察される(図7(b))。界面は反応層とカーボンコーティング層間に剥離を生じており(図7(c))、繰返しによる繊維表面の損傷は殆ど受けていない。これらのことから、初期に反応層とカーボンコーティング層間の界面剥離を生じ、繰返し数の上昇に伴って剥離が成長したためにマトリックスの塑性ひずみの蓄積が生じたものと考えられる。一方、O-P試験ではI-P試験と同様にプルアウトが破面全体に観察されていたが、試験片表面には負荷方向に成長した多数のマトリックスき裂(図8(a))が認められ、複合材料内部に成長していた。またマトリックスき裂から急速破壊へ遷移する境界も明瞭に観察できる。急速破壊部ではI-P試験で観察されたような繊維間に生じたマトリックスの塑性ひずみの蓄積は認められ

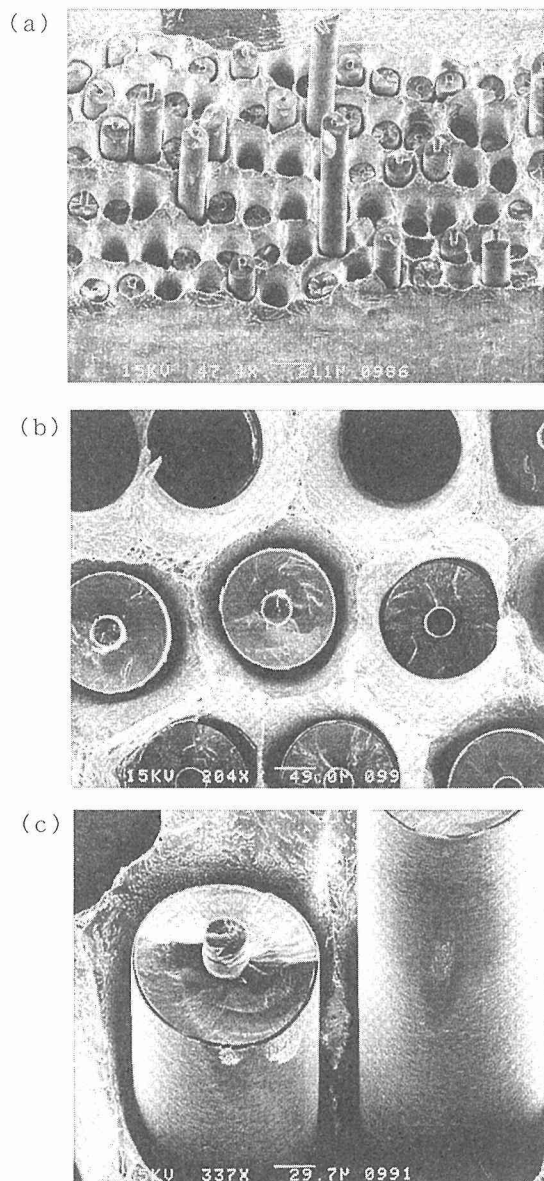


図7 同期試験後の破面観察の一例、  
( $\sigma_{\max}=1000\text{MPa}$ ,  $N_f=12$ )

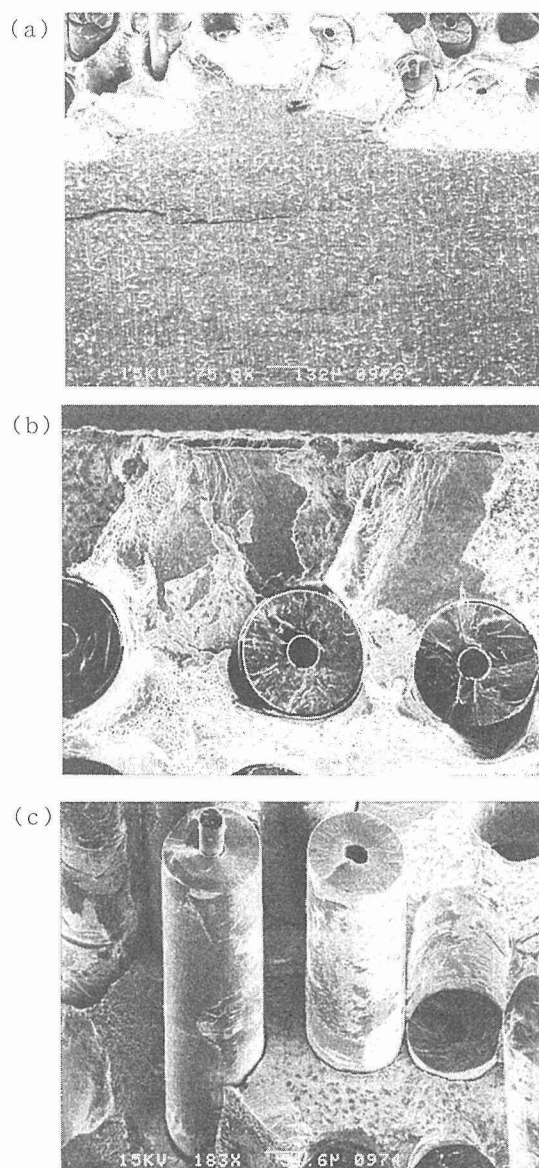


図8 逆同期試験後の破面観察の一例、  
( $\sigma_{\max}=1000\text{MPa}$ ,  $N_f=630$ )

ず、明瞭なディンプルを示していた（図8(b)）。これは表面に形成される脆弱な酸化皮膜が破壊されて、それが起点となつてき裂が発生し、繰返し数の上昇に従って内部に進展し、繊維がマトリックスき裂をブリッジしたものと考えられる。界面には繊維方向に相対的に硬い反応層で柔らかいカーボンコティング層が摩耗を受けた痕が認められ（図8(c)）、これはマトリックスと繊維との相対滑りによって生じたものと考えられる [5]。

### 3、3 除荷弾性率の変化

図9に応力ひずみ曲線から得られた除荷弾性率の変化と繰返し数との関係を示す。この除荷弾性率は文献 [3] と同様に定義した。除荷弾性率の変化はI-PとO-P試験とでは大きく異なる。O-P試験での除荷弾性率の減少挙動は、図中に示すように3つのステージに分類することができる。ステージIでは繰返し数 $N < 3$ 回までに急激に減少する。これは初期のマトリックス塑性緩和とマトリックス／繊維間の界面でのひずみのミスマッチによる剥離が生じたために減少したものと考えられる。ステージIIは $3 < N < 200$ 回でほぼ一定となり、界面やマトリックスの損傷が停滞しているものと考えられる。ステージII以降は、除荷弾性率は徐々に減少して最終破壊に至る（ステージIII）。ステージIIIは破面観察で明らかになったように、除荷弾性率の減少は主に試験片表面から発生した多数のマトリックスき裂の成長によるものと考えられる。

これに対しI-P試験では、明瞭なステージは認められず、除荷弾性率は繰返し数の増加に伴い徐々に減少した。これはクリープによるマトリックスの塑性ひずみの蓄積と界面の剥離に依存すると考えられる。

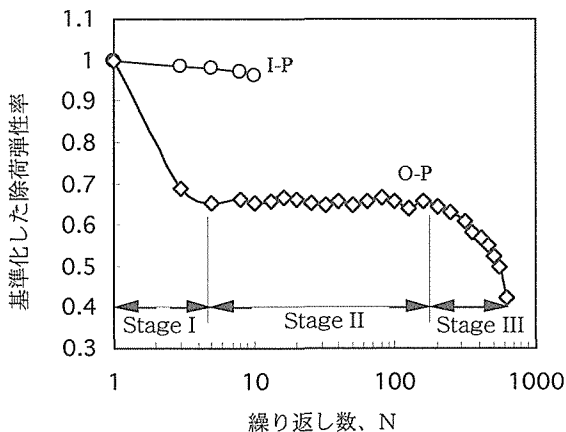


図9 基準化した除荷弾性率の変化と繰返し数との関係

### 4、結論

SiC繊維強化Ti-15-3合金基複合材料の熱疲労損傷進展過程と機械的性質に及ぼす影響について、同期試験（I-P）および逆同期試験（O-P）について検討した結果、以下の結

論を得た。

- 1) 同期試験と逆同期試験では破断寿命が大きく異なる。それは微視損傷進展挙動に依存し、同期試験ではクリープによるマトリックスの塑性ひずみの蓄積が支配的であるのに対し、逆同期試験では試験片表面の酸化皮膜を起点とした多数のマトリックスき裂の進展に依存すると考えられる。
- 2) 応力ひずみ曲線も同様に試験条件によって大きく影響を受ける。逆同期試験におけるひずみ範囲は同期試験でのひずみ範囲の約80%の減少を示した。これは負荷と熱応力によるひずみに依存する。
- 3) 応力ひずみ曲線から得られた除荷弾性率は、同期試験で明瞭なステージが認められなかったのに対し、逆同期試験では明瞭な3つのステージが認められた。

以上の検討により、同期試験と逆同期試験での寿命の差は微視損傷機構に依存すると考えられた。今後さらに、マトリックスの酸化挙動、速度依存性、応力依存性を定量的に評価する予定である。

### 5、参考文献

- [1] S. Q. Guo, Y. Kagawa and K. Honda, Metall. Trans. A, 27A (1996) 2843.
- [2] S. M. Russ, Metall. Trans. A, 21A (1990) 2234-2248.
- [3] X. J. Ning and P. Pirouz, J. Mater. Res., 6 (1991) 2234-2248.
- [4] Y. Kagawa, C. Masuda, C. Fujiwara and A. Fukushima, Life Prediction Methodology for Titanium Matrix Composites, W. S. Johnson, J. M. Larsen and B. N. Cox, Eds., ASTM STP 1253 (1996).
- [5] Y. Tanaka, Y. Kagawa, C. Masuda, Y.-F. Liu and S. Q. Guo, Metall. Trans. A, A30 (1999) 221.
- [6] T. P. Gabb, J. Gayda and R. A. MacKay, J. Composite Material, 24 (1990) 667.
- [7] M. Mirdamadi, W. S. Johnson, Y. A. Bahei-El-Din, and M. G. Castelli, Analysis of Thermomechanical Fatigue of Unidirectional Titanium Metal Matrix Composites, W. W. Stinchcomb and N. E. Ashbaugh, Eds., ASTM STP 1156 (1993).
- [8] S. Q. Guo, Y. Kagawa, J.-L. Bobet and C. Masuda, Mater. Sci. Eng., A220 (1996) 57-68.

### 研究発表

(口頭)

- 1) Fatigue properties of SiC/Ti-15-3 composite, C. Masuda, Y. Tanaka and Y.-F. Liu, TMS Annual Meeting, 2000.3, Nashville.

- 2) Effect of interface damage on fatigue crack properties for SiC fiber-reinforced Ti-15-3 matrix composite, TMS Annual Meeting, 2000.3, Nashville.
  - 3) 金属基複合材料における界面滑りの疲労き裂の発生寿命に及ぼす影響、日本金属学会2000年春季大会、2000.3.
  - 4) 金属基繊維複合材料の高温中における界面滑りの疲労き裂の発生寿命に及ぼす影響、各種環境下における繊維強化複合材料の力学特性研究会、2000.1.
  - 5) SiC/Ti複合材料の界面力学特性に及ぼす界面摩擦挙動の影響、日本機械学会材料力学講演会、1999.10.
  - 6) SiC/Ti-15-3複合材料の疲労寿命予測、日本金属学会1999年秋期大会、1999.11.
  - 7) SiC/Ti-15-3複合材料の高温疲労き裂進展特性、日本機械学会1999年度年次大会、1999.7.
  - 8) Experimental and numerical study of transverse cracking in cross-woven fiber-reinforced composites, Y.-F. Liu, Y. Tanaka, C. Masuda, 20th International Congress of Theoretical and Applied Mechanics, 2000.8, chivago.
  - 9) Effect of interface damage on fatigue crack growth for SiC fiber-reinforced Ti-15-3 matrix composite, Y. Tanaka, Y.-F. Liu and C. Masuda, 10th Iketai Conference, 2000.6, Karuizawa.
  - 10) Experimental and numerical study of transverse cracking in cross-woven fiber-reinforced composites, Y.-F. Liu, Y. Tanaka and C. Masuda, 10th Iketani Conference, 2000.6, Karuizawa.
- (誌上)
- 1) Debonding Mechanisms in the Presence of an Interphase in Composites, Y.-F. Liu, Y. Tanaka and C. Masuda, Acta Materialia, Vol. 46, pp.5237-5247, (1998).
  - 2) Microstructure and role of outermost coating for strength of SiC fiber, S. Q. Guo, Y. Kagawa, Y. Tanaka and C. Masuda, Acta Materialia, Vol. 46, No. 14, pp. 4941-4954.(1998).
  - 3) Microstructural characterization of interface in SiC fiber-reinforced Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn matrix composite, S. Q. guo, Y. Kagawa, H. Saito, C. Masuda, Mat. Sci. Eng., A246, p25-35, (1998).
  - 4) Observation of Fatigue Damage Process in SiC Fiber-Reinforced Ti-15-3 Composite at High Temperature, Y. Tanaka, Y.-F. Liu, and C. Masuda, Metall. Trans. A, 30A, pp. 221-229, (1999)
  - 5) Numerical analysis of the interfacial problem in continuous fiber ceramic composites, Y. Kagawa and C. Masuda, Computational Materials Design, Edited by T. Saito, Springer Series in Materials Science, Voi. 34, p257-289, (1999).
  - 6) In-Situ Detection of Fiber Break and Analysis of its Effect on Stress Transfer during Tensile Tests of a Metal Matrix Composite, Y.-F. Liu, Y. Tanaka and C. Masuda, Composites Part A:Manufacturing and Applied Sciences, Vol. 30, pp. 1243-1249, (1999).
  - 7) Effect of Interfacial debonding and Sliding on Matrix Crack Initiation during Isothermal Fatigue of SCS-6/Ti-15-3 Composites, Y.-F. Liu, Y Tanaka and C. Masuda, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 31A, pp. 2637-2645 (2000).
  - 8) Effect of interface damage on the fatigue crack growth for SiC fiber reinforced Ti-15-3 alloy composite, Y. Tanaka, Y.-F. Liu and C. Masuda, Trans. ASME, accepted for publication, Dec. 2000.

# 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

科学技術振興調整費 重点基礎研究

有沢俊一<sup>1,2</sup>、Hanping Miao<sup>2\*</sup>、藤井宏樹<sup>1,2</sup>、石井明<sup>1</sup>、

高野義彦<sup>1,2</sup>、羽多野毅<sup>1</sup>、佐藤吉正<sup>3§</sup>、戸叶一正<sup>1,2,3</sup>

1：金属材料技術研究所第1研究グループ、

2：科学技術振興事業団、

3：筑波大学、

\*現在：Oxford Instruments

§現在：野村総合研究所

平成11年度～平成11年度

## 要約

最近Bi2212超伝導体が銀基板上に非常に簡便な方法によって極薄リボン状結晶として成長することが当研究所で見出された。このような特異な形状の試料は新しい応用の可能性を示唆するものである。本作製法によれば、超伝導薄膜が極めて低い初期コストで高い再現性よく速い製膜速度で量産可能であり、工業化には極めて適している。以上のように大きな可能性を持った新しい作製技術であるが、この研究は近年明らかになったばかりであり、成長機構など未知の部分が多く、プロセスを改善する上での問題となっている。このため本課題では超伝導特性、結晶性の解明、さらに成長機構の解明を行い、また実用的観点から熱処理時の再結晶による基板の平滑性の低下を抑制する方法を明らかにした。

## 1. 緒言

酸化物超伝導体の作製手法としてはこれまでさまざまな方法が考案されてきたが、最近Bi2212超伝導体が銀基板上に非常に簡便な方法によって極薄リボン状結晶として成長することが当研究所で見出された。このような特異な形状の試料は新しい応用の可能性を示唆するものである。このため、良質のリボン状極薄結晶を得られるということは、そのユニークな形状を生かし、超伝導デバイスなどをはじめ、従来になかった新たな応用への可能性を開くものである。またこの手法は新たな薄膜の作製手法としても有望である。薄膜の作製にこれまで一般的な真空装置を用いることなく、常圧下で高速に結晶性のよい薄膜を得られる可能性がある。実現すれば低い初期コスト、高い再現性、速い製膜速度、量産性など工業化には極めて適しており、実用上の意義は大きい。以上のように大きな可能性を持った新プロセスであるが、この研究は端緒についたばかりであり、成長機構をはじめ未知の部分が多く、作製条件の最適化などに課題を残している。本研究では薄膜の作製、評価、成長機構の解明、製膜条件の最適化など、この新プロセスをさまざまな観点から探ることを目的とした。まず、この方法により作製された帯状のBi2212超薄膜の超伝導特性、結晶構造について研究を行った。また、これまで成長機構が未解明であることは温度パターンなど作製プロセスの最適化を行ってゆく上で大きな障害となっていた。このため帯

状結晶の高温顕微鏡による成長過程の直接観察をはじめ、他の手法と組み合わせることにより成長機構を探る実験を行った。さらに、帯状結晶の作製時には熱処理に際し、銀基板の再結晶化による表面平滑性の低下が認められるため、実用化に際しては問題となる可能性がある。本研究ではこの平滑性に関しても改善を試みた。

## 2. 研究の内容・成果

本課題で研究を行った帯状結晶は非常に簡略に超伝導薄膜を作製可能な方法である。図1に帯状薄膜の作製方法の概略を示す。銀の基板上にBi-2212超伝導体の焼成ペレットを置き、サンプルを管状電気炉にて酸素雰囲気中で熱処理を行う。基板としては銀の圧延多結晶板、圧延多結晶テープ、銀多結晶蒸着膜、銀単結晶ペレットなどさまざまなものを使用することができる。また原料物質としては焼成ペレット以外にも、粉末や溶媒に分散させたペーストなどでも作製可能である。熱処理における温度条件にはさまざまなものを採用したが、いずれも部分溶融徐冷法に基づいており、その代表的な温度パターンを図2に示す。

このようにして作製された典型的な帯状結晶の顕微鏡写真を図3に示す。この写真は原料となる焼成ペレットから少し離れた部分の、帯状結晶のみが観察される部分のものである。さきに述べた処理を行うことによって、この図のような帯状の薄膜が成長する。長さは数百ミクロン、幅十数ミクロン、厚さはサブミクロンオーダーであり、その成長

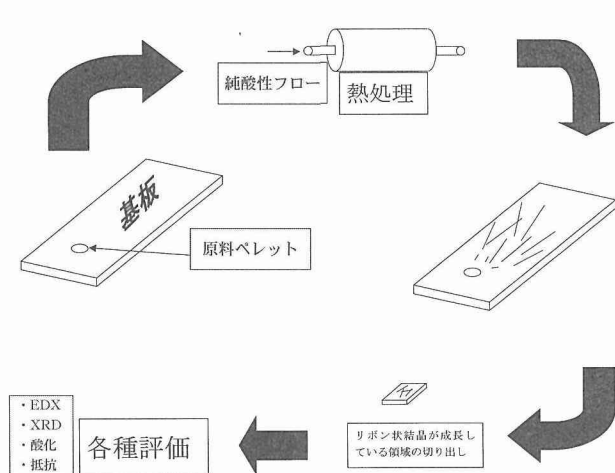


図 1. 帯状結晶の作成手順の模式図

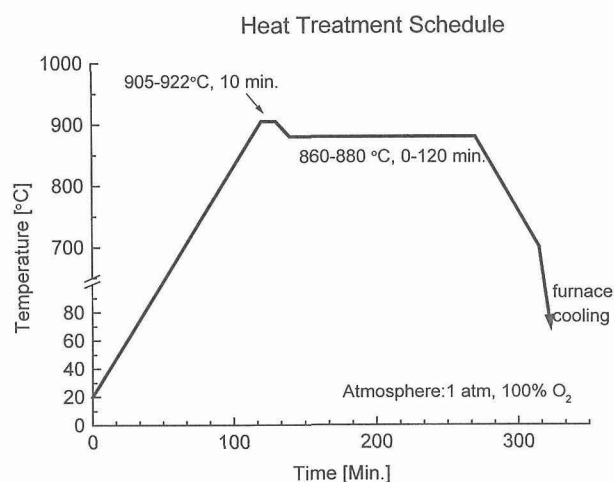


図 2. 帯状結晶作成時の代表的な熱処理温度パターン

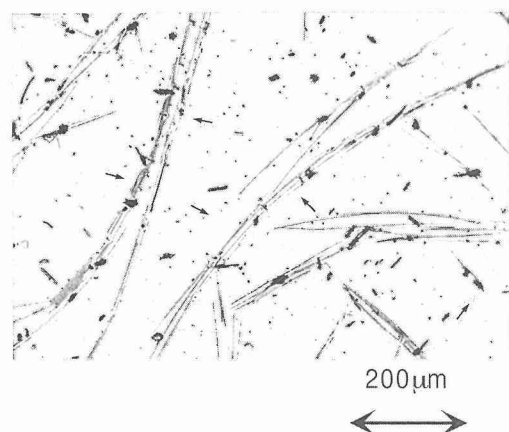


図 3. 帯状結晶の光学顕微鏡写真。帯状結晶の一部を矢印で示しているが、これらの縦横に走る組織が帯状結晶である。

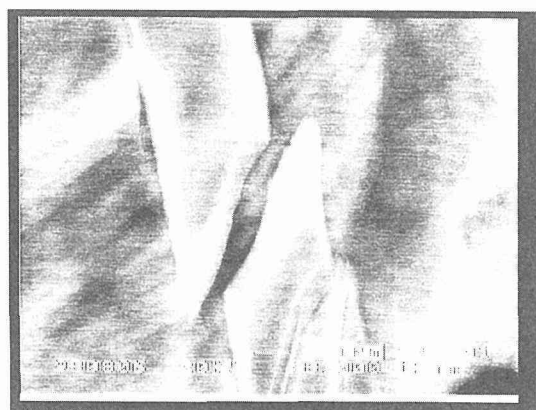


図 4. 帯状結晶の走査電子顕微鏡写真。基板ごと折り曲げて破断させた部分を観察している。

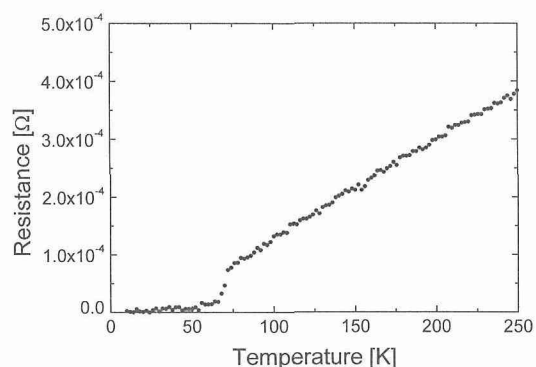


図 5. 帯状結晶の電気抵抗の温度依存性。約75Kで電気抵抗の低下が観測されている。

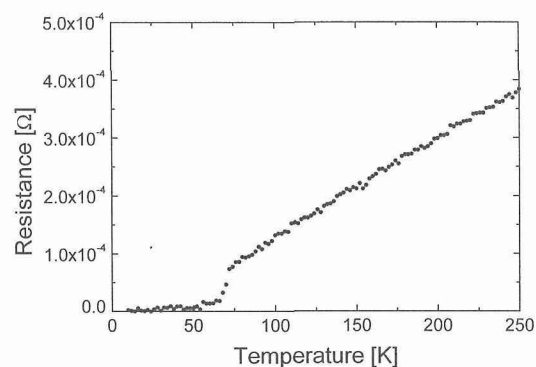


図 6. 帯状結晶の磁化の温度依存性。基板ごと測定したデータ (A) からの基板のみの結晶 (B) を差し引いたものが (c) である。約80Kで超伝導転移が観測された。

様式からそれぞれの帯状結晶は単結晶であると推測される。作製された薄膜を走査電子顕微鏡で観察すると図4のようになる。これは、基板の銀テープを折り曲げて帯状結晶を破断させてその部分を観察したものである。写真からわかるとおり、この部分ではおよそ1ミクロン程度の厚さと10ミクロン程度の幅である。

この帯状薄膜の電気抵抗の温度依存性を図5に示す。これは銀テープ上に作製した帯状結晶の密集している部分を

切り出し、基板ごとその電気抵抗を測定したものである。約75 K付近で明確な超伝導転移が観測された。また、磁化測定による超伝導転移の様子をSQUID（超伝導量子干渉磁束計）により測定すると図6のようになる。これも電気抵抗と同様に基板ごと測定したものである。このため、測定データ（図6 A）から別途測定した基板の銀テープのみの磁化（図6 B）を別途測定し、差し引いて帯状結晶の磁化（図6 C）を求めた。およそ80 K近い温度で超伝導転移が開始していることが明確に観測された。以上のような結果から非常に簡便な方法で帯状という特異な形状を持つ薄膜が、複雑な真空装置を用いて作られた薄膜に匹敵する良い超伝導特性を示すことが明らかとなった。

結晶構造はどのようになっているかを明らかにするために、X線回折装置による評価を行った。図7に $\theta$ - $2\theta$ スキャンを行った結果を示す。この試料も超伝導性の評価の場合と同様、帯状結晶が多数成長している部分を切り出して測定を行った。図に示す通り、若干の $\text{Bi}_2\text{SrO}_4$ などの不純物相や $\text{Bi}_2201$ 相などが認められるが、概ね良好な $\text{Bi}_2212$ 相が生成していることが確認された。このデータを格子定数精密化プロットにより解析したところ（参考文献[1]）、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ といたした場合、ほぼ $n=1.95$ であることが確認された。以上のような結果から、帯状薄膜には $\text{Bi}_2212$ 相に若干の $2201$ 相がインターグロースしているものと考えられる。X線回折はある程度巨視的な構造をこのため断面を透過電子顕微鏡により観察を行ったところ、図8に示すような結果が得られた。図に示すとおり大部分は $2212$ 相であるが、一部に $2201$ 相がインターグロースしていることが直接的に明らかとなった。

これまでの超伝導特性の評価は、電気抵抗によるものも磁化によるものも全て多数の帯状結晶が成長した部分をマクロに評価したものであった。このため、「本当に一本一本の帯状結晶が超伝導となっているのであろうか」という疑問が呈される。そこで我々は走査型SQUID顕微鏡による帯状結晶の直接観察を、セイコーインスツルメンツ株式会社の協力により行った。図10にその観察結果を示す。ヘリウムフローにより約10 Kの温度で約1 Gaussの弱磁場中において観察を行ったものである。図に示す通り、マイスナー効果による帯状の磁気構造が確認された。

作製された帯状結晶の試料には、帯状結晶以外にもいくつかの構造が見られる。このためオージェ電子分光測定装置によりそれらの構造の表面組成分析を行った。図11の(a)~(e)にその代表的な構造を示す。図11(a)は帯状結晶の部分である。 $\text{Bi}$ - $\text{Sr}$ - $\text{Ca}$ - $\text{Cu}$ - $\text{O}$ 及び基板の銀が検出された。(b)は山状の不純物相であり、 $\text{Sr}$ は検出されなかった。(c)はSEM像で見る限り帯状結晶のように見えるが、これも(b)同様 $\text{Sr}$ の存在が認められない組織である。(d)は短冊状の組織であるが、この部分からも $\text{Sr}$ は検出されず、またこの領域からは酸素の存在も認められなかった。また、SEM像から

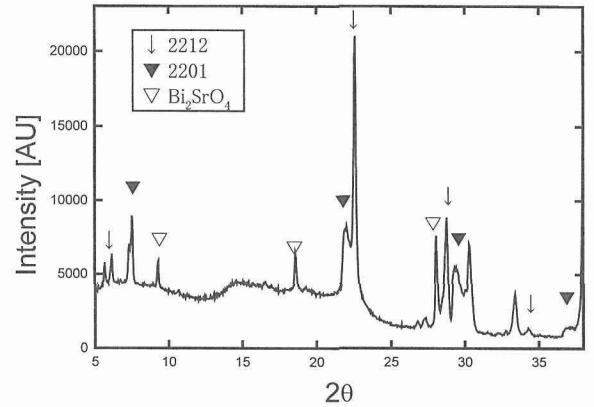


図7. 帯状結晶のX線回折パターン。 $\text{Bi}_2212$ 相の他に若干の $2201$ 相、 $\text{Cu}$ -free相などが検出された。

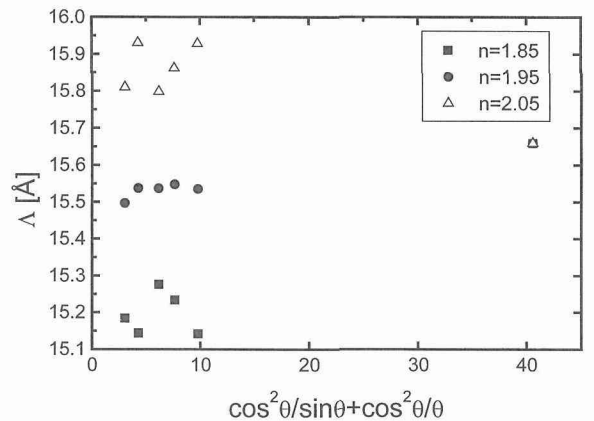


図8. X線回折パターンの格子定数精密化プロット（参考文献1）。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ とした場合ほぼ $n=1.95$ となることがわかる。

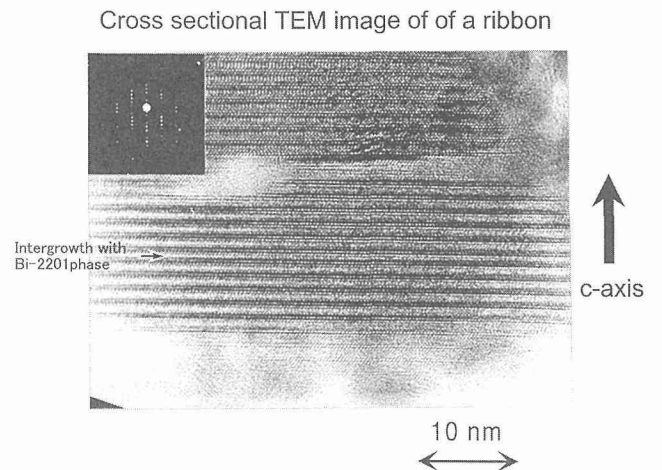
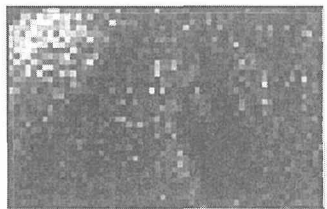


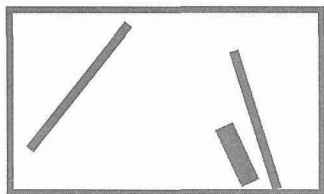
図9. 帯状結晶の断面透過電子顕微鏡写真。ほぼ $\text{Bi}_2212$ 相であるが、一部に $\text{Bi}_2201$ 相がインターグロースしている様子が観察される。巨視的なデータであるX回折の結果とよく符合する。



Observation of ribbon-like thin films  
Scanning SQUID Microscope



Ribbon-like thin films/Ag/Cr/MgO



By Courtesy of Seiko  
Instruments Incorporated

図10. 帯状結晶の走査スクイッド顕微鏡像。  
上：走査スクイッド像。帯状の磁気構造が現れている。  
下：上図の模式図。

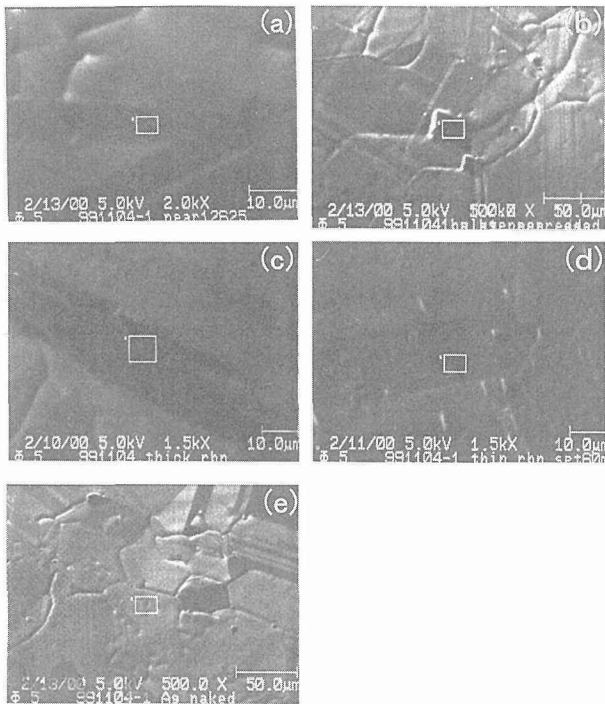


図11. オージェ電子分光による組成分析を行った部分のSEM像。  
結果は表1に示されている。

表1. オージェ電子分光による組成分析結果。  
(a)～(d)は図11の各部分と対応している。

	Bi	Sr	Ca	Cu	O	Ag	ELEMENTS
Ribbon-like thin film: (a)	1	1.0	1.0	0.69	2.3	0.35	B-Sr-Ca-Cu-O
Bulky Mountainous: (b)	1	U	0.07	0.68	0.32	0.39	Bi-Ca-Cu-O
Dark region: (c)	1	U	0.14	1.28	0.67	0.33	Bi-Ca-Cu-O
Thin strip: (d)	1	U	0.07	U	U	0.34	Bi-Ca
Substrate: (e)	1	U	0.07	0.02	U	0.35	Bi-Ca-Cu

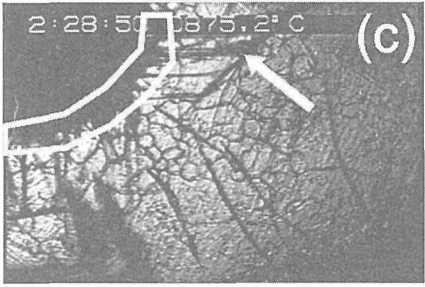
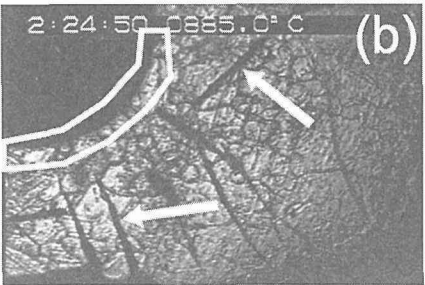
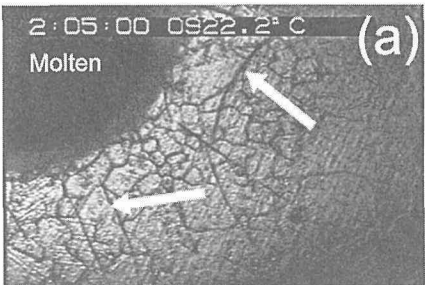


図12. 高温顕微鏡による成長過程のその場観察  
(a)は熱処理中の最高温度での部分熔融状態。最高温度には10分間保たれるが、そのうち5分間が経過した時点での様子。この温度領域ではBi2212相は存在し得ず、Bi-free相などが成長しているものと考えられる。(b)は冷却中885℃での写真、(c)はさらに4分後、875℃まで冷却した時の状態である。(a)図の矢印の部分を追ってみると、部分熔融状態で薄く出来てくる組織はBi2212相ではないが、冷却されるにしたがって幅広く厚くなってゆく。(b)の温度まで冷却されてくると、Bi-2212相が出現する温度領域となってくる。(b)から(c)までの4分間、温度差にして10℃の間にかなりの成長が見られる。

はなにもない、銀基板のみと思われる部分(図(e))の部分からもCa及びCuが検出された。

帯状結晶の成長機構を明らかにする目的で、高温顕微鏡により成長過程のその場観察を行った。図12(a)は熱処理中の最高温度での部分熔融状態。最高温度には10分間保たれるが、そのうち5分間が経過した時点での様子である。この温度領域ではBi2212相は存在し得ず、Bi-free相などが成長しているものと考えられる。(b)は冷却中885℃での写真、(c)はさらに4分後、875℃まで冷却した時の状態である。(a)図の矢印の部分を追ってみると、部分熔融状態で薄く出来てくる組織はBi2212相ではないが、冷



却されるにしたがって幅広く厚くなってゆくのが観察される。(b)の温度まで冷却されてくると、Bi-2212相が出現する温度領域となってくる。(b)から(c)までの4分間、温度差にして10℃の間にかなりの成長が見られる。矢印で示した帯状結晶が厚く幅広く成長していくと同時に、左上の原料ペレット部分の周囲では板状の結晶が成長し、さらにそこから帯状結晶が成長していることが観察される。

高温顕微鏡での観察により冷却中880℃～820℃の温度範囲でドラスティックに帯状結晶は成長することが判明した。このため、880℃において2時間保ったのち徐冷するという熱処理を高温顕微鏡下で行ったところ、最初の30分程度は結晶が徐々に成長してゆくが、その後は成長が停止し、やがて成長した結晶が縮小してゆくという現象が観測された。これはある段階で結晶の成長が停止し、その後結晶の蒸発により縮小してゆくものと考えられる。しかし、この段階でも原料ペレットはまだ多量に残っている。このため原料ペレットからの気相での物質移動によって帯状結晶が生成されると仮定すると、成長が持続すると考えられるため矛盾が生じる。高温で銀基板表面に薄く原料物質が液相で広がり、これが凝集して帯状結晶に成長してゆくものとするのが自然である。その生成する場所が、高温で存在する相ができている部分の周囲であることから、Bi-freeなどの相を核として結晶成長が進行するものと推定される。

これまでの結果から、帯状結晶は原料が液相で広がることにより生成するものと考えられる。そこで我々はパターンを切った銀薄膜を作製し、その上に帯状結晶を成長させる実験を行った。作製した帯状結晶の写真を図13に示す。これは、酸化マグネシウム単結晶基板(100)上にスパッタリング法により銀薄膜を蒸着して銀薄膜にパターンを切ったものである。図の明るい部分は銀の蒸着されている部分、暗い部分は銀が蒸着されておらず、酸化マグネシウム基板が剥き出しとなっている部分である。図の右上のほうから銀薄膜上を帯状結晶が成長してゆく。しかし銀の薄膜がない、酸化マグネシウムが剥き出しの部分に達すると帯状結晶は成長を停止する。この結果から、銀のパターニングを行うことにより、銀の部分にのみ選択的に帯状薄膜を作製可能であることが明らかとなった。このことは、薄膜そのものを複雑な工程により加工することなく、基板の加工を行うだけで任意の形状の薄膜を得ることができる可能性を示している。また、帯状結晶の成長には基板の表面粗さが大きく影響していることも明らかとなった。これらの結果は基板と原料物質の濡れ性の違いにより生じているものと考えられる。

以上まで述べてきた試料は、全て多結晶体の銀基板上に作製してきたものである。多結晶上に作製した場合、銀基板の表面は再結晶化により結晶粒の粗大化が起こり、結晶粒界の部分で溝が生じる。この結晶粒界を通じて原料物質

の拡散が起きている可能性も考えられる。そこで、銀の単結晶上に帯状結晶を成長させる実験を行った。図14は銀の単結晶ペレット上に帯状薄膜を作製した試料である。この領域は部分溶融状態で液相が薄く広がった領域であると考えられる。

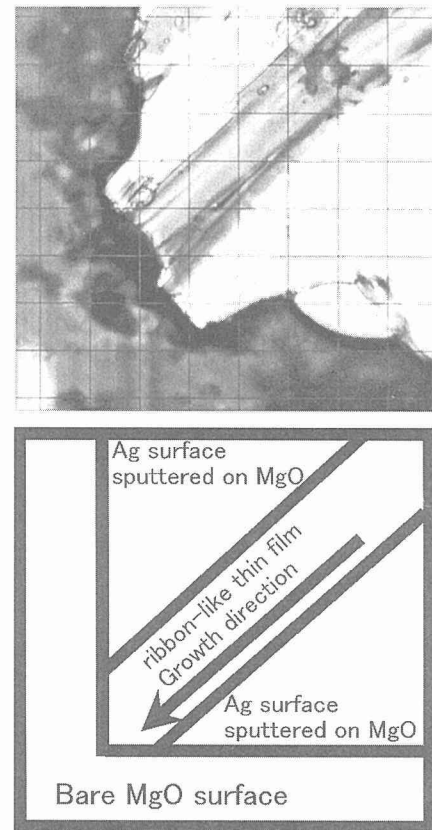


図13. パターンを切った銀薄膜上に成長させた帯状結晶。明るい部分がMgO上に銀を蒸着してある領域、暗い部分は銀が蒸着されておらずMgO表面が剥き出しとなっている領域。右上の方向から帯状結晶が銀薄膜上を成長してくるが、MgO表面では成長しない様子が観察される。

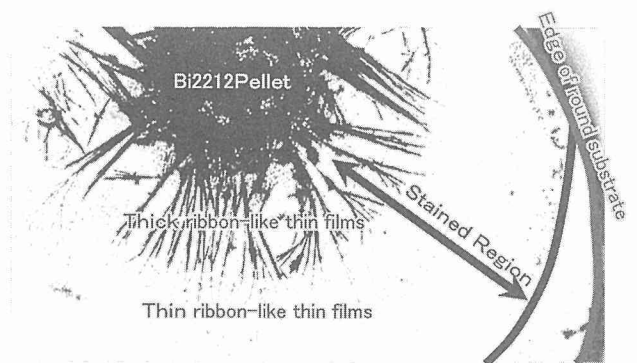


図14. 銀単結晶上に成長させた帯状結晶。

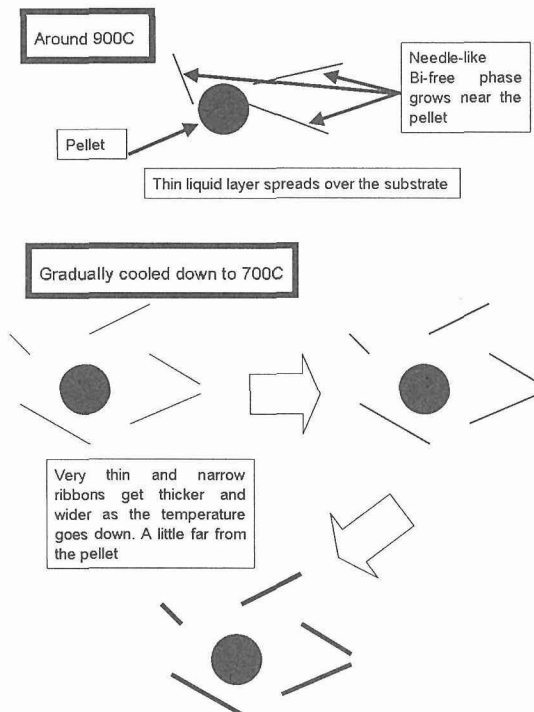


図15. 帯状結晶の成長モデル。本文参照。

図15にこれまでの結果から推測される帯状結晶の成長モデルの模式図を示す。試料の昇温に伴い、原料物質は部分熔融状態となる。900℃以上の温度では針状のBi-free相および熔融状態の液相が生成する。この液相は非常に薄く原料ペレットを中心に基板上を拡がって行く。徐々に温度を下げてゆくと、このBi-free相を結晶成長のコアとして、薄く広がった液相が凝集してゆくことによりこの特異な形状の結晶が生成してゆくものと考えられる。

これまで本研究では帯状薄膜の作製、超伝導特性の評価、結晶構造の評価、作製過程の直接観察、成長モデルについて述べてきた。緒言でも述べたとおり、帯状結晶は

1. 微細加工を行うことなく自然に幅の狭い単結晶薄膜が得られる
2. 高価な真空装置を用いて煩雑な工程を経ることなく電気炉で薄膜が作製できる。
3. 電気炉で多数同時に作製可能なので量産性が極めて高い。
4. 基板にパターンニングを施すことにより形状をコントロール可能である。

などの特徴を持つため、SQUID素子など超伝導体の工業的な応用に極めて適していると考えられる。しかしながら、現状の作製法では900℃以上という銀の融点に近い温度での熱処理を必要とするため、銀基板の再結晶により基板表面が荒れてしまうという問題があり、実用化を目指す上での障害となっている。デバイス等への応用のためには平

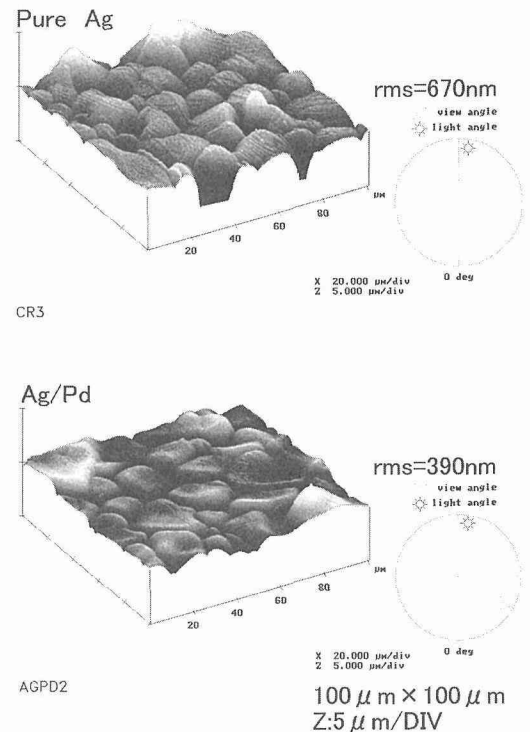


図16. 銀基板上に作製（観察は帯状結晶のない基板部分）  
上：純基板、下：銀・パラジウム合金基板

滑性の向上は必要不可欠である。このため本研究ではこの問題を克服するために基板を合金化することにより再結晶による表面の荒れを低減することを試みた。銀に添加する材料としては、

- 1) 銀より融点が高く銀と全率固溶する。
- 2) 高温の酸素雰囲気中で安定である。

という条件を満たすものとして、パラジウムを採用した。Pdの融点は1550℃であり、銀とは全率固溶するため添加量に従いほぼ直線的に融点が増加する。

図16に原子間力顕微鏡による表面形状の測定結果を示す。いずれも基板上に帯状薄膜を作製した試料の表面の、帯状薄膜のない基板部分を観察したものである。純銀の基板に作製したものは平均自乗荒さ(Rms値)が670nm程度であったが、Pdを30%添加した基板を用いた場合390nm程度に低下し、荒さがほぼ半減するという結果が得られた。Pdの添加量を40%以上にすると帯状結晶は成長しなくなるため、Pd合金化による平滑性の向上はこれがほぼ上限と思われる、さらなる平滑化には別の手法を組み合わせる必要があると考えられる。

### 3. 結言

Bi-2212の超伝導超薄膜が真空装置などを用いずに非常に容易な方法で作製可能であることが示された。生成された薄膜は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ の超伝導相を持ち、電気抵抗測定・磁気測定により絶対温度70K以上の超伝導転移温度を

示すことが確認された。高温顕微鏡による成長過程のその場観察によれば、熱処理における最高温度905℃前後での半熔融状態において、針状のBi-Free相が生成する。その後の冷却過程において700℃～780℃程度の範囲で針状結晶などを核としてリボン状結晶が成長してゆく。この過程では、リボン状結晶の数が増えてゆくのではなく、核となる薄く短い結晶が徐々に厚く長く成長してゆく。また、この成長温度において長時間保持した場合には、最初の30分～1時間程度は成長が持続するがその後成長は停止し、さらには後退してゆく。一方、リボン状結晶やその他の組織が見られない、銀のみで他の組織が存在しないように見える表面からも、EDX及びオージェ電子分光測定によればBi等が表面に存在することが確認できる。これらの結果および他の実験事実を総合すると、はじめに原料ペレットの周囲の銀基板上に薄く液相が拡がる。Bi-Free相などを核として、徐冷中に基板表面上に拡がった原料物質が凝集してゆくことによりリボン状結晶は生成されるものと考えられる。これまでリボン状結晶は液相成長なのか気相成長なのかさえ不明であったが、本研究により成長機構が明らかとなった。また、銀基板にパラジウムを添加することにより表面平滑性の向上が図れることが見出された。

#### 研究発表

- 1) 有沢他、99年春季低温工学会、「銀基板上へのリボン状Bi-2212結晶の作製と評価」
- 2) Arisawa et al. IUMRS-International Conference on Advanced Materials. Beijing, China, 1999. "New Method for Preparing Extremely Thin  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$  Ribbon-like Films on Silver Substrates and their Superconducting Properties."
- 3) S. Arisawa et al. International Conference on Molecular and Oxide Superconductors. Stockholm, Aug. 1999. "In-situ observation of the growth of ribbon-like thin films of Bi-2212 on Ag substrates and their superconducting properties."
- 4) 有沢他、99年秋応物学会、神戸「銀基板上へのリボン状Bi-2212超伝導薄膜の新作製法2」  
S. Arisawa et al. European Conference on Applied Superconductivity, Barcelona, Spain. Sep. 1999. "New Method for Fabricating Ribbon-like Thin Films of Bi-2212 on Ag Substrates and their Superconducting Properties."
- 5) Arisawa et al. Materials Research Society 1999 fall meeting, Boston, Massachusetts. USA. Nov. 1999. "Direct Observation of the Growth of Ribbon-like Thin Films of Bi-2212."
- 6) Arisawa et al. M<sup>2</sup>S2000, Houston, Texas, USA. Feb. 2000.
- "Small area Characterization of the Ribbon-like thin films of Bi-2212."
- 7) 2000春季金属学会、横浜国立大学、横浜  
「Bi-2212リボン状薄膜の高温顕微鏡による成長過程のその場観察」  
有沢俊一、Hanping MIAO、高野義彦、石井明、佐藤吉正、羽多野毅、戸叶一正  
2000年3月
- 8) 2nd International Symposium Intrinsic Josephson Effects and Plasma Oscillations in High-Tc Superconductors (Plasma2000)東北大学、仙台  
Growth Mechanism of Bi-2212 Ribbon-like Thin Films  
Shunichi Arisawa, Hanping Miao, Yoshihiko Takano, Yoshimasa Satoh, Akira Ishii, Takeshi Hatano, and Kazumasa Togano.2000年8月
- 9) 2000秋季応用物理学会Bi-2212超伝導体のリボン状結晶の成長機構  
有沢俊一、Hanping MIAO、高野義彦、石井明、佐藤吉正、羽多野毅、戸叶一正  
北海道工業大学（札幌）平成12年9月
- 10) Applied Superconductivity Conference 2000 (ASC2000)  
Shunichi Arisawa, Hanping Miao, Yoshihiko Takano, Yoshimasa Satoh, Akira Ishii, Takashi Mochiku, Takeshi Hatano, and Kazumasa Togano. Study on the Growth Mechanism of the Ribbon-like Thin Films of Bi-2212

#### 論文発表

- 1) S.Arisawa, H.Miao, H.Fujii, A.Ishii, S.Labat, T.Hatano, K.Togano. "Preparation and Superconducting Properties of Extremely Thin  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$  ribbon-like Films on Silver Substrates." *Physica C* **314**, 155-162(1999).
- 2) Shunichi ARISAWA, Hanping MIAO, Hiroki FUJII, Akira ISHII, Stephane LABAT, Takeshi HATANO and Kazumasa TOGANO. "New Method for Preparing Extremely Thin  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$  Ribbon-like Films on Silver Substrates and their Superconducting Properties." *Physica C*. **337**, 229(2000).
- 3) S. Arisawa, H. Miao, H. Fujii, A. Ishii, Y. Takano, S. Labat, T. Hatano and K. Togano. "In-situ Observation of the Growth of Ribbon-like Thin Films of Bi-2212 on Ag Substrate." *J. Low Temp. Phys.* **117**, 629-633(1999).
- 4) S.Arisawa, H.Miao, H.Fujii, A.Ishii, Y.Takano,

Y.Satoh, T.Hatano, and K.Togano.

"New method for fabricating ribbon-like thin films of Bi-2212 on Ag substrate and their superconducting properties." Proceedings of EUCAS '99. in press.

5) Growth mechanism of Bi-2212 Ribbon-like Thin Films. Physica C in press.

#### 特許

有沢俊一、戸叶一正、羽多野毅、ミャオ・ハンピン、「リボン状酸化物高温超伝導体の薄膜の製造方法」平成11年特願平11-49114、平成11年2月25日

#### 参考文献

[1] T. Hatano, K. Nakamura, H. Narita, J. Sato, S. Ikeda, and A. Ishii, J. Appl. Phys. 75(1994)2141.

# 極低温表面反応場における金属初期酸化に関する研究

科学技術振興調整費 重点基礎研究

第2研究グループ

矢田 雅規、齋藤 有紀、石岡 邦江、北島 正弘、  
佐々木泰造、八木 晃一

平成11年度

## 要約

熱活性が凍結される極低温の金属表面において酸化反応が如何に進行するのか？ その初期酸化における酸素分子の吸着・解離反応過程について、Cu(001)表面を対象に分子論的見地から検討した。その結果、表面酸化反応には大別して2つの解離吸着過程が存在することが明らかとなった。一つは、表面に入射したO<sub>2</sub>分子が一旦表面上に捕獲され、そこで熱活性化されて解離する過程。他の一つは、表面に衝突したO<sub>2</sub>分子が自らの持つ並進エネルギーにより直接活性化して解離する過程である。極低温表面においては、熱活性はほとんど起きず、直接活性化過程を経た解離吸着が優先的となる。この直接活性化障壁の高さは約0.33 eVと見積もられ、これより高いO<sub>2</sub>分子並進エネルギーを持ったO<sub>2</sub>分子が表面に入射されるとこの解離吸着は促進する。

## 1 緒言

超伝導性、磁性、誘電性、光学特性等に顕著な物性を示す金属酸化物は、Siに代わる次世代の電子・光学デバイス材料として注目されている。このデバイス化を実現するためには、金属酸化物を非平衡状態において原子オーダーで制御しながら格子形成・積層する技術の確立が必要とされる。本研究は、熱活性が凍結される極低温の金属表面上で金属酸化物が合成される反応過程と酸化物格子の形成機構を調べ、非平衡状態における金属酸化物格子の制御形成技術を開発する上で重要となる基礎的知見を得ることとする。

## 2 実験方法

金属酸化物格子を形成するための金属基板の代表として、銅の単結晶基板：Cu(001)を用いた。金属酸化反応に関する諸測定は、極高真空雰囲気下(真空度： $\sim 10^{-12}$  Torr)で行った。これは、酸化物格子形成時や測定時における系への不純物原子の混入をできる限り抑えるためである。また、各々の測定の前には、基板表面をアルゴンイオン衝撃(イオンエネルギー：0.5 keV)およびアニール( $\sim 500$  K、20min)の繰り返しにより基板表面の清浄化を行った。表面清浄化の度合いおよび表面構造とその完全性については、それぞれオージェ電子分光法および低エネルギー電子回折法あるいは反射高エネルギー電子回折法を用いて評価した。基板の冷却には超高真空対応の液体ヘリウムクライオスタット冷却装置を用い、クライオスタットのヘッドに設置した試料ホルダーにて基板を極低温( $\sim 20$  K)に

冷却した。この試料ホルダーはまた、電子衝撃加熱により600 Kまで加熱することができる。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<sub>2</sub>分子を基板表面に入射し、分子線散乱法を用いて酸化物格子形成の初期過程を解析した。分子線散乱法とは、表面に反応分子を入射し、表面に吸着する分子の確率、表面から散乱・脱離する分子の空間強度、並進速度分布等を計測する方法である。また、表面電子回折法および電子分光法を用いて表面反応に伴う表面構造・表面組成の変化を観察し、酸化物格子形成過程を調べた。

## 3 結果と考察

Cu(001) 清浄表面上O<sub>2</sub>分子の解離吸着反応は、直接活性化過程により進行する[1]。よって、表面に入射するO<sub>2</sub>分子の並進エネルギーが直接O<sub>2</sub>分子の解離に寄与し、表面温度は解離吸着にはほとんど寄与しない。ただし、表面温度はO<sub>2</sub>分子が基板表面のCu格子と衝突した際の格子の反跳効果に影響を及ぼすことが報告されている[2,3]。すなわち、O<sub>2</sub>分子が基板に衝突した際、基板のCu格子の反跳により並進エネルギーを損失し、残余のエネルギーが直接解離のために使われる。この表面温度の効果は、衝突による並進エネルギー損失の程度を $kT/2$ のオーダーで減少させる( $k$ ：ボルツマン定数、 $T$ ：表面温度)。Cu(001)表面へのO<sub>2</sub>分子の解離吸着が進行すると、O原子が0.5 原子層吸着した段階で熱的に安定なCu(001)- $2\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ -O 再配列表面が形成される[4-6]。この表面上へのO<sub>2</sub>分子の解離吸着には、入射するO<sub>2</sub>分子の並進エネルギーと表面温度の両方が大きく関与する。 図1に Cu(001)- $2\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ -O 再配列表面にお

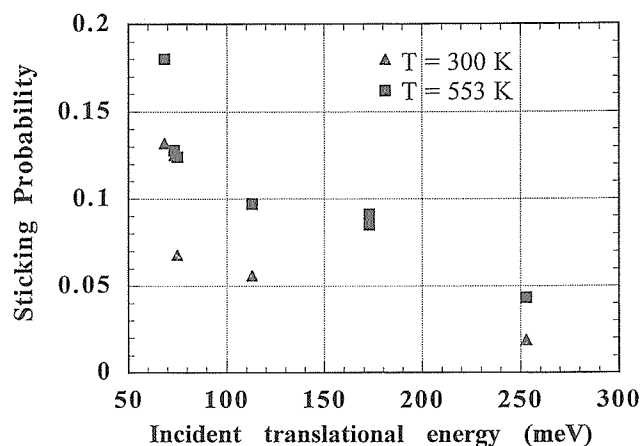


図1 Cu(001)- $2\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ -O再配列表面における $O_2$ 分子の解離吸着確率の入射並進エネルギー依存性

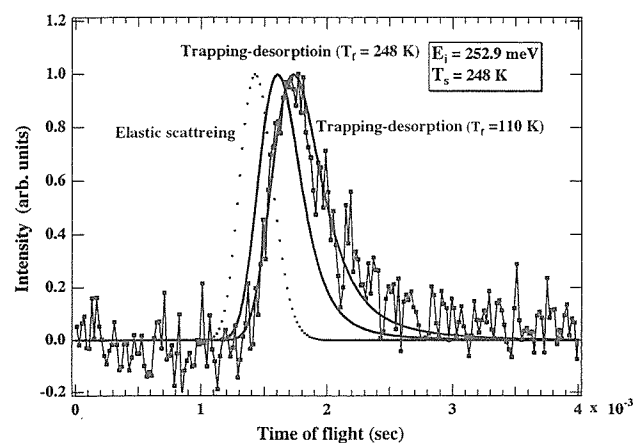


図2 Cu(001)- $2\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ -O再配列表面から放出された $O_2$ 分子の飛行時間スペクトル

ける $O_2$ 分子の解離吸着確率の入射並進エネルギー依存性を示す。 $O_2$ 分子の解離吸着確率は、入射する $O_2$ 分子の並進エネルギーが大きくなるほど減少する。また、この確率は、 $O_2$ 分子の入射角には依存せず、結局、入射 $O_2$ 分子の全並進エネルギーが解離吸着確率に関与する。この特徴は、清浄なCu(001)表面上の解離吸着の場合とは、全く逆の傾向である。すなわち、Cu(001)- $2\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ -O再配列表面における $O_2$ 分子の解離吸着確では、表面に入射した $O_2$ 分子が並進エネルギーによる直接活性化解離を起こすのではなく、一旦表面に分子状態で捕獲されてから解離する傾向が強いことを示唆する。図2は、表面に $O_2$ 分子を入射した際、解離吸着せずに表面から放出された $O_2$ 分子の飛行時間スペクトルである。得られたスペクトルは、弾性散乱を想定したスペクトルよりも遙かに飛行時間が長くなっており、かつスペクトルはずっと広がっている。飛行時間が長く、かつスペクトルが広がっていることは、すなわち並進速度が小さく、並進温度が低くなったことを意味する。従って、表面から放出された $O_2$ 分子には弾性散乱したものはほとんど無

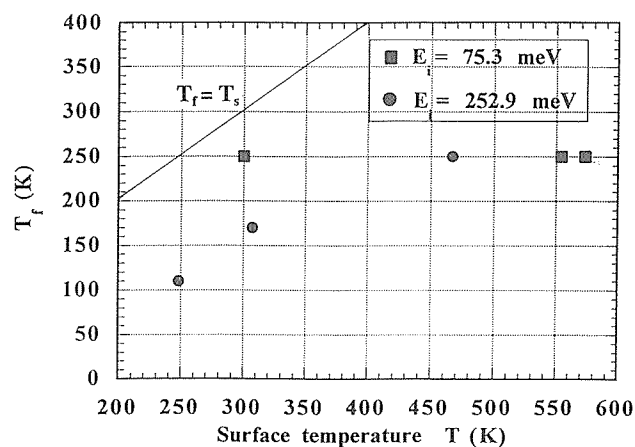


図3 Cu(001)- $2\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ -O表面から脱離する $O_2$ 分子の並進温度の表面温度依存性

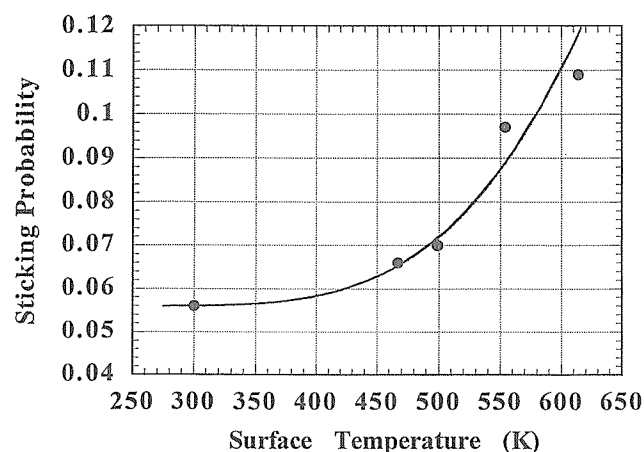


図4 Cu(001)- $2\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ -O表面における $O_2$ 分子解離吸着確率の表面温度依存性

く、一旦表面に捕捉された後に表面から脱離するものが大部分であると考えられる。さらに、興味深いことには、実験で得られたスペクトルは、表面温度と同時温度(248 K)で表面から脱離した場合を想定したときのスペクトルよりも飛行時間が長く、かつスペクトルはやや広がっている。これは、表面脱離した $O_2$ 分子の並進温度が表面温度よりも低いことを示す。このスペクトルをshifted Maxwell-Boltzmann分布を考慮して理論曲線でフィッティングして並進温度を見積もると、表面から脱離した $O_2$ 分子の並進温度は110 Kとなり、表面温度(248 K)より遙かに低い並進温度で表面から脱離していることがわかる。図3は、表面から脱離する $O_2$ 分子の並進温度を表面温度を変化させて測定した場合の結果である。表面に入射する $O_2$ 分子の並進エネルギーが低い場合 (75.3 meV)も高い場合(252.9 meV)も、ともに表面脱離する $O_2$ 分子の並進温度は表面温度より低い。これは、表面に一旦捕獲された $O_2$ 分子が表面から脱離する際に活性化障壁が存在しないことを示唆する。さらには、脱離の際に並進エネルギーは、 $O_2$ 分子の

回転あるいは振動状態に再分配される可能性も示唆している。もし、この脱離機構に「詳細釣り合いの原理」を適用するならば[7,8]、脱離とは逆に、表面に入射するO<sub>2</sub>分子は低い並進エネルギーの分子が優先的に表面に捕獲されることになり、このことは、図1の結果（並進エネルギーが低いO<sub>2</sub>分子ほど解離吸着確率が大きい）と矛盾しない。図4は、並進エネルギーが一定のO<sub>2</sub>分子を表面に入射させた場合の解離吸着確率の表面温度依存性を示す。表面温度が低くなるにつれて解離吸着確率は減少する。しかし、極低温の極限においてもこの確率は、完全にゼロにはならず、一定値（約0.06）を示す。これらの結果に基づき、以下に定量的な解析を行う。まず、表面に入射したO<sub>2</sub>分子は、一旦表面に捕獲される。捕獲されたO<sub>2</sub>分子は、表面に滞在しながら（前駆状態）基板表面から熱エネルギーを得て表面から脱離するか、あるいは解離の活性障壁を越えてO原子に解離する（前駆状態を介した解離吸着: precursor-mediated dissociative adsorption）。この描像に基づいた解離吸着確率(S)は次の様に表現できる[9]。

$$S = a * k_c / (k_c + k_d) + S_d, \quad (1)$$

ここで、 $a$  は表面に入射したO<sub>2</sub>分子が前駆状態に捕獲される確率、 $k_c$  は前駆状態にあるO<sub>2</sub>分子が表面から活性化障壁を越えて解離吸着に移行する速度定数、 $k_d$  は前駆状態にあるO<sub>2</sub>分子が表面から脱離する速度定数である。また、 $S_d$ は前駆状態に捕獲されず直接活性化解離吸着する確率である。速度定数 $k_c$ および $k_d$ はそれぞれ以下のように表現される。

$$k_c = v_c \exp[-(E_d + E_c)/kT], \quad (2)$$

$$k_d = v_d \exp(-E_d/kT). \quad (3)$$

ここで、 $v_c$ および $v_d$ はpre-exponential factor、 $E_d$ は前駆状態にあるO<sub>2</sub>分子が表面から脱離するのに必要なエネルギー（脱離エネルギー）、 $E_c$ は解離吸着の障壁の高さ、 $k$ はBoltzmann Constant、 $T$ は表面温度である。(1)式に(2)および(3)式を代入して、

$$S = a / [1 + (v_d + v_c) \exp(E_c/kT)] + S_d. \quad (4)$$

となる。(4)式によれば、解離吸着確率 $S$ の表面温度依存性は $E_c$ の値の正負によって大きく異なる。すなわち、 $E_c$ が正の場合に解離吸着確率は表面温度とともに増大し、負の場合は表面温度とともに減少する。図4に示す結果から、本系における解離吸着の活性障壁 $E_c$ は正であると結論できる。さらに、図4のデータを(4)式を用いてフィッティング

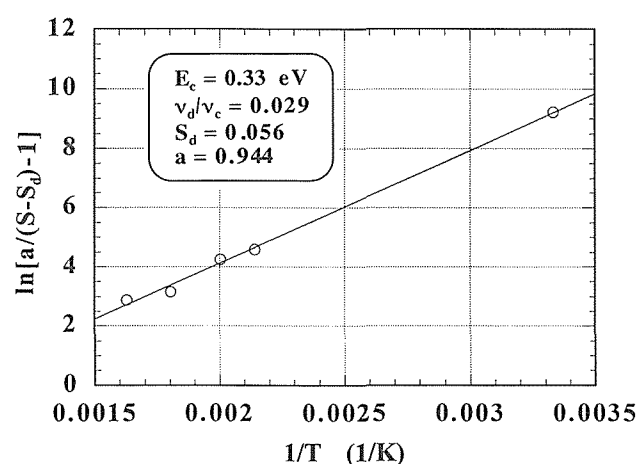


図5 Cu(001)-2√2×√2-O表面におけるO<sub>2</sub>分子解離吸着確率の表面温度依存性についてのArrheniusプロット

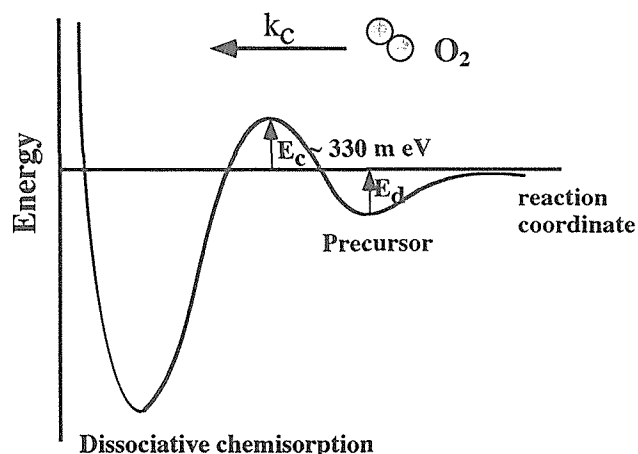


図6 O<sub>2</sub>分子とCu(001)-2√2×√2-Oの表面との相互作用についての1次元ポテンシャルエネルギーダイアグラム

した結果（図5） $a = 0.944$ ,  $E_c = 0.33$  eV,  $S_d = 0.056$ ,  $v_d/v_c = 0.029$ と見積もれた。(4)から判るように、表面温度が減少し極低温に至れば、右辺の第1項はゼロとなり、直接活性化解離吸着確率の項 $S_d$ のみが残り、極低温におけるO<sub>2</sub>分子の解離吸着反応では、直接活性化解離吸着過程が支配的となりことがわかる。従って、極低温表面においてこの反応を促進させるためには、表面に入射するO<sub>2</sub>分子の並進エネルギーは、解離の活性障壁を直接乗り越えるだけのエネルギー（ $E_c = 0.33$  eV以上）が必要である。以上の結果を基に、図5にO<sub>2</sub>分子と表面の相互作用についての1次元ポテンシャルエネルギーのダイアグラムを示す。

#### 4 結言

清浄なCu(001)表面上におけるO<sub>2</sub>分子の解離吸着反応は表面に入射するO<sub>2</sub>分子の直接活性化過程により進行する。従って、表面に入射するO<sub>2</sub>分子の並進エネルギーが高ければ極低温においてもこの反応は進行する。一方、O原子に



より0.5原子層覆われて熱的に安定な表面構造を形成したCu(001)- $2\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ -O 再配列表面上へのO<sub>2</sub>分子の解離吸着反応は、一旦表面に捕獲されたO<sub>2</sub>分子が熱活性化過程を経て解離するため、表面温度が高いほど促進される。よって、この過程を経る解離反応は極低温の表面ではほとんど進行しない。しかし、熱活性化障壁の高さよりも大きい並進エネルギーを持ったO<sub>2</sub>分子は、直接この障壁を乗り越えて解離吸着することが可能で、極低温の表面においても反応が起き得る。その並進エネルギーの臨界は、およそ0.33 eVあると見積もれた。極低温の表面においては、高い並進エネルギーを持ったO<sub>2</sub>分子が解離反応に寄与する。

### 参考文献

- 1) M. Yata and H. Rouch, Appl. Phys. Lett., 75(1999)1021.
- 2) M. Hand and J. Harris, J. Chem. Phys., 92(1990)7610.
- 3) J. Hall, O. Saksager and I. Chorkendorff, Chem. Phys. Lett., 216(1993)413.
- 4) H.C. Zeng, R.A. McFarlane and K.A.R. Mitchell, Surf. Sci. Lett., 208(1989)L7.
- 5) M. Wuttig, R. Franchy and H. Ibach, Surf. Sci., 213(1989)103.
- 6) M. Wuttig, R. Franchy and H. Ibach, Surf. Sci. Lett., 224(1989)L979.
- 7) M.J. Cardillo, M. Balooch and R.E. Stickney, Surf. Sci., 50(1975)263.
- 8) J.C. Tully, Surf. Sci., 111(1981)461.
- 9) S.A. Stephanie and R.J. Madix, Surf. Sci., 323(1995)1.

### 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 Congress and 10th International Conference on Solid Surface, 1998. 7, Birmingham.
- 3) Control of the initial oxidation on Cu(001) surface using supersonic molecular beam technique, M. Yata, 1st International Symposium on Atomic Scale Processing and Novel properties in Nanoscopic Materials, M. Yata, 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、1983. 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、1989. 9
- 6) Dynamics of Cu<sub>2</sub>O 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ィクス、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 interaction of O<sub>2</sub> molecules with clean and O-covered Cu(001), M. Yata, 18th European Conference on Surface Science, 1999. 9, Vienna
- 11) Cu(001)表面上酸素分子の吸着・散乱過程、矢田雅規、齋藤有紀、第19回表面科学講演大会、1999. 12
- 12) Cu(001)- $2\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ -O表面上O<sub>2</sub>分子の吸着・散乱、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よび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. Nakamura, Material Research Society Symposium proceedings, vol. 528(1998)59.
- 4) An interpretation of the temperature-dependent growth mode of copper on the Cu(001)-( $2\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ )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 O<sub>2</sub> molecules, M. Yata and H. Rouch, Appl. Phys. Lett., 75(1999)1021.
- 5) Precursor-mediated dissociation and trapping desorption of oxygen on Cu(001)-( $2\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ )R45° -

O surface, M. Yata and Y.Saitoh, J. Chem. Phys., in press.

6) Cu(001)表面上の酸素分子の散乱・吸着過程、矢田雅規、齋藤有紀、表面科学 (印刷中)

# 高エネルギー溶接現象の解析とモデリング

二国間型国際共同研究  
構造体化ステーション  
塚本進、川口勲  
力学機構研究部  
入江宏定  
ペンシルバニア州立大学  
V.V.Semak, T.Schriempf  
平成11年度

## 要約

高出力のレーザを用いて高品質な深溶込み溶接を行うには、レーザ溶接の基礎現象を十分に理解し、その結果をもとに新しい制御法を開発していくことが必要となる。本研究では、レーザ溶接における物理現象の中でも特に重要な「レーザとプラズマの相互作用」及び「キーホール挙動」を取り上げ、ペンシルバニア州立大学と共同でこれらの解析を行った。まず、時間的な変動が激しいレーザ誘起プラズマの温度分布を、高速でかつ高精度に計測する手法を開発し、これを用いて、ガス電離プラズマの温度分布を計測した。さらに、プラズマ温度並びにプラズマ中でのレーザの吸収に及ぼす各種溶接パラメータの影響を調べ、プラズマ温度が主にレーザのパワー密度により決定されることを明らかにした。一方、計測及び観察が困難なキーホールの挙動に関しては、キーホール前面における穿孔現象を解析するための数値モデルを作成した。また、これを用いて、キーホール内部に存在するプラズマの状態を解析すると共に、溶接欠陥の形成機構について考察を行った。

## 1. 緒言

ここ数年来レーザ発振器の高出力化が飛躍的に進んでおり、これを深溶込み・高速溶接に適用する試みが行われている<sup>1)3)</sup>。現在高出力化が最も進んでいるCO<sub>2</sub>レーザを例にとって、深溶込み溶接を実現するための問題点について考えてみると、以下の2点が挙げられる。

まず第1に、レーザ溶接部では、レーザと材料及び雰囲気ガスとの相互作用により、図1に示すレーザ誘起プラズマが発生する。プラズマ中では、レーザの吸収及び屈折が起こり、これが溶込み深さを低下させる<sup>4)</sup>。一方、レーザ照射部では、材料が蒸発する際の反作用により、キーホールと呼ばれる細長い空洞が形成される(図1)。溶込みが深くなると、周辺に存在する溶融金属に働く静水圧が高くなるため、キーホールを安定に維持することが次第に困難となり、これに伴ってポロシティ等の溶接欠陥が発生しやすくなる。これが第2の問題点である。

以上のような問題点を解消し、高品質な深溶込み溶接を行うためには、溶接部で起こる物理現象を十分に理解し、この結果をもとに溶接現象を適格に制御することが必要となる。

本共同研究では、レーザ溶接時に起こる物理現象の中でも特に重要な「プラズマとレーザの相互作用」及び「キー

ホール形成現象」に着目し、新しい計測手法と数値シミュレーションによりこれらを明らかにすることを目的とした。研究にあたっては、金属材料技術研究所が主に計測を、ペンシルバニア州立大学がシミュレーションをそれぞれ担当し、相互に協力することにより進めた。

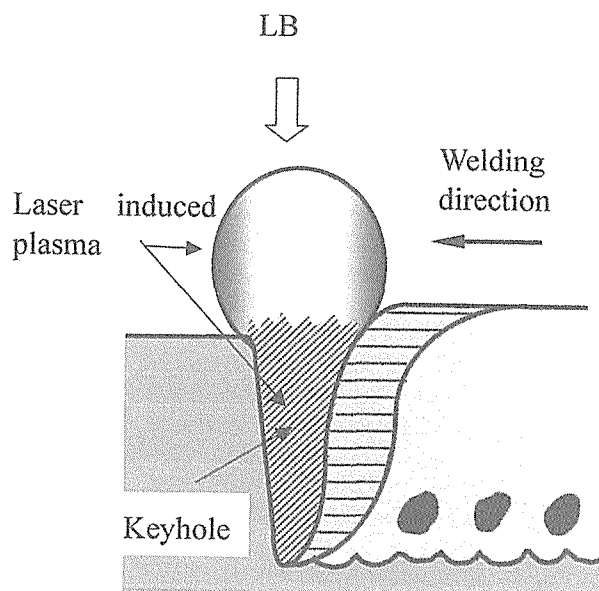


図1 レーザ溶接時に形成されるプラズマ及びキーホール

レーザ溶接部で発生するプラズマは時間的な変動が非常に激しく、レーザ/プラズマの相互作用を知る上で重要な温度分布の計測が困難である。そこで金属材料技術研究所では、プラズマの温度分布を高速で計測する手法を開発し、この計測法を用いて溶接現象に及ぼすプラズマの影響を解析した。一方ペンシルバニア州立大学では、計測や観察が困難なキーホール内部で起こる現象を解析するためのシミュレーションコードを開発した。シミュレーション結果は、まずプラズマの発生を伴わない真空中での溶接結果で検証され、ポロシティの発生機構やキーホール内部に存在するプラズマの効果を解析するために用いられた。

## 2. レーザ誘起プラズマの高速温度分布計測

### 2. 1 はじめに

レーザ溶接現象を考える上で、プラズマが果たす役割を明らかにすることは重要な課題であり、これまで多くの興味ある研究が行われてきている<sup>5)-11)</sup>。しかし、溶接時に形成されるプラズマは時間的な変動が非常に激しいため、正確なプラズマ温度の計測は必ずしも容易ではない<sup>10)</sup>。本研究では、このように変動の激しいプラズマの温度分布計測を、波長の異なった2種類の輝線スペクトル画像を高速で取り込むことにより試みた。

さらに、本手法を用いてArシールド下において発生するArプラズマの温度分布を計測し、プラズマ温度及びプラズマ中での吸収損失に及ぼす各種溶接パラメータの影響を調べた。

### 2. 2 プラズマ中でのレーザ吸収

プラズマ内でのレーザエネルギーの吸収は逆制動輻射によるといわれており、これは著者らによって実験的にも検証されている<sup>12)</sup>。プラズマが高温で弱電離状態( $h\omega/\pi \ll k_B T_e$ )にあるとき、プラズマ中でのCO<sub>2</sub>レーザの吸収係数 $\alpha$  [m<sup>-1</sup>]は、以下のように示される<sup>13)</sup>。

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (1)$$

$$\alpha = 1.22 \times 10^{-39} \frac{N_e N_i Z^2}{T_e^{3/2}} \ln(1.655 \times 10^{-3} T_e) \quad (2)$$

ここで、 $h$ はプランクの定数 [ $6.626 \times 10^{-34}$  Js]、 $\omega$ は入射光角周波数 [ $s^{-1}$ ]、 $k_B$ はボルツマン定数 [ $1.381 \times 10^{-23}$  JK<sup>-1</sup>]、 $I_0$ 及び $I$ はプラズマ透過前及び透過後のレーザエネルギー、 $x$ はプラズマ厚さ [m]、 $T_e$ は電子温度 [K]、 $N_e$ は電子密度 [ $m^{-3}$ ]、 $N_i$ はイオン密度 [ $m^{-3}$ ]、 $Z$ は電価をそれぞれ示す。プラズマが局所熱平衡状態 (L.T.E.) にある場合、 $N_e$ 及び $N_i$ は電子温度 $T_e$ の関数となる。したがって、プラズマの温度分布を計測することによりレーザエネルギーの吸収損失を評価することができる。すなわち、プラズマ温度分布の正確な計測は、溶接現象に及ぼすプラズマの役割を理解する上で重要な要因となる。

### 2. 3 プラズマ温度の決定法

プラズマ温度の計測には、一般的に発光分光法が良く用いられている。本研究においても、後述する2種類の発光分光法を用いてプラズマ温度を決定した<sup>14),15)</sup>。

熱的に励起された線スペクトルの放射強度 $\varepsilon$ は以下の式で示される。

$$\varepsilon = \frac{hcA_{nm}}{4\pi\lambda_{nm}} \frac{N_0 g_n}{Z(T)} \exp(-E_n/k_B T) \quad (3)$$

ここで、 $c$ は光速 ( $2.998 \times 10^8$  ms<sup>-1</sup>)、 $A_{nm}$ は遷移確率 [ $s^{-1}$ ]、 $\lambda$ は線スペクトルの波長 [m]、 $N_0$ は粒子密度 [ $m^{-3}$ ]、 $g_n$ は統計重価、 $Z(T)$ は内部分配関数、 $E_n$ はエネルギーレベル、 $T$ は温度 [K] をそれぞれ示す。プラズマが局所熱平衡状態 (L.T.E.) にあると仮定すると、プラズマの温度 $T$ は放射強度 $\varepsilon$ の関数になる。このため、 $\varepsilon$ を計測することにより温度を求めることができる。 $\varepsilon$ の絶対値を計測することは必ずしも容易ではないが、 $\varepsilon$ はある特定な温度で最大値を持つ。したがって、これより高い温度領域を持つプラズマにおいてはこの温度で絶対強度を補正することができる。この手法をOff-Axis最大放射計数法(Larenz法)と呼ぶ。本研究では波長696.5 nmのAr I(Ar励起原子の輝線スペクトル)ラインを用いて、温度の計測を行った。一方、同様にL.T.E.を仮定すれば、ArII(Ar 1価イオンの輝線スペクトル)とAr Iの強度比からも精度良く温度計測ができる。本研究では、波長480.7 nmのArIIと696.5 nmのArI強度を計測することによっても同様に温度の決定を行った。

### 2. 4 プラズマ温度の高速計測

2. 3で述べたように、輝線スペクトル強度を測定することによりプラズマ温度を決定することができる。したがって、時間的な変動の激しいプラズマの温度分布を求めるには、スペクトル強度の2次元分布を高速で取り込めば可能となる。図2にこれを行うための手法を示す。

2つの色収差補正レンズと直径3 mmの絞りから構成されるテレセントリック光学系を用いて、プラズマから発光する平行光のみを選択し、フィールドレンズにより分光器スリット面に集光する。焦点距離277 mmの分光器内では、プラズマ発光中の特定な線スペクトルのみが選別され、出射スリットから光学系によりイメージインテンシファイア

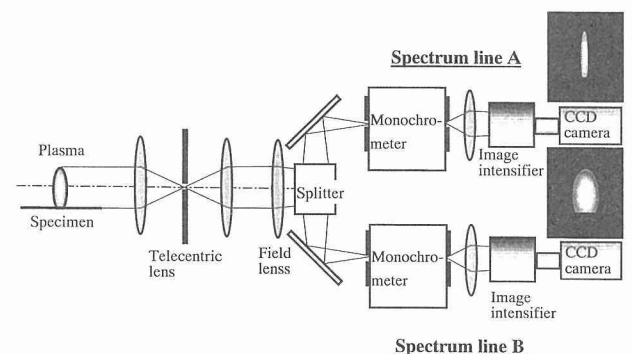


図2 プラズマ温度分布高速計測法

一(I.I.)の受光面に結像する。I.I.で増幅された2次元分光画像は、1280X1024ピクセルの高精度CCDカメラで記録される。記録された2次元のスペクトル強度分布から、プラズマが軸対象であると仮定してアーベル変換を行うことにより、局所におけるスペクトルの強度分布が求まる。プラズマの組成が均一な場合には、この結果から上記したOff-axis最大放射計数法を用いてプラズマの温度分布を求めることができる。また、フィールドレンズと分光器の間にビームスプリッターを入れ、2つに分岐した画像を2組の分光器へ取り込めば、同時に異なった線スペクトルの画像を得ることができる。ここでArII及びArIのスペクトル波長をそれぞれ選択し両者のスペクトル強度比を求めると、溶接時に形成されるプラズマのように組成が不均一なプラズマにおいても温度分布を求めることができる。

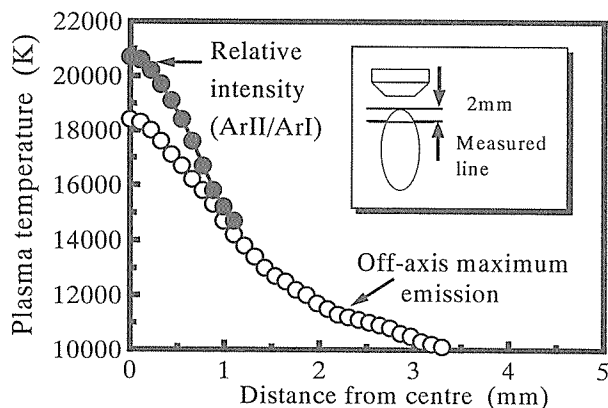


図3 2種類の温度決定法によるプラズマ温度分布の比較（分光器スリット幅最適化前）

## 2. 5 安定したArプラズマの温度分布計測

本研究で提案した温度計測法の有効性を検討するため、均一な組成の安定したArプラズマを形成し<sup>12)</sup>、2. 3で述べた2つの温度決定法で求めた温度分布の値を比較した。その結果、広い領域で両者の値が一致したが、図3に示すように、プラズマの上部及び底部で計測した温度は2つの決定法により異なった値を示した。これはモノクロメーターのスリット部で回折が起こり、これが分光画像の空間分解能を低下させるためと考えられた。

モノクロメーターを用いた分光計測において波長分解能を上げるためには、出口及び入り口のスリット幅を狭くする必要がある。しかし、スリット幅が狭くなると、スリット部における回折現象により分光画像にぼけが生じ、空間分解能が低下する。したがって、両者を満足させるために、スリット幅の最適化を行うことが必要となる。そこで、各種スリット幅のもとで、波長及び空間分解能を実験的に評価し、スリット幅の最適化を試みた。その結果、入り口スリット幅を0.18 mm、出口を0.20 mmに設定することにより、波長分解能 $\Delta\lambda$ 及びぼけ幅 $\Delta X$ はそれぞれ1 nm及び $\pm 0.3$  mmにすることができた。そこで最適化したスリ

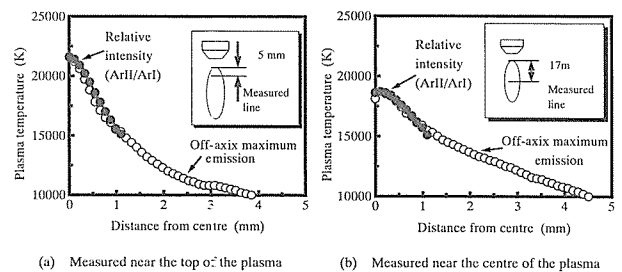


図4 2種類の温度決定法によるプラズマ温度分布の比較（分光器スリット幅の最適化により両者が良く一致している。）

ット幅のもとで、再度安定なArプラズマの温度分布を2つの分光法により求めた。その結果を図4に示す。両手法により求めた温度の絶対値はどの位置に置いても良い一致が見られ、本方法を用いて精度良くプラズマの温度分布を計測できることが確認された。

## 2. 6 レーザ溶接時に発生するプラズマの温度分布と吸収損失

2. 5で述べたように、本研究で提案している方法は、高速で精度良くプラズマ温度の計測を行うことができる。そこで次に、本手法を用いて溶接部で発生するプラズマの温度分布を計測した。図5には、5kWレーザを用いてArガスシールド（ガス流量：30L/min）のもとで形成したプラズマの分光画像を示す。キーホール直上では、図5(d)に見られるごとくFe励起原子が多く存在し、かつその形状は激しく変動する。さらにその上部においては、図5(c)に示すように、Arが主体となったガスプラズマが比較的安定して存在し、その中心部では明瞭なArイオンの存在が認められる。溶接部で形成されるプラズマは組成が必ずしも均一ではない。そこで、(b)及び(c)に示したArI及びArIIの二次元強度分布からArII/ArI二線強度比法によりArプラズマの温度分布を求めた。その結果の一例を図6に示すが、プラズマ中心部付近では21000 Kを越える高温になっていることがわかる。

このような手法を用いて、各種溶接条件下でプラズマの温度分布を求め、得られた結果からプラズマ中で吸収されるレーザエネルギーに及ぼす溶接パラメータの影響を評価した。プラズマ中でのイオン及び電子密度は、プラズマが局所熱平衡にあると仮定して、数値解析プログラムADEPを用いて計算した<sup>16)</sup>。また、プラズマ中での温度プロファイルから(1)式を用いて各位置における吸収係数を求め、プラズマ中でのレーザの吸収損失を計算した。

図7にプラズマの最高温度に及ぼすレーザ出力の影響を示す。レーザ出力が3kWから5kWに増加するに伴い、プラズマの最高温度も19000から22000 Kまで増加していることがわかる。Arプラズマの吸収係数は、この温度領域では温度の増加と共に減少する。しかし、図8に示すように、プラズマサイズが出力の増加と共に大きくなるため、プラズマ中での吸収損失も出力の増加と共にわずかに増加す

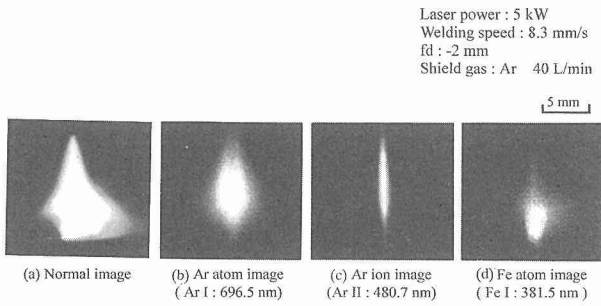


図5 レーザ溶接時に発生するプラズマの分光画像

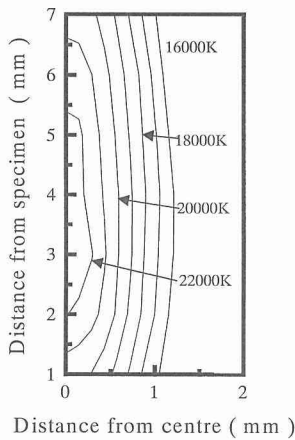


図6 溶接時に発生したArプラズマの温度分布

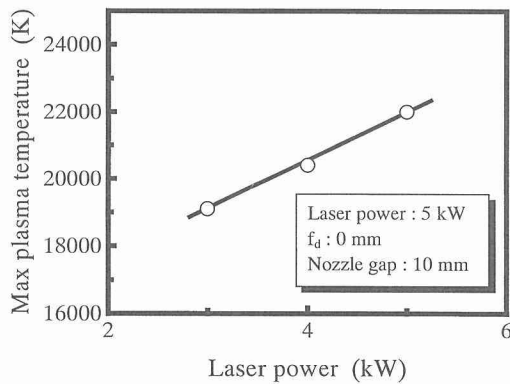


図7 プラズマ最高温度に及ぼすレーザー出力の影響

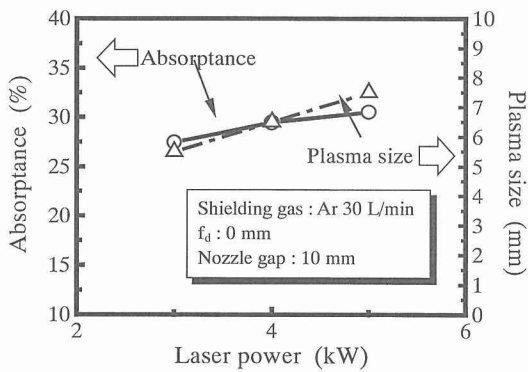


図8 各種レーザー出力下におけるプラズマ中での吸収損失

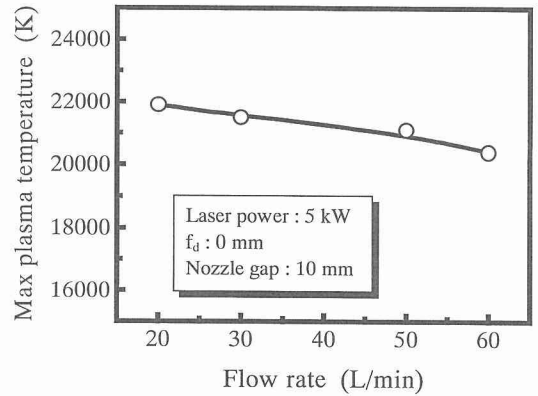


図9 プラズマ最高温度に及ぼすシールドガス流量の影響

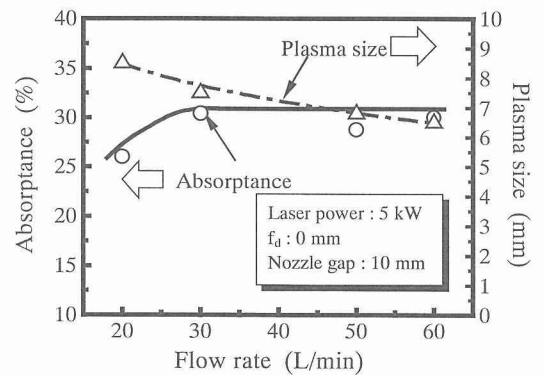


図10 各種シールドガス流量下におけるプラズマ中での吸収損失

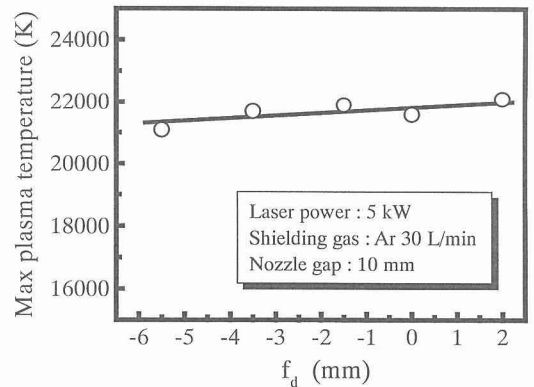


図11 プラズマ最高温度に及ぼす焦点位置の影響

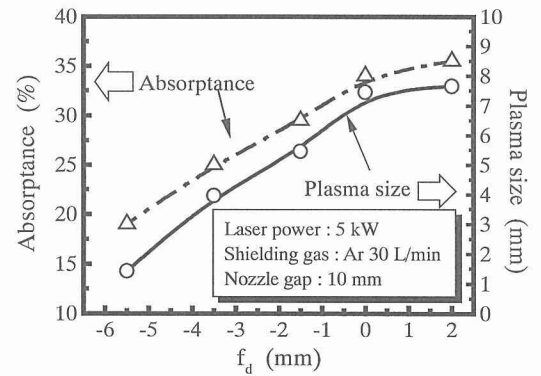


図12 各種焦点位置下におけるプラズマ中での吸収損失

る。シールドガス流量の増加は最高温度をわずかに減少させる(図9)が、プラズマサイズも同様に減少するため、吸収損失はガス流量にほとんど依存せずほぼ一定な値を示す(図10)。一方、焦点位置の変化も、図11に示すように、最高温度にほとんど影響を及ぼさない。しかしプラズマサイズは、焦点位置が上方へ移動するに従い、試験片上でパワー密度の高い領域が拡大するため、図12に示すようにより大きな値を取る。その結果、吸収損失も焦点位置が上方へ移動するにしたがって著しく大きくなる。

以上のように、本研究で提案した方法を用いることにより、レーザ溶接時に形成するプラズマの温度分布が精度良く計測できた。得られた結果は、プラズマの温度が主にレーザのパワー密度により決定されていることを意味している。焦点位置が変化した場合には、パワー密度の最大値を示す位置が上下方向に移動するが、その絶対値は変化しない。このため、プラズマの最高温度はほとんど変化しない。一方レーザ出力が変化した場合には、パワー密度の最大値が変化するため、最高温度も変化する。

このように、高速でプラズマの温度分布を計測し、その結果をもとに逆制動輻射理論を用いてプラズマ中での吸収損失を計算することにより、溶接現象に及ぼすプラズマの影響が溶接パラメータによりどのような影響を受けるかが評価できた。

## 2. 7 小括

本章では、時間的な変動が激しく計測が困難な溶接部で発生するプラズマの高速温度分布計測法を提案し、これを用いて、各種溶接条件下で温度分布を計測し、逆制動輻射理論により、プラズマ中での吸収損失を評価した。得られた結果を要約すると、以下の通りである。

- (1) 特定なスペクトルの2次元分光画像を高速で取り込むことにより、レーザ溶接部で発生するガスプラズマの温度分布を、10ms以内の高速で精度良く計測することが可能になった。
- (2) 計測の精度を上げるには、分光器スリット幅の最適化により、波長分解能と空間分解能のバランスを取る必要がある。
- (3) レーザ溶接時に発生するプラズマの最高温度は、出力の増加と共に高くなる。一方、焦点位置並びにシールドガス流量の変化は、プラズマ温度に大きな影響を及ぼさない。この結果は、レーザのパワー密度がプラズマ温度を主に決定することを意味する。
- (4) プラズマ中でのレーザの吸収損失は、レーザ出力の増加及び焦点位置の上昇(上焦点)と共に大きくなる傾向を示す。

## 3 キーホール前面形状の数値解析と キーホール内部で発生するプラズマの状態評価

### 3. 1 はじめに

レーザ溶接の最大の特徴はキーホールの存在にあり、これにより溶融幅が狭く深溶込みな溶接が可能となる。一方、溶込みが深くなるに従いキーホールを安定に維持することが困難となり、これに伴ってポロシティ等の欠陥が発生しやすくなる。このように、レーザ溶接現象を理解する上でキーホールの挙動を知ることは重要な課題であるが、キーホール内部の観測や計測は非常に困難である。

前章では、溶接時に材料表面より上部で発生するガス電離プラズマを対象に、その状態解析と溶接現象への影響について検討を行った。一方キーホール内部では、電離電圧の低い金属蒸気が主体となったプラズマが形成される。このため、比較的低温で電子およびイオン密度が高くなり、2. 1項(2)式からわかるように、プラズマ中での吸収係数が大きくなる。このため、キーホール挙動や溶接現象に対して大きな影響を及ぼすことが予想される。しかし、キーホールプラズマの状態計測を行うことは極めて困難である。

以上のように、キーホール内部で起こる現象を実験的に解析することは非常に難しい。そこで本研究では、数値モデルによりキーホール挙動の解析を試みた。具体的には、キーホール前面の形状を予測するためのシミュレーションコードを開発し、その有効性を、プラズマの影響が無視できる真空中での溶接結果により検証した。また、各種減圧雰囲気下で溶接を行うことにより、溶込み挙動に及ぼすキーホールプラズマの影響を明らかにすると共に、上記モデルを用いてキーホールプラズマの吸収係数の評価並びにポロシティの発生機構に関して考察を行った。

### 3. 2 キーホール前面形状の数値解析<sup>17)</sup>

レーザ溶接においては、レーザビームは主にキーホール前面に照射され、材料を加熱・溶融・蒸発する。蒸発によって生じた反跳力は、溶融金属をキーホール後方へと流動させ、新たに生じた前面壁をレーザが加熱する。このようなことを繰り返しながら、レーザビームが材料を穿孔し、細長いキーホールが形成される。後方に存在する溶融金属は、静水圧によりキーホールを閉じる方向に力が働く。また、キーホール周辺に存在する溶融金属の表面張力も、同様にキーホールを閉じる方向に力が働く。実際にはこれらの力のバランスによりキーホール形状が決定されるが、本研究では、まず後方に存在する溶融金属の影響を無視し、以下の仮定の下で、キーホール前面形状の数値解析を行った<sup>17), 18)</sup>。

- (1) キーホール前面は、レーザビームにより直接加熱される。
- (2) レーザビームは、キーホール前面のみに照射される。



- (3) キーホール前面の進行は、溶融金属の蒸発に伴う反跳力が溶融金属を排除することにより起こる。
- (4) キーホール後方に存在する溶融金属は、キーホール前面形状に対して影響を及ぼさない。

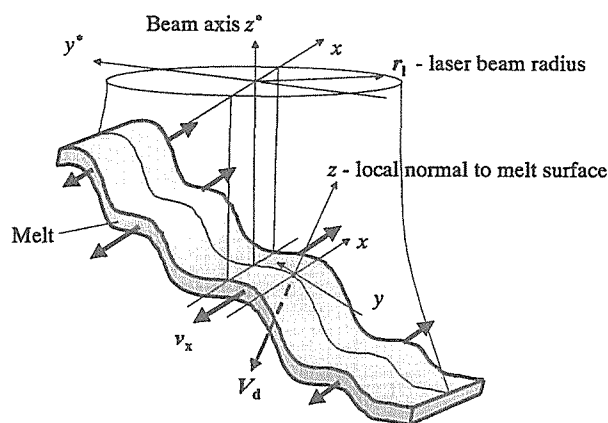


図13 キーホール前面における穿孔過程のモデル

まず図13に示すように、キーホール前面が2次元の曲面であると仮定し、ここをガウシアンモードのレーザビームで直接加熱する。材料の加熱により表面に溶融層が形成されるが、溶融金属の蒸発に伴う反跳力により前面から排除される。排除される方向は、図中のX方向のみと仮定し、X方向各位置の反跳力の差を駆動力とする。このような条件の下で、非圧縮性流体の流れは、以下の式により示される。

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial(v_x h)}{\partial x} = -V_{dv} + V_m, \quad (4)$$

$$\frac{\partial(v_x h)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left( h v_x^2 + \frac{p h}{\rho} \right) = \frac{p}{\rho} \frac{\partial h}{\partial x} - (V_{dv} - V_m) v_x - \frac{\mu v_x}{\rho h}. \quad (5)$$

ここで、 $h$ は溶融層厚さ、 $v_x$ は横方向への溶融金属の流速、 $V_{dv}$ は気相/液相界面の伝播速度、 $V_m$ は液相/固相界面の伝播速度、 $p$ は溶融金属にかかる圧力、 $\rho$ は密度、 $\mu$ は溶融金属の粘度を示す。

気相/液相および液相/固相の境界条件はそれぞれ(6)式及び(7)式で示される。

$$-k \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{\text{surf}} + \rho V_{dv} L_v = (1-R) I_{\text{laser}}, \quad (6)$$

$$\rho L_m V_m = k_s \frac{\partial T_s}{\partial z} \Big|_{z=Z_m} - k_l \frac{\partial T_l}{\partial z} \Big|_{z=Z_m} \quad (7)$$

ここで、 $k$ は固相および液相の熱伝導率、 $T$ は温度、 $R(\phi)$ は入射角度依存を考慮した反射率、 $L_v$ 及び $L_m$ は蒸発及び溶融潜熱、 $I_{\text{laser}}$ はレーザ照射強度、下付の $l$ 及び $s$ は液相及び固相を示す。

蒸発速度 $V_{dv}$ 、溶融金属表面の移動速度 $V_d$ 及び反跳力 $P_r$ <sup>19)</sup>は以下の式で示される。

$$V_{dv} = V_0 \exp\left(-\frac{U}{k T_{\text{surf}}}\right) \quad (8)$$

$$V_d = -\frac{\partial(v_x h)}{\partial x} - V_{dv} \quad (9)$$

$$P_r = A B_0 T_{\text{surf}}^{1/2} \exp\left(-\frac{U}{k T_{\text{surf}}}\right) \quad (10)$$

ここで、 $V_0$ は定数、 $T_{\text{surf}}$ は表面温度、 $U$ は1原子あたりの蒸発エネルギー、 $A$ は雰囲気圧力に依存する定数、 $B_0$ は定数を示す。

以上のように溶融金属と熱源の移動を考慮すると、液相及び固相の熱伝導方程式はそれぞれ(11)式及び(12)式のように書ける。

$$\frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} + V_d \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{k_l}{\rho_l c_l} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right), \quad (11)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + V_d \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{k_s}{\rho_s c_s} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right). \quad (12)$$

これらの式を解くことにより、キーホール前面の形状が求められる。また後述するが、キーホール内部のプラズマの影響を考慮し、キーホール内部の各位置における吸収係数 $\alpha$ を用いて照射強度 $I$ を以下のように補正すれば、キーホールプラズマ中でのレーザの吸収を考慮した上で、キーホール前面形状を求めることができる。

$$I = I_{\text{laser}} \iint \exp(-\alpha x) d\alpha dx \quad (13)$$

### 3. 3 減圧中でのレーザ溶接

溶接雰囲気を減圧すると、プラズマ粒子密度の低下により<sup>11)</sup>、レーザ光の吸収損失が減少する<sup>20)-22)</sup>。すなわち、プラズマがレーザに対してより透明に近づく。そこで、溶込み深さに及ぼすキーホールプラズマの影響を調べるため、各種雰囲気圧力のもとで溶接構造用鋼SM490Cの溶接を行った。図14に装置の概略図を示す。レーザ光は、焦点距離359 mmのZnSeレンズで集光され、ZnSeウィンドウを通してチャンパー内へと導光される。チャンパー内はあらかじめ130 Paまで減圧され、その後Heガスを導入することにより130~10<sup>5</sup> Paの範囲で雰囲気圧を制御した。レーザ出力は5 kW一定とし、焦点はずし距離 $f_d$ (焦点位置と試料表面の間の距離。焦点位置が表面より上にある場合を+とする。)及び溶接速度を、それぞれ-30~+20 mm、8.3~50.0 mm/sの範囲で変化させ、これらのパラメータがキーホールプラズマに及ぼす影響を調べた。また、レンズ及びウィンドウにおける熱レンズ効果を避けるため、チャンパー内に導かれたレーザ光は、あらかじめ3分間ダンパーに照射後溶接を行った。レーザ光の焦点距離並びにパワー密度分布の計測は、チャンパー内でビームプロファイラを用いることにより行った。溶接後各試験片の溶込み深さ

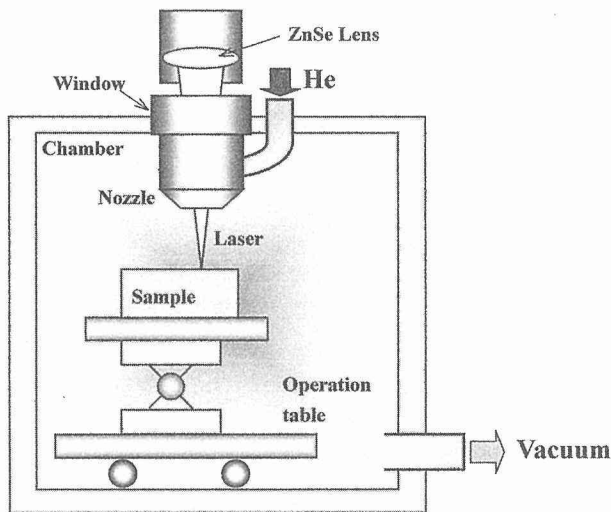


図14 減圧雰囲気下におけるレーザ溶接

から、各種条件下におけるキーホールプラズマの影響を調べた。

また、キーホールプラズマの影響が無視できる減圧下において、試験片の縦断面からキーホール前面形状を観察し、これとシミュレーション結果を比較することにより、シミュレーションの有効性を検証した。さらに、同様の実験を大気圧下でも行い、このときの前面形状の変化がキーホールプラズマ中での吸収によると仮定して、シミュレーションによりキーホールプラズマの吸収係数を求めた。

### 3. 4 溶込み挙動に及ぼすキーホールプラズマの影響

図15に、各種雰囲気圧力下で観察されたプラズマの外観を示す。圧力の低下と共にプラズマの発光が著しく減少し、プラズマ粒子密度並びに温度が低下している様子が分かる。溶込み深さは、図16に示すように、圧力の低下と共に増加し、 $3 \times 10^3$  Pa以下になるとほぼ一定な値を示す。すなわち、溶接速度が8.3 mm/sの場合、 $3 \times 10^3$  Pa以下の圧力で、キーホールプラズマの影響が無視できる。

溶接速度及び焦点位置によってもキーホールプラズマの影響は変化する。図17に示すように、溶接速度が50 mm/sと大きい場合には、溶込み深さに及ぼす雰囲気圧力の影響が全く認められないのに対し、速度の低下と共に徐々にその差が現れ、8.3 mm/sにおいては、いずれの焦

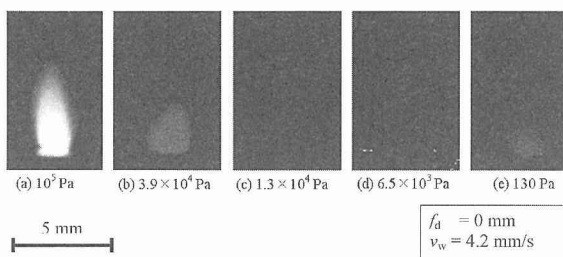


図15 各種雰囲気圧力下におけるプラズマの挙動

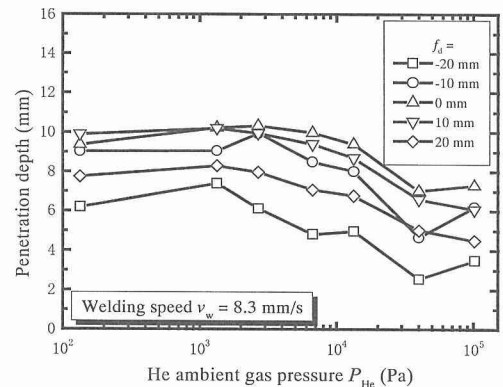


図16 溶込み深さに及ぼす雰囲気圧力の影響

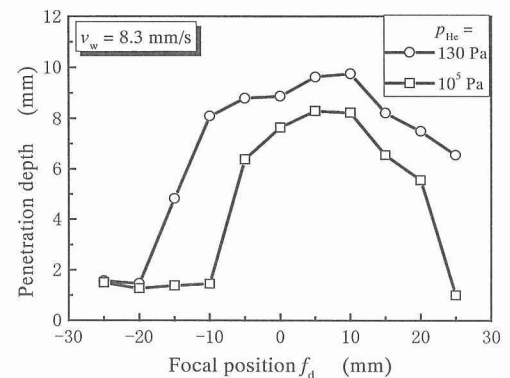
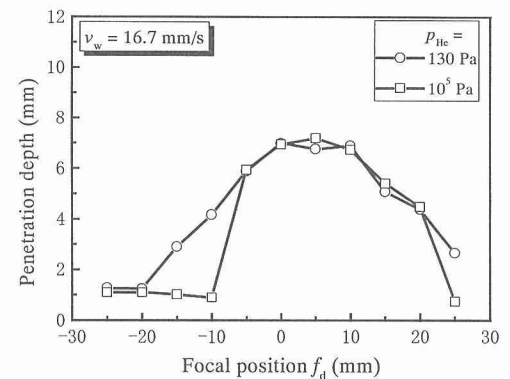
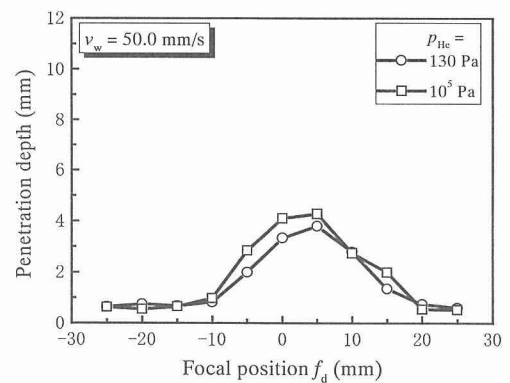


図17 溶込み深さに及ぼす溶接条件並びに雰囲気圧力の影響

点位置でも減圧下 (130 Pa) での溶込み深さが大気中下 (105 Pa) に比べて大きくなる。すなわち、低速で溶込み深さが大きくかつ金属蒸気が多く発生する条件においてキーホールプラズマの影響が顕著となる。また、両雰囲気圧による溶込み深さの差は、焦点が表面から少し離れた位置で最も大きい。これは、この付近で溶込み形状がキーホール型から熱伝導型に変わる遷移領域にあるためである。キーホールは、パワー密度がある臨界値以上に到達した条件で形成されるが、この内部ではレーザー光の多重反射が起るため、熱効率が急激に増加し溶込み深さも大きくなる。したがって、真空中では臨界値以上のパワー密度を持つ条件でも、プラズマの発生によりこれが減衰すると熱伝導型に移行し、極端に溶込み深さが低下する。

### 3. 5 キーホール前面形状のシミュレーションとキーホール内部の現象解析

次に、前記したシミュレーションコードを用い、キーホール内部に存在するプラズマの吸収係数評価とポロシティの発生機構に関する考察を行った。

まず、シミュレーションの有効性を検証するため、キーホールプラズマの影響がない130 Paの雰囲気圧下で溶接を行い、溶接終端部の縦断面から現出したキーホール前面形状とシミュレーション結果を比較した。図18にその結果を示す。図中  $\eta_{\text{normal}}$  はCO<sub>2</sub>レーザーが垂直入射した場合の材料の吸収率であり、通常鉄基合金においては、0.1 (10%) 程度の値を取る。溶接速度が16.7及び50.0 mm/sの時には、計算結果と実験結果が良い一致を示している。一方速度が8.3 mm/sになると、計算により求めた溶込み深さが実験結果より小さくなる傾向を示した。これは、計算に用いたモデルがキーホール内部でのレーザーの多重反射によるフレネル吸収の効果を考慮していないためである。一般にフレネル吸収は溶込みが深くなるほど増加するため、この効果を  $\eta_{\text{normal}}$  を0.15に増加することにより模擬した。その結果、本速度においても比較的良く一致したキーホール前面形状が再現できた。

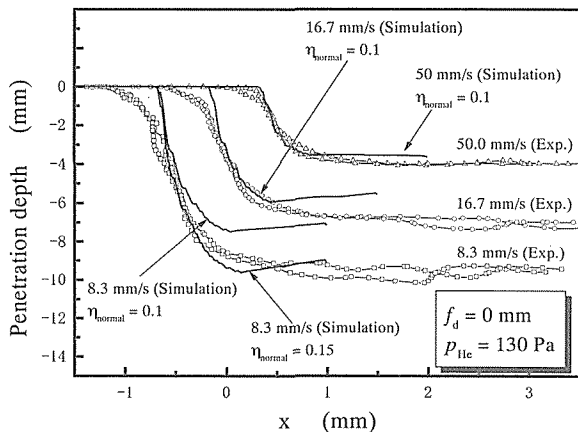


図18 シミュレーション及び実験により求めたキーホール前面形状の比較

次に、キーホールプラズマの影響が比較的大きい溶接速度が8.3 mm/sのもとで、減圧中及び大気中で実験により得られたキーホール前面形状から、両者の形状の差がキーホール内部に存在するプラズマ中でのレーザー吸収により起ると仮定して、シミュレーションによりキーホールプラズマの吸収係数を求めた。図19には、大気圧及び減圧下で実験により得られたキーホール前面形状と、キーホール内部における吸収係数を考慮した前面形状のシミュレーション結果を同時に示した。これより、吸収係数がキーホール内で均一と仮定すると、約0.8 cm<sup>-1</sup>とする事により、実験とシミュレーションの結果が比較的良く一致することがわかる。0.8 cm<sup>-1</sup>の吸収係数は純Arプラズマが形成されたときの吸収係数の最大値に一致し、深溶込み溶接においてはキーホールプラズマの効果を十分に考慮しなければならないことを意味している。図20にはFe-He混合プラズマの吸収係数を(2)式から計算した結果を示すが、キーホール内では少なくともFeの粒子が圧倒的に多いと考えられるため、吸収係数からプラズマ温度を求めると、約7500~8000 K程度になり、これまでに測定されてきた金属プラズマの温度と比較的良好一致を示す<sup>7),10)</sup>。

次に、深溶込み溶接時に発生するポロシティの形成機構について、前記モデルを用いて若干の考察を行った。図21は、20kWCO<sub>2</sub>レーザーにより16.7cm/minの速度で溶接を行ったときの縦断面を示す。どの焦点位置においてもポロシティやブローホールの発生が認められるが、その発生率は焦点位置が試料表面より上に移動する ( $f_d > 1.0$ ) ほど顕著になる。

瀬戸らは、レーザー溶接時にキーホールの挙動をマイクロフォーカスX線により透過撮影しており、図22に示すように、キーホール前面の底部 (図中の☆印位置) が後方へと傾斜したときに熔融金属にくぼみが生じ、ポロシティが発生することを指摘している<sup>23)</sup>。すなわちキーホール前面の形状がポロシティの発生に大きな影響を及ぼす。このため、3種類の焦点位置でシミュレーションによりキーホール前面形状の変化を求めた。その結果、図23に示すように、焦点位置が試験片表面から上方へ移動するに従い、キーホール前面底部が後方へと傾斜することが明らかになった。前記したように、上焦点になるほどポロシティが発生しやすくなったのはこのためである。一方、ポロシティ発生率がキーホール前面形状に依存するのは、キーホール前面におけるレーザーの反射が影響していると考えられる。CO<sub>2</sub>レーザーがFe基合金を照射した場合、入射角がブリュスター角付近 (約85度) を除けば吸収率は10-20%程度であり、その多くが反射する。したがって、底部でキーホール前面が傾斜した場合には、図22に示すように、反射したレーザー光が後方の熔融金属底部を局所的に加熱し、大量の金属蒸気の発生に伴う反跳力によりくぼみが形成される。これが大きくなるとポロシティの発生につながると考えられる。

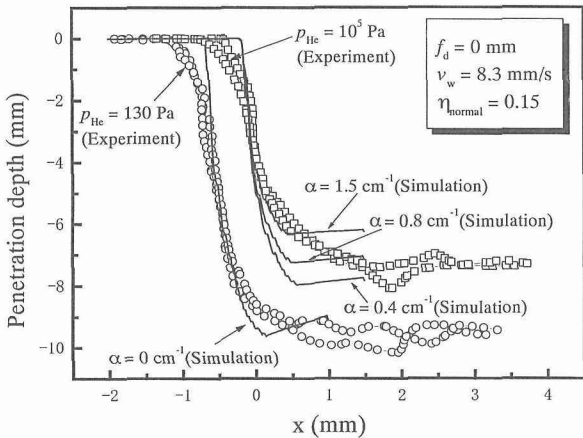


図19 キーホール前面形状のシミュレーションによるキーホールプラズマの吸収係数評価

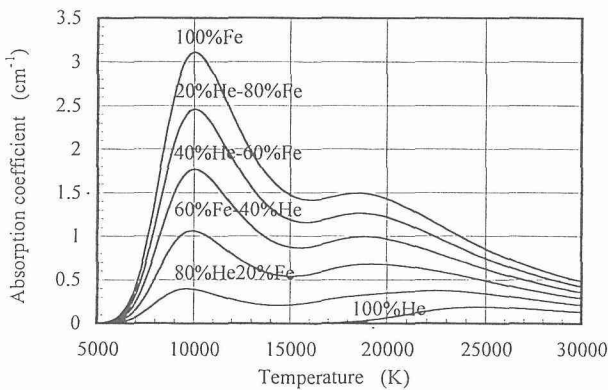


図20 逆制動輻射理論により求めたFe-He混合プラズマの吸収係数

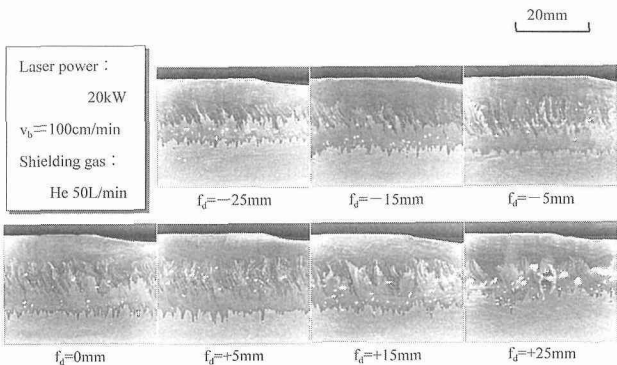


図21 各種焦点位置下における20kWCO<sub>2</sub>レーザー溶接部の縦断面

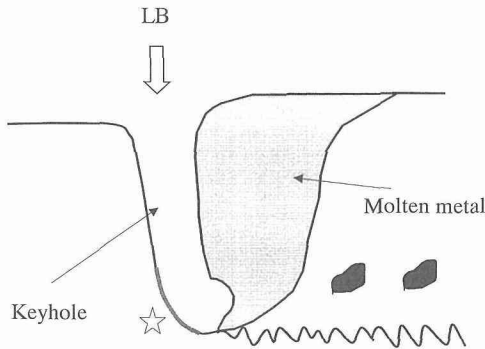


図22 ポロシティの発生機構

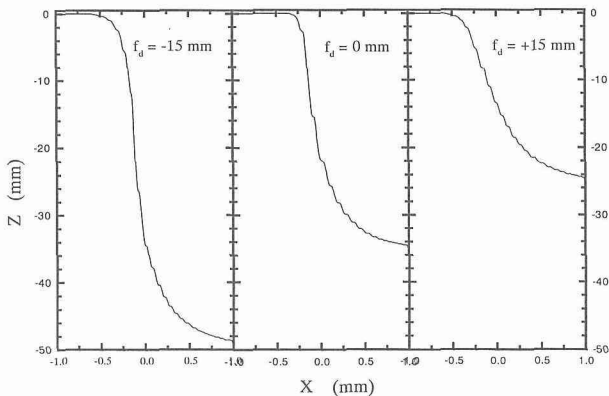


図23 各種焦点位置下におけるキーホール形状 (シミュレーション)

以上のように、ポロシティの発生原因をキーホール前面形状のシミュレーション結果から議論できたが、これを防止するには、キーホール形状をいかに制御するかがポイントとなる。このためには、本モデルをキーホール後方に存在する溶融金属の挙動も考慮したモデルに高度化することが必要になる。また、キーホール内部におけるレーザーの反射もキーホール挙動を決める重要な要素であり、キーホール内の光線追跡を取り込んだモデルへの改良も重要なポイントと考える。

3. 5 小括

本章では、キーホール前面形状を予測するシミュレーションコードを開発し、これを用いてキーホールプラズマの状態評価並びにポロシティ発生機構の考察を行った。得られた結果を要約すると、以下の通りである。

- (1) キーホール前面を2次元の曲面と仮定し、レーザー照射による溶融・蒸発及び蒸発反跳力による溶融金属の除去をモデル化したシミュレーションコードを開発し、キーホール前面形状を精度良く再現できた。
- (2) 減圧雰囲気下でレーザー溶接を行い、溶込み深さに及ぼすキーホールプラズマの影響を検討した結果、低速で金属蒸気の発生量が多く、かつ溶込み深さの大きな領域でその影響が顕著となることがわかった。

- (3) 上記シミュレーションコードを用いてキーホール内部のプラズマの状態を評価した結果、5kW-8.3 mm/sの条件下で吸収係数が $0.8 \text{ cm}^{-1}$ 程度になることがわかった。
- (4) 深溶込み溶接時に発生するポロシティの形成機構についてキーホール前面のシミュレーション結果をもとに考察を行った結果、焦点位置が試験片表面より上方に移動するに伴い、キーホール前面の底部が後方へと傾斜した形状となり、ポロシティを発生しやすくなることがわかった。

#### 4. まとめ

本研究では、レーザ溶接の基礎現象を理解する上で重要なレーザ誘起プラズマ並びにキーホールの挙動について検討を行った。まず、状態変動が激しく計測が困難なプラズマの温度分布を高速で計測する手法を開発した。また、本手法を用いてガス電離プラズマの温度計測を行い、プラズマの最高温度が主にレーザのパワー密度に依存することを明らかにした。キーホールの挙動に関しては、前面で起こる穿孔現象の数値解析モデルを作成し、これを用いてキーホール内部に存在するプラズマの状態評価並びにポロシティの発生機構が考察できた。キーホールの制御による高品質溶接法を開発するには、さらにモデルの高度化を図る必要がある。

#### 参考文献

- 1) Goussain J.C.: Proc. ICALEO'96, 81 (1996) D113.
- 2) Fekuda N., Matsumoto T., Kondo Y., Ohmori A. & Arata Y.: Proc. 6th Int. Symp. JWS, 11 (1996) 225.
- 3) Hayashi T., Inaba Y., Matuhiro Y., Yamada T. & Kudo T.: Proc. ICALEO'96, 81 (1996) D132.
- 4) Tsukamoto S., Hiraoka K., Asai Y., Irie H. & Oguma M.: Proc. 5th Int. Conf. Trends in Welding Research, (1998) 431.
- 5) Rockstroh T. J. & Mazumder J.: J. Appl. Phys., 61 (, 1987) 917.
- 6) Mazumder J., Rockstroh T. J. & Krier H.: J. Appl. Phys., 62 (1987) 4712.
- 7) Sokolowski W., Herziger G. & Beyer E.: Proc. SPIE'88, 1020 (1988) 96.
- 8) Sokolowski W., Herziger G. & Beyer E.: Proc. SPIE'89, 1132 (1989) 288.
- 9) Poueyo, A., Deshors D., Fabbro R., de Frutos A.M. & Orza J.M.: Pro. LAMP'92 (1992) 323.
- 10) Miyamoto I. & Maruo H.: Proc. LAMP'92 (1992) 311.
- 11) Verwaerde A. & Fabbro R.: J. Appl. Phys., 78 (1995) 2981.
- 12) Tsukamoto S., Hiraoka K., Asai Y., Irie H., Yoshino M. & Shida T.: Proc. ICALEO'96, 81 (1996) B76.
- 13) Hughes T.P.: Plasma & Laser Light. The Institute of Physics, Bristol: Adam Hilger, (1975) 39.
- 14) Lochte-Holtgreven W.: Plasma Diagnostics, North- Holland Publishing Company, Amsterdam, (1968) 178.
- 15) Lancaster J.F. : The Physics of Welding, International Institute of Welding, Pergamon Press, (1986) 185.
- 16) ADEP: Data & calculations base of thermodynamic & transport properties. Equipe plasmas, Laser materiaux.
- 17) Semak, V., Bragg W. D., Damkroger B. & Kempka S. : J. Physics D: Applied Physics, 32 (1999) 61.
- 18) Semak, V. & Matsunawa A. : J. Physics D: Applied Physics, 30 (1997) 2541.
- 19) Anisimov S. I. & Khokhlov : Instabilities in Laser-Matter. Interaction, CRC Press, Boca Raton, FL (1995)
- 20) Arata, Y., Abe, N., Oda, T. & Tsujii, N.: Proc. ICALEO'84, 44 (1984) .
- 21) Ishide, T., Shono, S., Ohmae, T., Yoshida, H. & Shinmi, A. : Proc. LAMP'87, (1987) 184.
- 22) 小野、仲田、小菅：溶込み深さおよびプラズマ発生挙動に及ぼす加工雰囲気の影響、溶接学会論文集, 10(1992) 217.
- 23) Seto, N., Katayama, S. & Matsunawa A. : Proc. ICALEO'99, 12 (1999) E19.

#### 研究発表

(口頭)

- 1) Laser-Plasma Interaction in CO<sub>2</sub> Laser Welding, S.Tsukamoto, Y. Asai, K.Hiraoka & H.Irie, IIW Annual Assembly, 1999.7.
- 2) 20kWCO<sub>2</sub>レーザ溶接の基本的特性, 塚本、浅井、荒金、川口、鎌田、前川, 溶接学会, 1999.10.
- 3) High-Speed Measurement of Plasma Temperature in CO<sub>2</sub> Laser Welding, S. Tsukamoto, Y.Asai, H.Tanaka & T.Shida, ICALEO'99, 1999.11.
- 4) Measurement & Calculation of Recoil Pressure Produced during CO<sub>2</sub> Laser Interaction with Ice, V.Semak, G.Knorovsky, D.MacCallum, D.Noble & M.Kanouff, ICALEO'99, 1999.11.
- 5) V.Semak & E.Whitney, Laser Cutting with a Gaussian Beam:"Da" or "Niet", ICALEO'99
- 6) 塚本、レーザ溶接におけるレーザ／プラズマ相互作用、

溶接学会, 2000.4.

- 7) Laser/Plasma Interaction in High Power CO<sub>2</sub> Laser Welding, G.Arakane, Y.Asai, I.Kawaguchi & S.Tsukamoto, 10th Iketani Conf., 2000.6.
- 8) Suppression of Porosity in Deep Penetration Laser Welding, S. Tsukamoto, I. Kawaguchi, V.Semak & G.Arakane, ICALEO 2000, 2000.10.
- 9) CO<sub>2</sub>レーザ溶接における溶込み挙動, 本田博史, 川口勲, 塚本進, Vladimir Semak, 田中啓道, 前川克廣.

(2) 論文等 (著者名、題名、発表誌名、巻号等)

論文数: (6+1)

- 1) High-Speed Measurement of Plasma Temperature in CO<sub>2</sub> Laser Welding, S.Tsukamoto, Y. Asai, H.Tanaka & T.Shida, Proc. ICALEO'99 (1999) D73.
- 2) Measurement & Calculation of Recoil Pressure Produced during CO<sub>2</sub> Laser Interaction with Ice, V.Semak, G.Knorovsky, D.MacCallum, D.Noble & M.Kanouff, Proc. ICALEO'99 (1999) E129.
- 3) Laser Cutting with a Gaussian Beam:"Da" or "Niet", V.Semak & E.Whitney, Proc. ICALEO'99 (1999), E146.
- 4) CO<sub>2</sub>レーザ溶接時に発生するプラズマの温度計測と吸収損失, 塚本進, 浅井義一, 田中啓道, 志田朝彦, レーザ熱加工研究会論文集, 49 (1999) 42.
- 5) Role of beam absorption in plasma during laser welding, V. Semak, R. J. Steele, B. K. Damkroger, and P.W. Fuerschbach, J. Physics D: Applied Physics, 33 (2000), 1179.
- 6) Laser/Plasma Interaction in High power CO<sub>2</sub> Laser Welding, G.Arakane, Y.Asai, I.Kawaguchi & S.Tsukamoto, Proc. 10th Iketani Conf., (2000) 39.
- 7) Suppression of Porosity in Deep Penetration Laser Welding, S. Tsukamoto, I.Kawaguchi, V.Semak & G.Arakane, Proc. ICALEO 2000, (2000).

# 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

基礎研究

極高真空場ステーション

小口信行、塚本史郎、渡辺克之\*、間野高明\*\*

\* 外来研究員、東京理科大学（連携大学院大学）

\*\* 外来研究員、東京大学

韓国標準科学研究院

C.D.Lee, S.K.Noh, J.Y.Leem, H.J.Lee

## 要 約

化合物半導体量子ドットの重要な応用の一つとして、低しきい値レーザの実現に対する期待がある。我々は量子ドットの自己形成法としては初めての液滴エピタキシー法という方法を提案した。この方法は、量子ドットを創製するために多くの機関が研究を行っている、InGaAs/GaAsのような格子不整合系にしか適用のできない自己形成法と異なり、これらの格子不整合系ばかりではなくGaAs/AlGaAsのような格子整合系にも適用できるという特徴をもっている。しかし、従来の液滴エピタキシー法により作製された量子ドットからは強い発光は得られてはいなかった。

本研究においては半導体量子ドットレーザの実現を目指し、強い発光を示す量子ドットを創製するために、改良型液滴エピタキシー法を種々検討した。その結果、格子整合系であるGaAs/AlGaAsおよび格子不整合系であるInGaAs/GaAsいずれの場合も、低温ばかりではなく室温においても強いフォトルミネッセンスを示す量子ドットを創製することに成功した。

## 1. 緒言

化合物半導体により作製される量子ドットとよばれる極微構造は、低電流動作、狭帯域発振の可能な高性能半導体レーザ用材料として注目されており、この構造を創製するための研究が多くの研究機関において活発に行われている。半導体量子ドットを創製するために、我々は液滴エピタキシー法と名づけた新しい方法を提案し、半導体レーザへの応用を目指して、強いフォトルミネッセンスを示す量子ドットを創製するための研究を行ってきた。この方法は、量子ドットを創製するために多くの機関が研究を行っている、InGaAs/GaAsのような格子不整合系にしか適用のできないStranski-Krastanov型の成長機構に基づく自己形成的な方法と異なり、これらの格子不整合系ばかりではなくGaAs/AlGaAsのような格子整合系にも適用できるという特徴をもっている。しかし、硫黄等のVI族原子で終端した基板表面を利用する従来の液滴エピタキシー法により作製された量子ドットからは明確な発光は得られなかった。この原因は量子ドットと基板の間の界面に取り残されるVI族原子が非発光再結合センターとして働いたためである。液滴エピタキシー法により作製される量子ドットを半導体レーザへ応用する際にはこの問題を克服する必要がある。

本研究においては、高品質の量子ドットを創製するために、VI族原子を使わない改良型液滴エピタキシー法を検討

し、さらにポストアニール処理および量子ドットの多層化により発光特性の改善を試みた。

## 2. 格子整合系GaAs/AlGaAs量子ドットの創製

### 2.1. 改良型液滴エピタキシー法による量子ドットの創製

分子線エピタキシャル結晶成長装置にGaおよびAl各元素を充填したクヌッゼンセルをとりつけ、またAsセルとしては、クヌッゼンセルと比較してより強度の強いAs分子線を急峻に照射することが可能なバルブドクラッカーセルを用いて以下の成長実験をおこなった。ただしバルブドクラッカーセルにおいてはクラッキングはおこなわず、As<sub>4</sub>分子線を用いた。

GaAs(100)基板上にGaAsを300nmそしてAlGaAs層を500nm成長した。その後、基板温度を180℃に冷却した後Asバルブを閉じた。残留As圧が $5 \times 10^{-9}$  Torr以下の雰囲気下でGa分子線を照射した。供給速度はGaAsの成長速度に換算すると0.5 M.L./sになるように設定した。照射時間のみを変えることで、Gaの総供給量を1.75 M.L.から7.75 M.L.まで変化させた。その後、この基板温度で $2 \times 10^{-4}$  Torrのビーム等価蒸気圧を持つAs<sub>4</sub>分子線を基板表面へ照射した。この基板温度で厚さ10nm AlGaAsのバリアー層をMEE法で成長した後に、再度基板を580℃に加熱し、AlGaAs層を90nmさらにGaAs層を10nmの厚さに MBEモードで成長した。



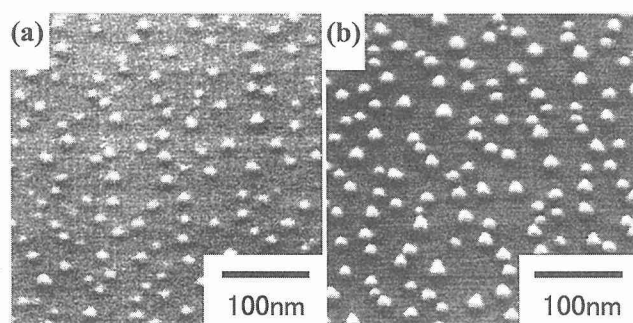


図1.試料表面のHRSEM像。

(a)Ga供給量は2.75M.L./s、(b) 4.75M.L./s。

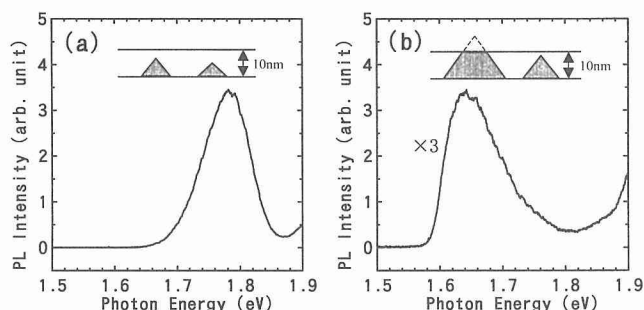


図2.20Kで測定されたQDsのPLスペクトル。

(a)Ga供給量は2.75M.L./s、(b) 4.75M.L./s。

図1の(a)及び(b)に対応する。

高分解能走査電子顕微鏡 (HRSEM) により観察された AlGaAsバリアー成長前の試料の表面形態を図1に示す。供給したGa総量は2.75 M.L.(a)、および4.75 M.L.(b)である。多数のピラミッド状のGaAs微結晶が観察された。典型的な微結晶の底辺のサイズは10nm×15nm(a)、および16nm×20nm(b)であった。ともに密度は約 $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ であった。図2は埋め込んだ量子ドット構造の20KでのPLスペクトルである。明確なピークが約1.78 eV(a)及び1.65 eV(b)の光子エネルギーで観測され、微結晶のサイズの減少とともに0.13 eVのブルーシフトを示した。半値幅は103 meV(a)及び86 meV(b)であった。(a)のピークはほぼガウス関数形状をしている。これはキャッピング層を成長した後も、量子ドットのサイズ分布がGa液滴のサイズ分布のままであることを示唆している。一方、(b)の場合、低エネルギー側が急峻で高エネルギー側がゆるやかな肩を持つようなピーク形状であった。厚さ10nmのAlGaAsバリアー層をMEE成長した後の580℃への加熱プロセスにおいてほぼ平坦な表面が現われた。量子ドットの高さがこの厚みより高い場合、この余分に高い部分は加熱プロセスにより消滅し、台形断面を持つような形状の量子ドットが現われる。このようにして、多くの量子ドットの高さはほぼ等しくなる。その結果、この垂直方向の閉じ込めポテンシャルは多くの量子ドットである一定値をとり、低エネルギー側に急峻な肩が現われたものと考えられる。高エネルギー

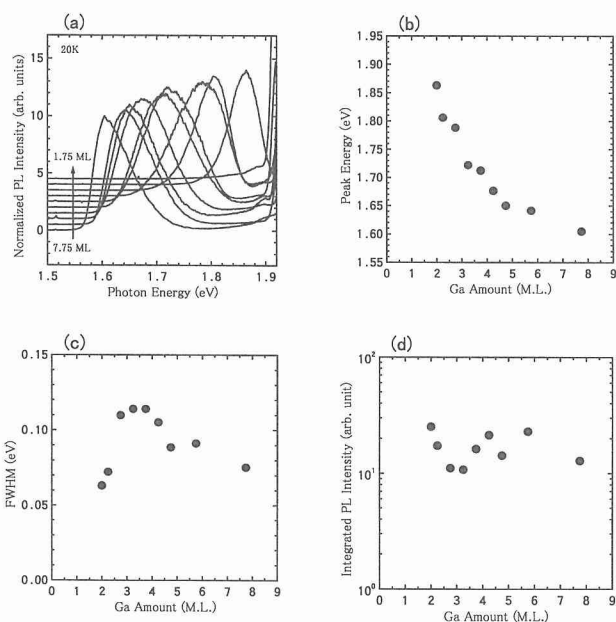


図3.QDsの光学特性のGa供給量依存性。

(a) 20Kで測定されたPLスペクトル。Ga供給量は多いほうから順に7.75、5.75、4.75、4.25、3.75、3.25、2.75、2.25、2.00、1.75 M.L.である。

(b)ピークエネルギー、(c)半値幅、(d)積分強度をGa供給量に対してプロットした。

側のゆるい形状は、(a)の場合と同様に液滴の形状分布を反映しているものと考えられる。

図3にGaAs 量子ドットの光学特性のGa供給量依存性、つまり量子ドットのサイズ依存性をまとめた。PLスペクトルはピーク高さで規格化してある。Ga供給量は多いほうから順に7.75、5.75、4.75、4.25、3.75、3.25、2.75、2.25、2.00、1.75 M.L.である。供給量に依存してピークに系統的な変化が観測された。Ga供給量を減少させることで、つまり量子ドットのサイズを小さくすることで量子効果に起因するブルーシフトが観測された。ピークのエネルギーは約1.60 eVから1.87 eVの間で連続的に変化した。サイズの減少とともに半値幅は広がる傾向が観察された。これは上で述べた理由により、サイズが小さくなることで液滴の大きなサイズ分布を反映した発光が得られるようになったためと考えられる。供給量が2.00及び2.25 M.L.の条件下では半値幅は減少した。この原因は次のように考えられる。液滴を堆積させ、強度の強いAs分子線を急峻に照射することで、GaAsの二次元成長が抑制されピラミッド形状の微結晶の成長が可能になる。実際の成長方法としてはAsバルブの開閉によりAs分子線を供給しているが、As分子線強度が設定値に達するまでには0.2秒程度の時間を要する。液滴のサイズが小さい場合、この立ち上がり領域の、設定値よりは弱いAs分子線が結晶化に支配的に寄与することになる。そのため、GaAsが液滴周辺で2次的に成長を起こし、微結晶の底面形状が液滴の底面より広がった扁平な形状にな

っているものと考えられる。実際RHEED観察においても、液滴のサイズが大きければより明確に<111>ファセットに起因するストリークが観察され、逆にこれが小さい場合にはむしろ<111>ファセットよりはなだらかな<113>ファセットのほうが目立っていた。したがってこの場合ドットは量子井戸に近い形状になり、PLスペクトルの半値幅が減少したと考えられる。ドットの積分強度に関しては、Ga供給量にほとんど依存しない(d)。いずれの試料においても濡れ層からの発光は観測されなかった。

2.2.ポストアニール処理による発光特性の改善

量子ドットの発光強度を改善することを目的として試料のポストアニールを試みた。試料には2.1で述べた試料の中でGa供給量が4.75 M.L.の試料を選んだ。大気中へ一度取り出した試料から、小片を切り出し、再度成長室へ導入し $1.5 \times 10^{-5}$ TorrのAs<sub>4</sub>雰囲気下で、520℃から760℃の基板温度で60 min間アニールを施した。

図4に、20Kで測定された量子ドットのPLスペクトルのポストアニール温度依存性を示す。発光特性はアニール温度に顕著に依存している。これらスペクトルのPL積分強度、ピークエネルギー、半値幅について、図5(a)(b)(c)にそれぞれまとめた。アニール温度の増加とともにPL強度は劇的に増加した。760℃でアニールを施した試料の発光強度は、アニール前の基準試料に比較して約100倍強くなった。加えてこの試料については、室温においても量子ドットからの強い発光を観察できた (図6)。アニール温度の増加とともに半値幅も増加する傾向が観測された。

図7(a)および(b)は、680℃で60min間アニールを施した試料とアニールを施していない試料についてそのへきかい面をステンエッチして、HRSEM観察した結果である。図1(b)と比較することにより、アニールを施していない基準試料については、量子ドットのサイズおよび密度は埋め込み層を成長した後も、埋め込む前のそれらとほぼ一致することが確認された。一方、アニールした試料の量子ドットのサイズは基準試料に比較して小さくなる。

アニール処理の効果について模式図を図8に示す。アニールにより、GaAs 量子ドットとAlGaAsバリアー間でGaとAlの相互拡散が進行し、量子ドットの実効的なサイズの減少、またはAlGaAs への混晶化が起こったと考えられる。その結果、PLピークのブルーシフトが観測される。通常の温度 (約580℃) でMBE成長したGaAs/AlGaAsヘテロ界面においては、800℃以上の温度にしないとGaとAlの相互拡散が顕著にはならないと報告されている。しかし本試料については、この温度よりも低い520℃という温度でアニールしても、量子ドットの発光のブルーシフトが明らかに観測された。これは量子ドット構造でGaとAlの相互拡散が生じたことを示唆している。本成長法の場合、2.1で述べたように180℃という低温で薄いAlGaAsキャッピング層

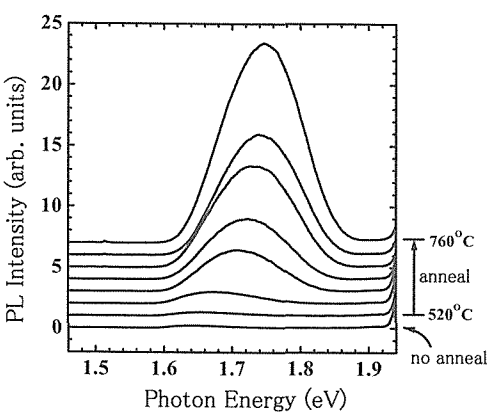


図4.GaA QDsの20Kで測定されたPLスペクトルのアニール温度依存性。

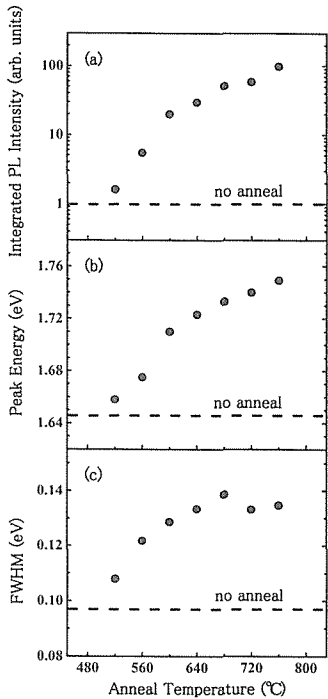


図5.積分PL強度(a)、半値幅(b)、ピークエネルギー (c)のアニール温度依存性。

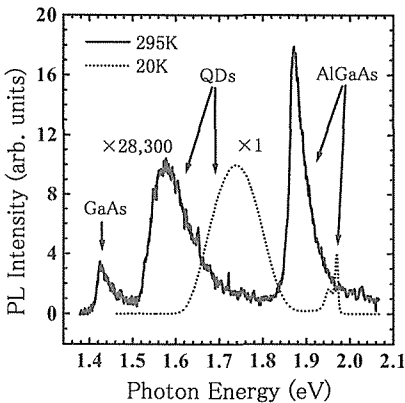


図6.760℃で60minアニールを施したGaAs QDs構造の295K (実線) 及び20K (点線) で測定されたPLスペクトル。

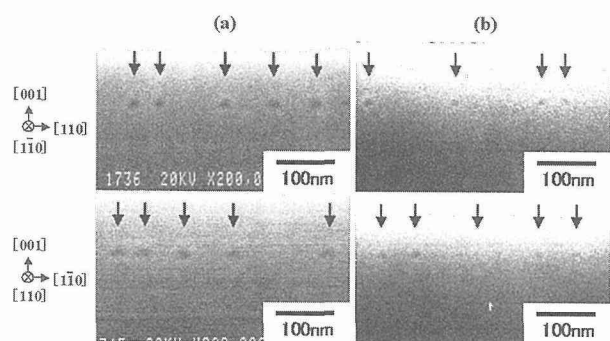


図7. 構造の断面HRSEM 像。矢印は量子ドット。

(a)アニールを施していない試料、(b)680°Cで60min.アニールを施した試料

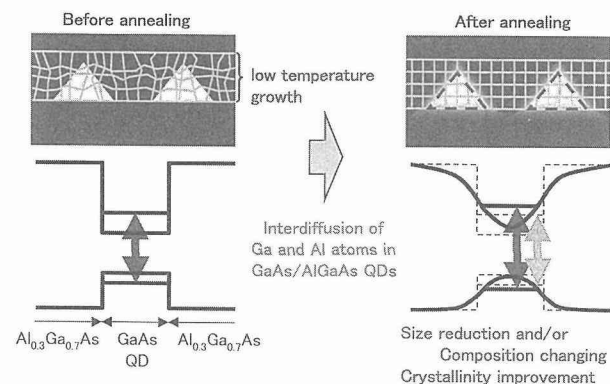


図8. アニールプロセスのQDs構造へ及ぼす影響。

を成長するプロセスが必要である。一般的に、低温MBE成長膜中に過剰なAsが取りこまれることは良く知られている。この過剰Asにより、ポストアニール処理において相互拡散が容易に進行し、その結果、GaAs/AlGaAs 量子ドット構造の結晶性が改善され、発光強度が増大し、またこの相互拡散により量子ドットのサイズが減少あるいは組成変化等を生じ、PLピークは高エネルギー側へはシフトしたと考えられる。アニール温度の増加とともに量子ドットの平均サイズは減少し、そのサイズ揺らぎは大きくなったようだ。

### 2.3. 積層化による発光特性の改善

量子ドットの発光特性を改善する方法として構造の積層化は有効である。量子井戸等と比較して単層の量子ドットがもつ低い表面被覆率の改善が見込まれ、高性能レーザを作製するためには重要である。

本研究で作製した積層構造の模式図を図9に示す。成長は次のようにおこなった。すなわち、まずGaAs(100)基板上へGaAsを300nmついでAlGaAsを1  $\mu$ m成長した。残留As圧が十分に低くなった後、①基板温度180°CでGa分子線を4.75 M.L.供給した。② $2 \times 10^{-4}$ TorrのAs<sub>4</sub>フラックスを照射し、③この基板温度で10nm 厚のAlGaAsをMEE成長した。④基板を580°Cへ加熱し1hrアニールを施した後、⑤20nmのスペーサーAlGaAs層をMEE成長した。①から

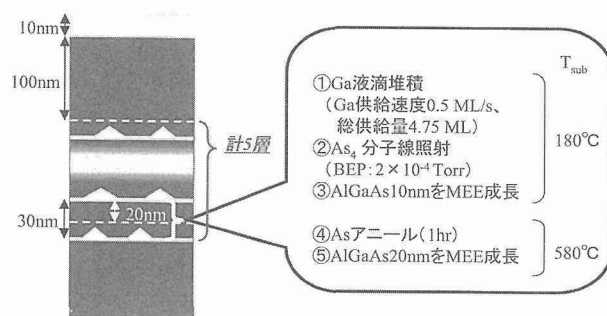


図9. 積層GaAs QDs構造成長プロセス。

⑤のプロセスを繰り返し、計5層の積層構造を作製した。また比較のために用意した単層構造は①から④の一連のプロセスを一回おこなった。最後に厚さ100nmのAlGaAsバリアー層、および10nmのGaAsキャップ層をともにMBE成長した。

作製した積層構造の断面HRSEM像を図10に示す。GaAs 量子ドットが5層に渡って埋め込まれている様子が分かる。埋め込む前の平面SEMで観察された微結晶の異方性も明確に観察されている。また各層のドットのサイズおよび密度は同一条件で成長した単層構造のものとほぼ同一であった。一般に積層S-Kドット構造については2層目以降のドットが配列することが知られている。これは一層目の歪場を受けてそれが成長のきっかけとなるためと考えられている。本構造についてはこのような配列性は観察されなかった。この系は格子歪がないことを反映していると考えられる。

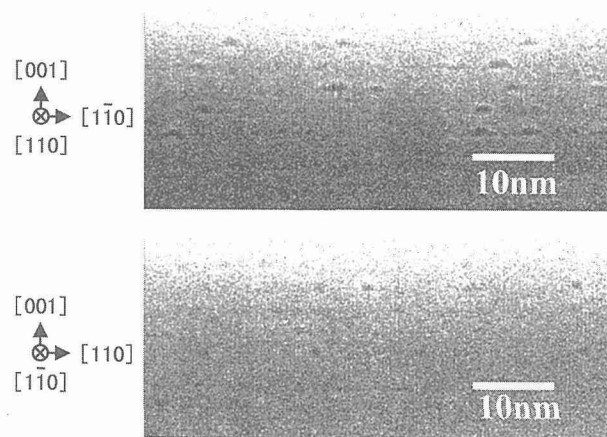


図10. 積層GaAs QDs構造の断面HRSEM像。

図11は20Kで測定されたPLスペクトルである。積層及び単層構造ともに明確な発光が観測された。積層構造の発光強度は単層構造に比較しておよそ2.4倍強く発光した。本成長法で作製した積層量子ドットのPLスペクトルには積層化の際のアニール処理の効果が顕著に表れるため、2.2で述べたように、ピーク波長が単層の場合に比較し、高エネルギー側へシフトしている。

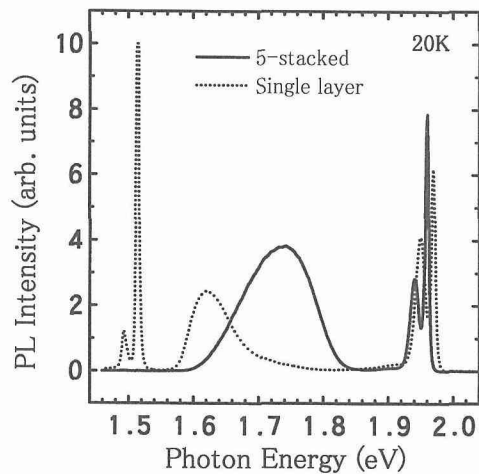


図11.積層（実線）及び単層（破線）GaAs QDs構造のPLスペクトル。

ギー側にずれている。1.51 eVでの発光はGaAsバンド端発光に起因している。積層及び単層構造両者の間でこの発光スペクトルの強度に違いが観察されたが、これは下地の構造の違いに起因している。すなわち単層構造においては、GaAsバッファ層の下に、GaAs/AlAs（5 M.L./5 M.L.、10周期）のSLS構造を含む。この場合、レーザ光照射により生成したキャリアは、ちょうど300nm厚のGaAsバリアーに閉じ込められ、GaAsバリアーからの発光が強くなる。一方、積層構造においてはSLS超格子を成長していない。このためGaAs層のキャリアは基板の深い領域にまで拡散してしまい発光はほとんど観測されない。

## 2.4.まとめ

GaAs/AlGaAs系量子ドットを創製するために、VI属元素を使わない改良された液滴エビタキシー法を考案し、さらに発光特性の改善をめざして、ポストアニール処理の効果を調べた。アニール温度を520℃から760℃の間で変化させたが、量子ドットのPL強度はアニール温度の増加とともに劇的に増加した。760℃で60min間アニールした試料においては室温でも明確な発光を観察できた。アニール温度の増加とともに、ピークエネルギーは高エネルギー側へシフトした。これらの効果は、アニールによる量子ドット構造の結晶性の改善、量子ドットのサイズ減少または組成変化によって説明される。

また、発光特性の改善を目的として、量子ドットの積層化を行った。積層構造量子ドットにおいては単層構造と比較して発光強度が増大した。

## 3.格子不整合系InGaAs/GaAs量子ドットの創製

### 3.1. 量子ドット形成

成長は通常の固体ソース分子線エビタキシー装置を用いて行った。分子線原料としてはⅢ族にはIn、Ga、Ⅴ族にはAs<sub>4</sub>を用いた。成長中は反射型高速電子線回折（RHEED）

を用いて表面状態を観察した。

基板にはGaAs(001)just基板を用いた。はじめにAs雰囲気中で基板を580℃に加熱して自然酸化膜を除去した後に、基板表面を平坦化させるために0.5 μmのGaAsバッファ層を成長させた。バッファ層成長後、基板温度を低下させてAs過剰表面であるc(4×4)表面を作製し、その後完全にAs<sub>4</sub>フラックスを止め200℃で液滴形成を行った。液滴形成は、1) Ga 1.75ML : c(4×4)上に存在する1.75ML相当の過剰Asと結合させるため、2) In 2.5ML : In液滴形成、3) Ga 50ML : 高密度Ga液滴形成、の順番で行った。このときのIn、Gaの成長速度はそれぞれ3ML/s、1.5ML/sであり、この値はRHEED強度の振動により求めた。液滴形成後、As<sub>4</sub>フラックスを照射することにより液滴を結晶化した後に、基板温度を500℃まで上昇させてAs<sub>4</sub>雰囲気中で40minアニールを行った。最後に、GaAsキャップ層を成長させた。

In2.5ML照射後、及びGa50ML照射後のSEM像を図12 (a)、(b)に示す。(a)に示すように、In照射後半球状のIn液滴が観察された。液滴の密度は $3 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ 、平均サイズは60nm、サイズのばらつきは20%であった。次にここに、50MLのGaを照射すると(b)に示すように、液滴のサイズが増加するだけでなく液滴の密度が $2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ に増加している様子が観察された。この現象は、次のように説明することができる。すなわち照射されたGa原子のうち、In液滴の近くに照射されたものは取り込まれてInGaの合金の液滴となると考えられる。しかし、InとGaを比較すると表面拡散距離がInの方が大きいためにGa原子は、In液滴間でも新たに核発生を起こしGa液滴が形成される。このようにして液滴密度が増加し、InGa液滴の周りを高密度Ga液滴が囲むような液滴の構造が形成したと考えられる。

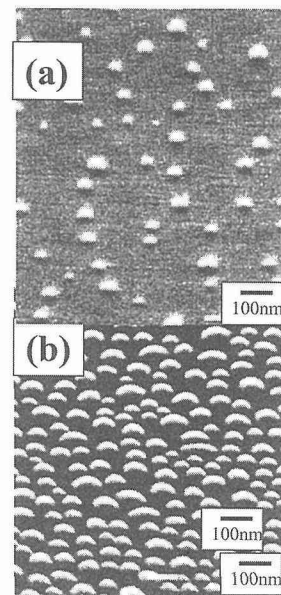


図12.HRSEMで観察した液滴、Ga50ML供給前(a)および供給後(b)

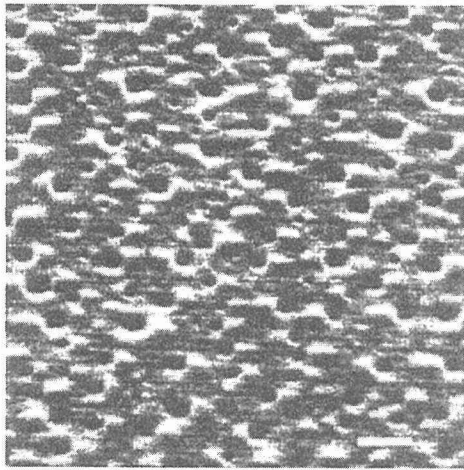
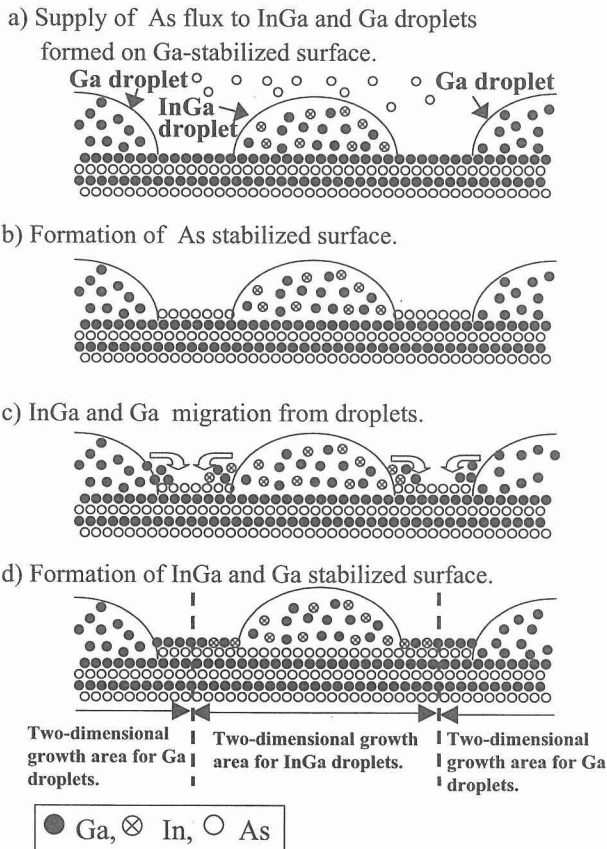
図13. As<sub>4</sub>分子線を供給して結晶化したあとの試料表面状態

図14. 液滴にAs分子線を供給した場合の結晶化の模式図

液滴にAsを照射した後のSEM像を図13に示す。図に示すように液滴のあった部分に穴のあいたクレター上の構造が観察された。これは液滴の外周部分と液滴の内部を比較すると、液滴の外側ではAsフラックスが直接供給されるのに対して、液滴内部では、液体中を拡散したAsが基板表面に到着して初めて結晶化するため結晶化速度が遅くなることが予想される。そのためクレター状の構造が形成したと考えられる。このように、クレター状の構造にはなるが、この結晶化の際に高密度Ga液滴がInGaの2次元成

長を抑制する。この効果は図14に示すようなモデルで説明できる。すなわち、a)–b)に示すように、InGa、Ga液滴の液滴にAsを照射した場合、液滴中での結晶化については無視すると、まず液滴の場所以外のⅢ族安定化面がAsにより覆われてAs安定化面が形成される。次に、同図c)–d)に示すようにAs安定化面はⅢ族吸着元素に対して活性であるため、液滴からIn及びGaが供給される。このときInGa液滴から供給されたInGaは隣のGa液滴から供給されたGaとぶつかったところで、その先はAs安定化面ではないので、2次元成長は止まると考えられる。

このような過程を繰り返して結晶化をするため前述のようにクレター上の構造はできるが、全体ではInGa液滴は2次元成長を抑制されることによってその3次元性を保ってInGaAsに結晶化していると考えられる。

液滴が結晶化した後、基板温度500℃で40分間アニールを行うと基板表面が平坦化する様子が観察されたがS-Kモードと思われる3次元成長の様子は観察されなかった。実際にSEM観察をした結果、図15に示すようにほぼ平坦な表面が形成されていることが分かった。50MLのGaを照射しないで、同様に結晶化、アニールを行ったところ、アニール過程で、2次元成長が起こった後にS-Kモードが起こったと思われる3次元成長の様子が観察された。これにより、50MLのGaを照射したことによるInGaの2次元成長抑制が有効に働いていることが分かった。このアニール後、基板表面は平坦化してしまうために量子ドットの形状はSEMでは観察できないので、平面TEMにより量子ドットの観察を行った。図16はアニール後の試料の明視野平面TEM像である。歪みに起因すると思われる強いコントラストが観察され、量子ドットの形成が確認された。量子ドットの密度は $7 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ であり、この値は、図12(a)で示したIn液滴の密度とほぼ一致することから、初めに形成したInGa液滴がそのまま結晶化して、InGaAs量子ドットになっていることが分かる。

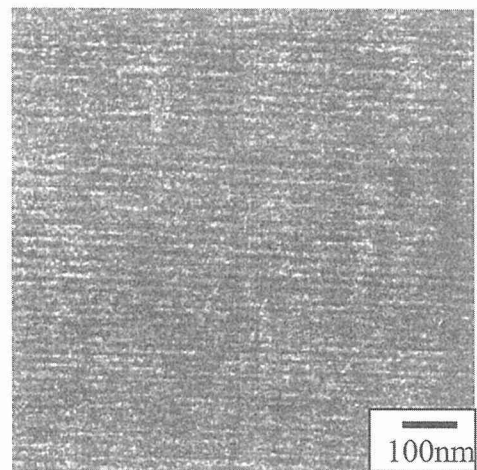


図15. アニール処理後の試料表面形態



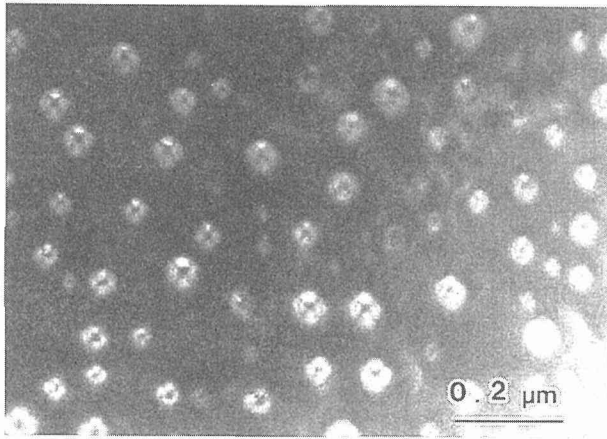


図16.アニール処理後のInGaAs量子ドットの平面TEM像

### 3.2発光特性

フォトルミネッセンス測定は、Arイオンレーザーを用いて、20Kに冷却した試料を励起して、ルミネッセンスは分光器を通した後に-80℃に冷却したInGaAsフォトディテクターにより検出した。

試料成長中での結晶化後、アニール後、キャップ層成長後におけるフォトルミネッセンススペクトルを図17(a)-(c)に示す。(a)と(b)を比較すると、アニール前にはGaAsのバルク及び不純物準位と思われる発光以外は観測されなかったが、アニール後には微弱ではあるが量子ドットからと思われる発光が1000nmに観測された。これは、200℃に於ける結晶時では、量子ドット形成は不完全であるが、アニールを行うことにより量子ドットが完全に形成されるとともに結晶性が改善されたためと考えられる。これによりアニール過程の重要性が明らかにされた。

次に(b)と(c)を比較すると、キャップ層の成長により量子ドットからと思われる発光強度が飛躍的に増加することが分かった。また発光波長は成長後にはキャップ層成長後には946nmに現れており、ブルーシフトしていることが観察された。これは、キャップ層成長前には、量子ドットがほぼ表面に存在しており、そのためドットに存在する表面準位により発光強度が弱くなっていたためと思われる。また発光波長に関しても、量子ドットが最表面に存在している時には、格子定数が無歪みのInGaAsのものに近かったものが、キャップ層を成長させたことにより、GaAsの圧縮歪みを受けてブルーシフトしたと考えられ、これも量子ドットがアニール後に最表面近くに形成したことを裏付ける結果であるといえる。次に図18にキャップ層を成長させた量子ドットからのフォトルミネッセンスの励起強度依存性を示す。弱い励起強度では、946nmに半値幅21.6meVという非常に鋭い発光を観察された。この半値幅はInGaAs/GaAs系の量子ドットとしてはトップクラスの値である。これは、液滴エピタキシー法の特徴である液滴の高均一性を反映しているだけでなく、成長過程でさらにサ

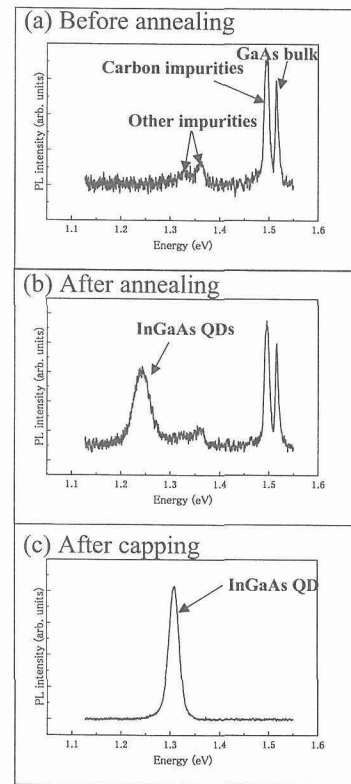


図17.アニール処理前 (a)、処理後 (b)、およびキャップ層成長後のPLスペクトル (c)。

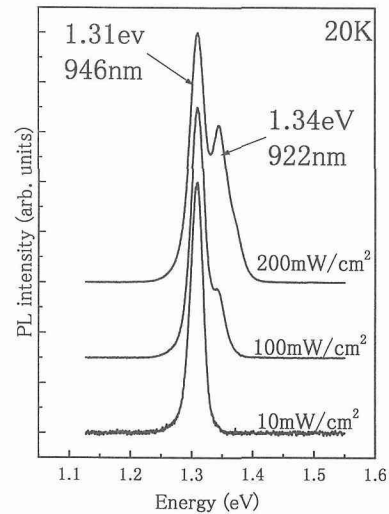


図18.InGaAs量子ドットの20KにおけるPLスペクトルの励起光強度依存性

イズのばらつきを無くするような効果が働いているためではないかと考えられる。また、励起強度を上げていくと、量子ドットに特有の離散的な状態密度を反映していると思われる高次の量子準位からの発光が922nmに観察された。また、S-K成長モードにより作製された従来の量子ドットにおいては濡れ層からの発光が観察されるのに対して、本方法で作製した構造においては、強励起状態においても量子ドットからの発光のみで濡れ層からの発光は観察されな

った。さらにこの量子ドットにおいては室温でも強いルミネッセンスが観測された。

次に、作製した構造の3次元閉じ込め効果を磁場中フォトルミネッセンスを測定することにより評価した。0-10Tまでの弱磁場中での精密な測定には超伝導マグネットを用いて測定を行い、40Tまでの強磁場領域の測定にはパルスマグネットを用いた。励起光源にはArイオンレーザーを用いて、光ファイバーを通して4.2Kに冷却された試料に照射し、フォトルミネッセンスはまた光ファイバーを通した後分光器を通し、CCDカメラで検出した。

はじめに量子ドットの形状の異方性を調べるために0-10Tにおいて、磁場を基板と垂直及び水平にそれぞれ印可した際の、フォトルミネッセンススペクトルのピークシフトの磁場印可方向依存性を調べた。図19から分かるように、基板と垂直に磁場を印可した方が水平に印可したときよりも明らかにシフト量が多いことが観察された。量子ドットの閉じ込め効果に比べて磁場による閉じ込め効果が小さい場合はピークのシフト量は磁場の2乗に比例して $E = (4\pi^2 \hbar^4 \epsilon^2 / e^2 \mu \mu_x \mu_y \mu_z) B^2$ ,  $i, j, k = x, y, z$ のように反磁性的にシフトをすることが知られている<sup>21)</sup>。ここで、 $\hbar$ 、 $\epsilon$ 、 $e$ はそれぞれプランク定数、誘電定数、電子の電荷である。 $\mu$ は $1/\mu = (1/3)((1/\mu_x) + (1/\mu_y) + (1/\mu_z))$ で定められる有効質量である。実験で得られたシフト量は点線のようにフィッティングすることができる、ここから、励起子の有効質量を計算し、さらにボーア半径を求めたところ、基板と垂直方向は2.5 nm、水平方向は6.8 nmと求まった。この結果から量子ドットの形状は、垂直：水平=2.7:1という扁平な形状をしていることが示唆された。

次に基板面内の量子ドットのサイズを正確に見積もるために、強磁場での測定を行った。量子ドットによる閉じ込め効果に比べて磁場による閉じ込め効果が強くなると、フォトルミネッセンスピークのシフトはランダウ準位的に磁場に比例してシフトをする。そのため、2乗に比例する領域から1乗に比例する遷移状態でのサイクロトロン半径は、量子ドットのサイズに該当すると考えられる。40Tまでのピークエネルギーシフトを測定した結果を図20に示す。30T以上では明らかに磁場に比例してシフトしていることが観察されたので、30T以上の結果を直線でフィッティングして、フィッティングラインと実験データの差をプロットすることにより遷移領域を調べた。その結果、25T付近で明らかにフィッティング直線からずれていることが観察された。25Tにおけるサイクロトロン半径は $r_c = (\hbar/eB)^{1/2}$ から5.1 nmと計算されて、量子ドットの面内のサイズはこの2倍の約10 nm程度であることが分かった。

高密度Ga液滴を形成した後の液滴の密度は $2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ であり、ここから1個の液滴が結晶化して平坦化した後に占めると考えられる体積は約 $70000 \text{nm}^3$ と予想される<sup>(1/</sup>

(密度： $2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ ) × (厚さ： $52.5 \text{ML} \times 0.28 \text{nm}$ )。これに対して磁場中フォトルミネッセンスから求められた量子ドットの体積は、量子ドットの形状を近似的に円柱状と仮定すると $150 \text{nm}^3$ と、圧倒的に小さいことが分かる。ここから、結晶化及びアニールの過程においてInが偏析して相分離をしていることが示唆される。実際に、In液滴形成後の密度と高密度Ga液滴形成後の密度からInGa液滴の組成は $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}$ であることが分かり、この組成をInAs-GaAs

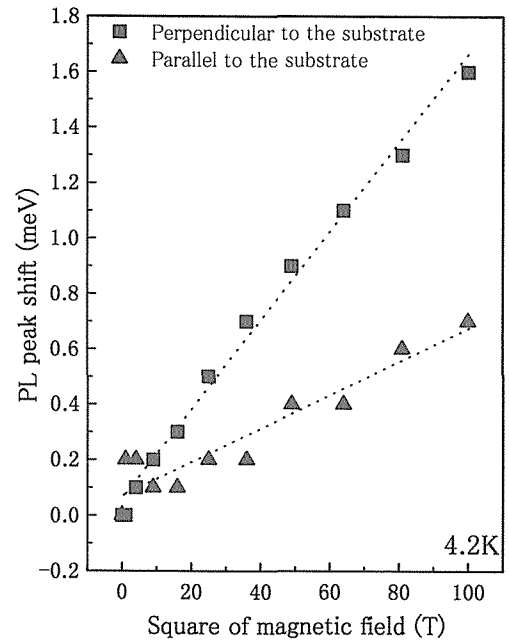


図19.InGaAs量子ドットPLピークシフトの磁場依存性、磁場は基板表面に平行 (triangles) および垂直 (squares) に印加している。

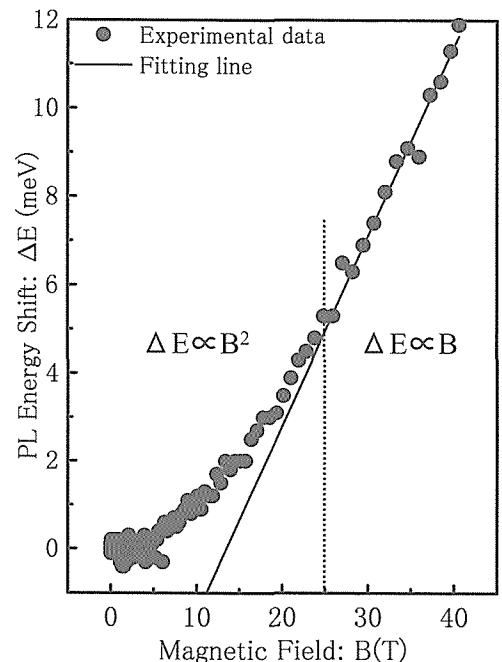


図20.InGaAs量子ドットのPLピークエネルギーシフトの磁場依存性



の相図に当てはめてみると、相分離をしやすいということが確認された。

### 3.3.まとめ

量子ドットのサイズ均一性と結晶性を大幅に向上させるため液滴エピタキシー法を改良した新しい方法を開発し、自己組織化によるInGaAs量子ドット作製を行った。表面拡散係数の差により作製した高密度Ga液滴により結晶化時のInGaの2次元成長が抑制され、アニール過程においてIn偏析効果によりInGa液滴が量子ドットを形成することを見いだした。このようにして作製した量子ドットは半値幅21.6meVという非常に狭半値幅の発光を示し、液滴エピタキシー法の特徴である液滴の均一性を反映した均一な量子ドットが形成されていることが示唆された。また、磁場中フォトルミネッセンス測定により、実際にこの構造が量子ドットと呼ぶことのできる構造であることを確認し、またそのサイズは10nm（基板面内）、4nm（基板面直）程度であることが分かった。以上の結果により、改良された液滴エピタキシー法はレーザ応用を目指したInGaAs量子ドット作製に非常に有効であることが分かった。

### 4.結言

半導体量子ドットを創製するために、我々は液滴エピタキシー法と名づけた新しい方法を提案し、高品質の量子ドットを創製するための研究を行ってきた。しかし、従来の液滴エピタキシー法により作製された量子ドットからは明確な発光は得られなかった。

本研究においては、半導体レーザへの応用を目指して、強いフォトルミネッセンスを示す量子ドットを創製するため液滴エピタキシー法の改善を検討した。その結果、格子整合系であるGaAs/AlGaAsにおいてはVI族原子で終端されてはいない基板表面に分子線エピタキシャル結晶成長装置内で所定のGa液滴を堆積させ、その後基板温度を180℃程度の低い値に保持して、As分子線を急激に照射し、さらにアニールする方法により、明確な量子サイズ効果を示し、強いフォトルミネッセンスを示す量子ドットを創製することに成功した。また、このフォトルミネッセンスは低温ばかりではなく、室温においても観察された。さらに格子不整合系であるInGaAs/GaAsにおいても、VI族原子を使わない改良型液滴エピタキシー法を検討し、室温でも強いフォトルミネッセンスを示す量子ドットを創製することができた。この量子ドットのフォトルミネッセンススペクトルは、液滴のサイズ均一性に起因して、他の研究機関で作製されているInGaAs/GaAs量子ドットに比較して狭帯域発光を示す。以上の結果、半導体レーザへの応用のための量子ドット創製法として、この液滴エピタキシー法は有望であることがわかった。

### ア. 口頭発表

#### (ア) 国内

1. 渡邊克之、高増正、今中康貴、木戸義勇、小口信行、第60回応用物理学会学術講演会、甲南大学、1999年9月1日～1999年9月4日  
液滴エピタキシー法により作製したGaAs/AlGaAs量子ドットの磁気フォトルミネッセンス
2. 渡邊克之、小口信行  
第47回応用物理学関係連合講演会、青山学院大学、2000年3月28日～2000年3月31日  
液滴エピタキシー法により作製したGaAs/AlGaAs量子ドットの積層構造
3. 間野高明、渡辺克之、今中康貴、高増正、藤岡洋、木戸義勇、尾嶋正治、小口信行、第18回電子材料シンポジウム、1999年6月  
高密度Ga液滴エピタキシー法により作製したInGaAs量子ドットの発光特性
4. 間野高明、渡辺克之、塚本史郎、小口信行、C. D. LEE, J. Y. LEEM, H. J. LEE, S. K. Noh, 第47回応用物理学関係連合講演会 2000年3月  
SPEED法により作製したInGaAs量子ドットの構造評価
5. 間野高明、渡辺克之、塚本史郎、今中康貴、高増正、藤岡洋、木戸義勇、尾嶋正治、小口信行、第60回応用物理学学術講演会 1999年9月  
SPEED法により作製したInGaAs量子ドットの磁場中での発光特性

#### (イ) 国際

1. K. Watanabe and N. Koguchi, 18th Electronic Materials Symposium, Coganoi Bay Hotel, Kii-Shirahama, June 1999  
Formation of GaAs/GaAlAs quantum dots by droplet Epitaxy with As high flux irradiation
2. K. Watanabe, T. Mano, S. Tsukamoto, C. D. Lee, J. Y. Leem, H. J. Lee, S. K. Noh and N. Koguchi, International Conference on Advanced Materials and Devices '99, Hanyang University, Seoul, Korea, October 1999  
Structure of GaAs quantum dots fabricated by Droplet Epitaxy with high As flux irradiation

3. K. Watanabe, T. Mano, Y. Imanaka, T. Takamasu, S. Tsukamoto, G. Kido and N. Koguchi, 5th International Symposium on Advanced Physical Fields, NRIM, Tsukuba, Japan, March, 2000  
Photoluminescence spectra of GaAs/AlGaAs quantum dots by modified Droplet Epitaxy
4. T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, Y. Imanaka, T. Takamasu, G. Kido, M. Oshima, N. Koguchi, C. D. Lee, J. Y. Leem, H. J. Lee and S. K. Noh, 5th International Symposium on Advanced Physical Fields, NRIM, Tsukuba, Japan, March, 2000  
Fabrication and magneto-photoluminescence study of InGaAs SPEED quantum dots
5. T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, Y. Imanaka, T. Takamasu, H. Fujioka, G. Kido, M. Oshima and N. Koguchi, American Vacuum Society 46th International Symposium, Seattle, October 1999.  
InGaAs quantum dots fabricated by separated-phase enhanced epitaxy with droplets(SPEED)
6. T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, H. Fujioka, M. Oshima and N. Koguchi, International Symposium on Surface Science for Micro and Nano Device Fabrication. Tokyo Nov. 1999  
InAs growth on sulfur-terminated GaAs (001) surfaces
7. T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, Y. Imanaka, T. Takamasu, H. Fujioka, G. Kido, M. Oshima and N. Koguchi, 7th International Conference on Chemical Beam Epitaxy and Related Growth Techniques, Tsukuba, July 1999.  
Fabrication of InGaAs quantum dots on GaAs (001) by Droplet Epitaxy
8. T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, N. Koguchi, H. Fujioka, M. Oshima, C. D. Lee, J. Y. Leem, H. J. Lee and S. K. Noh, International Conference on Advanced Materials and Devices '99, Hanyang University, Seoul, Korea, October 1999  
Structure of InGaAs QDs fabricated by SPEED method
9. T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, Y. Imanaka, T. Takamasu, H. Fujioka, G. Kido, M. Oshima and N. Koguchi, The 9th International Conference on

Modulated Semiconductor Structures (MSS-9), Nara, Sept. 1999

Magneto-photoluminescence study of InGaAs quantum

dots Fabricated by Droplet Epitaxy

#### 紙上発表

##### (ア) 国内

1. 間野高明、渡辺克之、塚本史郎、今中康貴、高増正、藤岡洋、木戸義勇、尾嶋正治、小口信行  
表面科学 第21巻、第2号、2000年2月  
InGaAs 量子ドットのSPEED法による作製とその光学特性

##### (イ) 国外

1. K. Watanabe and N. Koguchi, Extended Abstracts of the 18th Electronic Materials Symposium, (1999)139. "Formation of GaAs/GaAlAs quantum dots by droplet epitaxy with As high flux irradiation"
2. K. Watanabe, T. Mano, Y. Imanaka, T. Takamasu, S. Tsukamoto, G. Kido and N. Koguchi, Proceedings of the 5th International Symposium on Advanced Physical Fields, (2000)485.  
"Photoluminescence spectra of GaAs/AlGaAs quantum dots by Modified Droplet Epitaxy"
3. K. Watanabe, N. Koguchi and Y. Gotoh, Jpn. J. Appl. Phys.39,(2000)L79. "Fabrication of GaAs quantum dots by modified Droplet Epitaxy"
4. T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, Y. Imanaka, T. Takamasu, H. Fujioka, G. Kido, M. Oshima and N. Koguchi, Physica E 7 (2000) 448. "Magneto-photoluminescence study of InGaAs quantum dots fabricated by Droplet Epitaxy"
5. T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, N. Koguchi, H. Fujioka, M. Oshima, Y. Imanaka, T. Takamasu, G. Kido, C. D. Lee, J. Y. Leem, H. J. Lee and S. K. Noh, Proceeding of the 5th International Symposium on Advanced Physical Fields, (2000) 475.  
"Fabrication and magneto-photoluminescence study of InGaAs SPEED quantum dots"
6. T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, H.

Fujioka, M. Oshima and N. Koguchi, J. Crystal Growth 209, (2000) 504.

"Fabrication of InGaAs quantum dots on GaAs (001) by Droplet Epitaxy"

7. T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, H. Fujioka, M. Oshima and N. Koguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) L1009. "New Self-organized growth method for InGaAs quantum dots on GaAs(001) using Droplet Epitaxy"
8. T. Mano, S. Tsukamoto, N. Koguchi, H. Fujioka, M. Oshima, C. D. Lee, J. Y. Leem, H. J. Lee and S. K. Noh, Submitted to J. Korean Physical Society "Transmission electron microscope study of InGaAs quantum dots fabricated by SPEED method"
9. T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, N. Koguchi, H. Fujioka, M. Oshima, C. D. Lee, J. Y. Leem, H. J. Lee and S. K. Noh, Appl. Phys. Lett. 76, (2000) 3543.  
"Nanoscale InGaAs concave disks fabricated by heterogeneous droplet epitaxy"
10. T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, N. Koguchi, H. Fujioka, M. Oshima, Y. Imanaka, T. Takamasu and G. Kido, Jpn. J. Appl. Phys. 39, (2000) 4580.  
"InAs quantum dots growth by modified Droplet Epitaxy using sulfur termination"
11. K. Watanabe, K. Ishige, C. D. Lee, J. Y. Leem, H. J. Lee, S. K. Noh and N. Koguchi To be published in J. Korean Physical Society "High-quality GaAs quantum dots growth by the modified Droplet Epitaxy technique"

# エネルギー補償型 3 次元断層アトムプローブの開発

二国間型国際共同研究

物性解析研究部

宝野和博 村山光宏 平徳海

ルーアン大学

D. Blavette, B. Deconihout

平成 11 年度

## 要 約

光学式位置敏感型検出器とリフレクトロンを組み合わせることにより高い質量分解能で合金中の原子位置を 3 次元的にマッピング可能なエネルギー補償型 3 次元アトムプローブを製作した。装置の設計ならびにその性能と応用例を報告する。

## 1. 緒言

3 次元アトムプローブは飛行時間型アトムプローブに位置敏感型検出器を取り付けることにより、個々の原子の質量分析と位置決定を可能にした究極的な局所分析装置で、1988年にオックスフォード大学のCerezoらにより位置敏感型アトムプローブ(Position Sensitive Atom Probe)として初めて実用化された<sup>1</sup>。アトムプローブでは針状試料に高電界を印加して個々の原子をイオン化させ、その飛行時間を測定することにより質量を決定するが、当初の位置敏感型アトムプローブでは単一パルスによりイオン化されて同時到着する複数の原子を検出することが不可能であった。このため、原子のイオン化速度を低く保つ必要があり分析に長時間を必要とすること、さらに同時到着したイオンを計測しないために検出効率が低くなるなどの制約があった。ルーアン大学のBlavetteらは<sup>2</sup>多重陽極型の位置敏感型検出器を採用することにより同時到着イオンの位置測定を可能とした初めての 3 次元アトムプローブを開発し、これを断層アトムプローブ(Tomographic Atom Probe)と名付けた。断層アトムプローブでは複数の同時到着イオンの位置検出が可能であるので、原子のイオン化速度を高く維持することができ、このためデータ収集速度が飛躍的に高くなった。また同時到着イオンの計測により検出効率も改善されたために、原子面の観察が可能となり、3 次元アトムプローブにより分析の深さ方向に原子面の空間分解能で 3 次元的な元素マッピングを実現することが可能であることが初めて実験的に示された<sup>3</sup>。その後、オックスフォード大学のグループはマイクロチャンネルプレート検出器に入射するイオンを CCD カメラにより光学式に検出する光学式位置敏感型アトムプローブ(Optical Position Sensitive Atom Probe)を開発し<sup>4</sup>、これをリフレクトロン型エネルギー補償器を装備したエネルギー補償型 3 次元アトムプローブを開発した<sup>5</sup>。従来の 3 次元アトムプローブでは直線型

の飛行時間測定をおこなっていたために、高電圧パルスの印加による原子のイオン化の際に生ずるイオンのエネルギー欠損を補償することができず、このため 3 次元アトムプローブでは高い質量分解能を実現できないという制約があった。エネルギー補償型アトムプローブの実現により、3 次元アトムプローブにおいても高い質量分解能を得ることが可能となり、このために 3 次元アトムプローブの応用範囲が著しく広がることになった。

ルーアン大学で開発された断層アトムプローブでは 98 チャンネルの陽極の電荷測定を行うために、FASTBUS と呼ばれる大がかりなインターフェースが必要であった。FASTBUS モジュールは高価なうえにサイズも大きく、そのクレートには大型の冷却ファンがとりつけられており騒音も発するなど、実験室レベルの装置に使用するうえで多くの欠点があった。光学式位置敏感型検出器は MCP 上の輝点を CCD カメラで測定して位置決定を行うので、FASTBUS のような大がかりなインターフェースが不要で、CAMAC インターフェースのみで装置を可動させることができる。このような理由で、ルーアン大学のグループでも断層アトムプローブに変わる光学式断層アトムプローブ(Optical Tomographic Atom Probe)検出器が開発された。MCP 背面に 16 枚の透明な導電性ストリップを取り付けた検出器で、このストリップ上の信号の飛行時間測定を 16 チャンネルのタイマーで測定する。イオンの位置測定はタイマーに同期させた CCD カメラで行い、これにより 16 チャンネルのストリップに入射したイオンの位置測定を平行して行うことができる。同一ストリップに同時に複数のイオンが入射しない限り、同時到着のイオンの位置測定が可能である。

本装置はこの光学式断層アトムプローブ検出器とリフレクトロンを組み合わせたエネルギー補償型 3 次元アトムプローブで、検出器の設計製作はルーアン大学において、リフレクトロンならびにアトムプローブ本体の設計を金属材料

料技術研究所において行った。本稿ではこの装置の設計ならびに性能評価結果を紹介する。

## 2. 設計

本装置ではこれまで金属材料技術研究所で製作した飛行時間型アトムプローブならびに断層アトムプローブ(TAP)を搭載した3次元アトムプローブにおける鏡体設計を基本として、長さ8 cmの小型リフレクトロンを装備することにより3次元アトムプローブでエネルギー補償を可能とした装置である。

### 2.1 FIM冷却ステージの設計

アトムプローブは電界イオン顕微鏡(FIM)に飛行時間型質量計を装備した装置であるので、装置の基本はFIMに飛行管をとりつけたものである。アトムプローブに用いられるFIMでは、単に試料を冷却するだけではなく、針状試料の先端を回転軸として2方向に±45°傾斜できる機能と、効率的に試料を交換することのできる機能が要求される。さらにアトムプローブ分析を行う前に試料をFIM観察しなければならないので、チャンネルプレートの位置とイオン軌道が干渉しないような鏡体設計が必要である。このためにはFIM観察の位置から試料全体を90°回転させてアトムプローブ分析を行うのがリフレクトロンを装備したエネルギー補償型アトムプローブに適した構成である。試料に30 kVの高電圧を印加できる絶縁性と耐圧を確保し、さらに試料温度を20～100 Kの範囲で制御し、かつ試料傾斜・回転の自由度を確保できるような試料ステージの設計が必要である。

FIM試料は先端の直径が100 nm程度に電界研磨された直径0.2 mm程度、長さ8 mm程度の金属tipである。したがって、試料自体の熱容量は実質的にゼロである。しかし30 kVの耐圧を有する絶縁体を一体化した試料ホルダーにはある程度の体積が必要となり、その分熱容量が増える。同時に試料ホルダーの表面積が大きくなり輻射による温度ロスが大きくなる。試料傾斜の自由度を持たせるために、冷凍機のヘッドと試料ステージ間に接続した銅または銀の撚り線による熱伝導で試料冷却をおこなっており、試料を冷凍機の無負荷時の最低到達温度にまで冷却することは不可能である。輻射による温度ロスを低減するためには、試料ステージを冷凍機の1段目のコールドエンドに接続した銅製の円筒で覆うような設計も考えられるが、この場合、試料ステージのサイズと傾斜機構に大きな制約が加わる上に、高電圧印加時に種々の原因で放電が生ずる原因となる。

上記のような事情を考慮して設計されたアトムプローブ用試料ステージの模式図とその写真を図1に示す。試料傾斜機構は西川ら<sup>6)</sup>がアトムプローブに用いたジンバル機構を採用している。ジンバル機構は2つの支点で保持したステージを90°ずらして2段階に組み合わせたもので(図1(c))、

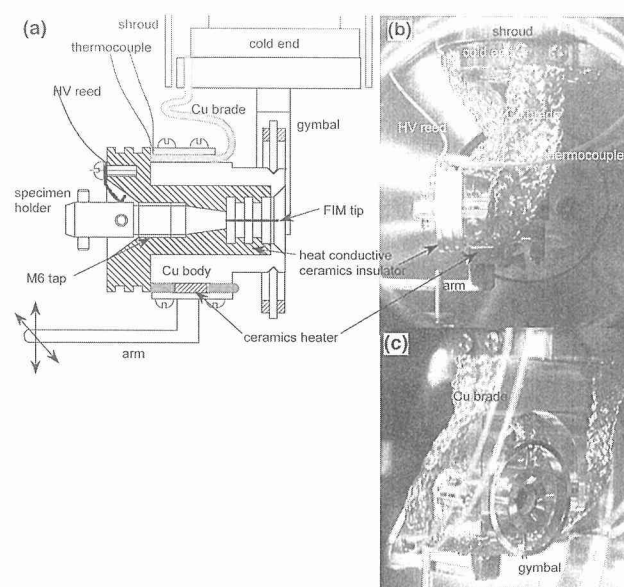


図1 FIM試料ホルダーの模式図とその写真

tip先端を支点の中心に位置させれば、そこを中心として試料を自由に傾斜することができる。試料ホルダーの冷却は冷凍機の2段目のコールドエンドに接続した銅の撚り線による熱伝導で行う。効率的に試料ホルダーを冷却するためには、撚り線の断面積をできるだけ大きく確保することが必要であるが、撚り線の数が増えると試料傾斜に負荷がかかるようになり、これらのトレードオフにより撚り線数を決定する。またできるだけ傾斜時に直線回転導入端子に負荷がかからないようにするために、撚り線は装着前に融点直下で十分に焼き鈍して使用している。試料ステージのメカニズムを複雑にすると冷却能が劣化してしまうので、コールドヘッドを軸にした90°の試料回転は、チャンバーのフランジに取り付けた差動排気による回転導入ポート(Huntington Rota-Ports VF-174-450)を使用して冷凍機のヘッドごと試料ステージ全体を回転するようにしている(図2)。7 × 10<sup>-11</sup> Torrの真空中で試料ヘッドを回転させても、リークは全く検出されないことを確認している。

従来、多くの研究室で試料ホルダーはサファイアで作成されていた。これは低温での高い熱伝導を確保し、高電圧に対する絶縁性を確保するためであるが、この場合、サファイアホルダー自体が試料ホルダーとなり試料交換時にはサファイアごと試料を取り出し、それにtipを装着する仕組みになっていた。サファイアホルダーごと試料交換をおこなうので、このホルダーに通電加熱用の電極や電気抵抗による温度測定用端子を付けることも可能である<sup>6)</sup>。このようなサファイアホルダーにはテーパ加工が施されており、それを銅製シリンダーに密着させて装着する。試料をFIM中で通電加熱したり、試料表面に異種原子を蒸着するなどの実験が行われる表面科学を対象としたアトムプローブではこのようなサファイアホルダーを用いるメリ

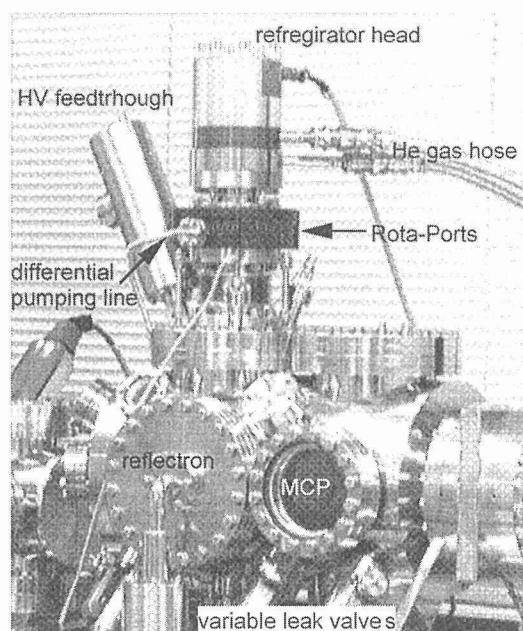


図2 冷凍機ヘッド部分の外観。差動排気回転導入端子により冷凍機のヘッドごと試料方向を回転させる。

ットがあるが、本装置では一般金属材料のバルク分析を目的としておりin-situ加熱の必要がまったくないので、試料ホルダーは図1に示されるように簡便化できる。試料交換のためにチェンバー外に取り出す部分は銅製ホルダー部分だけで、それには試料搬送機構に装着するための短い突起が2つ施されている。この試料ホルダーをコールドヘッド部のセラミクスにねじ込むことにより試料装着を行う。コールドヘッド部には図1(a)に示されるようにM6のネジ穴加工されたマシナブルセラミクスが銅製シリンダーに固定されている。このセラミクスはAlNとBNからなる高熱伝導性マシナブルセラミクスで作製されており、77 Kでの熱伝導率が $0.14 \text{ cal/cm}^2$ と $0.1 \text{ cal/cm}^2$ のサファイアよりも優れているうえに、切削加工の可能な優れたセラミクスである。上述の金属試料ホルダーはこのセラミクスホルダーに直接ねじ込まれる。銅製試料ホルダーとセラミクス絶縁体はテーパ部で密着し、優れた熱接触が保たれる。試料ホルダーがセラミクスと固着しないように、銅製試料ホルダーにはAg鍍金が施されている。また銅製試料ホルダー全体に高電圧を印加するので、それと接地されたコールドヘッドとの耐圧を高めるために、接地面と高電圧の経路は凹凸に切削加工されている。金属試料ホルダーへの高電圧の印加は、セラミクスホルダーに固定されたCu-Be製の高圧電源端子パネ板によって行う。

温度コントロールは試料ホルダー下部に取り付けられたセラミクスヒーターで行う。このセラミクスヒーターは $t1.5 \times 4 \times 60 \text{ mm}^3$ の小型のヒーターで、熱容量も小さくこのような用途に適している。このヒーターとCuの撚り線は試料ホルダー固定用のCuブロックとジンバル回転用のス

テンレスアームとの間にサンドイッチ状に挟まれている。このようにセラミクスヒーターを試料ホルダーに直接取り付けることにより、温度コントロールの応答速度が極めて速くなり、温度変化にともなうFIM像の変化を迅速に観察するのに適している。通常冷凍機メーカーから支給される温度制御システムでは、ワイヤー状ヒーターが冷凍機のヘッド全体に一樣にまかれており、このような場合温度応答が非常に遅くなる上に、ヘッド全体の温度を上昇させるためにクライオポンプとしての付随的な機能が果たされなくなる。図1のような構成では、試料ホルダーの加熱は局所的に行われヘッド自体の温度上昇はそれほど大きくないので、試料加熱にともなう脱ガスによる真空度の大きな低減も起こらない。温度は試料ホルダー固定ブロックに直接取り付けられたAuFeクロメル熱電対により測定し、実際の試料温度に近い温度測定が行われている。

FIM観察では結像ガスの電界イオン化強度が試料の電界蒸発強度よりも高い必要がある。HeとNeの最良像電圧はそれぞれ44, 35 V/nmであるのに対し、Fe, Cu, Alなどの実用的に重要な金属の蒸発電界強度はそれぞれ35~30 V/nm程度であり、結像ガスの最良像電圧に近い。このため試料を20 K程度に冷却して試料原子の電界蒸発強度を下げるなければ低融点金属のFIM像を観察することは出来ない。さらにAP分析では数10 nsのパルス電圧をFIM試料に印加して原子のイオン化を行うが、このイオン化が蒸発電界の低い原子と高い原子でどちらかが選択的に行われる場合があり、AP分析で定量性が失われることがある。このような選択的イオン化を最小限に押さえるためには試料の極低温への冷却が有効である。このために本装置では20 K程度の極低温を実現できるような設計になっている。図3に我々の装置で日常的に観察されるアルミニウムのHeガスによるFIM像を示す。いくつかの高指数面では個々の原子が明瞭に分解されており、アトムプローブでも安定かつ分解能の高いアルミニウムのHeガスによるFIM像が観察できる。

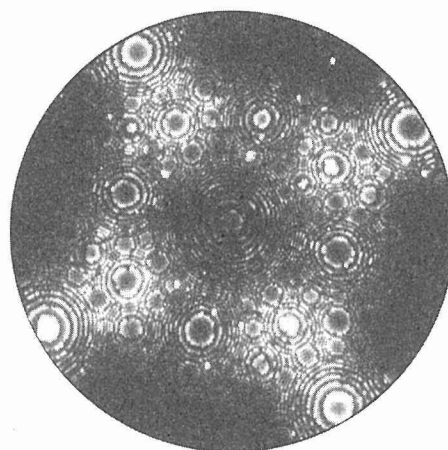


図3 本機により観察されたAlのHeイオン像



## 2.2 鏡体設計

本装置のFIM/APチャンバーの上面図を図4に示す。FIM像観察のためのMCPとエネルギー補償型飛行時間測定のためのリフレクトロンは90°の角度で配置されており、試料挿入直後の試料位置でFIM観察を行う。FIM像を観察した後に試料をコールドヘッドごと90°回転させてリフレクトロンにイオンを飛行させる。リフレクトロンのイオン軌道をSIMIONイオン軌道ソフトウェアによりシュミレートした結果が図5に示されている。試料から入射絞り間の距離が50 mm、入射絞りはφ12 mm、開口角は240 mradであり、当室で稼働している直線型3次元アトムプローブとほぼ同程度の開口角を実現している。リフレクトロン電圧は1.02V。 $(V_e)$ はイオンの電圧)、リフレクトロン長は80 mm、平均侵入距離が76.25 mm、自由飛行距離が305 mmで、実効飛行距離は約617 mmである。

本装置の外観を図6に示す。装置は試料交換用のエアロックチャンバー、試料保存用のストックチャンバーとFIM/APチャンバーから構成されている。アトムプローブ分析は通常超高真空中で行うが、FIM観察のためにはHe, Ne, H<sub>2</sub>などの結核ガスを動的に導入しなければならないので、鏡体の排気は全てターボ分子ポンプで行っている。特にFIM/APチャンバーの排気はアトムプローブ分析時に超高真空環境を実現するために、500 l/sの排気速度のターボ分子ポンプの背圧を50 l/sのターボポンプでタンデム排気を行っている。FIM/APチャンバーには水素に対して500

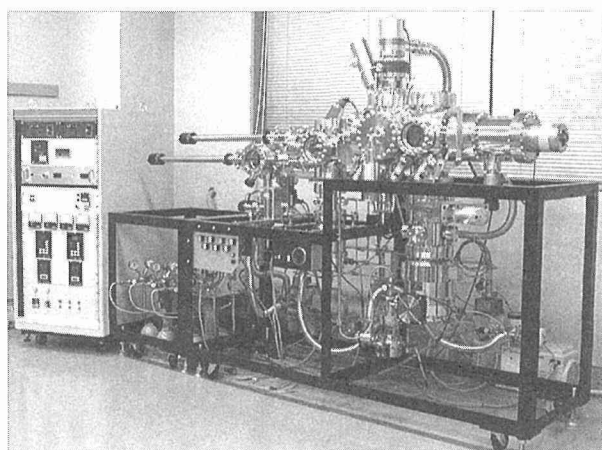


図6 本機の外観

l/sの排気速度の非蒸発型ゲッターポンプがゲートバルブを通して直結されており、FIM観察時に導入した水素などの活性ガスを有効に排気できるようになっている。これによりFIM/APチャンバーでは $7 \times 10^{-11}$  Torrの超高真空を実現している。

## 2.3 検出器

本装置で採用した検出器はルーアン大学で開発され、CAMECA社から販売されている光学式断層アトムプローブ検出器(Optical Tomographic Atom Probe)である。この検出器は本機的设计と並行してルーアン大学で開発され、実用機では本機で初めて用いられた。図7 (a)にDeconihoutらにより開発された光学式断層アトムプローブの原理が示されている<sup>3</sup>。この検出器は蛍光塗料を塗布し

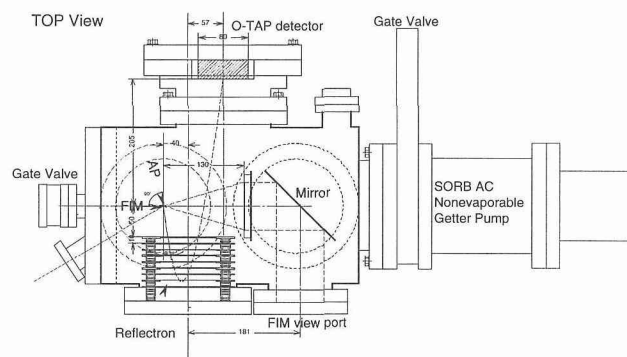


図4 FIMとリフレクトロンの位置関係を示したアトムプローブチャンバーの上面図。

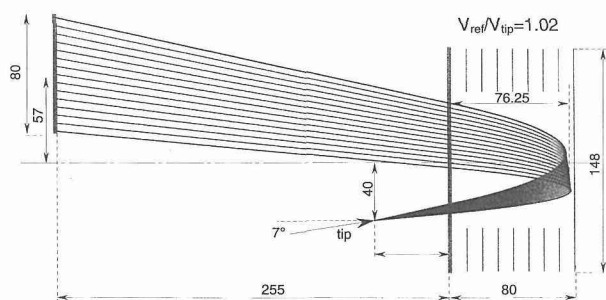


図5 SIMIONイオン軌道シュミレーションソフトウェアでシュミレートされたリフレクトロンのイオン軌道

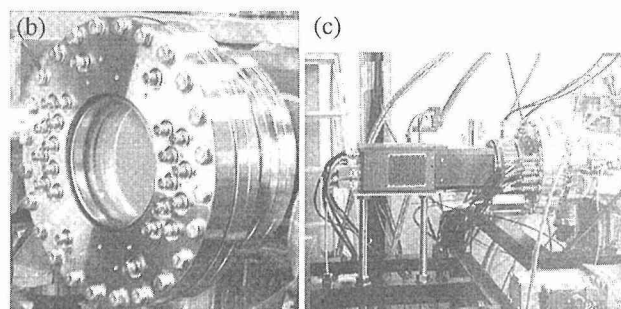
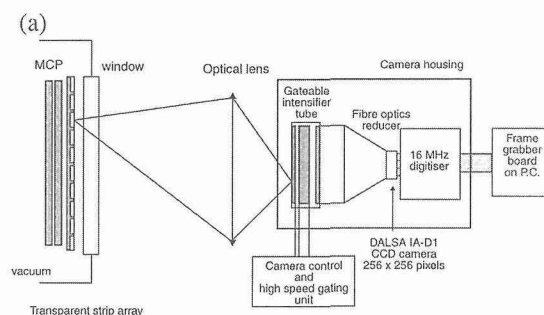


図7 (a) 光学式断層アトムプローブ検出器の原理を示す模式図(3)。(b) CAMECA製光学式断層アトムプローブ検出器、(c) CCDカメラを取り付けたときの検出器の外観。



た透明な16枚のストリップ状の陽極を2段のマイクロチャネルプレート背面に置き、これにより16 chの飛行時間を正確に測定する。同時に蛍光板上の輝点の位置をCCDカメラにより正確に決定し、最高16 chまでのイオン位置の同時計測を可能にしている。複数のイオンが同一ストリップ上に到達しない限り、これらを識別することができるパラレルタイプの位置敏感型検出器である。図7 (b)にCAMECA製の位置敏感型検出器の外観が示されている。16 chのストリップがMCP背面の蛍光板上に観察され、それらから飛行時間信号を取り出すためのBNCコネクタが接続されている。図7 (c)はこの検出器をエネルギー補償型アトムプローブ鏡体に取り付けた様子を示しており、飛行時間信号でトリガーされたCCDカメラにより到達イオンの位置を決定している。

### 3. 性能評価

図8にCCDカメラを用いて観察したFIM像が示されている。歪みのないFIM像が明瞭に観察され、このことから原子レベルの位置分解能で位置決定を行うことが示唆される。このように光学式検出器を用いることにより実際の検出器上でFIM像を観察することができるので、3次元アトムプローブで分析を行う領域を正確に特定することが出来るメリットがある。図9は当研究室で稼働している従来型の3次元アトムプローブと今回作製したエネルギー補償型3次元アトムプローブで得られたInconel X-750合金のマススペクトラムである。従来の直線型飛行による3次元アトムプローブではマススペクトラムにエネルギー欠損に基因するテールが生じてこれらの元素を完全に分離することは出来なかったが、エネルギー補償型アトムプローブでは全ての元素ならびに同位体が完全に分離されている。注目すべき点は、質量分解能が向上しただけではなく、SN比がエネルギー補償型3次元アトムプローブで格段に改善されていることである。これにより0.001at.%レベルの元素の固溶状態やクラスター状態も特定出来る可能性が出てきた。

本装置の位置分解能を評価するためにInconel X-750合金の(001)面での3次元アトムプローブによるAlとTi原子のマッピングが図10 (a)に示されている。約20 nmの $\gamma'$ 析出物の形態が良好に再現されている。また $\gamma'$ 析出物の内部でL12規則構造を反映する元素の(002)面での分布が分解されている。図10 (b)は選択された領域から計算された各元素の濃度プロファイルであるが、 $\gamma$ 、 $\gamma'$ 析出物の濃度が高い空間分解能で定量的に決定されている。図10 (c)は同じデータの $\gamma/\gamma'$ 界面の部分からのマッピングの拡大図である。fcc構造の $\gamma$ 相母相から析出した $\gamma'$ 相は化学量論的にはNi<sub>3</sub>AlでL1<sub>2</sub>規則構造をもち、そのAl副格子にAl、Ti原子が置換する。このため(002)面がNi面とNi+Al面が交互に積層し、元素マップを表示すると原子面を分解できるよう

になる。図10(c)の元素マップで $\gamma'$ 相内の(002)面が分解されており、これにより今回作製した3次元アトムプローブで深さ方向に単原子面の空間分解能が達成されたことが証明された。単原子面の分解は従来型の3次元アトムプローブでも同様に達成されているが、エネルギー補償型アトムプローブでは高い質量分解能と高いSN比を実現しつつ、従来の3次元アトムプローブとほぼ同等の空間分解能を実現されている。

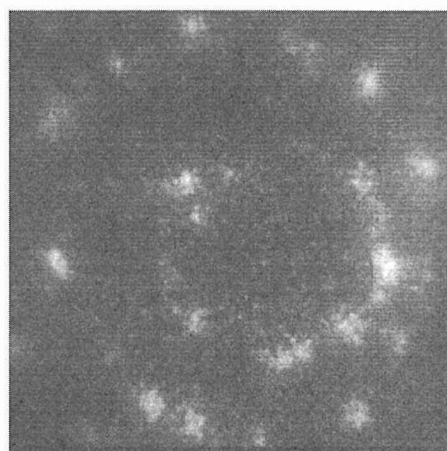


図8 Inconel合金から観察された光学式断層アトムプローブ検出器でのデジタルFIM像。

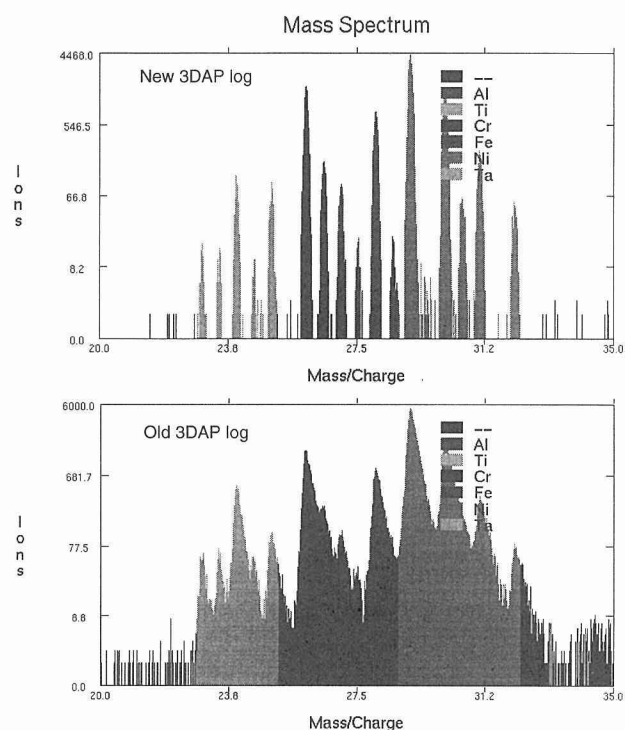


図9 エネルギー補償型3次元アトムプローブ（本機）と従来型の3次元アトムプローブで得られたInconel合金のマススペクトラムの比較

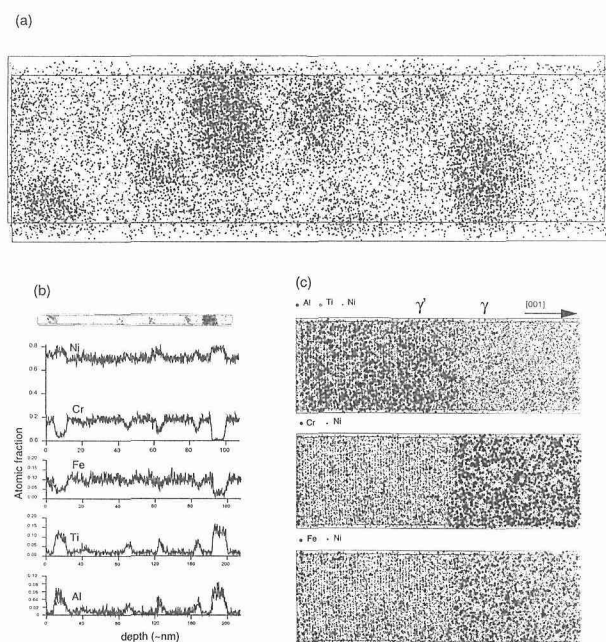


図10 700° Cで75 h時効されたInconel X-750合金の本機による分析例。(a) (001)面でえられたAl, Tiの3次元マッピング。(b) 選択領域からの濃度プロファイル。(c)  $\gamma'/\gamma$ 界面での3次元元素マップ。

#### 4. まとめ

ルーアン大学で開発された光学式断層アトムプローブ検出システムを用いて、リフレクトロン式のエネルギー補償型アトムプローブを製作し、その性能を評価し質量分解能、SN比とともに従来型の3次元アトムプローブに比較して十分満足のいくレベルに達したことを確認した。この装置を用いればほぼ全ての実用金属材料中の原子を識別することが可能であり、3次元アトムプローブの応用範囲が著しく拡大した。さらにSN比の向上により0.001at%レベルの微量溶質原子の固溶・クラスター挙動の解析も可能となった。

#### 参考文献

- 1 A. Cerezo, T. J. Godfrey and G. D. W. Smith, Rev. Sci. Instrum. 59 (1988), 862.
- 2 D. Blavette, B. Deconihout, S. Chambrelaud, A. Bostel, Ultramicroscopy 70 (1998), 115.
- 3 D. Deconihout, A. Bostel, P. Bas, S. Chambrelaud, L. Letellier, F. Danoix, D. Blavette, Appl. Surf. Sci. 76/77 (1994), 145.
- 4 A. Cerezo, T. J. Godfrey, J. M. Hyde, S. J. Sijbrandij, G. D. W. Smith, Appl. Surf. Sci. 76/77 (1994), 374.
- 5 A. Cerezo, T. J. Godfrey, S. J. Sijbrandij, G. D. W. Smith, P. J. Warren, Rev. Sci. Instrum. 69 (1998),

49.

- 6 O. Nishikawa, K. Kurihara, M. Nachi, M. Konishi and M. Wada, Rev. Sci. Instrum. 52, 810 (1981).

#### 研究発表

(口頭発表)

1. エネルギー補償型3次元アトムプローブの製作とその性能評価、宝野和博 村山光宏 平徳海 B. Deconihout G. Da Costa A. Bostel、日本金属学会2001年春季大会

(誌上)

1. アルミニウム合金における溶質クラスターの形成と時効析出 - 3次元アトムプローブによる研究 (最近の研究)、宝野和博 村山光宏：まてりあ 38, 563 - 572 (1999) .
2. アトムプローブ電界イオン顕微鏡 (入門講座 分析試験法編 -13)、宝野和博：ふえらむ 4, 474 - 481 (1999) .
3. Atom probe microanalysis and nanoscale microstructures in metallic materials (Overview) K. Hono, Acta mater. 47, 3127 - 3145 (1999).
4. アモルファスの結晶化を利用したナノ結晶磁性材料の微細組織制御：3次元アトムプローブによる研究、宝野和博：応用磁気学会誌 24, 1229 - 1238 (2000) .
5. Microstructural evolution and age hardening in aluminum alloys: atom probe field ion microscopy and transmission electron microscopy studies, S. P. Ringer and K. Hono, Mater. Characterization, 44, 101-131 (2000).
6. Atom probe studies of nanocrystallization of amorphous alloys, K. Hono and D. H. Ping, Mater. Characterization, 44, 203-217 (2000).
7. Solid state amorphization in cold drawn Cu/Nb wires, X. Sauvage, L. Renaud, B. Deconihout, D. Blavette, D. H. Ping, K. Hono, Acta mater. 49, 389-394 (2001).
8. Phase transformation in nanostructured materials produced by heavy plastic deformation, X. Sauvage, L. Thilly, F. Lecouturier, A. Guillet, K. Hono, D. Blavette, Proc. EUROMAT2000 on advances in mechanical behaviour, plasticity and damage - 7-9 nov 2000, Tours, France
9. Nanoscale microstructural analysis of metallic materials by atom probe field ion microscopy, K. Hono, Prog. Mater. Sci. submitted.

# 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

二国間型国際共同研究

フロンティア構造材料研究センター

福澤 章、櫻谷 和之、岩崎 智、小林 能直

英国国立物理研究所

Peter N. Quested, Robert F. Brooks

## 要 約

鋼中の酸化物を中心とした介在物は、これまで疲労破壊、応力腐食割れの起因となるなど、鋼の機械的及び化学的性質に悪影響を及ぼす原因として、除去するために様々な努力が払われてきた。しかし近年、溶鋼中に微細に分散した介在物を、凝固中の初晶の粗大化を抑える障壁としたり、また凝固後の $\gamma/\alpha$ 変態核として作用させ結晶粒の微細化を図るなど、鋼の性質を改善する手段として積極的に利用することが提唱され（オキサイドメタラジー）、多くの研究が行われてきた。本研究ではその一環として、まず材料の高純度化を目指し、無垢坩堝溶解法であるコールドクルーシブル浮揚溶解法の利点を生かしたステンレス鋼の還元性フラックスを用いた不純物リンの除去挙動を明らかにし、その後、 $\text{CaF}_2$ フラックスを用いた介在物の除去挙動について調査した。この結果を共同研究機関である英国国立物理研究所の研究結果と合わせて、介在物の種類と溶鋼中での挙動の関係を考察した。また、無垢坩堝精錬法である利点を生かし、鉄鋼のみならず、Ni基、Ti基などの耐熱合金の溶製への応用の可能性、Crの高純度化の可能性を、英国の生産現場などを調査して探った。

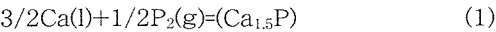
## 1 緒言

従来、鋼中の酸化物や硫化物を中心とした非金属介在物は鋼の性質に悪影響を及ぼす元素として有害とされ、それらをできるだけ除去する努力がなされてきた。しかし近年鋼中酸化物の粒径や分布、組成を制御し、鋼の凝固後に微細なフェライトの析出核として利用することにより鋼の材質を向上させようとする試み（オキサイドメタラジー）がなされている。<sup>1)</sup> このフェライトの析出核として有効なMnSは、通常、凝固時にミクロ偏析部に生成しやすく望ましくないのだが、湯山ら<sup>2)</sup>は鋼中に存在する脱酸生成物を核として用いると、MnSが均一に析出することを見いだした。また、若生らは<sup>3)</sup>MnS析出率（MnSが析出している酸化物系介在物の個数の割合）に及ぼす脱酸元素の影響を鋼中硫黄濃度を変えて測定し、Al、Zr脱酸では硫黄濃度が100ppm未満で硫黄濃度の低下と共にMnS析出率は急激に低下するのに対し、Mn-Si脱酸では低硫黄濃度でも高いMnS析出率が維持されることを報告し、マンガンシリケートがMnSの析出核として有効であることを示した。この析出したMnSを凝固後の $\gamma/\alpha$ 変態の核として作用させ、フェライト粒を微細化することを中心に研究が展開されてきたが、微細に分散した酸化物系介在物には他にも、溶鋼中での固体鉄結晶の核生成誘発作用や、溶鋼中及び凝固中での酸化物粒子の凝集体や偏在の防止、オーステナイト結晶粒成長抑制の粒界ピンニング効果、オーステナイト結晶

中での硫化物、窒化物、炭化物の核生成の促進など重要な役割を担っている。

本研究ではまず、酸化物系介在物の微細分散挙動、効果を明らかにする一環として、微細分散した鋼の性質と比較するために、まず材料の清浄化、高純度化を目指し、電磁気力による金属の浮揚溶解法であるコールドクルーシブルを用いて、ステンレス鋼の還元性フラックスを用いた不純物リンの除去挙動及び $\text{CaF}_2$ フラックスを用いた介在物の除去挙動を明らかにした。ステンレス鋼中のリンは、機械的性質や化学的性質に大きな影響を及ぼす不純物元素のひとつであり、例えば、18Cr-10Ni鋼ではリン濃度が0.003～0.005mass%以上になると $\text{MgCl}_2$ 溶液(423K)中で応力腐食割れが生じる<sup>4)</sup>。20Cr-20Ni鋼の場合は、鋼中リン濃度が低くなるほど応力腐食破断時間が長くなり、実用鋼レベル(0.02～0.04mass%)での4～5hrに対し、0.003mass%Pでは250hrと格段に向上することが報告されている<sup>5)</sup>。またSUS310S鋼では低リン化によって溶接部の高温割れ感受性が低下する<sup>6)</sup>との報告がある。このような見地から、ステンレス鋼からのリンの十分な除去が望まれている。ステンレス鋼に従来のCaOを主成分とする酸化精錬を適用すると、リンよりもクロムが優先酸化され、スラグ中へ損失するために、スラグの塩基度を高めることを中心にこれまで、様々な努力がなされてきた。これを解決するために中村ら<sup>7)</sup>は強還元性元素であるカルシウムを主成分とするフラックスを用いて、(1)式で表される還元脱リン反応によ

りステンレス鋼からリンなどの不純物元素を除去する方法が提唱され、これまでESR(Electro-Slag Remelting)方式などを中心に、様々な研究が行われてきた。



本研究では、この還元脱リン法にコールドクルーシブルを適用し、SUS316Lステンレス鋼の脱リンを試みた。ESR法では、スラグのジュール熱が加熱源であるため、スラグの電気伝導度の問題により、Ca-CaF<sub>2</sub>系フラックス中のカルシウム濃度をあまり高められないなどの問題があるが、コールドクルーシブル法では、誘導溶解したメタルからの伝熱でフラックスが溶けるため、フラックス成分に制限がなく、あらゆるカルシウム濃度のフラックスを用いた実験が行える。温度、フラックス組成、添加方法などを変えて実験を行い、脱リン挙動を明らかにした。また、コールドクルーシブル中では熔融金属を引き締める力（ピンチ力）が働くため、その反作用として非金属介在物を排出する作用がある。これを利用して、介在物微細分散したものの対応をはかるため、まずは介在物を除去した清浄化したものをCaF<sub>2</sub>フラックスと共存溶解して作成した。この結果と、英国物理研究所で得られた小型のコールドクルーシブルを用いた結果を比較し、介在物の種類による除去挙動の違いを物理学的立場から考察した。

また、コールドクルーシブルの本来の活用範囲である、活性及び高融点の金属として、Ni基、Ti基などの耐熱合金の溶製への応用の可能性、Crの高純度化の可能性を、工業的見地から検討するため、英国の生産現場の調査を行った。

2 実験方法

本研究で用いたコールドクルーシブルは溶解量増大、溶解形態の安定を目指して開発したもので、内径84mm、深さ150mm、セグメント数20、上コイル10mm角8巻、下コイル8mm角6巻、溶解量鋼換算約1600gのものである。電源を周波数を変えて上下に配置して、上コイルは加熱用、下コイルは浮揚力用として用い、上コイルは周波数約50kHz、最大出力150kWの電源を、下コイルは周波数約3～9kHz最大出力100kWの電源を用いた。実験装置の概略図を図1に示す。内径900mm、奥行き1000mmの真空溶解炉内にセットしたコールドクルーシブル中に、表1に示すような初期組成の市販のSUS316Lステンレス鋼の丸棒から切り出したメタルと、CaF<sub>2</sub>260g（純度99.99%）を装入する。油回転ポンプ、メカニカルブースターポンプ、及び油拡散ポンプによる排気と、アルゴンガス（純度99.99%以上）の導入を3回繰り返してチャンバー内を0.66atmのアルゴン雰囲気気に置換した後、高周波誘導加熱により浮揚溶解した。温度測定はチャンバーの上部に取り付けられたポートより、石英ガラス窓を通して2色高温計により行った。溶解後、所定の温度に到達した後、あらかじめ鉄るつぼ中で粒状金属カルシウム（純度99.5%）と試薬CaF<sub>2</sub>を予備溶融

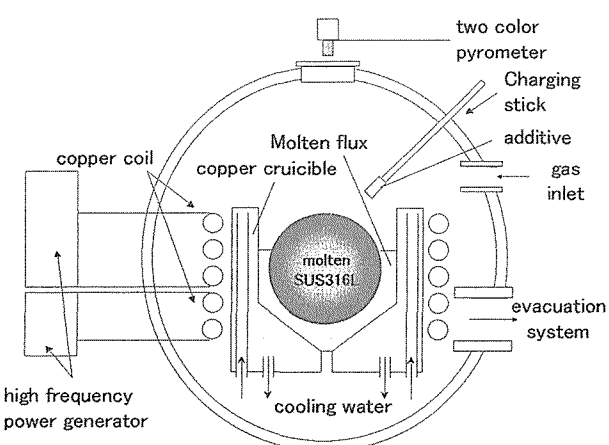


図1 実験概略図

表1 SUS316Lステンレス鋼の組成

element	content(mass%)
Cr	16.41
Ni	13.54
Mo	2.06
Mn	0.64
Si	0.54
C	0.013
S	0.001

したフラックスまたは金属カルシウムのみを予備溶融したものをブロック状に切り出したものを、同組成のステンレス鋼製の突き棒の先にねじ穴を開けて取り付け、溶湯に挿入し溶解し、所定の時間保持した。その後、電源を切り、試料メタルを水冷銅るつぼと接触させることにより急冷凝固し、切り分けて分析に供した。介在物除去挙動に関する実験は、メタルをCaF<sub>2</sub>60gとともに溶解して1873Kで30min保持することによって行った。その後、試料を切り出して、メタル中不純物濃度を分析し、また、料を切断して、断面を研磨し、顕微鏡写真観察に供した。

3 実験結果及び考察

まずはじめに、リンの除去挙動の時間依存性を調べるために、あらかじめ試料金属と共に床敷きCaF<sub>2</sub>260gを装入しておき、70mol%Ca-CaF<sub>2</sub>フラックスを添加する実験を行った。図2にCa-CaF<sub>2</sub>フラックス添加後の保持時間と、メタル中リン濃度の関係を示す。メタル中リン濃度はフラックス添加後迅速に低減され、1min.後には初期濃度240ppmだったものが32ppmにまで低減された。その後時間の経過とともに増加する復リン現象が見られ、30min.後には150ppmにまで増加した。これは、系から蒸気圧の高いカルシウムが蒸発し、系内のカルシウムポテンシャルが下がり、フラックスの脱リン能が低下した可能性があるためと考えられる。一方、Ca-CaF<sub>2</sub>フラックスを添加しない実験では、リン濃度はほとんど変化せず、CaF<sub>2</sub>のみでは全く脱リン力がないことが明らかとなった。

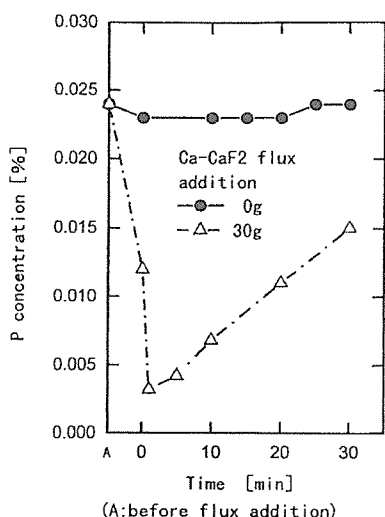


図2 保持時間とリン濃度の関係

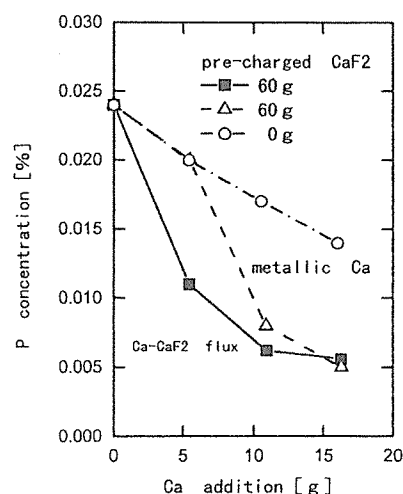


図4 カルシウムの添加法による脱リンの違い

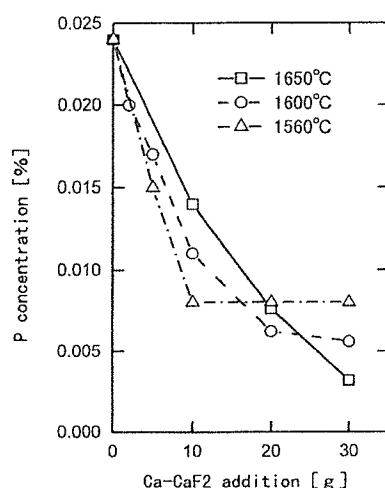


図3 温度による脱リンの違い

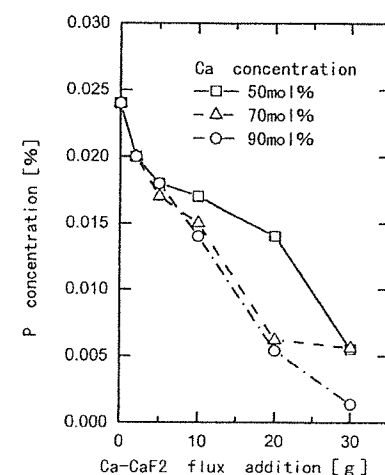


図5 フラックス中カルシウム濃度による脱リンの違い

図3に脱リン挙動の温度依存性を調べるために、Ca-CaF<sub>2</sub>フラックス添加量とリン濃度の関係を温度ごとにプロットしたものを示す。保持時間はFig.2により最も脱リンが良かった1min.とした。どの温度でもフラックス添加量が増えるに従い、リン濃度が低下しているが、比較的溶解状態が安定していると考えられる10gまでの添加においては、温度が低い方が脱リンに有利であることがわかった。しかし、添加量が増えると、低温の実験では、溶解状態が不安定になり、溶湯が半凝固する現象がおき、あまり脱リンが進まず、かえって高温での実験の方が脱リンが良いという結果になっている。

次にCaの加え方による、脱リンの違いを明らかにするために、

- ①床敷きCaF<sub>2</sub>あり、Ca-CaF<sub>2</sub>フラックス添加
  - ②床敷きCaF<sub>2</sub>あり、金属カルシウム添加
  - ③床敷きCaF<sub>2</sub>なし、金属カルシウム添加
- の三つの方法で実験を行った。カルシウム添加量とリン濃

度の関係をそれぞれの方法についてプロットしたものを図4に示す。その結果、従来通り、あらかじめプリメルトしたCa-CaF<sub>2</sub>フラックスを用いた方が脱リンがよいことがわかり、カルシウムの添加法としては、CaF<sub>2</sub>と混合溶製して用いる方法が効果的であることが分かった。

混合フラックス中のカルシウムの最適組成を見出すために、Ca-CaF<sub>2</sub>フラックス中のカルシウム濃度を50mol%、70mol%、90mol%の三つに変えて、実験を行った。フラックス添加量とリン濃度の関係を各フラックス中カルシウム濃度ごとにプロットしたものを図5に示す。カルシウム濃度が高いフラックスの方が効果的に脱リンされ、特に90mol%Ca-CaF<sub>2</sub>フラックスを用いたものは最高で14ppmまでリン濃度を低減することができた。

このようにCa-CaF<sub>2</sub>系フラックスを用いた脱リン挙動を様々な見地から明らかにし、自由な成分組成のフラックスを使用できる点、電磁気力による溶湯の活発な攪拌により非常に迅速に精錬反応が進行する点など、本方法がステン

レス鋼の還元脱リンに非常に効果的であることが分かった。

次に、高純度化、清浄化の一環として、コールドクルーシブル溶解法によるステンレス鋼中非金属介在物の除去挙動を調べるために、メタルをCaF<sub>2</sub>とともに溶解して1873Kで30min保持し、試料金属中不純物濃度の測定及び試料断面の顕微鏡写真観察を行った。試料の組成及び不純物濃度を、溶解前の母材の値とともに、表2に示す。ほとんどの成分濃度に変化はないが、酸素濃度は0.003mass%から0.0003mass%大きく減少しており、フラックス中へ酸化物系介在物が除去されることが予想される。写真1に溶解材及び母材の試料断面の研磨後の顕微鏡写真観察結果を示す。母材の方には20～30μm程度の介在物が見られるのに対し、溶解材の方は1μm程度の介在物が僅かに点在する程度であり、コールドクルーシブル溶解法による介在物除去により、通常の処理では到達しえない清浄度が得られていることがわかった。英国国立物理研究所ではニッケル中にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powderを添加したものを内径30mmの小型のコールドクルーシブル内で溶解し、試料表面に介在物全体の80～85%が排出されたことを報告しており<sup>8)</sup>、いずれもコールドクルーシブル溶解法により非常に効果的に介在物が除去できることが示されている。

表2 CC溶解処理前後の各成分濃度

	C	Si	Mn	P	S
CC溶解処理後	0.014	0.55	0.61	0.023	<0.001
原材料	0.014	0.56	0.66	0.026	0.001

	Ni	Cr	Mo	N	O
CC溶解処理後	13.5	16.3	2.10	0.01	0.0003
原材料	13.78	16.82	2.16	0.03	0.003

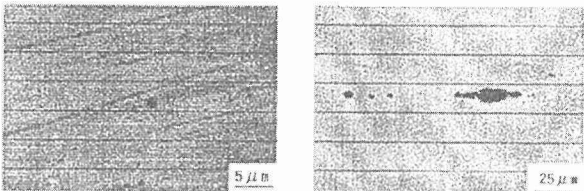


写真1 試料断面の光学顕微鏡写真図

また、英国国立物理研究所で、コールドクルーシブルにより介在物の除去した試料の断面をコンピュータ解析して介在物の種類別に分布を調べた結果、試料表面にはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多く存在し、表面直下層にSiO<sub>2</sub>が多く存在するという分布が得られた。Yinら<sup>9,10)</sup>は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>るつぼ中でハロゲンランプにより加熱された溶鋼の表面の介在物の挙動をスキャニングレーザー顕微鏡で観察し、写真2のようにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>など

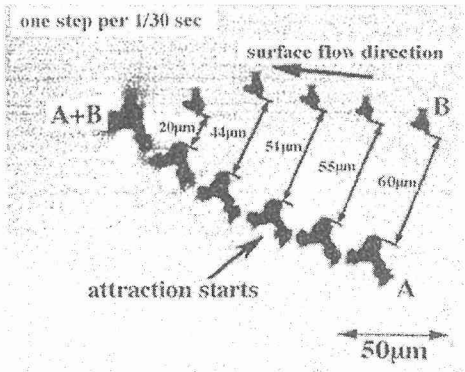


写真2 溶鋼表面の介在物の挙動

の介在物の凝集挙動を解析し、各種粒子間の毛管現象による吸引力を求めた。その結果、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>間及びCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系介在物間には強い吸引力が働くが、ある組成のCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>間には全く吸引力が働かないことを見出した。また、MgOを添加して、MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系介在物の形にすると、やはり凝集現象が観察されないことが報告されている<sup>11,12)</sup>。このように、介在物の凝集挙動にはその種類の組み合わせ、その間の吸引力が大きく影響しており、本研究で得られた結果においても、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>同士の吸引のしやすさ、SiO<sub>2</sub>同士の吸引力の弱さ、言い換えれば、溶鋼との濡れ性の良さなどが原因となって、表面にはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多く存在し、表面直下のバルク中にSiO<sub>2</sub>が多い層が存在したものと考えられる。

このように、介在物の除去プロセスに大きく影響する介在物粒子間力、溶鋼との濡れ性などの物性を、介在物微細分散プロセスにおいても検討した上で、プロセス開発することが重要と考えられる。

コールドクルーシブルは、無るつぼ溶解法であるという本来の特徴から、元来活性及び高融点金属の溶解法として開発されてきた。本研究では、鋼の溶解、精錬、高純度化、清浄化、介在物の微細分散プロセスのみならず、Ni基やTi基などの耐熱合金の機械的及び化学的性質の改善を目指した、溶解、精錬プロセスへのコールドクルーシブル応用の可能性を模索するため、英国国立研究所の手引きにより、英国の耐熱合金を中心とする溶解、鑄造プロセスの生産現場を調査した。その結果、Ni基合金では不純物としてはリンと硫黄、とりわけ硫黄が5ppmから悪影響を与えるなど問題になっており、Ti基ではAl系の金属間化合物においては酸素が常温脆性の原因となっており、これらの除去、清浄化が望まれるとのことだった。また、有望な耐熱耐食金属でありながら、脆性が著しく、合金のマトリックスとなり得ないでいたCrについても、酸素、リン、硫黄、水素などの不純物除去がなされれば、大いに期待が持てる、とのことだった。特に主な生産工程であるAlを用いたテルミット法では、副産物であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がメタル中に混入しやすく、



これを除去するだけでも大きな効果が期待できるとのことだった。これらいずれの問題についても、従来の酸化物系るつぽを使うことなく、自由な組成のフラックスを用いて精錬を行えるコールドクルーシブルの適用による新精錬法により解決できる可能性は十分にあり、また、Crからの $\text{Al}_2\text{O}_3$ の除去についてもコールドクルーシブルの持つ、介在物排出機能を応用することが十分可能である。このように、活性及び高融点金属において、現存の手法では困難であった諸問題を解決する新精錬法として、コールドクルーシブルが大変有望な手法であることが分かった。

#### 4. 結言

1. 金属の浮揚溶解装置であるコールドクルーシブルを用いてCa-CaF<sub>2</sub>フラックスによる溶融SUS316Lの還元脱リン実験を行い、脱リン挙動を時間、温度、フラックスの組成の観点から調べ、その有効性を明らかにした。
2. CaF<sub>2</sub>フラックスを用いたステンレス鋼からの介在物除去実験を行い、非常に清浄化の効果があることがわかった。また、介在物の分布を調べ、介在物の種類によって、除去挙動が異なることがわかった。
3. コールドクルーシブルが、活性及び高融点金属の生産現場レベルでの要求に応えた、高純度化、清浄化を目指した精錬に応用できる可能性があることが分かった。

#### 参考文献

- 1) 高村仁一、溝口庄三: 材料とプロセス,3(1990), p.276.
- 2) 湯山英俊、上島良之、溝口庄三、梶尾博幸: 鉄と鋼, 73(1987), p.S197.
- 3) 若生昌光、溝口庄三、荻林成章: 材料とプロセス,6(1993),p.252.
- 4) 小若正倫、富士川尚男: 日本金属学会誌, 34(1970), p.1047.
- 5) 細井祐三: 鉄鋼協会91回講演大会討論会講演概要, (1976); 鋼の特性から見た脱りんの必要性
- 6) 川島節雄、青山幸男、福井太、井上正午、原田憲二: 鉄と鋼, 62(1976), p. 1386.
- 7) 中村泰: 日本金属学会報, 15(1976), p. 387
- 8) L. Barnard, R. F. Brooks, P. N. Quested, and K. C. Mills: Ironmaking and Steelmaking, 20(1993), p.344.
- 9) H. Yin, H. Shibata, T. Emi and M. Suzuki: ISIJ Int., 37(1997), p.936
- 10) H. Yin, H. Shibata, T. Emi and M. Suzuki: ISIJ Int., 7(1997), p.946
- 11) 木村世意、溝口庄三、中島敬治: 材料とプロセス, 12(1999), p.775.
- 12) 鍋嶋良徑、中島敬治、溝口庄三: 材料とプロセス,

13(2000), p.898.

#### 研究発表

(口頭)

- 1) カルシウム及びCa-CaF<sub>2</sub>フラックスによるSUS316Lステンレス鋼の脱リン挙動: 岩崎智, 小林能直, 櫻谷和之, 福澤章, 日本鉄鋼協会第138回秋季講演大会, 1999年11月

(誌上)

- 1) コールドクルーシブルによるステンレス鋼の脱リン: 福澤章, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 岩崎智, 小林能直, 電磁力を利用した材料プロセッシングの新展開, New Advancement in Electro Processing of Materials, 日本鉄鋼協会高温プロセス部会電磁ノーベル・プロセッシング研究会編,1999年6月, 5~14頁



文部科学省金属材料技術研究所  
編集委員会研究報告集小委員会

編集委員長	志賀千晃
編集委員	平田俊也
	下野昌人
〃	打越哲郎
〃	熊倉浩明
〃	小泉裕
〃	西村睦
〃	沼澤健則
〃	塚本史郎
〃	高森晋
〃	佐藤真輔
事務局	企画室普及係

---

研究報告集 23

平成13年2月22日 印刷

平成13年2月26日 発行

発行所 文部科学省金属材料技術研究所

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

TEL (0298) 59-2045 (ダイヤルイン)

FAX (0298) 59-2049

印刷所 朝日印刷株式会社

〒305-0046 茨城県つくば市東2-11-15

TEL (0298) 56-5008

---