

NO. 3

金材技研

1984

科学技術庁

ニュース

金属材料技術研究所

金属間化合物シリーズ
(その3 1, 2, 3頁)

期待を高める金属間化合物半導体 ——波長可変レーザ素子を開発——

次世代大容量超高速コンピュータ用素子として有望視されている HEMT (高電子移動度トランジスタ), グラスファイバを使った光通信用光源としての半導体レーザ素子, あるいは各種表示用発光ダイオードなどに金属間化合物半導体が使われている。およそ20年前, 世界各所で始まった金属間化合物半導体に関する研究は, これまで多くの新材料の開発に貢献し, 現在ではさらに多方面にわたって展開されており, これらの材料における新たな機能性を追求して, その広さと深さを急速に増しつつある。

当研究所では, 金属間化合物半導体研究の初期にあたる昭和36年に, 特に性質が不明な新しい種類の化合物半導体を対象として研究を開始した。以来, それらの単結晶作製法及び基礎的な電子物性を明らかにし, 半導体の物性研究に貢献するとともに, 一貫して有用な化合物半導体材料の開発を目指した研究を進めている。その結果, ZnSb, Cd₃P₂ などのII-V族, ZnSnAs₂, CdGeP₂などのII-IV-V族のほか, IV-VI族の鉛カルコゲン化合物及び CdCr₂Se₄, HgCr₂Se₄ などの強磁性を示す半導体化合物, さらにそれらの化合物固溶体などの研究によって, これまで新しい熱電, 受光及び発光素子用材料を次々と開発してきた。

一例として, 当研究所で試作した新しい鉛カルコゲン化合物半導体レーザ素子の写真と発振波長

の温度依存性を図に示す。この図から分かるように, 素子温度を変えることにより発振波長が大きく変化する特徴をもっている。現在, この波長可変性を利用し, これらの半導体レーザ素子を, 波長 3~4 μm に多くの吸収線をもつ各種炭化水素汚染気体を検出するための実用的な光源に適用する研究を進めている。また, HgCr₂Se₄ などについては, この鉛カルコゲン化合物半導体よりさらに大きな波長可変性をもつレーザ用の材料となることを見いだした。現在, そのレーザ素子を実現するため, 分子線エピタキシャル結晶成長法などにより良質の単結晶薄膜ジャンクションを作製する実験を行っている。

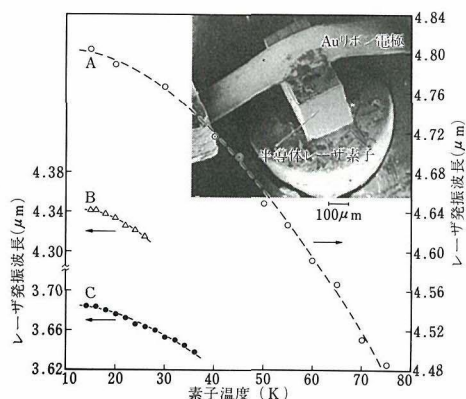


図 鉛カルコゲン化合物(A, B, C)半導体レーザ素子の発振波長の温度依存性。図中の写真はこのレーザ素子を示す。

金属間化合物半導体の単結晶化が進む

——宇宙空間の利用により高品位大型単結晶の製造を目指す——

固体の多くは原子が規則正しく並んだ結晶体であり、非晶質体はごくまれにしかない。結晶が種々の実用的な場に機能材料として利用され始めたのは、第2次世界大戦以降のことであるが、結晶の応用が進展する中で、結晶に要求される強いニーズを受けて単結晶の育成技術は著しい発達を遂げてきた。今や天然にはまだ見いだされていない結晶も含め、数多くの物質の単結晶が人工的に作製されている。今日の半導体工業を始めとするエレクトロニクス工業は、これらの高品位の単結晶を育成する技術によって支えられているといえる。

単結晶は物質としては同じでも、その作製法、あるいは作製時の諸条件、その際に用いる原料など種々の因子の違いにより、機能が著しく変化するものであり、それぞれの単結晶はそれなりの個性をもっている。したがって、単結晶作製技術と並んで、育成された単結晶の評価技術（キャラクタリゼーション技術）も極めて重要である。

当研究所では、金属間化合物半導体の中でも単結晶作製が難しいために材料としての研究開発が遅れている物質を取り上げ、新しい方法も取り入れて、これらの高品位単結晶化、単結晶の大型化、エピタキシャル薄膜単結晶の作製、並びに作製した単結晶のキャラクタリゼーションを主眼として研究を進めている。

最近では、強磁性と半導性の複合相関機能に期

待が寄せられている化合物 HgCr_2Se_4 や CuCr_2Se_4 を気体輸送法で作製し、 CdCr_2Se_4 及び CdCr_2S_4 をそれぞれフラックス法、気体—液体輸送法で作製した。これらの単結晶は、従来、多結晶を用いて行われていた基礎物性の研究を進展させるのに大いに役立った。また薄膜単結晶（エピタキシャル結晶）としては、高速演算素子用素材を目的として $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ を取り上げ、蒸気圧が低いアンチモン化合物としては初めて開管式気相法を適用して、その薄膜単結晶を作製した。

現在は、膜厚や組成分布などの高精度の制御が可能な分子線蒸着法を取り入れ、波長可変レーザ素子を実現するために HgCr_2Se_4 などの単結晶薄膜を作製している。

さらに、宇宙の無重力環境を高品位の大型単結晶製造に利用するために、 InSb を帯域溶融法で行うことを想定し、地上でその予備実験を進めている。写真はこの実験で作製され、地上で得られた最大直径（約5mm）の InSb 単結晶断面のX線トポグラフである。写真上部の白点及び黒帯はそれぞれ特有の結晶欠陥に対応しているが、宇宙空間ではこれらの欠陥が少なく、さらに大直径の単結晶が製造されるものと期待される。

このように、新しい材料と新しい手段とを組み合わせ、単結晶という面からの材料開発にも力を入れている。

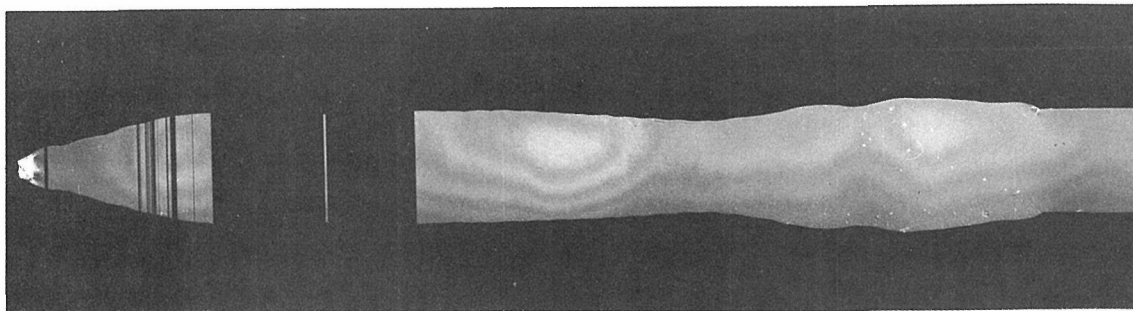


写真 帯域溶融法により得られた InSb 単結晶の断面のX線トポグラフ

熱を電気に直接変換する 熱発電素子用材料の開発に成功

温度差を与えると電気を生じるゼーベック効果の応用として、現在広く使われている金属熱電対によると、p型とn型の金属線を対にし、その両分枝端に発生する電圧を検出して温度を測定することができる。これに対して、熱を電気に変換して電力を取り出す目的にはp型とn型の半導体棒を対にして用いる。このような対は、一般の金属熱電対と区別され、熱発電素子と呼ばれている。

熱発電素子用材料の性質としては①高い電圧を得るために熱電能（ゼーベック定数）が大きく、②ジュール熱の発生を少なくさせるように比抵抗が小さく、③熱損失を最小限にするため熱伝導率が小さいことが望ましい。これらの性質はキャリア（電気を運ぶ荷電粒子）濃度に関係しており、3つの要求を同時に満足させることはできない。

これらのうちで、熱電能と比抵抗はキャリア濃度と特に密接な関係にあり、これらを独立して制御することはできない。しかし、熱伝導率はキャリアと格子伝導の和になっているので、格子伝導の部分はキャリア濃度とは関係なく独立して制御することが可能である。一般に知られているように、格子の熱伝導率は元素半導体（SiやGeなど）より化合物やその固溶体の方が著しく小さくなる。それゆえ、一般に熱発電素子用材料としてはキャリア濃度の高い金属のような化合物半導体や固溶体半導体が適している。

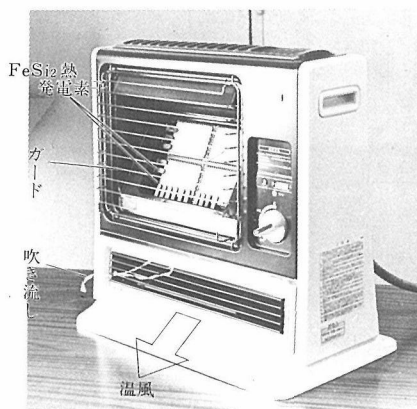
現在、室温の近くで使用されている材料は、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 系固溶体であり、その最高使用温度は450Kである。これはペルチェ効果を利用した電子冷却用材料として開発されたものであるが、最近、海水温度差発電、太陽熱や温排水による発電などへの利用が検討されている。

PbTe 化合物や GeTe-AgSbTe_2 系固溶体などは、800K以下の中温領域で優れた熱電性能を示す材料である。これらの材料は放射性同位元素（ ^{238}Pu 、 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs ）、原子力、石炭や石油などの化石燃料を熱源とした熱発電器に利用され、宇宙や海洋開発用電源、僻地の無人測候所などの電源に実用されている。

Si-Ge合金は宇宙用電源に利用する目的で開発された高温用材料である。これを用いた熱発電器（熱源は $^{238}\text{PuO}_2$ ）は宇宙探査機ボイジャーI、II号に搭載され、1977年に打上げられた。I号は3年後の1980年11月、II号は4年後の1981年8月に土星に接近し、美しい土星のリングの映像を送信してきた。最近、Si-Ge合金の熱伝導率を小さくする目的で、GaPを5%添加したり、結晶粒径を5 μm 以下にする新しい製造法が開発されて、熱電変換効率が従来のものより22%も向上している。

前記のカルコゲン化合物やSi-Ge合金は、高温において化学的に不安定なため、特殊な保護処理をしないとうえ、不活性ガス雰囲気中で利用しなければならない。しかし、 CrSi_2 、 MnSi-1.73 、 FeSi_2 などの金属けい化物は耐熱、耐酸化性に優れ、高温の大気中で使用できるという特長をもっている。

当研究所では、簡便で経済的な熱発電素子を開発する目的で、金属けい化物の電子伝導機構を明らかにするとともに、その安価な製造法を確立する研究を行ってきた。その結果、信頼性の高い FeSi_2 熱発電素子の製造に成功した。この素子はp型とn型 FeSi_2 を直接接合したU字形素子であり、接合部を1100Kの大気中で5,000h加熱した後でも開放電圧、出力ともに変化は認められない。この素子はガス機器の自動温度制御用小電源として利用され始め、温度センサー、ガスや石油温風暖房機（写真）、ガス湯沸器の強制排気などの電源にも利用されようとしている。



写真

外部電源不要のガス温風暖房機、333Kの温風送風量は毎分約1 m^3 である。

核融合炉構造材料の照射損傷に関する日米ワークショップ

—— JAPAN-US Workshop on Radiation Damage on Fusion Structural Materials ——

日米核融合交流計画に基づく表記の催しが、昨年12月5日から7日まで筑波研究学園都市の研究交流センターで開かれた。材料照射を主題とした日米ワークショップは、1980年1月のアルゴンヌ国立研究所における第1回以来、日本原子力研究所、オークリッジ国立研究所に次ぎ、今回で第4回になる。今回は科学技術庁の主催で、当研究所が担当機関になり、大学及び各研究機関の関係者の方々の御支援と御協力を得て開かれたものである。

参加者は、米国側はエネルギー省のDr. ReutherをKey Personとして、オークリッジ国立研究所、アルゴンヌ国立研究所、ゼネラル・アトムックス社、ウェスチングハウス・ハンフォード社、ウィスコンシン大学、カリフォルニア大学から計8名、いずれも第一線で活躍されている研究者である。日本側は、橋口隆吉東京理科大学教授をKey Personとして委員15名、オブザーバー50名の計65名（大学24、金材技研14、電総研1、原研7、動燃2、理研1、会社16）が参加した。

まず、オープニング・セッションで、科学技術庁原子力局技術振興課長及び当研究所中川所長の開会、歓迎の挨拶の後、Dr. Reuther 及び橋口教授によって日米の材料開発、照射研究の目標、戦略が紹介された。続いて3日間にわたり、4つのセッション（照射損傷と合金開発、試験法と微小試験片技術、共存性、照射損傷理論と損傷解析）で18件の発表が行われ、熱心な討論が交わされた。



写真1 サマリーセッションでのパネル討論

米国では、オーステナイト系ステンレス鋼に続く将来材料としてフェライト系ステンレス鋼の研究の比重が急激に増加していること、また低誘導放射能化の点からみた材料選択、合金設計の研究が重要になっていることが強調された。更に、各材料の照射損傷の研究のための照射施設（HFIR, FFTF, ORR 等）の利用計画が紹介された。これに対して日本の研究は超高压電頭と加速器を照射手段としたものが主で、照射研究の戦略に関しては、核融合会議材料照射研究分科会で検討中であり、今秋にまとめられることになっているとの報告があった。今回のワークショップでは特にIEAにおいて国際協力で建設及び運営を行うことが検討されている核融合材料照射試験装置FMIT（Fusion Materials Irradiation Test Facility）について米国側から詳細な説明がなされた。

なお、Dr. Oppermannが講演で示したFMITの微小試験片装填モジュール実物大模型はその試験部の実体を把握する一つとして注目されるものであった。

当研究所からは、オーステナイト系ステンレス鋼（PCA）のイオン照射によるシミュレーション及び第一壁の被覆に関する2件の研究報告が行われ関心をもたれた。また会期中に筑波支所の関連施設の見学が行われ、研究を紹介する機会を得たことも幸いであった。3日間の会議は研究所内外の御協力によって、活発な討論と出席者間の親交を生むことができ、成功裏に終えることができた。

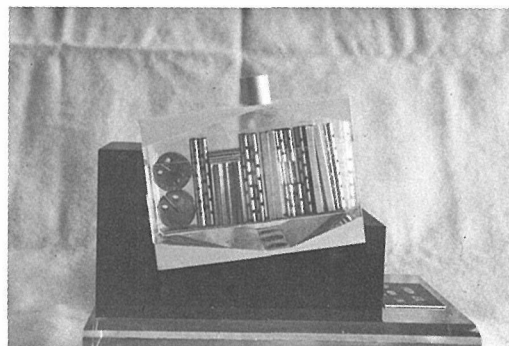


写真2 FMITの微小試験片装填モジュール実物大模型（約4×6×8 cm、円板、管、短冊状試験片が見える）

鑄ぐるみ法によるタングステン線強化超合金の開発

“複合の時代”といわれている今日、耐熱材料についても複合化による特性の向上が計られている。現在、この分野における研究の主流は繊維強化複合材料であり、当研究所でもタングステン(W)線を強化材とし、超合金を母材とした複合材料の開発を行っている。強化材にW線を用いた理由は、Wが金属中で最高的高温強度を持つためである。反面、耐酸化性が悪いので、母材の超合金でこれを補い、金属質複合耐熱材料の製造を目指している。

今までに、500~1000 μ m径のWあるいはW合金線をCo基及びNi基の超合金で鑄ぐるむ方法を検討し、ロストワックス鑄型を用いて強化材線の体積配合率を50%程度までの試料を製作することができた。純W線を用いた場合、1000℃のクリープ破断強さが母材のほぼ5倍に改善された。しかし、試料作製時及び高温での使用中に、母材とW線との反応が起って材料を劣化させるという問題があるので、この点の改良を目標に研究を行っている。

(エネルギー機器材料研究グループ)

高温ガス炉用耐熱合金の耐浸炭性及耐酸化性を向上

ヘリウム冷却高温ガス炉に使用される耐熱合金の高温強度は、冷却材のヘリウムに含まれる微量の不純物(H₂, CH₄, CO, CO₂, H₂O)との反応によって起こる腐食に大きく影響される。すなわち、材料表面層に生ずる脱炭、浸炭、及び選択酸化による固溶強化元素の欠乏などにより、高温強度が低下する。

当研究所では、活性化R.F.マグネトロンスパッター法により耐熱合金表面にSiO_x ($0 \leq x \leq 2$)被覆を施し、不純ヘリウム中における耐浸炭性及び耐酸化性の向上について検討した。

その結果、酸素の少ないSiO_x

($0 \leq x < 2$)皮膜はむしろ浸炭を助長することがわかった。これは腐食の進行中にNi, Crけい化物が皮膜内に生成し、さらに皮膜が多孔質で剥離しやすいためと考えられる。一方、腐食試験後のSiO₂皮膜の状態は被覆後の状態と变りなく耐浸炭性、耐酸化性及び皮膜の密着性が良好であった。

(原子炉材料研究部)

17000時間運転したナトリウムループの解体調査

以前に、高速炉燃料被覆管用を目標にバナジウム合金の研究が行われ、小型ナトリウムループにより700℃、17000時間の腐食試験が行われた。このような高温かつ長時間にわたった腐食試験の例は今までになく、今回このループの解体、調査を行った。その結果、バナジウムの質量移行とそれに伴うループ材の316ステンレス鋼の材質変化が明らかにされ、貴重なデータが得られた。

液体ナトリウムに浸漬されたバナジウム合金からバナジウムが液体ナトリウムを経て下流に向って、ループ材へ移行していた。650℃以上の領域では移行したバナジウムが316ステンレス鋼中の σ 相生成を加速しており、特に溶接部ではその傾向が著しかった。650℃以下の領域ではこのような316ステンレス鋼を脆くする現象が起らないことがわかり、650℃以下ならばバナジウム合金と316ステンレス鋼を同時に使用できると結論できる。

(原子炉材料研究部)

粉末焼結品などの塑性加工法を実用化

金属粉末を焼結後成形し、特殊な機能特性をもった構造材料として利用することが注目されている。一般に、粉体は体積の割に表面積が大きくて化学的に活性なため、大氣中にさらすとガスの吸着や酸化により性質と機能が劣化する。このため、真空ホットプレスを行

うか、または粉体を缶に詰めてから真空封じし、その後成形加工熱処理する方法が行われている。

この真空封じには電子ビーム溶接をするか、缶に取り付けた細い脱ガス用パイプを押しつぶして鍛接する方法が利用されている。

当研究所では、これらの方法を簡単にした上、確実性を得る目的でTIG溶接(不活性ガスタングステンアーク溶接)を用い、大氣中で操作できる装置を開発した。

この方法では粉体内を高真空、または不活性ガスで置換した状態に保つことができる。特に大型の素形材、押出加工用ビレットの製造や活性な金属の超高真空封じに有効であり、既に耐熱合金粉末の真空封じに実用化されている。(金属加工研究部、管理部技術課)

エロージョン・コロージョンに耐えるステンレス鋼を選定

第2次石油危機以来、石油代替エネルギーとして石炭の利用及び地熱関係の開発が推進されてきたが、エロージョン・コロージョンによる材料の損傷が問題になっている。この侵食現象は、硫黄化合物や塩素イオンのような腐食性因子による電気化学的作用とスラリ流動による機械的作用とが重なって生ずるメカノケミカル作用によるものである。

このエロージョン・コロージョンの対策もしくはこれに耐える材料の選択には侵食機構の解明が必要である。当研究所では、硫化物・塩素イオン水溶液中における各種ステンレス鋼のエロージョン・コロージョン特性に及ぼす材質因子及び環境因子について検討した結果、ステンレス鋼のエロージョン・コロージョンは、不働態皮膜のスラリによる破壊—表面の活性化—再不働態化の過程からなり、再不働態化の優れた鋼種ほど耐エロージョン・コロージョン性が良好であることを明らかにした。

(エネルギー機器材料研究グループ)

【特許紹介】

溶鉄の予備処理と石炭のガス化を同時に連続的にこなう方法

発明者 中川龍一，吉松史朗

公 告 昭和57年12月27日 昭57-61804

特 許 昭和58年8月10日 第1160960号

近年新しいエネルギー源を得る方法として石炭のガス化が注目されているが、本発明は反応の分離と効率化に優れた特長を有する多段連続製鋼法の思想を生かして効率的で経済的な熱媒体ガス化法を提供するものである。石炭は一般に数～十数

重量%の灰分を有し、また硫黄を含有するという固有の問題点を有している。溶融熱媒体法は他の方法に比してガス化率が高いと同時に原料炭の制約も少なく、また硫黄分を吸収して良質のガスを製造し得るなどの特長を有するが、発生する莫大な酸性スラグの処理、媒体に吸収した硫黄分の増大によるガス化率の低下などの問題点を有している。本法はこれらの問題点を除き、効率の良い石炭ガス化と溶鉄の脱燐、脱硫を同時に行い、連続法によって定常的なガス、精製溶鉄の製造を行うものである。

【出願公開発明の紹介】

銀を添加した金属間化合物 特公開昭58-123847

TiAl 基耐熱合金 昭和58年7月23日

本発明は1：1の原子比でチタンとアルミニウムを含む金属間化合物 TiAl の優れた高温強度を生かした有用な材料を開発する基盤となるものである。発明の骨子は TiAl 基合金の高温加工性及び常温延性は0.5～40重量%の銀を添加することにより著しく改善されることを見出した点にある。

TiAl 合金に添加された銀は1次固溶体として TiAl 相と平衡し、TiAl 結晶の粒界を埋める。その結果 TiAl 合金の粒界脆性は消滅し、延性は向上する。延性が改善された TiAl 合金の強度は常温から600℃まではほぼ一定であり、比重3.6という TiAl 化合物の軽量性と相まって、400～600℃で使用する用途に対し鉄合金に代わり得る。本材料は航空機用エンジン等の軽量化に有効である。

◆短 信◆

●海外出張

川村春樹 極低温機器材料研究グループ
主任研究官

超高压下の超電導の研究のため、昭和59年2月29日から昭和60年2月16日まで、西ドイツへ出張した。

●科学技術週間行事

昭和59年4月16日～4月22日

●所内公開 本所（中目黒）

4月19日（木） 13時～17時

筑波支所

4月19日（木） 10時～16時

●中学生のための金属教室 本所（中目黒）

4月21（土）14時～16時30分、中学二年生程度

申込先：事前に担任の先生を通じて企画課まで

通巻303号

編集兼発行人 越 川 隆 光
印 刷 株式会社 三 興 印 刷
東京 都 新宿 区 信 濃 町 1 2
電話 東京 (03) 359-3841 (代表)

発 行 所 科学技術庁金属材料技術研究所

東京都目黒区中目黒2丁目3番12号

電話 東京 (03) 719-2271 (代表)

郵便 番 号 1 5 3