

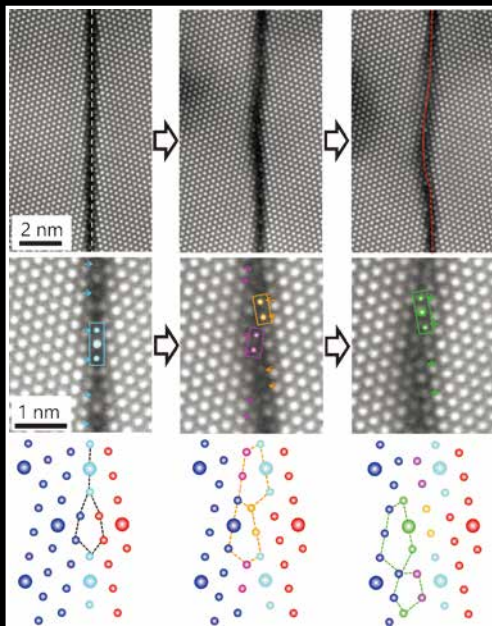
Materia Japan

まてりあ Vol.61

MTERE2 61 (10) 627~722 (2022)

No.10

2022



特集

結晶欠陥に形成される 「機能コア」研究の最前線

• FeSi 表面のトポロジカルスピントロニクス

講義
ノート

平面波基底の第一原理計算法 (第二回)

実学
講座

金属材料実験の手引き 1. 組織観察
1-7 透過型電子顕微鏡を用いた組織観察 (続き)

• 科学館めぐり 熊本大学工学部研究資料館 (熊本市)

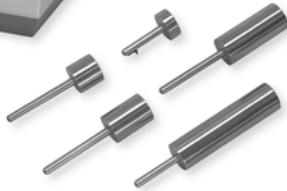
**研磨機・切断機
期間限定キャンペーン中!!**

詳細はお問い合わせください。



自動研磨機 SCANDIMATIC 33305

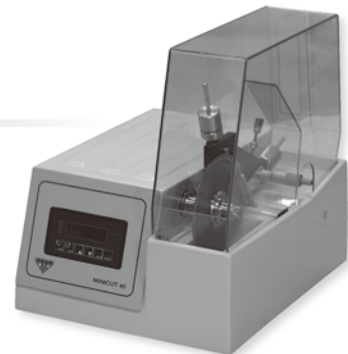
ヨーロッパ伝統の重錘を使った昔ながらのシンプルにして堅牢な研磨機。必要最低限の機能のみを搭載。それが経済的な価格を生み出しました。



- φ200mmの研磨盤対応
- 重錘はφ25mm、φ30mmの試料で3個、φ38mmの試料には2個一度に研磨可能
- 研磨盤回転数は40~600rpm、1rpm毎に設定可能
- 本体、PVC製研磨盤、パフを含めて定価100万円(税別)

精密切断機 MINICUT 4000

- 低速で試料にストレスを与えず
- 50~1,000rpmの広い範囲での設定可能
- 切断位置はマイクロメーターで±0.01mmで設定可能
- ダイヤモンド、CBN、SIC製の切断刃を用意



試料埋め込み材料、アクセサリ

SCANDIA社の消耗品は極めて高い評価をいただいております。その代表作がSCANDIQUICKです。

- 試料への密着性が高い常温硬化剤。硬化時間はわずか5分
 - 構成は粉末硬化剤と液体硬化剤。これを10:6の比率で混合
- その他各種有効な消耗品を用意してございます。

カタログおよび価格表は弊社にお問い合わせください

フリツシュ・ジャパン株式会社

本社 〒231-0023 横浜市中区山下町252
大阪営業所 〒532-0011 大阪市淀川区西中島7-2-7
福岡営業所 〒819-0022 福岡市西区福重5-4-2

info@fritsch.co.jp <http://www.fritsch.co.jp>

Tel (045)641-8550 Fax (045)641-8364
Tel (06)6390-0520 Fax (06)6390-0521
Tel (092)707-6131 Fax (092)707-6131

10

2022
Vol.61
No.10

まてりあ

特集「結晶欠陥に形成される「機能コア」研究の最前線」

企画にあたって 松永克志 溝口照康	627
転位に形成される機能コアの最前線 吉矢真人 中村篤智 藤井 進 大島 優 横井達矢 松永克志	629
機能コア解析のためのソフトウェア開発と応用 世古敦人 豊浦和明 柴田基洋 溝口照康	634
機能コアにおける先端電子顕微鏡解析 馮 斌 魏 家科 石川 亮 関 岳人 柴田直哉 幾原雄一	640
表面機能コア解析のための装置開発と応用 阿部真之 勝部大樹 山下隼人 稲見栄一 CUSTANCE Oscar	645
電場印可によるフラッシュ焼結と機能賦活の最先端 吉田英弘	651
高圧合成による新機能化合物の創製 遊佐 斉 長谷川正	656
機能コアを活用した新機能薄膜の創成 太田裕道 寺崎一郎 齊藤圭司	661
イオン機能コア制御によるエネルギー変換・貯蔵材料開発 平山雅章 鈴木耕太	666

最近の研究	非磁性半導体 FeSi における強磁性金属表面の発現とスピンオービトロニクス機能 金澤直也 平山元昭	671
	鉄とシリコンの化合物においてトポロジカル表面状態を発見！ありふれた元素の物質におけるスピントロニクス機能の実現に向けた道筋を紹介。	

講義ノート	平面波基底の第一原理計算法(第二回) 香山正憲	679
	第一原理計算の汎用コードで用いられる「平面波基底の第一原理計算法」の原理, 概要, 計算技術をわかりやすく講義(四回連載). 第二回は, 第一原理擬ポテンシャル法の原理を詳しく解説。	

実学講座	金属材料実験の手引き 1. 組織観察 1-7 透過型電子顕微鏡を用いた組織観察(続き) 山本剛久 小平亜侑	686
------	---	-----

科学館めぐり	熊本大学工学部研究資料館(熊本市) 眞山 剛	699
--------	------------------------------	-----

研究所紹介	熊本大学と富山大学で編成した先進軽金属材料国際研究機構(ILM) 河村能人	701
-------	---	-----

本会記事	会告	703	次号予告	717
	支部行事	713	新入会員	721
	掲示板	714	書評	721
	会誌・欧文誌10号目次	716	行事カレンダー	718

会誌・欧文誌・まてりあの投稿規定・投稿の手引・執筆要領, 入会申込書, 刊行案内はホームページを参照下さい。
<http://jim.or.jp/>

【今月の表紙写真】 Al_2O_3 粒界移動過程の HAADF-STEM 像(上), 粒界移動先端における HAADF-STEM 拡大像(中), 粒界原子構造の模式図。
(馮 斌 魏 家科 石川 亮 関 岳人 柴田直哉 幾原雄一著 642頁 図4より改編)

表紙デザイン: ビーコン コミュニケーションズ株式会社 グラフィックスタジオ

複写をご希望の方へ 本会は, 本誌掲載著作物の複写に関する権利を一般社団法人学術著作権協会に委託しております。本誌に掲載された著作物の複写をご希望の方は, (一社)学術著作権協会より許諾を受けて下さい。但し, 企業等法人による社内利用目的の複写については, 当該企業等法人が社団法人日本複写権センター((一社)学術著作権協会が社内利用目的の複写に関する権利を再委託している団体)と包括複写許諾契約を締結している場合にあっては, その必要はありません。(社外頒布目的の複写については, 許諾が必要です。) 権利委託先 一般社団法人学術著作権協会
〒107-0052 東京都港区赤坂 9-6-41 乃木坂ビル 3F FAX 03-3475-5619 E-mail : info@jaacc.jp <http://www.jaacc.jp/>
複写以外の許諾(著作物の引用, 転載, 翻訳等)に関しては, 直接本会へご連絡下さい。

FRITSCH “NANO 領域”

遊星型ボールミル “PREMIUM LINE”

モデル P-7

新型

特色

1. 従来弊社 P-7 と比べて 250% の粉碎エネルギー UP。
自転公転比：1：-2. Max 1,100/2200rpm
粉碎エネルギー：Max 94G（現状 P-7：46.08G）
2. 容器は本体内に。
外部に飛び出す危険は無し。
3. 搭載容器も 20、45、80ml の 3 種類。
材質は従来どおり多様。
雰囲気制御容器も各種用意。



従来型ボールミル “CLASSIC LINE”

premium line と並んで従来どおりの遊星型ボールミルトリオも合わせてご提供いたします。



フリッチュ社が開発した遊星型シリーズのバイオニア機種。

世界で初めて容器ひとつで遊星運動に成功したベストセラー機種

少量試料を対象にしたパワフルな機種

全機種共通の特長

- 雰囲気制御容器以外の通常容器、ボールの材質は、ステンレス、クロム、タングステンカーバイド、メノー、アルミナ、ジルコニア、窒化ケイ素、プラスチックポリアミドの 8 種類。
- 乾式、湿式の両粉碎も可能。
- ISO9001、CE、TÜV の国際基準をクリア



P5



P6



P7

カタログおよび価格表は弊社にお問い合わせください

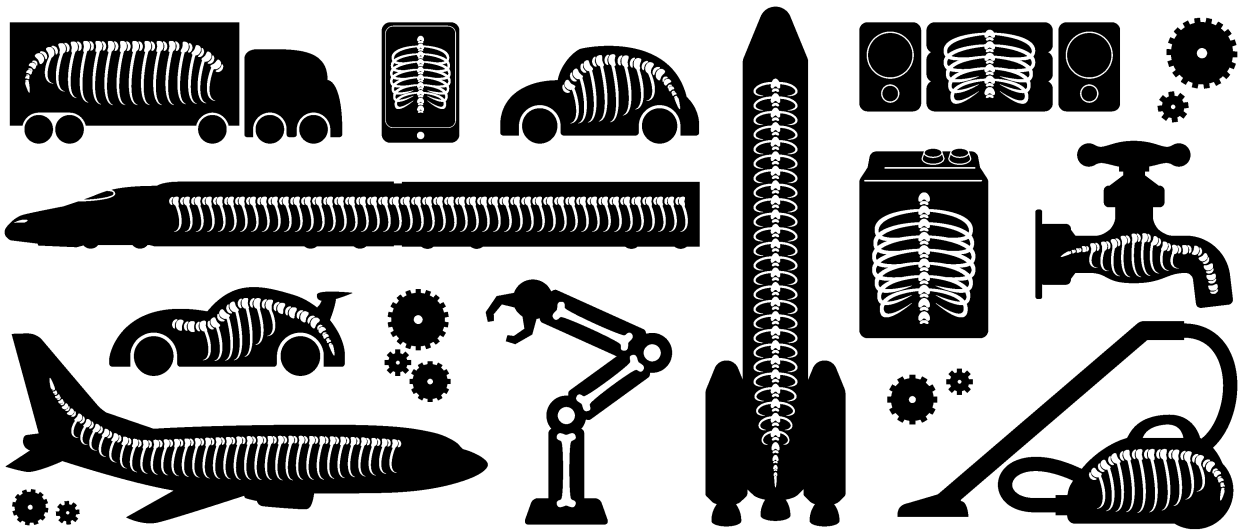
フリッチュジャパン株式会社

URL <http://www.fritsch.co.jp>
E-mail info@fritsch.co.jp

本社 〒231-0023 横浜市中区山下町252
大阪営業所 〒532-0011 大阪市淀川区西中島7-2-7

TEL 045-641-8550 FAX 045-641-8364
TEL 06-6390-0520 FAX 06-6390-0521

外からは見えませんが、骨のある会社です。



多彩なフィールドで、フロンティアを目指しています。

大同特殊鋼の素材は、暮らしや産業を支える多彩な製品や部品に使われています。
私たちはこれからも、素材の力で新たな価値創造に貢献していきます。



日本金属学会発行誌 広告のご案内

まてりあ（会報）

前付) 1色1P ¥100,000 (税別) 1/2P ¥60,000 (税別)

後付) 1色1P ¥95,000 (税別) 1/2P ¥55,000 (税別)

※表紙回り、カラー料金等お問い合わせ下さい。

春・秋期講演大会プログラム

後付) 1色1P ¥70,000 (税別) 1/2P ¥40,000 (税別)

広告ご掲載についてのお問い合わせ・お申込み

株式会社 明報社

〒104-0061 東京都中央区銀座7-12-4 友野本社ビル

TEL (03) 3546-1337 FAX (03) 3546-6306

E-mail info@meihosha.co.jp HP www.meihosha.co.jp

ALLOYS & METALS

品名	純度	形状	品名	純度	形状	品名	純度	形状
純金属			高純度金属			中間合金		
高純度アルミニウム	99.99%	約1kgインゴット	アルミニウム	99.999%	粒状100g入	燐	P>14.5%	粒状
アルミニウム	>99.7%	〃	アルミニウム	〃	約100g塊	シリコン	Si 15%	約1kgインゴット
アルミニウム粒	99.99%	粒状1kg入	銀	99.999%	粒状	マンガン	Mn 25%	〃
アルミニウム粉	99.7%	粉末	ビスマス	99.9999%	粒状100g入	マグネシウム	Mg 50%	約800gインゴット
銀	99.99%	粒状	ビスマス	〃	約100g塊	クロム	Cr 10%	約1kgインゴット
ポロクリスタル	99.4%	3~8mm小塊	高純度クロム(4N5)	99.995%	薄片状	テルル	Te 50%	〃
ポロアモルファス	95~97%	粉末	無酸素銅	99.99%	10×10×1mm	コバルト	Co 10%	〃
ビスマス	99.9%	針状	鉄(マイロンSHP)	99.99%	25×25×2mm	ニッケル	Ni 30%	〃
コバルト粒(ロシア産)	99.3%	粒状	ガリウム	99.9999%	粒状25g入	鉄	Fe 10%	〃
電解コバルト(FB)	99.9%	約25×25×10mm	ゲルマニウム	99.999%	約50g塊	チタン	Ti 50%	〃
金属クロム	99%	塊状	インジウム	99.999%	粒状100g入	ジルコニウム	Zr 50%	〃
電解クロム	99%	薄片状	インジウム	〃	約100g塊	ボロン	B 2%	粒状
クロム粉	99%	粉末500g入	マンガン	99.999%	薄片状	アルミ	Cu 40%	約5~7kg インゴット
電気銅	99.99%	約25×50×10mm	錫	99.999%	粒状100g入			
電解鉄(アトミロンMP)	99.9%	小片状	錫	〃	約100g塊	アルミマグネシウム	Mg 20%	約2kgインゴット
電解鉄(アトミロンYL)	〃	小片状25kg入	アンチモン	99.9999%	粒状100g入	アルミマンガン	Mn 10%	約5kgインゴット
電解鉄(アトミロンFP)	〃	〃	アンチモン	〃	約100g塊	アルミニウム	Ni 20%	〃
電解鉄(アトミロンXL)	〃	〃	テール	99.9999%	粒状100g入	アルミニウム	Cr 5%	〃
電解鉄粉	99%	粉末1kg入	テール	〃	約100g塊	アルミチタン	Ti 5%	約4~5kg インゴット
ハフニウム	99.6%	スポンジ小塊	亜鉛	99.999%	粒状100g入			
インジウム	99.99%	塊状	亜鉛	〃	約100g塊	アルミシリコン	Si 25%	〃
マグネシウム200	99.9%	約200g塊	亜鉛	99.9999%	粒状100g入	アルミコバルト	Co 5%	〃
マグネシウム100	99.9%	約100g塊	亜鉛	〃	約100g塊	アルミモリブデン	Mo 5%	〃
マグネシウム100(プリン型)	99.9%	約100g塊	亜鉛	99.9999%	粒状100g入	アルミタンダステン	W 2.5%	〃
電解マンガン	99.9%	薄片状	チタン	99.9%	5φ×150mm	アルミベリリウム	Be 2.5%	約50gインゴット
モリブデン粉	99.9%	粉末	高純度シリコンスクラップ	99.999%	塊状	アルミ鉄	Fe 50%	塊状
ニオブグラニューク	99.9%	3~10mm小塊				アルミジルコニウム	Zr 5%	約5kgインゴット
ニオブ粉	〃	粉末	レアースメタル			アルミボロン	B 4%	約200gインゴット
電気ニッケル	99.99%	25×25×10mm	イトリウム	99.9%	塊状、削状、粉状	アルミバナジウム	V 50%	3~10mm小塊状
ニッケルペレット	99.97%	6~12mm球状	ランタン	〃	〃	アルミストロンチウム	Sr 10%	約100gインゴット
レニウム粉	99.99%	粉末	ブラセオジウム	〃	〃	アルミカルシウム	Ca 10%	約2.5kgインゴット
ルニウム粉	99.9%	〃	ネオジウム	〃	〃	ニッケルボロン	B 15%	1~30mm小塊状
アンチモン	99.9%	塊状	サマリウム	〃	〃	ニッケルニオブ	Nb 60%	塊状
金属シリコン(中国産)	99%	〃	イッテルビウム	〃	〃	ニッケルマグネシウム	Mg 50%	塊状
金属シリコン(ブラジル産)	〃	〃	テルビウム	〃	〃	コバルトボロン	B 15%	1~30mm小塊状
錫インゴット	99.99%	約1kgインゴット	ジスプロシウム	〃	〃	燐	P 5%	インゴット
錫粒	〃	粒状	ホルミウム	〃	〃			
タンタル塊	99.9%	3~10mm小塊	エルビウム	〃	〃			
タンタル粉	〃	粉末	ガドリニウム	〃	〃			
テルル	99.99%	小球状	ツリウム	〃	〃			
スポンジチタン	99.7%	スポンジ塊	ルテチウム	〃	〃			
チタン板	JIS1種	250×250×1mm	セリウム	〃	〃			
バナジウム	99.7%	3~10mm小塊	ユーロピウム	〃	〃			
バナジウム粉	〃	粉末						
タンダステン	99.9%	〃	ミッシュメタル	TRE>97%	5.4φ×6mm 200g入			
タンダステンスクラップ	99%	〃						
亜鉛インゴット	99.99%	約2kgインゴット						
亜鉛粒	〃	粒状						
ジルコニウム	>99.5%	スポンジ塊						
			フェロアロイ					
			フェロモリブデン	Mo 60%	3~10mm小塊状			
			フェロニオブ	Nb 60%	10~30mm			
			フェロバナジウム	V 80%	3~15mm			
			フェロボロン	B 20%	1~30mm			
			カルシウムシリコン	Ca30%Si60%	小塊状			
			フェロホスホル(リン鉄)	P20~28%	塊状			
						Uアロイ(低融点合金)		
						Uアロイ 47	融点47±2℃	約500gインゴット
						Uアロイ 60	60±2℃	〃
						Uアロイ 70	70±2℃	〃
						Uアロイ 78.8	78.8±2℃	〃
						Uアロイ 91.5	91.5±2℃	〃
						Uアロイ 95	95±2℃	〃
						Uアロイ 100	100±2℃	〃
						Uアロイ 124	124±2℃	〃
						Uアロイ 150A	150±2℃	〃

お問い合わせは、必ず下記事項をご記入の上、FAXしてください。

「社名」または「大学名」、および「所属と名前」、個人の方は「名前」
 「郵便番号・住所・電話・FAX」・「商品名・純度・形状・希望数量」
 見積・注文でお急ぎの場合は「至急」と明記して下さい。

FAX (03)
3294-9336

株式会社 **平野清左衛門商店**
 〒101-0047 東京都千代田区内神田1丁目5番2号 TEL(03)3292-0811

商品の詳細はホームページでご覧になれます。
<http://1921seizaemon.jp/>

●土曜・日曜・祭日休業 ●手形取引はいたしません
 ●輸出はせず国内取引のみ

企画にあたって

松 永 克 志* 溝 口 照 康**

現代社会が抱える地球規模のエネルギー・環境問題等を解決し、豊かな未来に繋がる持続的社會を構築するためには、材料科学による新しい原理の発見や、新原理に基づく高性能材料の開発が必要不可欠である。従来の材料科学研究の多くは、平衡状態図や自由エネルギー、結晶構造等の経験的データベースに基づき、材料内部のバルク領域の平均的構造と巨視的特性を主たる研究対象としていた。これに対し、今後期待される材料特性の飛躍的向上や新材料機能付与のためには、既存の原理や方法論に捉われない、新しい観点からの材料科学の構築が望まれる。

本特集の主題となる結晶欠陥は、長年に亘り陰に陽に、材料特性において重要な役割を果たしてきた。例えば、金属材料における異種元素による固溶硬化や材料組織微細化による高強度化、半導体材料のドーピングや薄膜デバイス化などが挙げられる。これらの材料特性発現に深く関わる、点欠陥や転位、粒界・界面の原子レベル構造や応力・ひずみ場、化学結合状態については、それぞれ結晶学、弾性論、電子論に基づく一通りの解釈が行われてきた。ただし殆どの場合、結晶構造が比較的単純な純物質における結晶欠陥を対象としていた。しかし先進材料の多くは、多元系であるとともに複雑な結晶構造を持つため、そこでの結晶欠陥については、既存の理論や概念の適用性どころか、その原子レベル構造さえも不明でないのが実情である。この点、幸いにも、近年のナノ計測や計算科学の発展は目覚ましく、結晶欠陥に特有な原子配列やその構成元素種などに関する定量的な構造情報を獲得できるようになってきた。これを実現するための最先端の走査型透過電子顕微鏡法や第一原理計算、マテリアルズ・インフォマティクス法などは、結晶欠陥研究に新たな展開をもたらしつつある。

また、これまでの材料科学における結晶欠陥研究の多く

が、発現した材料特性や観測された現象のミクロレベルからの解釈を目的としている点も指摘したい。一般に材料特性が結晶構造に強く依存することから推察されるように、バルクと異なる原子配列を有する結晶欠陥は、特異な物性・特性を持つ可能性を秘めている。したがって、結晶欠陥の素性を系統的に解明するとともに、その知見を積極的に活用した材料開発への期待も大きく膨らむ。

以上のように、先進材料における結晶欠陥研究とその発展可能性は魅力あるものといえるが、一方で、結晶欠陥研究を材料開発に結実させるためにクリアすべき点が残されている。それは、原子レベル構造の解明に留まらず、結晶欠陥に局在する電子を含めた量子状態にまで踏み込んだ研究が必要な点である。なぜなら、結晶欠陥に由来する物性・特性は、欠陥特有の原子レベル構造をコアとして、そこに局在した電子状態が応力やフォトン、フォノン等の外部刺激と相互作用し、様々な励起状態に至る結果として発現するからである。このような結晶欠陥コアにおける様々な量子とそれらの相互作用によって形成される局在場(ここでは量子場とよぶ)こそが、材料物性・特性に直結している。結晶欠陥の持つ量子場にまで踏み込んで、結晶欠陥の素性を解明することこそが、新しい材料学理となるだけでなく、結晶欠陥を高度に制御・活用した超高性能材料の開発にも繋がると期待できる。我々は、特有な原子レベル構造とそこに局在する量子場からなる結晶欠陥を「機能コア」と再定義し、これに基づいた新しい材料科学を提唱している(図1参照)。

本特集では、「結晶欠陥に形成される機能コア研究の最前線」と題して、「機能コア」に関わる研究開発において第一線で活躍されておられる方々に執筆をお願いした。本会会員の皆様にも、機能コアという、我々の提唱する概念の重要性をご理解いただく一助になれば幸いである。最後に本特集を

* 名古屋大学大学院工学研究科；教授(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)

** 東京大学生産技術研究所；教授

Preface to Special Issue on Frontiers in Scientific Research on Crystal Defect Cores; Katsuyuki Matsunaga* and Teruyasu Mizoguchi** (*Nagoya University, Nagoya. **The University of Tokyo, Tokyo)

Keywords: *crystal defect, atomic structure, electronic structure, chemical bonding state, first principles calculation, informatics, scanning transmission electron microscopy*

2022年8月10日受理[doi:10.2320/materia.61.627]

転位に形成される機能コアの最前線

吉矢真人¹⁾,**** 中村篤智** 藤井進²⁾,****
大島優¹⁾** 横井達矢²⁾** 松永克志³⁾****,****

1. はじめに

近年、電子顕微鏡技術や計算科学が著しく発展し、材料のミクロな原子・電子構造を高精度に解析することが可能となり、結晶欠陥が多様な材料現象や特性と密接に関係していることが明らかとなってきた。結晶欠陥の1つである「転位」は、材料の塑性変形を担うため本分野では力学特性、特に塑性変形との関係からよく理解されている。加えて、転位はバルク領域と異なる特異な原子配列を形成し、それに基づいてしばしば新奇な機能的性質を発現する⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。これまでに、転位により材料の電気伝導性やイオン伝導性が顕著に高くなる現象や熱伝導が抑制される現象が報告されている。しかし、そのような転位の機能を理解するための系統的な研究が行われたことがない。転位は完全結晶領域とは異なる特性を持つため、例えば転位の機能を材料にビルトインすることができれば希少元素を大量に用いることなく高性能な機能を発現する材料を創出することが期待される。転位の機能は、転位中心部の原子スケールの芯(コア)領域での特異な原子・電子構造に由来する。そこで本研究では、転位コア領域の機能発現量子場を「転位機能コア」⁽⁶⁾と位置付け、その量子場と様々な「機能コア」⁽⁶⁾との相関を調査している(文献(6)の図1参照)。

2. 光機能コア

結晶中の転位は、その独特の原子配列に基づき、バルクと異なる電子構造を持つ。そのため、結晶外部からの照射に

対して、転位はバルクとは異なる応答を引き起こす。その中で広く知られている現象の1つが光塑性効果(Photoplastic effect)⁽⁷⁾⁻⁽¹²⁾と呼ばれるものである。この効果は外部光の有無に対応して、材料の硬さが変化することから見出された現象である。この研究は主として1970年代に行われたが、当時の技術水準から準備できる結晶および実験技術に限界があったため、十分理解できないまま放置されていた。これに対して、著者らは無機半導体材料の1つ硫化亜鉛(ZnS)が暗闇中で大きな室温可塑性を発現することを見出している⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾。この研究から光照射下では脆い結晶が暗闇では金属並みの可塑性を発現する点で注目を集めた。

転位と光の相互作用について、これまで2つの視点で議論がなされてきた。1つが光子(フォトン)が持つエネルギー、つまり光励起により生じた電子とホール(正孔)が転位で再結合し、そのとき放出されるエネルギーが転位の運動に影響を及ぼすという視点である。こちらは転位の運動を促進する方向に働くと考えられている。もう1つが光励起により生じた電子やホールが、転位の持つ構造電荷に引き寄せられ、コットレル雰囲気のように働くという視点である(図1)。前者については未だに議論の余地が大きい。一方、後者については、我々の研究において大きな進展が得られつつある。すなわち、光励起により生じた電子やホールは単に転位に引き寄せられるだけでなく、転位コアの量子場まで変化させることが明らかとなった。このため、転位のパイエルズポテンシャルが変化するため運動性が大きく変化する⁽¹⁶⁾。

こうした現象を実験的に調査する上では、別の大きな課題がある。無機半導体などの先進材料では結晶育成がしばしば容易ではなく、従来型のバルク変形試験に適用できるような

* 大阪大学大学院工学研究科; 1)教授 2)助教(〒565-0871 吹田市山田丘 2-1)

** 大阪大学大学院基礎工学研究科; 教授

*** 名古屋大学大学院工学研究科; 1)助教 2)講師 3)教授

**** ファインセラミックスセンター; 客員研究員

Frontiers of Novel Functionality at Dislocation Cores; Masato Yoshiya****, Atsutomo Nakamura**, Susumu Fujii****, Yu Oshima***, Tatsuya Yokoi*** and Katsuyuki Matsunaga**** (*Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita. **Department of Mechanical Science and Bioengineering, Osaka University, Toyonaka. ***Graduate School of Engineering and School of Engineering Nagoya University, Nagoya. ****Japan Fine Ceramics Center, Nagoya)

Keywords: dislocations, defect core, ceramics, inorganic semiconductors, thermal conduction

2022年6月6日受理[doi:10.2320/materia.61.629]

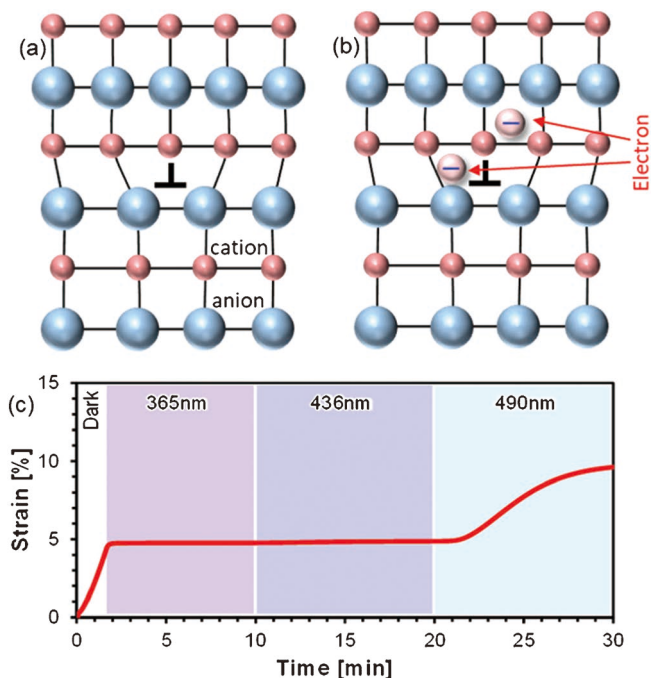


図1 転位と光励起キャリアの相互作用。(a) イオン結晶における転位の模式図。(b) 電子が正の構造電荷を持つ転位に集まる。(c) 光環境制御下の硫化亜鉛結晶の室温クリープ曲線⁽¹⁵⁾。

大型の結晶を利用できない。この課題については、著者らは小さな結晶に対応可能なナノスケール力学試験法を新たに作り上げた(光インデンテーション法)⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。この方法によりバルク変形試験が適用できない材料系においても転位挙動に及ぼす光の影響を調べることが可能となった(図2)。

このような光の効果については、単に転位のコア領域が光と相互作用し、転位自身の運動性を変えるにとどまらない。最近では、光照射に伴って転位の電気伝導特性が転位の局所で大きく変化する結果が得られている。また、光照射により生じた電子やホールが転位において再結合する際に発光する現象についても系統的なデータが得られ始めている。このような結果は転位コアの光機能によるものであり、新材料開発の視点での研究も発展させているところである。

3. 熱機能コア

転位コアの独特の原子配置は電子伝導や熱伝導といった輸送特性にも大きな影響を与える。また、小傾角粒界は周期的に配列した転位と捉えることもでき、これも電子・熱伝導度に大きな影響を与える。一般には結晶における原子配列の周期性の乱れから両伝導現象が抑制されると単純に捉えられがちだが、SrTiO₃では電子伝導度が大幅に向上することなどが報告されている⁽¹⁹⁾。転位芯近傍に形成された量子場がもたらす伝導特性の変化を理解するためには、詳細な電子・原子レベルの計算材料科学的手法を駆使する必要がある。

転位の熱伝導については、1950年代にKlemensにより理論構築がされ⁽²⁰⁾⁽²¹⁾、デバイスの小型化が進む今世紀に入っ

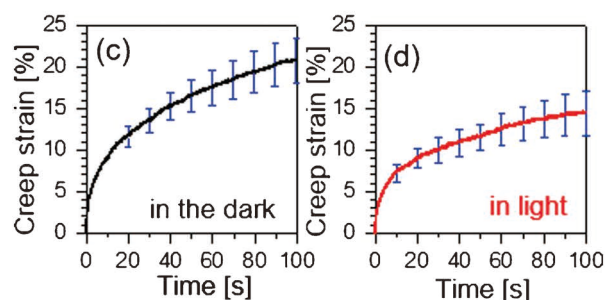
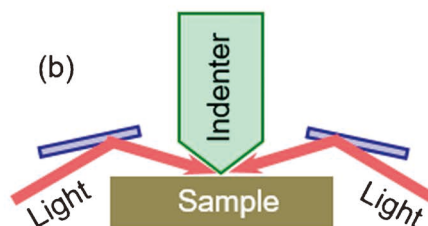
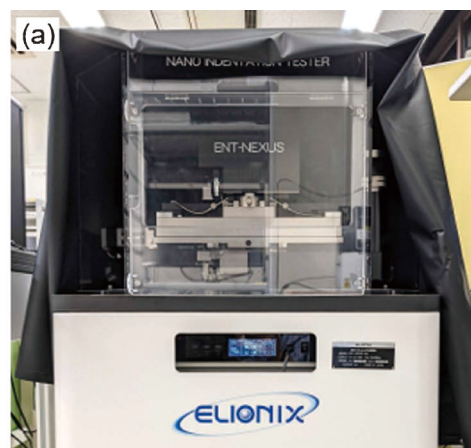


図2 ナノスケール力学試験装置の外観(a)概略図(b)および光環境制御下のクリープ挙動の変化(c)(d)。

て、Cahillら⁽²²⁾⁽²³⁾により拡張が試みられている。転位を原子空孔の列と転位周囲の弾性場と捉えることで、散乱理論から熱伝導の特徴の理論化が図られており、今世紀に入り引用が増加し続けている。

しかしながらこれらの理論は、転位芯構造の影響や熱伝導を担うフォノン(集団的原子振動)の詳細にまでは踏み込めていない。そこで著者らは、摂動分子動力学法⁽²⁴⁾⁻⁽²⁷⁾という熱伝導度計算・解析手法を用いて、FCC類似構造を有するMgOに刃状転位を導入したモデルの熱伝導解析を行った⁽²⁸⁾。転位が無い場合、 $\langle 001 \rangle$ 方向の熱伝導度は $\langle 011 \rangle$ 方向よりも熱伝導度が相対的に高かった。しかし、刃状転位を導入し転位密度を上昇させると熱伝導度の異方性が逆転し、高転位密度では $\langle 001 \rangle$ 方向の熱伝導度の方が低くなった。転位芯近傍の原子配置および集団的原子振動の詳細な解析の結果、転位芯近傍の結合歪に大きな非線形性が生じていることが分かった。この結合歪が原子振動に顕著な異方性を引き起こし、結果として、非局在するフォノンおよびフォノンによ

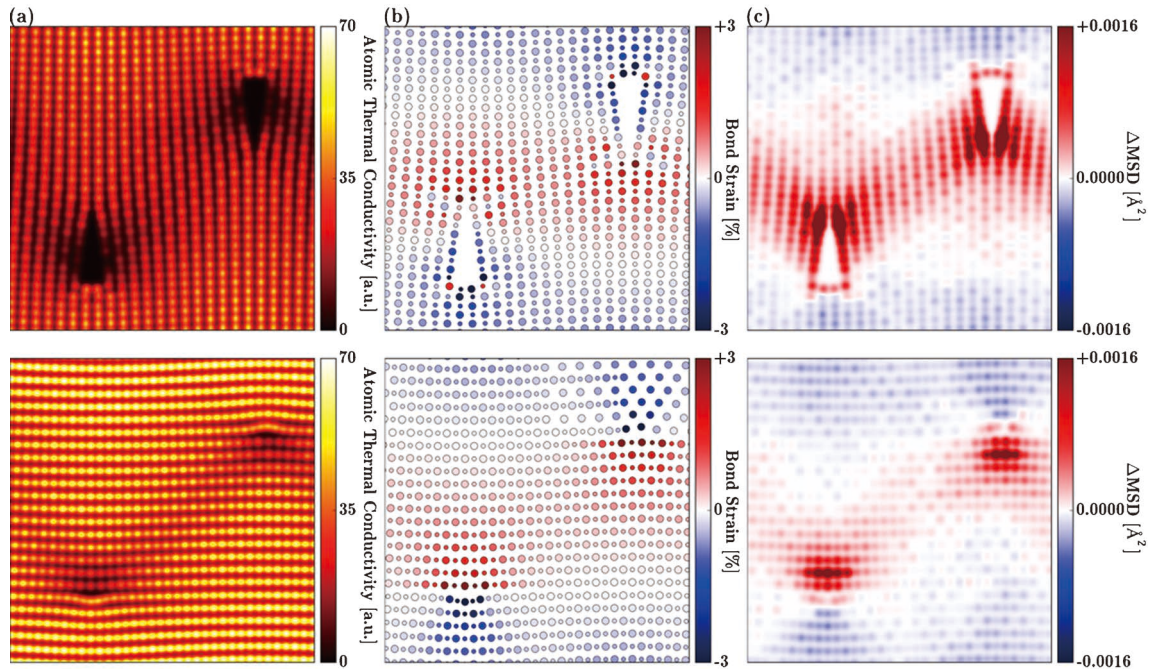


図3 2種類の刃状転位近傍の(a)原子熱伝導度, (b)結合歪, (c)平均二乗変位の異方性. バーガースベクトルは上側がa [001], 下側がa/2[110]転位芯構造により結合歪が生じて振動の異方性を通じて熱伝導度変化へ至る相関が見て取れる⁽²⁸⁾. CC BY 4.0による転載許可.

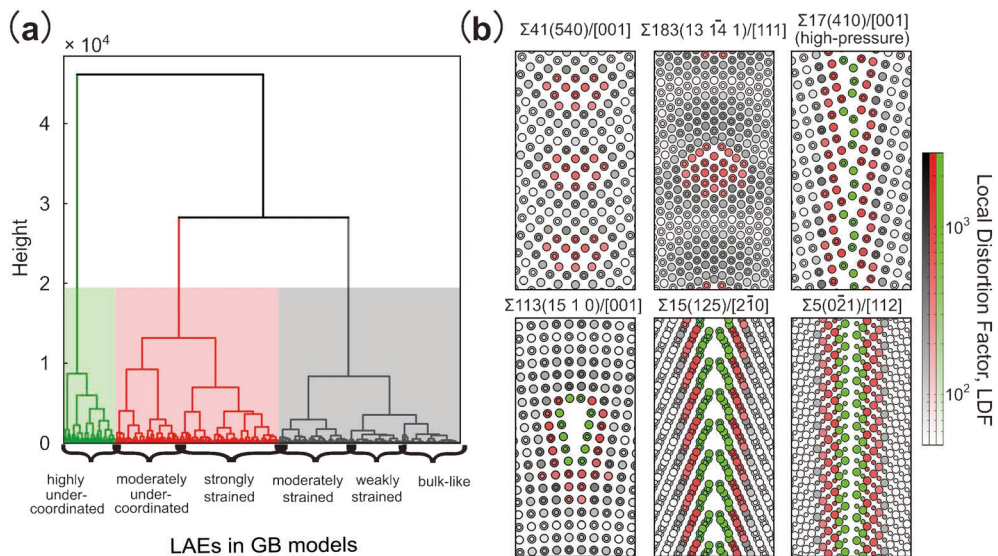


図4 階層的クラスタリングにより分類された局所原子配位環境(a), および小傾角粒界と大傾角粒界での局所原子配位環境分布(b)⁽²⁸⁾. CC BY 4.0による転載許可.

る熱伝導に大きな影響を与えていることが明らかとなった(図3).

また, 前述のように, 転位が一行に並ぶことで小傾角粒界が形成される. Klemensによる理論⁽²⁰⁾⁽²¹⁾でも結晶粒界は転位の配列として記述され, 大傾角粒界も同様に議論されている. そこで著者らは, 同じMgOをモデル材料として, 対称小傾角粒界や対称大傾角粒界, ねじれ粒界, 非対称傾角粒界, 双晶界面を含む92種類もの粒界構造をSimulated Annealing法⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾により構築し, 熱伝導度と局所構造との相

関の解明を試みた. その結果, 粒界による拡張体積に対して異なる依存性を持つことが分かった⁽³¹⁾.

更に, 局所原子配列と熱伝導度の相関をより定量的かつ包括的に明らかにするため, 粒界の構造を数値化し, 多重線形回帰を通じた機械学習による熱伝導予測モデルを構築した. 局所原子配列は結合長の歪や配位欠損を包括的に取り扱える記述子を用いた(図4)⁽³²⁾. すると, 実際に摂動分子動力学法で得られた熱伝導度と予測モデルによる熱伝導度が良い一致を示した(図5(c))⁽³²⁾. この予測モデルでは多重線形回帰

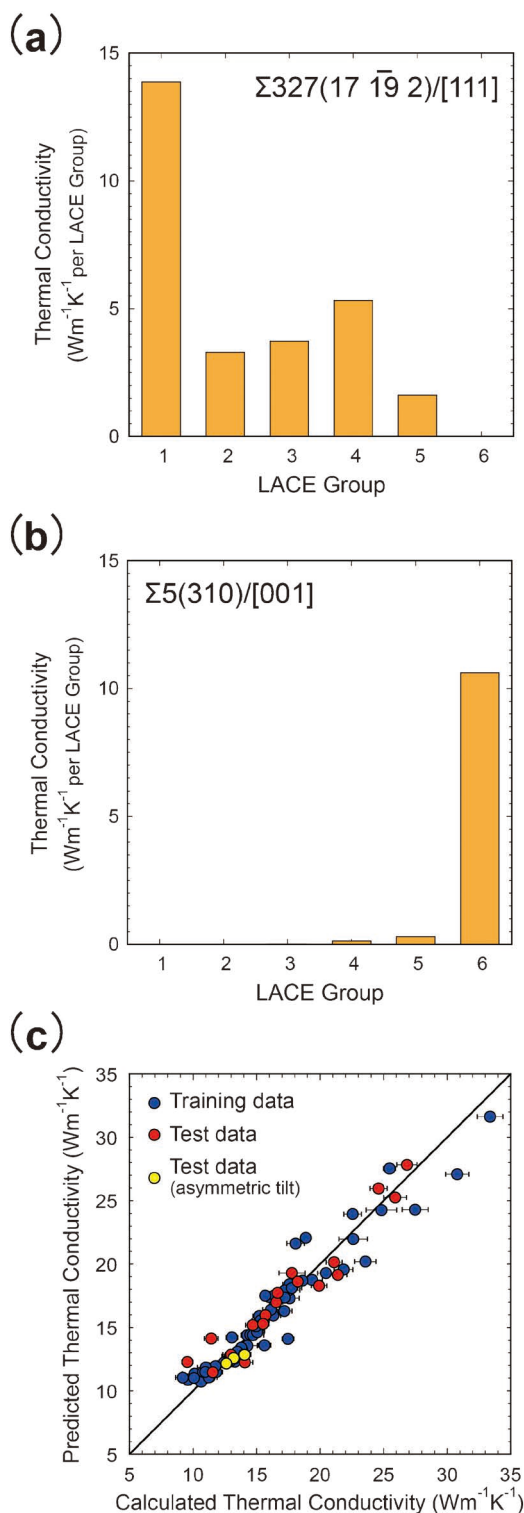


図5 多重線形回帰を通じた機械学習により得られた熱伝導度予測モデルによる予測値(縦軸)と接道分子動力学法計算による熱伝導度(横軸)の相関(c), および(a)転位の周期的配列と見做せる小傾角粒界と(b)大傾角粒界の例における, 熱伝導度を決定する局所原子配位環境(LACE)の寄与⁽³²⁾. CC BY 4.0 による転載許可(図中の(a), (b)は縦軸を熱伝導度に変更している).

を用いたために熱伝導度変化を支配する局所原子配列・結合の因子の特定が可能となっている. 大傾角粒界では結合欠損が熱伝導の支配因子となっているが(図5(b)), 転位が周期的に配列したと見なせる小傾角粒界では, 6つに分類された局所構造の複数にまたがる局所構造変化が主因として, 熱伝導度が決定されることが定量的に明らかになった(図5(a))⁽³²⁾. これは, 転位コアにより新たに生じた量子場の変化が, 前述のように強い非線形性をもって熱伝導を変化させたことを意味する. 以上のことは巨視的な熱伝導度が, 転位コアを含めた格子欠陥の局所構造およびそこに生じる量子場の変化により支配されていることを実証したこととなる.

4. 今後の展望

本稿で採り上げた研究例にみられるように, これまでは塑性変形の主役として捉えられてきた転位が, 様々な機能特性にも大きな影響を与えることが明らかになりつつある. 転位による「材質制御」は本分野で長年培われて来たものであり, 結果特性を機能特性にまで視野を広げれば, 新物質探索や個別物性理論に留まらず, 材料プロセス制御による機能材料の創出へ道が拓かれたと言える. 今後, 様々な機能コア⁽⁶⁾への更なる展開が期待される.

本研究は JSPS 科研費・新学術領域研究「機能コアの材料科学」(課題番号: JP19H05786)の補助を受けた. また, 各著者は科研費の補助を受けた(課題番号: JP20K15034, JP20H05195, JP20K05062, JP21H04532).

文 献

- (1) A. Nakamura, K. Matsunaga, J. Tohma, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: Nature Mater., **2**(2003), 453-456.
- (2) A. Nakamura, T. Mizoguchi, K. Matsunaga, T. Yamamoto, N. Shibata and Y. Ikuhara: ACS Nano, **7**(2013), 6297-6302.
- (3) Y. Furushima, A. Nakamura, E. Tochigi, Y. Ikuhara, K. Toyoura and K. Matsunaga: J. Appl. Phys., **120**(2016), 142107.
- (4) L. Porz, T. Frömling, A. Nakamura, N. Li, R. Maruyama, K. Matsunaga, P. Gao, H. Simons, C. Dietz, M. Rohnke, J. Janek and J. Rödel: ACS Nano, **15**(2021), 9355-9367.
- (5) Q. K. Muhammad, L. Porz, A. Nakamura, K. Matsunaga, M. Rohnke, J. Janek, J. Rödel and T. Frömling: Nano Energy, **85**(2021), 105944.
- (6) K. Matsunaga, M. Yoshiya, N. Shibata, H. Ohta and T. Mizoguchi: J. Ceram. Soc. Jpn., **130**(2022), 648-667.
- (7) Y. A. Osip'yan, V. F. Petrenko, A. V. Zaretskii and R. W. Whitworth: Adv. Phys., **35**(1986), 115-188.
- (8) L. Carlsson and C. Svensson: Solid State Commun., **7**(1969), 177-179.
- (9) C. N. Ahlquist, M. J. Carroll and P. Stroempl: J. Phys. Chem. Sol., **33**(1972), 337-342.
- (10) Y. A. Osip'yan and V. F. Petrenko: Soviet Physics JETP, **36**(1973), 916-920.
- (11) S. Koubaiti, J. J. Couderc, C. Levade and G. Vanderschaeve: Mater. Sci. Eng., **234**(1997), 865-868.
- (12) X. J. Zheng, G. C. Yu, Y. Q. Chen, S. X. Mao and T. Zhang: J. Appl. Phys., **108**(2010), 094305.

(13) Y. Oshima, A. Nakamura and K. Matsunaga: Science, **360** (2018), 772–774.
 (14) 中村篤智, 大島 優, 松永克志: 応用物理, **90**(2021), 176–179.
 (15) Y. Oshima, A. Nakamura, K. P. D. Lagerlöf, T. Yoko and K. Matsunaga: Acta Mater., **195**(2020), 690–697.
 (16) K. Matsunaga, S. Hoshino, M. Ukita, Y. Oshima, T. Yokoi and A. Nakamura: Acta Mater., **195**(2020), 645–653.
 (17) A. Nakamura, X. Fang, A. Matsubara, E. Tochigi, Y. Oshima, T. Saito, T. Yokoi, Y. Ikuhara and K. Matsunaga: Nano Lett., **21**(2021), 1962–1967.
 (18) 中村篤智, 方 旭 飛, 松原彩華, 大島 優, 松永克志: 粉体および粉末冶金, **68**(2021), 469–475.
 (19) 古嶋佑帆, 名古屋大学大学院工学研究科博士学位論文, (2018).
 (20) P. G. Klemens: Proc. Phys. Soc. Sect. A, **68**(1955), 1113–1128.
 (21) P. G. Klemens: “Solid State Physics”, Edited by F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, (1958), 1–98.
 (22) D. G. Cahill, P. V. Braun, G. Chen, D. R. Clarke, S. Fan, K. E. Goodson, P. Keblinski, W. P. King, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, S. R. Phillpot, E. Pop and L. Shi: Appl. Phys. Rev., **1**(2014), 011305.
 (23) D. G. Cahill, W.K. Ford, K.E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin and S. R. Phillpot: J. Appl. Phys., **93**(2003), 793–818.
 (24) M. Yoshiya, A. Harada, M. Takeuchi, K. Matsunaga and H. Matsubara: Mol. Simul., **30**(2004), 953–961.
 (25) M. Tada, M. Yoshiya and H. Yasuda: J. Electron. Mater., **39**(2010), 1439–1445.
 (26) S. Fujii and M. Yoshiya: J. Electron. Mater., **45**(2016), 1217–1226.
 (27) S. Fujii, M. Yoshiya and C. A. J. Fisher: Sci. Rep., **8**(2018), 11152.
 (28) W. Sekimoto, S. Fujii and M. Yoshiya: Scr. Mater., **202**(2021), 113991.
 (29) T. Yokoi and M. Yoshiya: Physica B: Condensed Matter, **532**(2018), 2–8.
 (30) T. Yokoi, Y. Kondo, K. Ikawa, A. Nakamura and K. Matsunaga: J. Mater. Sci., **56**(2021), 3183–3196.

(31) S. Fujii, T. Yokoi and M. Yoshiya: Acta Mater., **171**(2019), 154–162.
 (32) S. Fujii, T. Yokoi, C. A. J. Fisher, H. Moriwake and M. Yoshiya: Nat. Commun., **11**(2020), 1854.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

吉矢真人
 2000年 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 博士課程修了
 2000年4月～2002年3月 日本学術振興会 特別研究員 (PD)
 2000年7月～2001年12月 ローレンスパークレー国立研究所 客員研究員
 2002年4月～2005年8月 ファインセラミックスセンター 副主任研究員 (研究員)
 2005年9月～2020年3月 大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻准教授 (助教授)
 2020年4月～現職
 専門分野：量子計算材料物性学, 凝固・相変態
 ◎第一原理計算, 分子動力学法やフェーズフィールド法による, 電子伝導・フォノン伝導・相変態などの微視的輸送特性制御による新規材料創成に関する研究に従事.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



吉矢真人



中村篤智



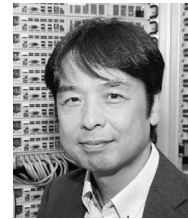
藤井 進



大島 優



横井達矢



松永克志

機能コア解析のためのソフトウェア開発と応用

世古敦人* 豊浦和明* 柴田基洋¹⁾* 溝口照康²⁾*

1. はじめに

近年の材料研究では、シミュレーションと解析の両面で計算科学手法とソフトウェアの重要度が増している。現象の理解には第一原理計算や分子動力学計算などの計算結果が、結果の解析には統計処理や画像処理が常用されるようになってきている。また、完全結晶を対象とした網羅的な構造や物性のデータベース、二次元化合物や触媒といった特定の材料系に関するデータベースなどが実験・計算を問わず多数公開されるのに伴って、大量のデータを情報科学的手法で解析して材料開発に利用する「マテリアルズインフォマティクス」の研究も盛んに耳にするようになった。

本特集号で注目している「機能コア」は、材料中の格子欠陥近傍に形成される機能発現にかかわる量子場である。機能コアにおける局所的な構造-機能相関に関する定量的で包括的な解析には、原子構造レベルでの正確なモデリングや発現する機能を扱うための計算科学とそれを実装したソフトウェアが不可欠である。

本稿では著者らが開発してきた機械学習ポテンシャル、固体イオニクス材料の理論解析ソフトウェア、界面モデリングソフトウェアなど、機能コア解析のためのソフトウェアについて述べる。

2. 機械学習ポテンシャルの開発と応用

機械学習ポテンシャルでは、隣接原子分布を表現する「構造特徴量」を定義し、ニューラルネットワークモデル、ガウス過程モデル、多項式モデルなどの機械学習モデルにより結

晶構造のポテンシャルエネルギーと構造特徴量の関係を記述する。また、多様な結晶構造に対する網羅的な第一原理計算を実行し、機械学習によりモデルパラメータを推定する。このような機械学習ポテンシャルは、多数の構造特徴量と柔軟な予測モデルを用いるため、経験的ポテンシャルと同じような計算コストにより第一原理計算に近い精度での予測が可能となる。これまで実行不可能であった探索範囲の広い結晶構造探索や高精度な大規模分子動力学計算などが可能となるため、機械学習ポテンシャルの手法開発や応用が、世界中で活発に行われている。

本稿で紹介する機械学習ポテンシャルは、動径関数と球面調和関数に基づいた多項式回転不変量を群論的手法により系統的に生成し、回転不変量を構造特徴量として用いたものであり、多項式モデルに分類される^{(1),(2)}。また、対象とするそれぞれの系について、カットオフ半径、構造特徴量の数、多項式回転不変量の次数などを変化させた様々なポテンシャルを構築し、最適なポテンシャルを選択した。それぞれのポテンシャルモデルの推定には、ICSDのプロトタイプ構造から生成された一万から四万程度の構造に対する第一原理計算結果(エネルギーや原子に働く力)を用い、線形リッジ回帰によりパラメータ推定を行った。図1(a)に、Ti-Al系における様々なポテンシャルモデルの予測誤差と計算コストの関係を示す。図1(a)より、予測精度と計算コストはトレードオフの関係にあり、最適なポテンシャルを探すことは多目的最適化となることがわかる。このような場合、最適なポテンシャルはパレート最適なポテンシャルの集合であり、パレート最適なポテンシャルよりも予測精度と計算コストの両方が向上するポテンシャルは存在しない。また、Ti-Al系においては、予測誤差が非常に小さい5(meV/atom)以下となるポテ

* 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻; 准教授(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

** 東京大学生産技術研究所; 1)助教 2)教授

Applications and Software Developments for Analyzing Crystal Defect Cores; Atsuto Seko*, Kazuaki Toyoura*, Kiyou Shibata** and Teruyasu Mizoguchi** (*Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto. **Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Tokyo)

Keywords: Crystal defect, DFT, Machine learning, migration, software

2022年6月1日受理[doi:10.2320/materia.61.634]

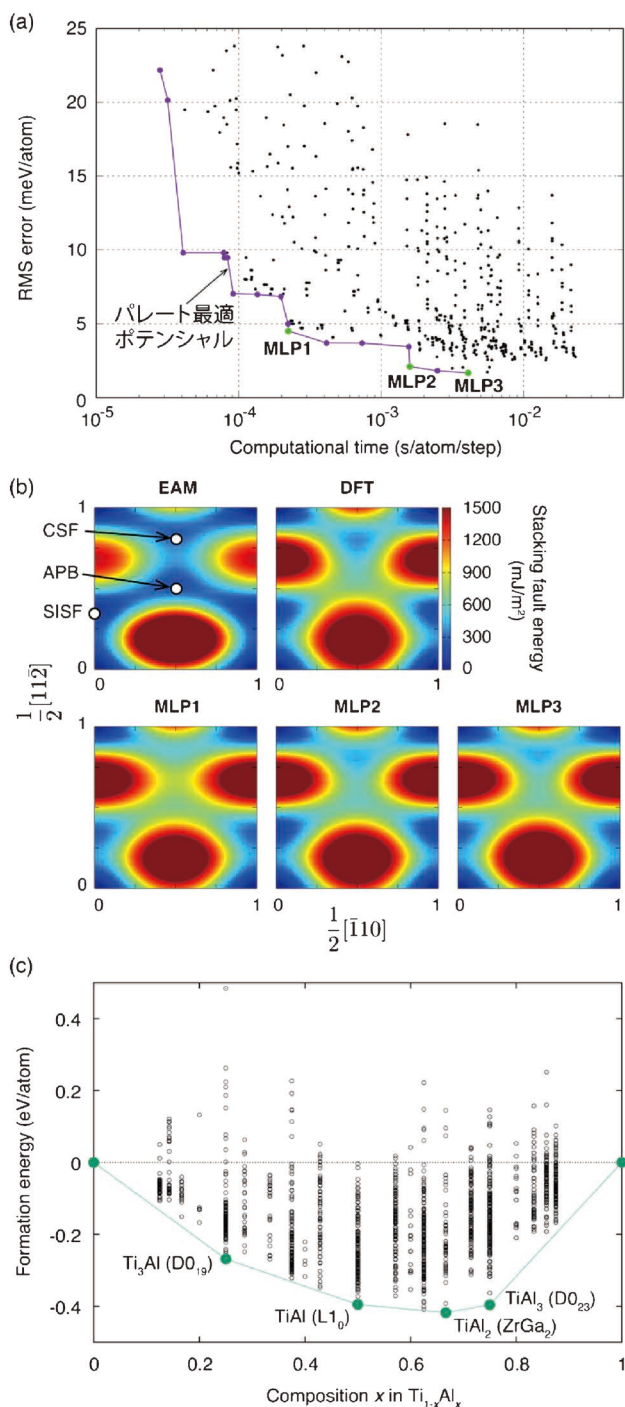


図1 (a) Ti-Al系における機械学習ポテンシャルの予測誤差と計算コストの関係およびパレート最適な機械学習ポテンシャル. 横軸は、エネルギーと原子に働く力の計算に必要な1原子1ステップあたりの時間. (b) パレート最適な機械学習ポテンシャルによる γ -TiAlの一般化積層欠陥エネルギー. (c) 機械学習ポテンシャルを用いた大域的最適化手法(DIRECT法)により予測されたTi-Al系における形成エネルギーと安定構造. 安定構造は、TiAl₃を除き、実験による構造と同じである. TiAl₃の実験構造はD0₂₂構造であるが、凸包上のD0₂₃構造の形成エネルギーとかなり近い値を示す(+6 meV/atom). (オンラインカラー)

ンシャルが複数存在し、これらのポテンシャルのエネルギーや力の計算に必要な時間は、 $10^{-4} \sim 10^{-2}$ (s/atom/step)程度である. 従来から広く利用されているEAMポテンシャルと比べると、計算コストは10倍から1000倍程度となる一方で、安定構造、規則相の形成エネルギー、弾性定数、フォノン物性や熱膨張率、一般化積層欠陥エネルギー[図1(b)], Bain pathエネルギー曲面など、高精度な予測が可能となる⁽²⁾.

原稿執筆時点において、48種の単体やMg系、Al系、Li系、Si系、Cu系など約100種の合金における機械学習ポテンシャルが構築済みである. これらのパレート最適な機械学習ポテンシャルは、WEBにて公開中(Polynomial Machine Learning Potential Repository at Kyoto University)⁽³⁾であり、今後も継続的にポテンシャルを追加する予定である. また、これらの機械学習ポテンシャルは、世界中で広く用いられている分子動力学計算ソフトウェアLAMMPSにて利用可能な形式であり、LAMMPSにて用いるためのパッケージも併せて公開している⁽³⁾. さらに、それぞれのパレート最適なポテンシャルにより予測された多様な結晶構造に対する凝集エネルギー、エネルギー体積曲線、フォノン状態密度、弾性定数、格子定数、規則構造の形成エネルギーなどが併せて閲覧できるようになっており、パレート最適なポテンシャルの中から、要求される計算精度と計算コストに応じて、適切なポテンシャルを選択することが可能である.

最も直接的な機械学習ポテンシャルの応用は、多数の原子から構成される系を対象とした物性計算、構造探索、分子動力学計算などの統計力学計算である. EAMなどの経験的ポテンシャルと比べると、計算可能な原子数やステップ数は少し減少するものの、一般的な第一原理計算では不可能である大規模な計算が、第一原理計算と同じような精度で実行可能である. 例えば、図2(a)はFCC金属において、2112原子までの粒界構造モデルを考え、粒界構造および粒界エネルギーの予測を行ったものである⁽⁴⁾. それぞれの粒界構造モデルについて、さまざまな剛体変位を与えることにより、粒界モデルの大域的最適化を行った. 機械学習ポテンシャルは粒界構造データを一切用いず構築したものであるが、粒界エネルギーの予測値は第一原理計算の値を再現しており、学習データに含まれない欠陥構造に対しても予測能力が高いことを示している. その他にも、Si粒界における粒界構造探索および格子熱伝導計算を行った(図2(b))⁽⁵⁾. その他にも、機械学習ポテンシャルを利用した多くの大規模計算が期待される.

また、膨大な数のエネルギー・力計算が必要となる応用に対しても、機械学習ポテンシャルは非常に有効である. その一例として、大域的構造探索を紹介する. 上述の機械学習ポテンシャルは、経験的ポテンシャルでは精度が足りない多くの構造についても、高精度なエネルギー予測が可能である. 図1(c)は、決定論的大域的最適化手法の一つであるDIRECT法を用い、12原子までにより表現可能な化学組成を対象に、Ti-Al系の安定構造および準安定構造列挙を行ったものである⁽⁶⁾. DIRECT法では、解の存在する可能性の

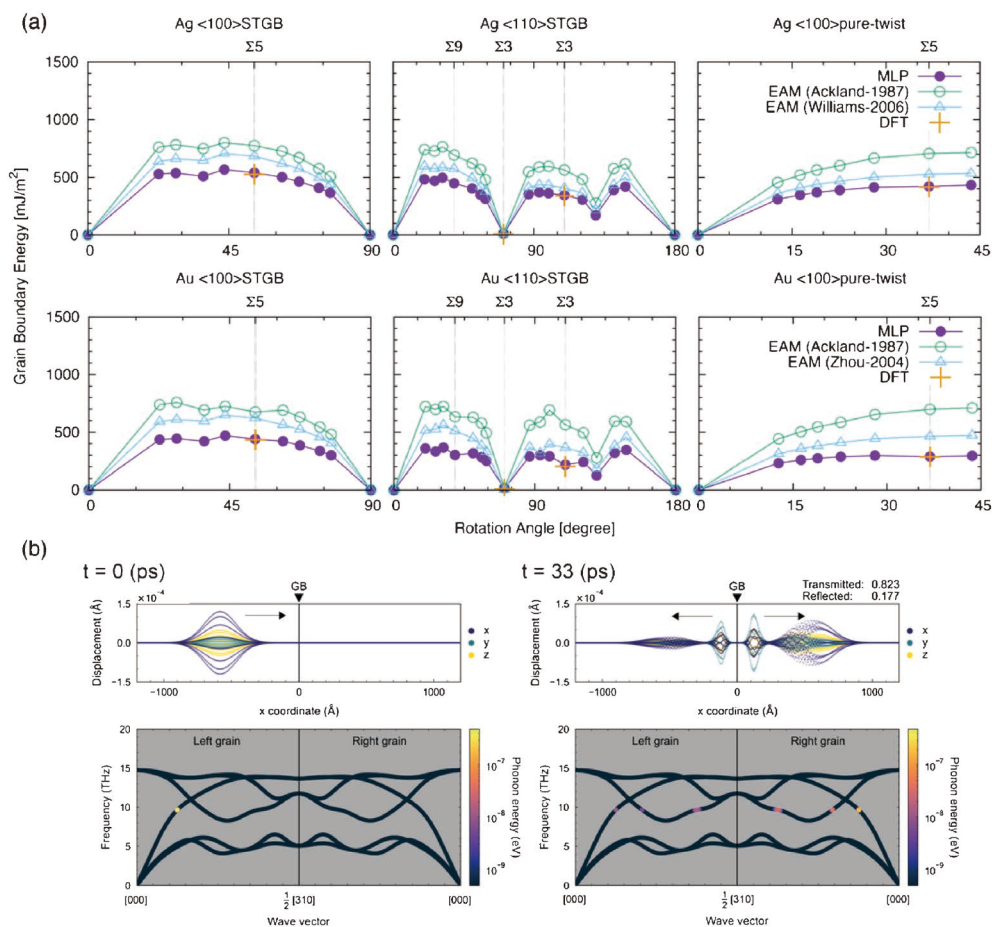


図2 (a) Ag および Au における対称傾角粒界, わじれ粒界の过剩エネルギー. (b) $\Sigma 5(310)$ Si 粒界における phonon wave packet シミュレーション. (オンラインカラー)

高い探索領域を分割し, 分割した部分探索領域の中央に該当する構造のエネルギーを計算する. 解の存在する可能性の高い探索領域の判定, 探索領域の分割およびエネルギー計算を繰り返すことで, 大域的に構造を探索する. また, その過程で得られるエネルギー計算を行った構造集合には, 低いエネルギーを持つ準安定な構造が含まれている. 合計 10^9 回程度の機械学習ポテンシャルによるエネルギー評価の結果, HCP 置換の Ni_3Sn 型 (D_{019}) 構造や FCC 置換の AuCu 型 (L_{10}) 構造などが, 凸包上の安定構造として現れている. また, AlB_2 型 (C_{32}), Cu_3Au 型 (L_{12}), AuCd 型 (B_{19}), Cu_2Mg -Laves 型 (C_{15}), AuTe_2 型 (C_{34}), Ca_7Ge 型構造など, 様々な準安定構造が求まった.

3. 固体イオニクス材料の理論解析ソフトウェアの開発

シミュレーション結果から物性を定量的に評価する際にも, ソフトウェアは有効である. 第一原理計算などの理論計算を固体イオニクス材料評価に用いる方法のひとつに, “ポテンシャルエネルギー曲面マッピング (Potential Energy Surface mapping, PES mapping)” がある. これは, ホスト結晶中で伝導キャリアが感じるポテンシャルエネルギー (Potential Energy, PE) を位置の関数として評価するもので

あり, 結晶内に導入した細かなグリッド点上で網羅的に PE 計算することで PES を獲得できる. 例として, 立方晶ペロブスカイト型 BaZrO_3 中におけるプロトンの PES (H^+ -PES) を図 3 (a) に示す. 図の灰色曲面は PE 最小点に対して 0.3 eV の等値面であり, それより PE の低い領域については PE 値をグレースケールで表示している. 図より, プロトンは主に酸素イオン周囲に存在し, その周囲の回転と隣接する酸素イオン間のホッピングにより移動することがわかる. 回転およびホッピングに対する PE 障壁 ΔE^{mig} は, それぞれ, 0.17 eV および 0.25 eV であり, プロトンの長距離伝導に対する律速過程はホッピング過程である. このような PES 評価のコストは, ホスト結晶の対称性低下とともに増大するが, “PES の極小点間を繋ぐ谷線を探索する Nudged Elastic Band (NEB) 法⁽⁷⁾⁽⁸⁾” や “ガウス過程 (Gaussian Process, GP) に基づくベイズ最適化 (Bayesian Optimization, BO) により伝導の支配領域を選択的に評価する手法⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾” などが提案されており, 効率的に評価することが可能となっている. PES の全容が明らかとなれば系内で起こり得る全てのイオンジャンプと PE 障壁 ΔE^{mig} を抽出でき, 遷移状態理論に基づいてジャンプ頻度 Γ を $\Gamma_0 \exp(-\Delta E^{\text{mig}}/k_B T)$ により見積もることができる. ここで, k_B はボルツマン定数, T は絶対温度である. Γ_0 はジャンプの試行回数と解釈される前

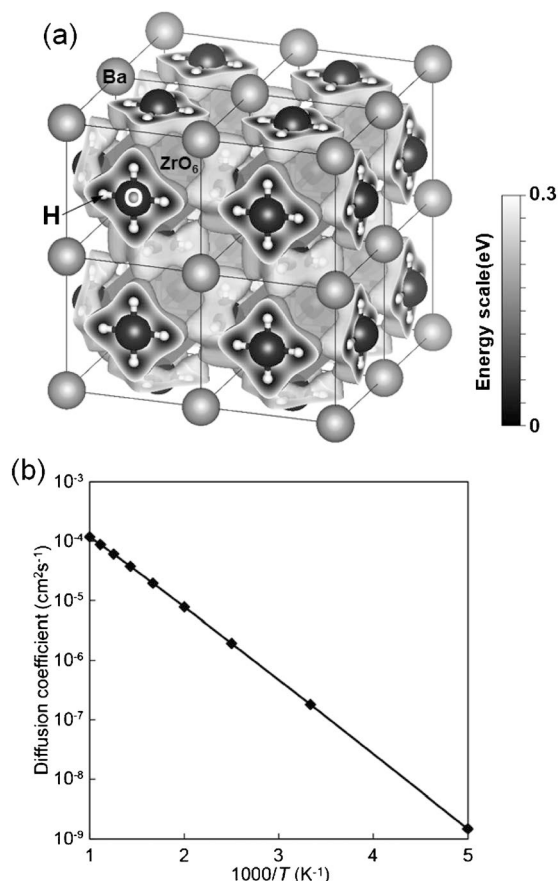


図3 (a) BaZrO₃で計算されたH⁺のPES. グレーの表面はPESの等値面(等断面レベル: 最も安定なサイトに対して0.3 eV)であり, 計算されたPotential Energyをグレースケールで示している. (b) (a)の結果をMASTEQに入力して得られたBaZrO₃におけるプロトン拡散係数の定量値.

指数因子であり, 格子振動の周波数程度($\sim 10^{13}/\text{s}$)の値で近似されることが多い. このジャンプ頻度を用いて動的モンテカルロ(Kinetic Monte Carlo, KMC)法⁽¹²⁾に基づく拡散シミュレーションを行い, イオンの平均二乗変位から拡散係数を見積もる方法が一般的であるが, ここでは, より簡便に拡散係数を見積もることのできるマスター方程式の数値解法を紹介したい⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾.

マスター方程式とはマルコフ過程に基づく時間発展方程式であり, 時刻 t において位置 \mathbf{r} のサイト i に拡散粒子が存在する確率 $p_i(\mathbf{r}, t)$ の時間変化は次式で表される.

$$\frac{\partial p_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \sum_j [\Gamma_{ji} p_j(\mathbf{r} + \mathbf{s}_{ij}, t) - \Gamma_{ij} p_i(\mathbf{r}, t)]$$

ここで, Γ_{ij} , \mathbf{s}_{ij} は, サイト i からサイト j へのジャンプ頻度およびジャンプベクトルである. 右辺第1項および第2項は, それぞれ, “隣接サイトからサイト i への粒子の流入”と“サイト i から隣接サイトへの粒子の流出”に対応している. 結晶内の拡散については, 並進対称性を利用することで, 基本単位格子(primitive cell)内のサイト(サイト数: n)のみを考えればよい. 注意すべきは周期境界を跨ぐジャンプの存在であり, 隣接サイトとして, 着目する基本単位格子外

のサイトも考慮する必要がある. このマスター方程式は, 位置 \mathbf{r} に対するフーリエ変換($\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{Q}$)を用いることで容易に解くことができる. 詳細は割愛するが, $A_{ij} = \sum_{\alpha} \Gamma_{ij}^{\alpha} \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{s}_{ij}^{\alpha}) - \delta_{ij} \sum_{\alpha, j} \Gamma_{ij}^{\alpha}$ を要素とする $n \times n$ 次元の正方行列 \mathbf{A} (jump matrix)を定義すると, 拡散係数は行列 \mathbf{A} の固有値から見積もることができる. ここで, α は基本単位格子セルの番号を表し, 周期境界を跨ぐジャンプを考慮するために Γ_{ij} および \mathbf{s}_{ij} の添え字として付加されている. 拡散係数テンソル \mathbf{D} の要素 D_{mn} ($m, n = x, y, z$)は, 行列 \mathbf{A} の最大固有値 λ_{\max} と $\lambda_{\min} = -\sum_{m, n = x, y, z} D_{mn} Q_m Q_n$ の関係があることから, 十分小さな \mathbf{Q} ベクトルを適切に設定することで見積もることができる.

筆者らは, マスター方程式の数値解法に基づいて拡散係数テンソル \mathbf{D} を見積もることのできるソフトウェアプログラム(MASTEQ)を開発し, Githubにてソースコードを公開している⁽¹⁵⁾. 例として, BaZrO₃中のプロトンの拡散係数を本プログラムで見積もった例を図3(b)に示す. この酸化物は立方晶であり, プロトン拡散は等方的である. また, 基本単位格子内のサイト数は12であることから, 例えば, $\mathbf{Q} = (Q_x, 0, 0)$ に対する 12×12 正方行列 \mathbf{A} の最大固有値 λ_1 を求めれば, $D_{xx} = |\lambda_1| / Q_x^2$ から拡散係数を見積もることができる. 見積もられた拡散係数の見かけの活性化エネルギーは0.24 eVであり, 想定通り, 律速過程のホッピング経路のPE障壁(0.25 eV)と同程度となっている. 現時点では, MASTEQは“独立粒子近似下”あるいは“サイトブロッキング効果を考慮した平均場近似下”における拡散係数テンソル \mathbf{D} の見積もりのみが可能である. 将来的には, “連続するジャンプ間の相関効果”や“キャリア間の相互作用”を取り扱うことができるよう, 本プログラムを拡張する予定である.

4. 結晶学に基づく効率的な界面モデリングソフトウェアの開発

結晶の界面では, 結晶内部では現れない局所構造や周期性が生じ, 熱伝導や電気伝導の変調や熱膨張率の増大といったバルクでは現れない物性が現れたり, 破壊や腐食といった材料の機械的耐性を支配したりする. また, 原子分解能観察による界面構造と特性の各論的な分析と理解の進展に伴い, 最安定および準安定な粒界相やファセット構造の網羅的な探索, それらのダイナミクス解析や物性予測など, 構造や現象の理解における計算科学の適用範囲と重要性が増大している. 以上の背景から, 著者らは新規材料特性の設計には界面を舞台とした機能コアの探索と解析, およびそれに適した新しい計算科学が不可欠だと考え, これまで界面構造や物性に関する情報科学的なアプローチ⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁹⁾を提案したほか, 現在もシリコン界面構造の相挙動についての検討⁽²⁰⁾などを重ねている.

界面構造のモデリングでは, 1. 計算科学的な扱いやすさ, 2. 物理的妥当性, 3. 効率的な探索の3つの考慮すべき要素がある. 1は計算科学的な要請であって, 対応格子(coincident-site-lattice: CSL)に基づいて周期的境界条件を満たす

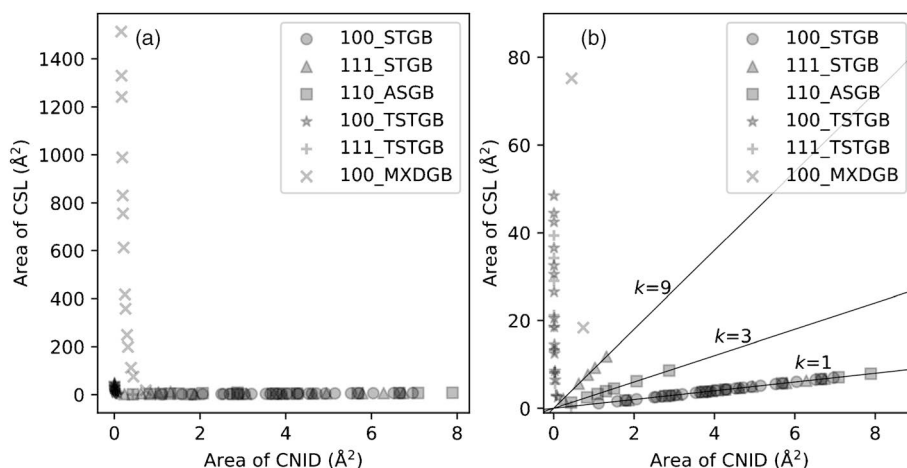


図4 CNID と CSL の単位胞の面積の比較の全体図(a)と拡大図(b). 凡例の数は回転軸ミラー指数, 文字は界面の種類(STGB: 対称傾角粒界, ASGB: 非対称傾角粒界, TSTGB: ねじれ粒界, MXDGB: 混合粒界)を表す. (b)では原点を通る比例関係の補助線を傾き k とともに示している.

計算セルの作成などが挙げられる. しかし, ヘテロ界面や格子定数の比に解析的な対応関係がない結晶, ランダム粒界などでは, 厳密な CSL が存在しないため, 適当な格子歪を導入して近似的な CSL 粒界を計算する必要がある. 2 は物理的な要請であって, 界面の存在によるひずみ場やそれによる界面間の相互作用が目的とする構造や物性に影響しない程度に抑えられたモデルを用いる. 計算コストが低い分子動力学計算の場合, 結晶と比較した場合のひずみが粒界近傍から十分に緩和する程度のバルク領域を含めればよい. ただし, 一般の近似 CSL 粒界ではバルク領域の周期性が不整合なので, 薄膜に対して基板は歪ませないなど物理的に妥当な格子歪分布を考慮する必要がある. 3 は主に最安定状態や準安定状態の構造や物性を探索する場合に重要となる. 界面を特徴づけるパラメータには, 結晶間の相対的な方位関係を示す 3 自由度と粒界面の方位を示す 2 自由度を合わせた巨視的な 5 自由度と, 相対的な剛体変位量 (rigid body translation: RBT) として微視的な 3 自由度がある. 網羅的に粒界構造を探索する場合, 各巨視的 5 自由度に対して安定な粒界構造を探索する必要がある. これは残りの RBT を微視的な 3 自由度空間内でサンプリングし, 各々の構造を構造緩和させ安定性を調べる. 一般には CSL の単位胞内で RBT をサンプリングして探索すれば十分だが, 結晶学的には冗長である. 結晶学的には非同変位胞 (cell of non-identical displacement: CNID) という, 一方の結晶に対してもう一方の結晶を平行移動した際に非同変位配置が得られる変位ベクトルを含む最小の領域, を RBT の探索空間とすれば必要十分でより効率的な構造探索が行える.

上記の界面に関する概念や手続きは結晶学の基礎研究の進展で確立されてきた⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾ものの, 幾何学的な情報のみから簡便に近似的な CSL 粒界も含めて界面モデルを作成できるソフトウェアは提供されてこなかった. そのため, 一般の研究者がこれらの要素を考慮して界面モデルを作成するには多大な労力が必要で, 界面機能コア解析の障壁となっていた.

そこで, 我々はこれらの要素を考慮して CSL 粒界モデルを簡便に生成できるソフトウェア, Interface master を開発し GitHub で公開している⁽²⁴⁾. Interface master では各種アルゴリズムを統合的に実装し, 歪を許容した近似的な CSL 粒界モデルの生成, 適当な大きさのバルク領域を含む粒界モデルの作成, CNID 内で RBT をサンプリングした構造の計算ソフトウェア形式 (LAMMPS や VASP など) での出力などが行える.

例えば, 上記の 3 に関連した CNID によるサンプリングの効率化を紹介する⁽²⁵⁾. サンプリング密度を一定にした場合, 探索空間に比例してサンプリング点が増えるため, CNID の単位胞の面積が CSL の単位胞の面積に対して小さいほど効率的なサンプリングが可能だといえる.

図 4 に面心立方格子の結晶について各回転軸 ([100], [110], [111] 軸) の各種粒界 (STGB: 対称傾角粒界, ASGB: 非対称傾角粒界, TSTGB: ねじれ粒界, MXDGB: 混合粒界) に対して計算した CSL と CNID の単位胞の面積 (Area of CSL および Area of CNID) を散布図で示した. 図 4 (b) の拡大図では原点を通る傾き k の直線を補助線として示した. [100] 軸 STGB では CSL と CNID の単位胞の面積がほぼ同じだが, 他のほぼすべての粒界で CNID の単位胞の面積のほうが小さく, 探索コストを大幅に減らせる場合が多く存在することが分かる. 特に, 回転軸が粒界面に含まれない TSTGB, MXDGB に対して特に顕著な効率化が確認できる.

Interface master では, 同相界面 (粒界) 以外にも異相界面や表面の計算モデル作成も可能であり, 界面や表面を舞台とする様々な機能コア解析に活用している.

5. まとめ

以上, 機能コア解析に有効な計算科学とそれを実装したソフトウェアの開発と応用について述べてきた. 材料研究にお

いて日に日に増している計算科学の重要性はオープンサイエンスの潮流と相まって関連するソフトウェアの開発とデータベースの公開を刺激している。本稿で取り上げたもの以外にも、世界中で個別の計算ソフトウェア、ソフトウェアを橋渡しして計算・解析・データベース化を一貫して行うためのワークフローソフトや、各プロセスにおけるエラーを自動で処理するソフトウェアの開発が進んでいる。特筆すべきは、これらの多くがオープンソースプロジェクトで誰でも入手・使用でき、日々アップデートされ新たな機能が実装されている点である。加えて、様々なデータレポジトリやデータジャーナルを通して多種多様な材料データが容易に入手できる環境が整いつつある。本稿がそのようなソフトウェアやデータを駆使した材料研究を始める端緒となれば幸いである⁽²⁶⁾。

以上の研究は科学研究費補助金・新学術領域研究(研究領域提案型)「情報科学による機能コア計算設計19H05787」で実施された。ここに謝意を表する。

文 献

- (1) A. Seko, A. Togo and I. Tanaka: Phys. Rev. B, **99**(2019), 214108.
(2) A. Seko: Phys. Rev. B, **102**(2020), 174104.
(3) A. Seko: arXiv: 2007. 14206(2020), <https://sekocha.github.io>
(4) T. Nishiyama, A. Seko and I. Tanaka: Phys. Rev. Mater., **4**(2020), 123607.
(5) S. Fujii and A. Seko: Comput. Mater. Sci., **204**(2022), 111137.
(6) A. Seko, K. Toyoura and J. Honda: in preparation.
(7) G. Henkelman, B. P. Uberuaga and H. Jónsson: J. Chem. Phys., **113**(2000), 9901.
(8) G. Henkelman and H. Jónsson: J. Chem. Phys., **113**(2000), 9978.
(9) K. Toyoura, D. Hirano, A. Seko, M. Shiga, A. Kuwabara, M. Karasuyama, K. Shitara and I. Takeuchi: Phys. Rev. B, **93**(2016), 054112.
(10) K. Kanamori, K. Toyoura, J. Honda, K. Hattori, A. Seko, M. Karasuyama, K. Shitara, M. Shiga, A. Kuwabara and I. Takeuchi: Phys. Rev. B, **97**(2018), 125124.
(11) K. Toyoura, T. Fujii, K. Kanamori and I. Takeuchi: Phys. Rev. B, **101**(2020), 184117.
(12) K. A. Fichthorn and W. H. Weinberg: J. Chem. Phys., **95**(1991), 1090.
(13) R. Allnatt and A. B. Lidiard: Atomic Transport in Solids, Cambridge University Press Inc., Cambridge, UK, (1993).
(14) R. Hempelmann: Quasielastic Neutron Scattering and Solid State Diffusion, Oxford University Press Inc., New York, (2000).
(15) K. Toyoura: <https://github.com/KazuakiToyouura/MASTEQ>, MASTEQ: Numerical estimator of atomic diffusivity in crystals using a master equation approach, (2022).
(16) S. Kiyohara, H. Oda, T. Miyata and T. Mizoguchi: Science Adv., **2**(2016), e1600746.
(17) S. Kiyohara, H. Oda, K. Tsuda and T. Mizoguchi: Jpn. J. Appl. Phys., **55**(2016), 045502-1-4.
(18) H. Oda, S. Kiyohara, K. Tsuda and T. Mizoguchi: J. Phys. Soc. Jpn., **86**(2017), 123601-1-4.
(19) R. Otani, S. Kiyohara, K. Shibata and T. Mizoguchi: Appl. Phys. Express, **13**(2020), 065504-1-6.
(20) Y. Xie, K. Shibata and T. Mizoguchi: Research Square, PREPRINT (Version 1) (2021), available at [<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1043243/v1>].
(21) R. Bonnet and F. Durand: Scr. Metall., **9**(1975), 935-939.
(22) R. Bonnet: Scr. Metall., **10**(1976), 801-803.
(23) R. Bonnet and E. Cousineau: Acta Crystallogr. Sect. A, **33**(1977), 850-856.
(24) Y. Xie: GitHub: available at https://github.com/nmdl-mizo/interface_master.
(25) Y. Xie, K. Shibata and T. Mizoguchi: Comput. Phys. Commun., **273**(2022), 108260.
(26) K. Matsunaga, M. Yoshiya, N. Shibata, H. Ohta and T. Mizoguchi: J. Ceram. Soc. Jpn, in press, available at [doi.org/10.2109/jcersj2.22080].

★★

世古 敦人
2007年 京都大学大学院工学研究科博士課程修了
京都大学次世代開拓研究ユニット助教, 京都大学大学院工学研究科助教を経て,

2015年10月より現職。
専門分野: 計算材料科学

©第一原理計算, 統計熱力学, 機械学習手法を用いた第一原理熱力学計算手法の開発, マテリアルズ・インフォマティクス手法の開発に従事。

★★



機能コアにおける先端電子顕微鏡解析

馮 斌^{*1)} 魏 家科^{**1)} 石川 亮^{*1)}
 関 岳人^{*2),***} 柴田直哉^{*3),****1)} 幾原雄一^{*3),**2),****2)}

1. はじめに

材料やデバイスにおける表面，界面，転位などの格子不整合領域は，材料のマクロな諸特性を劇的に変化させることが多く，多様な材料現象と密接に関連していることが知られている．このような格子不整合領域は完全結晶とは全く異なる特異的な原子配列や化学組成を有しているのみならず，その周囲に局在した電子，電磁場，フォノンなどによって形成される量子場，すなわち「機能コア」が局在しており，この機能コアこそが多くの材料機能発現の源となっていることが近年解明されつつある⁽¹⁾⁻⁽³⁾．機能コアを活用した材料設計指針を構築するためには，機能コアにおける原子構造や化学組成を定量的に解析するとともに，それらによって誘起される局所量子場までを直接計測することが必要不可欠である．

近年，球面収差補正技術を駆使した走査透過型電子顕微鏡(STEM)技術の発展により，50 pm以下の空間分解能が達成されている⁽⁴⁾．超高空間分解能を有するSTEMは，格子不整合領域における原子構造，元素種，電子状態等の直接観察・計測が可能であり，材料・デバイスの原子スケール解析の最も強力なツールとして現在広く利用されている⁽⁵⁾．しかしながら，機能コアによって誘起された局所量子場の観察は長年の大きな課題であった．筆者らのグループでは従来のSTEM技術をさらに高度化させ，機能コアにおける原子構造・化学組成・電子状態の定量評価や動的挙動解析を行うとともに，局所量子場の直接計測を目指した手法開発を推進してきた．本報では，それら最新の成果について紹介する．

2. Al₂O₃ 粒界機能コアにおけるバンドギャップ直接計測

α -Al₂O₃ は代表的な高温構造セラミックスであり，遮熱コーティング材料や絶縁基板として広く応用されている．Al₂O₃ の諸特性は多結晶体内部の粒界コアと密接に関連しており，特に粒界バンドギャップの変化に強く依存することが報告されている⁽⁶⁾．理論計算を用いた先行研究によれば，粒界における欠陥形成や輸送特性は粒界バンドギャップと相関しており，実用 Al₂O₃ セラミックスのクリープ特性などに影響を与えることが示唆されている⁽⁷⁾．したがって，更なる高機能 Al₂O₃ の開発には，粒界におけるバンド構造を明らかにする必要がある．しかしながら，Al₂O₃ 粒界のバンドギャップに関する研究は理論計算に留まっており，実際の粒界原子構造とバンド構造との相関性については未だ統一的な理解が得られていない．本研究では原子分解能 STEM と電子エネルギー損失分光法(EELS)を用いて，Al₂O₃ モデル粒界およびドーパントを添加した Al₂O₃ 粒界を対象として，その原子構造とバンドギャップの直接計測を試みた．

本研究では双結晶法を用いて，異なる粒界性格を有する $\Sigma 7[1\bar{2}10](1\bar{1}02)$ ， $\Sigma 7[0001](4\bar{5}10)$ ， $\Sigma 13[1\bar{2}10](10\bar{1}4)$ および $\Sigma 31[0001](7\bar{1}\bar{1}40)$ の4種類の Al₂O₃ モデル粒界を作製した(Σ 値は粒界の整合性を示す指標であり，以降 $\Sigma 7(1\bar{1}02)$ ， $\Sigma 7(4\bar{5}10)$ ， $\Sigma 13$ および $\Sigma 31$ 粒界と省略する)．図 1(a)に各モデル粒界の高角度環状暗視野(HAADF)-STEM 像を示す⁽⁸⁾．HAADF-STEM の像強度は原子番号に依存す

* 東京大学大学院工学系研究科総合研究機構；1)特任准教授 2)助教 3)教授(〒113-8656 東京都文京区弥生 2-11-16)

** 京都大学構造材料元素戦略研究拠点；1)特定助教 2)教授

*** JST さきがけ；研究員

**** ファインセラミックスセンター；1)客員研究員 2)主管研究員

Crystal Defect Core Studied by Advanced Electron Microscopy; Bin Feng*, Jiake Wei**, Ryo Ishikawa*, Takehito Seki****, Naoya Shibata****, Yuichi Ikuhara****(*Institute of Engineering Innovation, School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo. **Kyoto University, Kyoto. ***Japan Science and Technology Agency, Kawaguchi. ****Japan Fine Ceramics Center, Nagoya)

Keywords: atomic-resolution STEM, DPC, EELS, grain boundary, bandgap, electromagnetic field imaging

2022年6月1日受理[doi:10.2320/materia.61.640]

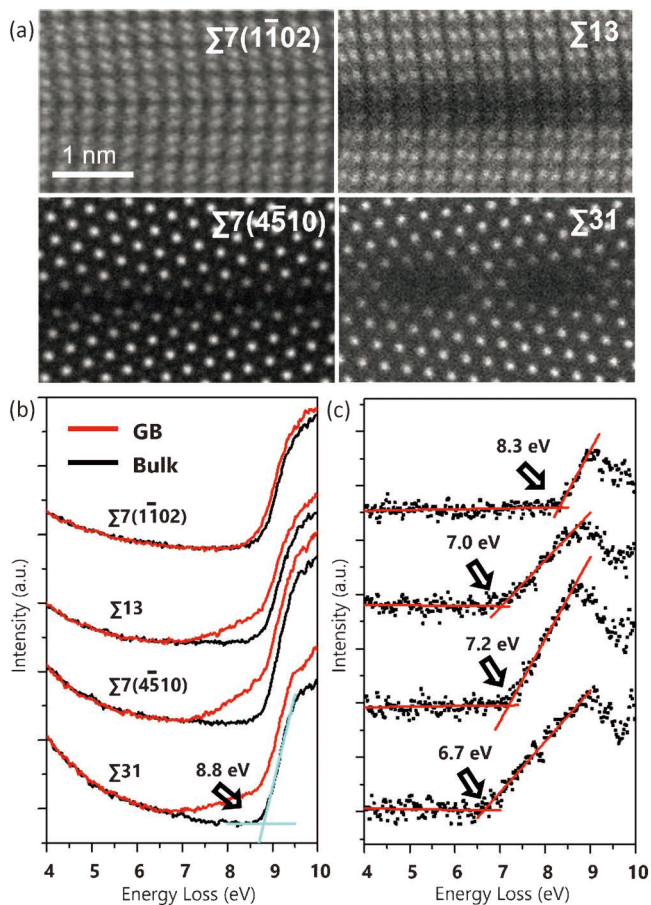


図1 (a) 各 Al_2O_3 モデル粒界における HAADF-STEM 像.
 (b) 各試料粒内, 粒界における VEELS スペクトル.
 (c) 粒界と粒内スペクトルの差分.

るため, 図 1(a) の明るいコントラストは Al 原子カラムに対応する. この像から, 粒界構造は粒界性格に強く依存していることがわかる. また, 一連の原子構造は先行研究の理論計算で予測された最安定構造と一致する⁽⁸⁾.

次に低エネルギー損失領域における Valence EELS (VEELS) を用いて Al_2O_3 粒内と粒界のバンドギャップを計測した. ここで Cherenkov 効果の影響を抑えるため, 加速電圧を 80 keV として計測を行った. 得られた結果を図 1(b) に示す⁽⁸⁾. ゼロロス付近において信号強度が急峻に立ち上がり, その onset のエネルギー値からバンドギャップの値を決定することができる. すべての試料の粒内領域において, バンドギャップは 8.8 eV となり, 過去の文献値と良い一致を示した⁽⁹⁾. Low-loss EELS では, 照射電子線の非局在性効果が顕著であるため, 粒界の信号には粒内の情報も含まれており, 解釈には十分な注意が必要である. 本研究では粒界と粒内のスペクトルの差分から粒界のバンドギャップの情報を抽出した(図 1(c)). その結果, すべての粒界においてバンドギャップが粒内よりも小さくなっており, またバンドギャップ幅は粒界性格に強く依存することが分かった⁽⁸⁾.

このような粒界性格依存性を明らかにするため, 筆者らは Core-loss EELS を用いて粒界における各イオンの配位環境

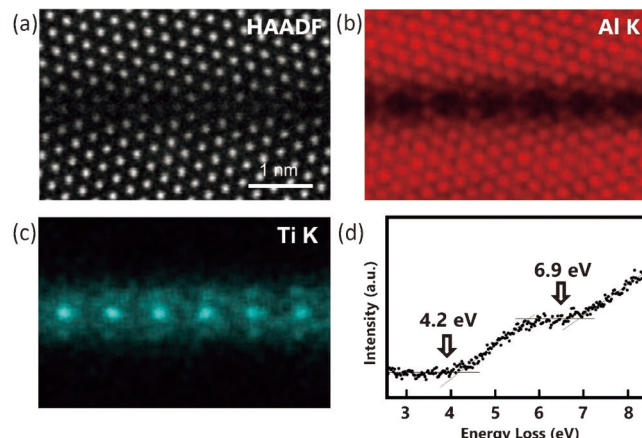


図2 (a) Ti を添加した $\text{Al}_2\text{O}_3 \Sigma 7(4510)$ 粒界における HAADF-STEM 像, および STEM-EDS による (b) Al, (c) Ti の元素マッピング. (d) 粒界と粒内 VEELS スペクトルの差分.

を考察した. 粒内と各粒界における Al の $L_{2,3}$ 端を比較した結果, $\Sigma 7(1\bar{1}02)$ 粒界のスペクトルは粒内と類似しているが, $\Sigma 31$, $\Sigma 13$, $\Sigma 7(4510)$ 粒界においては, 粒内と比較して大きな化学シフトが計測された. 過去の研究によれば, $L_{2,3}$ 端は Al イオンの局所的な配位数を反映しており, 低エネルギー側への化学シフトは Al 配位数の減少を示唆している. すなわち, $\Sigma 31$, $\Sigma 13$, $\Sigma 7(4510)$ 粒界では Al の配位数が粒内の 6 配位から 5 配位や 4 配位に変化しているのに対して, $\Sigma 7(1\bar{1}02)$ 粒界ではほぼ 6 配位が保たれていることがわかった. このような配位数変化がバンド構造に大きく影響していると考えられる. 第一原理計算を用いて局所状態密度を解析した結果, 粒界において Al 配位欠損が発生している原子サイト周囲には自由体積が形成され, 粒界で現れるバンド端近傍の電子状態はこの自由体積により局在していることが確認された. 以上より, 粒界バンドギャップは粒界におけるイオンの配位環境に強く依存し, 配位欠損サイトの増加に伴い粒界バンドギャップは小さくなることが明らかになった.

さらに粒界不純物偏析によるバンドギャップへの影響を検証するため, Ti 添加 Al_2O_3 粒界におけるバンドギャップ計測を行った⁽¹⁰⁾. 図 2(a) に Ti 添加 $\Sigma 7(4510)$ 粒界の HAADF-STEM 像を示す. 無添加粒界の構造(図 1(a))と比較すると, Ti を添加することによって粒界はより対称性の高い構造ユニットで構成されることがわかった. 原子分解能 STEM-エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) を用いて粒界における元素分析を行った結果, Ti は粒界七員環構造の特定の原子サイトに多く偏析することが確認された(図 2(b), (c)). このような特異な粒界偏析現象は, 添加元素と Al のイオン半径差に起因すると考えられる. 図 2(d) に VEELS で計測した粒界と粒内のスペクトルとそれらの差分スペクトルを示す. 粒界では 4.2 eV に新たなピークが出現し, 新たな不純物準位が形成されていることが確認された. この不純物準位は粒界に偏析する Ti の 3d 電子が関与していることが示唆される⁽¹¹⁾. 以上のように, STEM-EELS を高度化す

ることにより粒界バンドギャップを直接計測し、粒界原子構造およびドーパント偏析と粒界バンドギャップ変化の相関性を解明した。

3. Al₂O₃ 粒界移動の原子分解能直接観察

結晶粒界は材料の巨視的性能に決定的な役割を果たすことが多く、粒界構造制御は高性能材料開発において極めて重要である。特にセラミックスのように焼結を用いて作製する場合、材料中の微細組織は、焼結過程における粒界移動と密接に関係している。したがって、粒界移動現象の解明は、その焼結条件の最適化、ひいては優れた機能を有する材料の創出につながる。しかし、特に粒界移動過程の原子レベルの挙動に関しては理論計算による予測に留まっており⁽¹²⁾、詳細なメカニズムは不明のままであった。本研究では Al₂O₃ 粒界を対象に、電子線照射と STEM を高度に融合することで、粒界移動を誘起し、その原子構造を直接観察することで粒界移動過程の原子メカニズムを解明した⁽¹³⁾。

図 3(a) に本実験の模式図を示す。Al₂O₃ Σ 7[0001] (2 $\bar{3}$ 10) 粒界に対して、粒界を形成する左側の結晶粒に電子線を照射

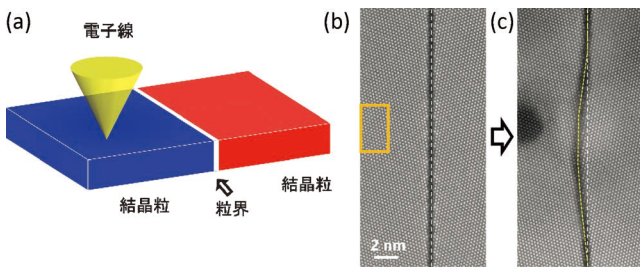


図 3 (a) 本実験の模式図。(b) 粒界を形成する左側結晶粒のボックス中に電子線を照射すると粒界が左側に移動する (c)。

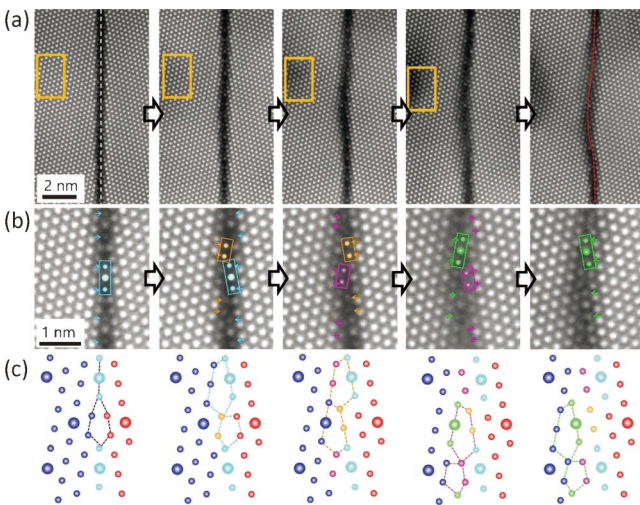


図 4 (a) 粒界移動過程の HAADF-STEM 像。(b) 粒界移動先端における HAADF-STEM 拡大像。(c) 図 (b) の粒界原子構造の模式図 (図中移動前後の同一原子カラムは同じ色で示している)。

すると、その結晶粒のエネルギーが上昇し、粒界が左へと移動する。その結果の一例を図 3(b), (c) に示すが、電子線照射により粒界が左側の結晶粒に向けて移動する様子が分かる。この際、電子線強度、照射時間や照射領域を制御することで粒界の移動距離を原子レベルで制御することが可能である。本研究では図 4(a) のボックスに示す照射領域にて、照射時間を 30 秒に設定し粒界移動を段階的に誘起し、HAADF-STEM 法を用いて原子構造変化の過程を観察した。

図 4(a) に示す明るいコントラストは Al 原子カラムに対応し、精密に電子線照射条件を制御することで、粒界移動過程の直接観察が可能となる。さらに粒界移動前後における原子構造を比較することでその過程を詳細に解析した。図 4(b) と (c) に粒界移動先端部分の拡大像と原子構造モデルを示す。このように、粒界エッジ部分の原子カラムが特定の方向に向けてシャッフルすることで粒界移動が進行することが明らかになった (図中移動前後の同一原子カラムは同じ色で示している)。ここで粒界の原子構造に着目すると、粒界移動に伴いその構造ユニットを逐次変化させながら移動することが分かる。また実験では粒界移動に伴い 3 種類の粒界構造が観察されたが、理論計算によりこれらの粒界構造のエネルギー差は非常に小さく、Σ 7[0001] (2 $\bar{3}$ 10) 粒界の最安定・準安定構造であることが分かった。結論として、粒界移動において、粒界エッジの原子カラムがシャッフルし、種々の最安定・準安定構造を形成しながら進行する過程であることが判明した。本研究で提案した STEM によるダイナミクス観察技術は今後様々な機能コア解析への応用が期待できる。

4. 界面電磁場観察手法の開発

冒頭で述べたように、材料やデバイスにおける材料特性を本質的に解明するには、機能コアにおける原子構造だけでなく、電磁場などの量子場を理解することが極めて重要である。近年、高空間分解能での電磁場観察手法として微分位相コントラスト (DPC)-STEM 法が注目され、目覚ましい進展を遂げてきた⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁷⁾。DPC-STEM 法は、分割型検出器を用いて材料中の電磁場により偏向された入射電子線を検出することで、電磁場を可視化する手法である。その詳細な原理や応用例については文献 (14) と (15) を参照していただきたい。粒界や転位などの機能コアにおいて DPC 像を取得する場合は、局所的に乱れた原子構造に由来する回折コントラストが電磁場信号と重畳するため、一般に像解釈が困難になる。そこで本研究では、回折コントラスト低減手法の開発を試み、機能コアにおける電磁場観察法の確立を目的とした。

試料内部における原子構造の変化、局所ひずみや試料の湾曲などに伴い、局所的な回折条件が変化する。DPC 像における回折コントラストはこの回折条件の変化に起因しており、その強度は電子線の入射方位のわずかな変化に対して鋭敏に変化することが知られている⁽¹⁸⁾。一方、試料内部に存在する電磁場による DPC 信号は、電子線の入射方位のわずかな変化に対しては鈍感である。よって、入射電子線傾斜を

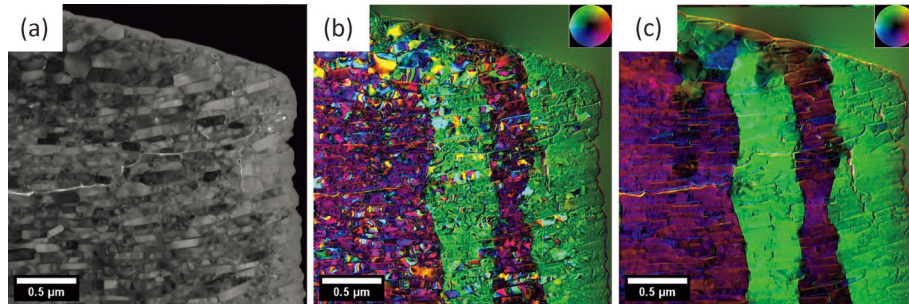


図5 (a) Nd-Fe-B 磁石の HAADF-STEM 像と (b) 磁場ベクトルマップ. (c) 同一領域における試料傾斜シリーズの平均ベクトルマップ.

上手く活用すれば、回折コントラストのみを低減し、電磁場信号の抽出が期待できる。そこで、電子線入射角度を系統的に変化させ、複数枚の DPC 像を平均化することで回折コントラストの低減を試みた。

その一例として多結晶 Nd-Fe-B 磁石の磁区構造観察結果を図 5 に示す⁽¹⁹⁾。図 5(a) と (b) に単一入射方位から取得した HAADF-STEM 像と DPC 磁場ベクトルマップを示す。図 5(b) 中においては回折コントラストが磁場信号と重畳しており、磁区構造が不明瞭である。本研究では試料方位を x と y 方向に 0.2 度刻みで 0 から 1.4 度まで傾斜させ、計 64 枚の DPC 像を取得・平均することで傾斜平均 DPC 像を形成した。その結果を図 5(c) に示す。図 5(b) と比較すると、回折コントラストが大幅に低減され、磁区構造と磁壁をより明瞭に可視化することに成功していることが分かる。図 5(c) 中の色と彩度はそれぞれ磁場の方向と強度を意味しており、この像から試料垂直方向に帯状の磁区が観察できた。

もう一つの回折コントラスト低減手法として、電子線を系統的に傾斜させた tilt-scan DPC (t-DPC) 法について紹介する⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。試料傾斜により回折コントラストの低減は可能であるが、機械的に試料を傾斜すると、フォーカス条件や視野の変化を起こすので、傾斜条件ごとのフォーカス調整や視野移動を取り除く後処理が必要であり、効率が悪い。一方で、試料を傾斜する代わりに入射電子線を傾斜することができれば、同等の回折コントラスト低減効果をより効率的に得ることができる。そこで筆者らのグループでは電子線の傾斜角度を系統的に制御した t-DPC 法を開発し、そのシステムを原子分解能磁場フリー電子顕微鏡 (MARS)⁽²²⁾ に搭載した。図 6(a) と (b) に通常 DPC 法と t-DPC 法を用いて観察した GaAs 中の p-n 接合界面から取得した電場ベクトルマップを示す。どちらの像からも、上下方向に貫通した赤い線状のコントラストが観察されており、このコントラストは n 型領域から p 型領域に向かって局所電場が形成されていることを意味している。しかしながら図 6(a) では回折コントラストが試料中に不均一に強く重畳しており、p-n 接合における電場のコントラストが不明瞭である。それに対して図 6(b) では 60 枚の電子線傾斜 DPC 像を平均化することで、回折コントラストが大幅に抑制され、電場がより明瞭に可視化できていることが確認された。本手法は粒界や転位などの欠陥に

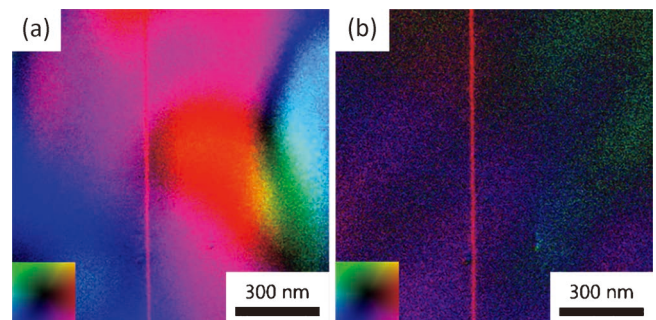


図6 GaAs 結晶 p-n 結合における (a) DPC による電場ベクトルマップ, (b) t-DPC による電場ベクトルマップ.

における電磁場観察に極めて有力であると考えられ、今後多様な機能コアにおける量子場の定量観察が期待される。

5. おわりに

STEM は原子レベルの構造解析が可能な手法であり、材料研究分野において既に広く応用されている。本稿では、この手法をさらに進化させ、機能コアにおけるダイナミクス観察や量子場定量観察・計測手法の開発に向けた取り組みの一端を紹介した。これらの手法が今後多様な材料解析に展開され、機能コアにおける特性発現の本質的理解が大いに進展し、新規材料開発に貢献することを期待したい。

本稿で述べた研究については、東京大学・楊楚楚博士、村上善樹氏、名古屋大学・松永克志先生、横井達矢先生、フェインセラミックスセンター・小川貴史博士、日本電子・河野祐二氏との共同研究により遂行され、ここに深く感謝申し上げます。本研究は新学術領域研究 (19H05788) の支援を受けて行われた成果の一部である。また本研究の一部は科研費 (20H05659), 科研費 (17H06094), 科研費 (20K15014), 科研費 (22K14463), 科研費 (21H01614), JST さきがけ (JPMJPR21AA), 文部科学省構造材料元素戦略拠点およびマテリアル先端リサーチ事業 (JPMXP12) の支援を受けて実施された。

文 献

- (1) K. Matsunaga, *et al.*: J. Ceram. Soc. Jpn, **130**(2022), 648–667.
- (2) Y. Oshima, *et al.*: Science, **360**(2018), 772–774.
- (3) S. Fujii, *et al.*: Nature Communications, **11**(2020), 1854.
- (4) S. Morishita, *et al.*: Microscopy, **67**(2017), 46–50.
- (5) Y. Ikuhara: J. Electron Microsc., **60** (Supplement 1) (2011), S173–188.
- (6) A. Heuer, *et al.*: J. American Ceram. Soc., **99**(2016), 733–747.
- (7) T. Ogawa, *et al.*: Acta Mater., **69**(2014), 365–371.
- (8) J. Wei, *et al.*: Nano Letters, **20**(2020), 2530–2536.
- (9) R. French: J. American Ceram. Soc., **73**(1990), 477–489.
- (10) C. Yang, *et al.*: Acta Mater., **201**(2020), 488–493.
- (11) K. Matsunaga, *et al.*: Solid State Ionics, **172**(2004), 155–158.
- (12) J. Han, *et al.*: Progr. Mater. Sci., **98**(2018), 386–476.
- (13) J. Wei, *et al.*: Nature Mater., **20**(2021), 951–955.
- (14) N. Shibata, *et al.*: Nature Phys., **8**(2012), 611–615.
- (15) N. Shibata, *et al.*: Acc Chem Res., **50**(2017), 1502–1512.
- (16) T. Seki, *et al.*: Microscopy, **70**(2021), 148–160.
- (17) Y. Kohno, *et al.*: Nature, **602**(2022), 234–239.
- (18) A. Nakamura, *et al.*: Microscopy and Microanalysis, **23**(2017), 1412–1413.
- (19) Y. Murakami, *et al.*: Microscopy, **69**(2020), 312–320.
- (20) Y. Kohno, *et al.*: Microscopy, **71**(2022), 111–115.
- (21) S. Toyama, *et al.*: Ultramicroscopy, **238**(2022), 113538.
- (22) N. Shibata, *et al.*: Nature Commun., **10**(2019), 2308.

★★

馮 斌
 2014年9月 東京大学大学院工学研究科博士課程修了
 2014年10月 東京大学大学院工学系研究科，日本学術振興会特別研究員(DC2)
 2015年4月 東京大学大学院工学系研究科，特任研究員
 2017年7月 東京大学大学院工学系研究科，助教
 2020年8月 現職
 専門分野：セラミックス界面
 ©原子分解能透過型電子顕微鏡を用いた結晶界面の構造解析に関する研究に従事。

★★



馮 斌



魏 家科



石川 亮



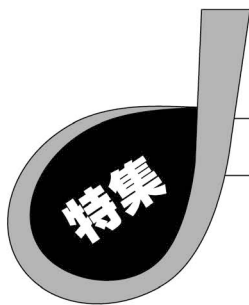
関 岳人



柴田直哉



幾原雄一



表面機能コア解析のための装置開発と応用

阿部真之¹⁾ 勝部大樹^{**} 山下隼人²⁾
稲見栄一^{***} CUSTANCE Oscar^{****}

1. はじめに

走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscopy; SPM) は先鋭な針 (探針) を用いて、試料表面を測定する装置で、現在、材料科学の分野では重要な測定ツールの一つである。SPM には走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy; STM) や原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy; AFM)、近接場光学顕微鏡 (Scanning Near-field Optical Microscopy; SNOM) など、探針先端が捉える物理量の違いによって様々な形態が存在する。

試料表面の個々の原子を測定 (原子分解能測定) するには STM や非接触 AFM (NC-AFM) を用いて行われる。どちらも試料表面の個々の原子や欠陥を画像化することが可能であるが、STM は試料表面の局所状態密度 (Local Density of State; LDOS) を捉え、NC-AFM では試料構造 (凹凸) に関する情報を捉えている。したがって、原子分解能で測定するには、どのような試料の情報が欲しいのかによって、どちらかのモードを切り替える、もしくは同時測定を行う。

試料表面の欠陥 (表面機能コア) やその周辺は、光触媒を始めとした相互作用をする「場」として重要な役割を果たしており、結晶欠陥と材料特性の関係を原子レベルで理解することは将来の材料開発において重要である。原子分解能を有する SPM は、表面機能コアのような非周期的な情報を得るには有用な手法である。そのためには、試料表面の欠陥の状態が制御されている清浄表面 (機能コア清浄表面) の作製も重要

となってくる。本稿では原子レベルで、表面機能コアを研究するために必要な原子分解能 SPM 手法について解説する。具体的には、我々のグループで開発を行った、原子分解能 SPM とパルスレーザー堆積法 (Pulsed laser deposition; PLD) との複合装置について紹介する。

2. 原子分解能表面機能コア解析のための装置

原子分解能で SPM 観察をするには、原子レベルで平坦で不要な付着物がほほない表面、いわゆる清浄表面を準備する必要がある。他の表面科学的な手法である低速電子線回折 (Low-Energy Electron Diffraction; LEED) や反射高速電子線回折法 (Reflection High Energy Electron Diffraction; RHEED)、X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) の場合とは異なり、原子分解能 SPM は局所的かつ非周期的な情報を捉えることができる反面、試料表面の汚染には非常に敏感である。そのため、非常に高度な試料の清浄表面作製技術が求められる。表面清浄化には材料によって様々なノウハウがあるが、試料最表面の不要な物質の除去を行い、平坦化処理をするというのが大筋である。代表的な清浄表面として、Si (111)-(7×7) 表面や Si (100)-(1×2) 表面がある。Si 表面は酸化して SiO₂ の層が存在している。また、同時に有機物等の吸着物も存在している。Si 清浄表面を得るためには、有機物等を取り除き (脱ガス)、一時的に試料を 1200°C の高温に上げて SiO₂ 膜を取り除き (フラッシング)、900°C 程度に試料温度を保ち Si 原子のマイグレーション

* 大阪大学基礎工学研究科; 1) 教授 2) 助教 (〒560-8531 豊中市待兼山町 1-3)

** 理化学研究所開拓研究本部; 研究員

*** 高知工科大学大学院工学研究科; 准教授

**** 物質・材料研究機構; 上席研究員

Method and Applications for New Material Science on Nanoscale Structures and Functions of Crystal Defect Cores; Masayuki Abe*, Daiki Katsube**, Hayato Yamashita*, Eiichi Inami*** and Oscar Custance**** (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka. **Cluster for Pioneering Research, RIKEN, Wako. ***Graduate School of Engineering, Kochi University of Technology, Kami, Kochi. ****NIMS, Tsukuba)

Keywords: SPM (scanning probe microscopy), NC-AFM (non-contact atomic force microscopy), STM (scanning tunneling microscopy), metal oxide, pulse laser deposition, TiO₂, LaAlO₃, SrTiO₃

2022年6月7日受理 [doi:10.2320/materia.61.645]

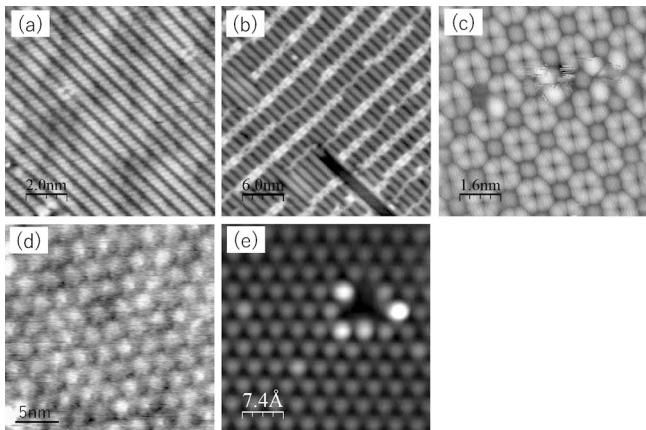


図1 原子分解能走査型プローブ顕微鏡(SPM)で観察した金属酸化物表面の例。(a) $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$, (b) $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$, (c) $\text{SrTiO}_3(100)-(R13 \times R13)$, (d) $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, (e) CeO_2 .

ンによって表面が平坦化させる(アニール)。表面機能コア材料として代表的な表面としてルチル型の $\text{TiO}_2(110)$ 面がある⁽¹⁾。 $\text{TiO}_2(110)$ の清浄表面を得るには、Siの場合と異なり、Ar イオンスパッタによって試料最表面を削り取り、その後試料を加熱し平坦化を行う(スパッタ&アニール)。これを繰り返し(10回以上)行うことで平坦な(1×1)表面が得られる。図1(a)は繰り返しのスパッタ&アニールで得られたルチル型 $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ 表面である。この表面をさらに長時間かつ高温でスパッタ&アニールを繰り返すことで、試料から酸素が抜け出て表面が(1×2)構造へと再構成する(図1(b))⁽²⁾。この表面では酸素が抜けることで格子歪みが生じ、様々な欠陥構造が現れる。周期的に酸素欠陥が生じていると考えられるので、表面機能コアの研究対象としては非常に興味深い。 SrTiO_3 表面(図1(c))や $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 表面(図1(d))⁽³⁾においても表面清浄化を行うことが可能であるが、これらの表面は試料加熱だけで得ることができる。また図1(e)の CeO_2 表面の様に酸素雰囲気中で金属を蒸着することで作製することも可能である。

しかしながら、実際には、ルチル型 $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ 表面以外の機能コア材料の表面を清浄するための条件を、スパッタ&アニールで見出すことは、我々の経験や過去の研究例から考えると非常に難しいと思われる。また、多くの機能コア材料をスパッタ&アニールを行って、その試料をSPM測定するには、目的の材料の結晶基板が必要となってくるが、それを作製もしくは入手することができない場合もある。例えば、ルチル型よりも光触媒活性が高いと言われているアナターゼ型の TiO_2 表面の原子分解能SPM観察例はルチル型に比べて圧倒的に少ない。これはアナターゼ型の結晶の入手が難しいため清浄表面作製条件の探索が困難となっているためである。

そこで、我々のグループでは、表面機能コア解析を原子分解能で行うために、PLDと超高真空(ultra-high vacuum; UHV)で動作するSPMとの複合装置を開発することで清浄

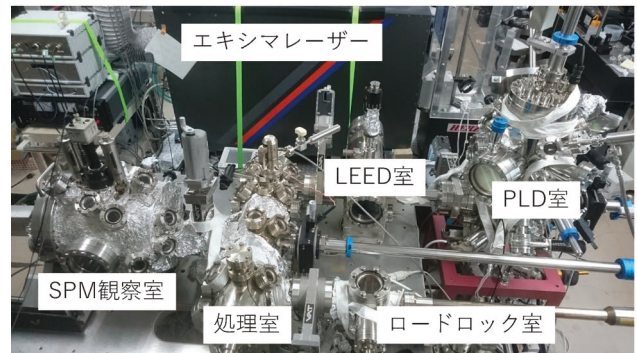
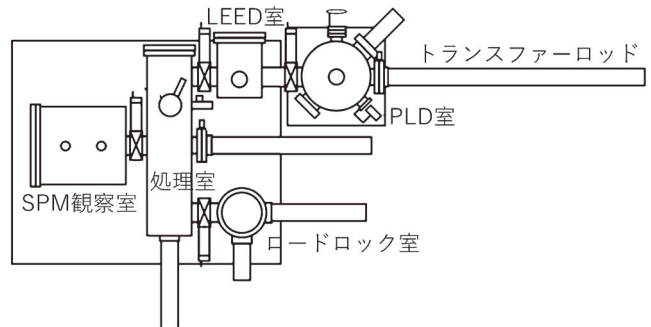


図2 パルスレーザー堆積法(PLD)と超高真空(UHV)で動作する原子分解能SPM複合装置の(上)模式図と(下)装置写真。(オンラインカラー)

表面作製の問題を解決した⁽⁴⁾。この装置の特徴はPLDによる機能コア清浄表面作製とUHV-SPMによる原子分解能測定を真空一貫で行うことができることにある。したがって、PLDターゲットが用意できれば、その材料の薄膜を作製し、試料表面の測定が可能となる。実際の複合装置の模式図と写真を図2に示す。開発した複合装置は、試料や探針の導入・取り出しを行うロードロック室、Arイオンスパッタや通電加熱によって探針や試料をクリーニングする処理室、作製した薄膜試料の表面構造を確認するためのLEED室、PLD室、NC-AFMやSTM測定を行うSPM観測室からなり、機能コア表面作製と解析を真空一貫で行うことが可能である。

単に2つの装置を接続しそれぞれの装置の利用方法を習得すればこれまで見ることはできなかったものが見えてくるわけではない。装置個別の特徴が接続を困難にさせる場合がある。特に複数の真空装置で利用できる試料ホルダが重要となってくる。我々がターゲットとしている表面機能コア材料の多くは金属酸化物であるが、再現性良く清浄表面を作製することは非常に難しいことがわかっている。特に、酸素ガスを導入している真空チャンバー中での試料加熱処理が重要である。一方、STMやNC-AFMで高分解能に測定するには、装置剛性を上げる必要があり、そのために測定試料や搬送用の試料ホルダを小さくする必要がある。真空度の悪化による清浄表面への汚染を防ぐために試料のみを加熱する必要がある。そのため、導電性試料の場合は試料に電流を流すことで行う場合が多い(通電加熱)。一方、NC-AFMがターゲットとする絶縁体試料では通電加熱ができない場合がある。

我々のグループでは、タングステンフィルムを試料背面に配置し、そこに電流を流すことでヒーターとして用い、15 mm 程度の試料ホルダに絶縁体試料であっても試料のみを加熱できるように仕様を実現している⁽⁵⁾。また、機能コア表面の清浄化プロセスは時間がかかるため、各プロセスの自動化も重要である。現在は試料加熱を自動化しているが、段階的に真空チャンバー内の酸素分圧や Ar イオンパッタも順次自動化することで、再現性良く様々な機構コア表面を作製できるように装置を改良していく予定である。

3. PLD/SPM 複合装置を用いた原子分解能表面機能コア解析例

上記複合装置を用いた測定例として、これまで作製が困難であった機能コア表面の原子分解能 SPM 測定の結果を以下に示す。

(1) LaAlO₃ 表面の原子分解能観察

LaAlO₃(100)-(1×4)表面の原子分解能 NC-AFM の結果を示す⁽⁶⁾。LaAlO₃ は擬ペロブスカイト型構造の絶縁性金属酸化物であり、機能性酸化物薄膜作製の基板として使用されている。LaAlO₃ 表面に関しては、ステップ&テラス構造を観察した報告がされている⁽⁷⁾⁽⁸⁾ものの、原子スケールで見たときの平坦性、及び、原子レベルでオーダーした表面については作製方法が確立されていない。我々のグループでもスパッタ&アニール法で清浄化を試みたが原子分解能での観察はできなかった。そこで、LaAlO₃ 薄膜を PLD で作製し原子分解能観察を試みた。SPM の原子分解能測定に先立って、様々な条件で LaAlO₃ 薄膜成長を行い、空気中にとりだし、Tapping AFM で試料表面の平坦性を確認した。具体的には PLD で LaAlO₃ の薄膜成長を行う際の酸素分圧と基板

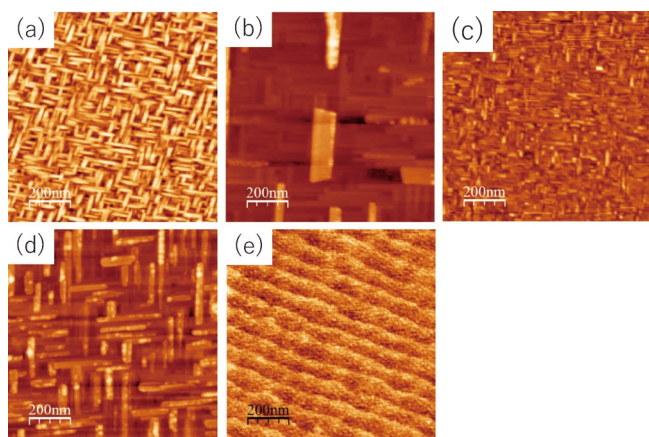


図3 LaAlO₃(100)表面の Tapping AFM 像。PLD の成膜条件は以下の通り。(a) 基板温度 $T=800^{\circ}\text{C}$ 、酸素分圧 $P_0=1.0 \times 10^{-3}$ Pa, (b) $T=800^{\circ}\text{C}$ 、 $P_0=1.0 \times 10^{-2}$ Pa, (c) $T=800^{\circ}\text{C}$ 、 $P_0=1.0 \times 10^{-4}$ Pa, (d) $T=700^{\circ}\text{C}$ 、 $P_0=1.0 \times 10^{-3}$ Pa, (e) $T=900^{\circ}\text{C}$ 、 $P_0=1.0 \times 10^{-5}$ Pa。いずれの場合もレーザーパワー密度は 0.35 J/cm^2 、周波数は 2 Hz 。(オンラインカラー)

温度を変えることで、ステップ&テラスが存在する試料作製条件の探索を行った。図3にいくつかの条件で作製した LaAlO₃(100)表面の Tapping AFM 測定の結果を示す(PLD の条件は図中キャプション参照)。作製条件によってロッド状やアイランド状のものが得られる場合があるが、図3(e)のようにステップ&テラス構造が再現性良く現れる条件を見出すことができた。この条件で作製した表面の LEED 測定を行ったところ、ダブルドメインの(1×4)構造を示す LEED パターンが得られた(図4(a))。この結果から、ドメイン境界で互いに直交するドメインを有する表面構造となっていることがわかった。NC-AFM を測定したところ(図4(b))、一定間隔で並んだ周期列構造となっており、直交したドメインを持っていることがわかる。周期列の間隔は約 1.5 nm であり、LaAlO₃ の格子定数の約4倍の間隔で並んでいることから(図4(c))、LEED パターンと良く対応した結果が得られた。

図5(a)に LaAlO₃(100)表面の広範囲 NC-AFM 像を示す。図5(a)の破線部分を拡大して撮像しものが図5(b)である。図5(b)より、明瞭ではないが、周期的なパターンが確認できる。このことから作製した LaAlO₃(100)表面において、広範囲に(1×4)構造が形成されていることがわかる。また、ところどころに周期列が直交しているドメイン境界も観測されている。図5(b)より、周期列構造以外に表面のところどころに霧がかかったようなコントラストが観測されている。LaAlO₃ は絶縁体であるため、一度帯電すると電荷は移動することができず、その場に止まることとなる。そのため、欠陥や吸着物などによる局所的な帯電の影響が観測され

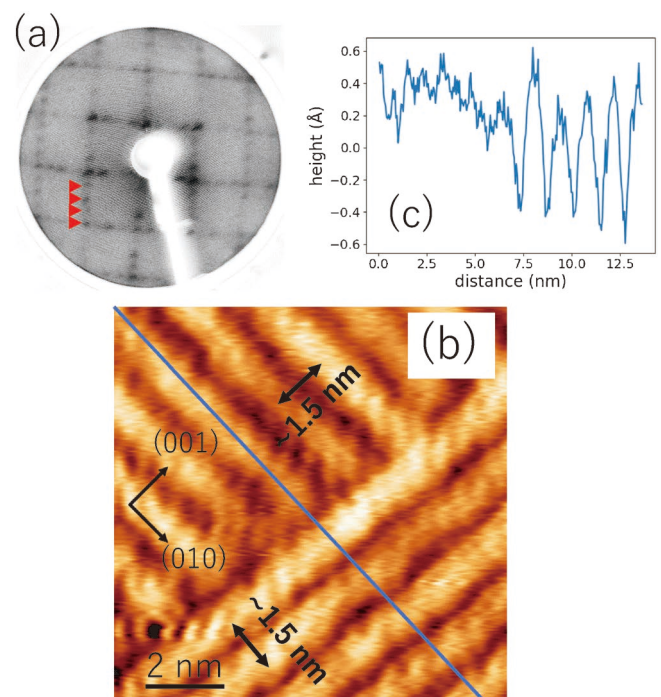


図4 PLD で作製した LaAlO₃(100)表面の(a) LEED 像と(b) NC-AFM 像、(c) NC-AFM 像のラインプロファイル。(オンラインカラー)

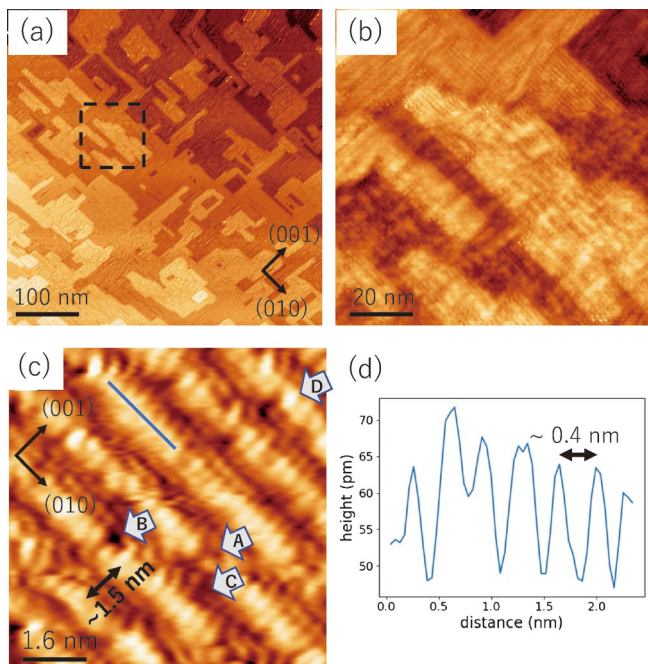


図5 PLDで作製したLaAlO₃(100)表面の(a)(b)(c) NC-AFM像と(d)ラインプロファイル。(オンラインカラー)

ていると考えられる。この結果より、絶縁体表面は全体的に一律な接触電位差を有するのではなく、局所構造ごとに異なった接触電位差を持っていると推測される。図5(c)に作製したLaAlO₃(100)表面の高分解能NC-AFM像を示す。高分解能NC-AFM像では、(1×4)の周期列内に約0.4 nmの間隔で並んだ周期構造が見られる(図5(d))。LaAlO₃の格子定数が0.379 nmであることから、これは(1×4)再構成表面の1倍周期の構造である。また、図5(c)の高分解能NC-AFM像内で、周期列が欠損したような箇所(例えば図5(c)中の矢印A)や周期列の片側のみが欠損したような箇所(矢印B)、周期列間の空孔のような箇所(矢印C)、周期列上の明るい箇所(矢印D)といった複数の欠陥とみられるコントラストが観測された。そのため、今回作製したLaAlO₃(100)-(1×4)再構成表面には様々な種類の欠陥が存在していると考えられる。以上の測定から、PLDを用いて局所的な欠陥を完全には除去しきれないもののステップ&テラス構造をもつLaAlO₃(100)表面の作製に成功し、その表面が(1×4)の周期構造を取っていることをLEEDおよび原子分解能NC-AFMにより確認することができた。

(2) アナターゼ型TiO₂表面の原子分解能観察

光触媒材料として非常によく知られているTiO₂はSTMやNC-AFMを用いた原子レベルの研究も多くある⁽¹⁾。TiO₂には、主にルチル型とアナターゼ型の結晶構造が存在し、多くのSTMやNC-AFMで研究されているのはルチル型の(110)表面である。これはルチル型TiO₂結晶材料の入手のしやすさと(110)表面の清浄化の再現性の高さにある。しかしながら、光触媒活性が高いのはアナターゼ型の結晶構造

であり、アナターゼ型の結晶が応用には多く用いられている。したがって、アナターゼ型に関する光触媒反応を理解することは、基礎・応用の両面で重要である。一方、アナターゼ型TiO₂の結晶は入手が困難であるため、STMやAFMだけでなく他の手法でも研究例がルチル型に比べて少ない。結晶を用いたアナターゼ型TiO₂の研究は主に(101)表面を用いて行われてきた。アナターゼ型TiO₂は、結晶方位により光触媒活性が異なることが報告されており、中でも(101)面は最も活性が低いと言われている⁽⁹⁾。応用を考えるうえで、より活性の高い表面を調べることが重要となってくる。

過去の研究では、LaAlO₃(100)基板やSrTiO₃(100)基板上に薄膜成長を行うことにより、アナターゼ型TiO₂(001)薄膜が作製できることが報告されている⁽¹⁰⁾。過去のLEEDによる研究では、アナターゼ型TiO₂(001)は(1×4)構造に再構成していることが報告されている^{(11),(12)}。しかしながら、再構成表面の構造の理解は難しく現在までに様々な構造モデルが提案されている。再構成表面の構造の決定は、実験と第一原理計算によって行われる。NC-AFMは試料表面の構造に対応する画像が得られると考えられているが、これまでアナターゼ型TiO₂(001)高分解能に測定された報告はなかった。

そこで、PLDを用いてアナターゼ型TiO₂薄膜を作製し原子分解能SPM測定を行った⁽¹³⁾。TiO₂薄膜の作製は、LaAlO₃(100)もしくはSrTiO₃(100)基板を用い、基板温度800°C、酸素分圧1×10⁻⁶Torrの条件でPLDを用いて成膜することで行った。上述したLaAlO₃(100)薄膜作製の時と同様に、ステップ&テラス表面を作製できる条件を探索した(図6)。ステップ&テラスが確認できた試料(図6(f))に対してLEED観察を行い、表面が(1×4)の再構成構造を有していることを確認した(図7(a))。図7(b)に示すようにSTM測定を行った結果、周期的な列構造が存在することを確認した。この周期は、約1.5 nmであり、これはa軸の格子定数(0.378 nm)の約4倍であり、確かに表面が4倍に再構成していることがわかる。

アナターゼ型TiO₂(001)-(1×4)再構成表面のNC-AFM観察を行ったところ、探針先端の状態によって3つの異なるコントラストの画像が得られることがわかった(図8)。いずれの画像においても、STM像と同様に約1.5 nm間隔の周期列構造が観測されており、LEEDの測定結果と矛盾がない。3つの画像の違いは、図8(a)のNC-AFM像では、明るいコントラストの周期列上に周期列が欠損し、途切れているような暗いコントラストが得られている。図8(b)のNC-AFM像では、明るいコントラストで表される周期列と周期列の間に明るいコントラストで示される輝点が観測されている。また、図8(c)のNC-AFM像では、明るいコントラストで表される周期列上に明るいコントラストの輝点が観測されている。3つの画像コントラストが得られることに関しては、ルチル型TiO₂(110)-(1×1)表面のNC-AFM像⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾でも同様の結果が得られている。これは探針先端の帯電状態(正、負、中性のいずれか)によると考えられている。

このように、機能コア表面をPLDで作製し真空を破るこ

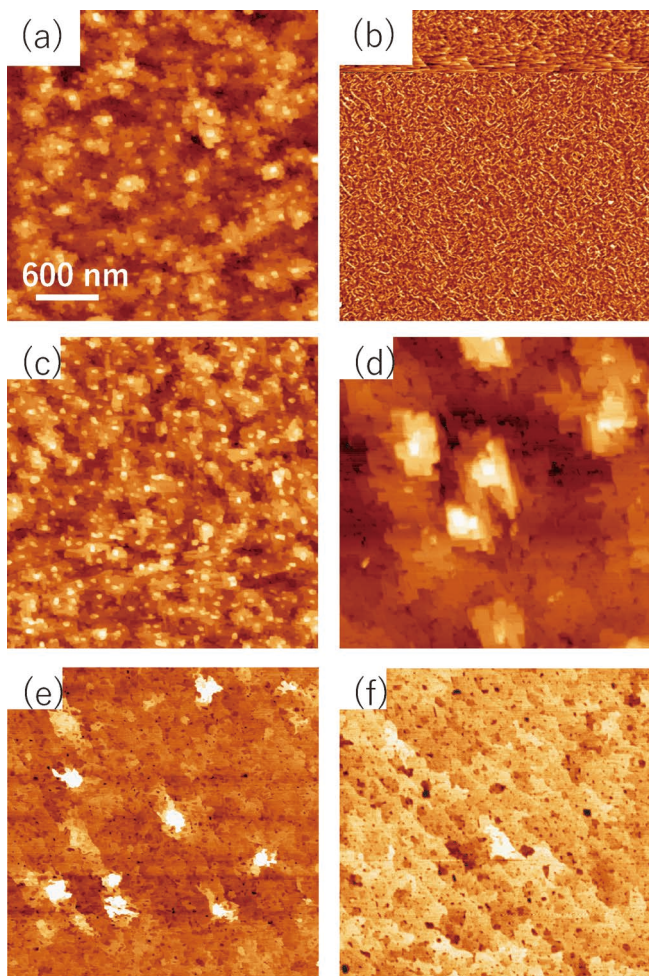


図6 アナターゼ TiO₂(001)表面の Tapping AFM 像。PLD の成膜条件は以下の通り。(a) 基板温度 $T=700^{\circ}\text{C}$, 酸素分圧 $P_0=1.0\times 10^{-4}\text{ Pa}$, (b) $T=700^{\circ}\text{C}$, $P_0=1.0\times 10^{-3}\text{ Pa}$, (c) $T=700^{\circ}\text{C}$, $P_0=1.0\times 10^{-5}\text{ Pa}$, (d) $T=600^{\circ}\text{C}$, $P_0=1.0\times 10^{-4}\text{ Pa}$, (e) $T=700^{\circ}\text{C}$, $P_0=1.0\times 10^{-4}\text{ Pa}$, (f) $T=800^{\circ}\text{C}$, $P_0=1.0\times 10^{-4}\text{ Pa}$. いずれの場合もレーザーパワー密度は約 1.0 J/cm^2 , 周波数は 2 Hz . (オンラインカラー)

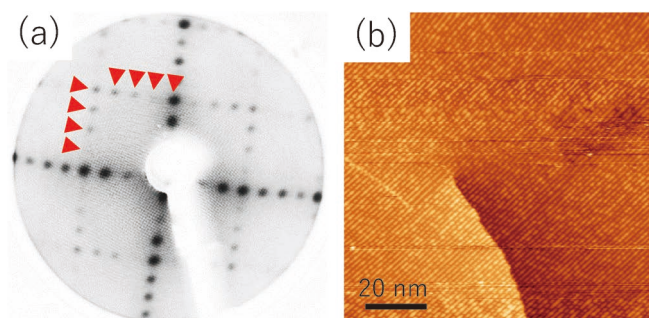


図7 Nb-doped SrTiO₃(100)基板上に作製したアナターゼ型 TiO₂(001)表面の(a) LEED 像と(b) STM 像。(オンラインカラー)

となく直接観察することで、原子レベルでの解析が可能となった。現在、新規の機能コア表面の清浄化に取り組んでいる。また、我々のグループでは、表面コア解析の新しい手法

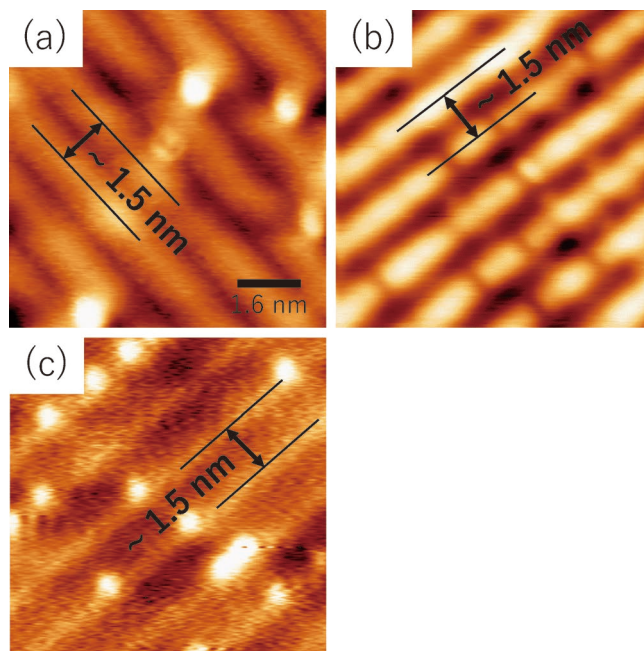


図8 アナターゼ型 TiO₂(001)-(1×4)再構成表面の3種類の異なるコントラストの NC-AFM 像。(オンラインカラー)

として超短電圧パルスと走査プローブ顕微鏡を融合させた局所分光法を開発している。これにより、機能コア(結晶欠陥や格子欠陥)の局所電子物性(局所仕事関数)を原子スケールで直接かつ定量的に評価することが可能となる。LaAlO₃(100)およびアナターゼ型 TiO₂(001)の NC-AFM 原子分解能画像のコントラストに関する詳細は、文献(6), (13)をご参照いただきたい。

4. 最後 に

STM/NC-AFM と PLD を組み合わせることで、原子分解能観察できる試料の幅が格段に広がった。これまでスパッタ&アニールで作製していた試料表面も PLD で作製することができ、試料作製時間を格段に短くすることができる。再現性のあるデータを取得することが可能となり、原子分解能表面機能コア解析への利用が進むと確信している。今後は、欠陥の状態が制御された機能コア清浄表面の作製の系統的な解析だけでなく、計算手法との融合を進めて表面機能コア解析手法を確立させていきたい。

本研究は、科学研究費補助金(21K14534, 21K18876, 21H01812, 19H05789, 20H02697)の支援を受けたものです。ここに特記して感謝の意を評します。

文 献

- (1) U. Diebold: Surf. Sci. Rep., **48**(2003), 53-229.
- (2) S. Ojima, D. Katsube, H. Yamashita, Y. Miyato, S. Abo and M.

Abe: Jpn. J. Appl. Phys., **58**(2019), S11A10.

- (3) D. Katsube, Y. Takase, H. Yamashita, S. Abo, F. Wakaya and M. Abe: Mater. Trans., **56**(2015), 1310-1313.
- (4) D. Katsube, H. Yamashita, S. Abo and M. Abe: Beilstein J. Nanotechnol., **9**(2018), 686-692.
- (5) 勝部大樹：博士学位論文，大阪大学大学院基礎工学研究科，(2019)。
- (6) D. Katsube and M. Abe: Appl. Phys. Lett., **113**(2018), 031601/1-3.
- (7) J. Yao, P. B. Merrill, S. S. Perry, D. Marton and J. W. Rabalais: J. Chem. Phys., **108**(1998), 1645-1652.
- (8) Z. Q. Liu, Z. Huang, W. M. Lu, K. Gopinadhan, X. Wang, A. Annadi, T. Venkatesanand Ariando: AIP Advances, **2**(2012), 012147-1/-5.
- (9) J. Pan, G. Liu, G. Q. Lu and H.-M. Cheng: Angew. Chem. Int. Ed., **50**(2011), 2133-2137.
- (10) S. Yamamoto, T. Sumita, Sugiharuto, A. Miyashita and H. Naramoto: Thin Solid Films, **401**(2001), 88-93.
- (11) G. S. Herman, M. R. Sievers and Y. Gao.: Phys. Rev. Lett., **84**(2000), 3354-3357.
- (12) G. S. Herman, Y. Gao, T. T. Tran and J. Osterwalder: Surf. Sci., **447**(2000), 201-211.
- (13) D. Katsube and M. Abe: Nanotechnology, **30**(2019), 215704 (8pp).
- (14) G. H. Enevoldsen, A. S. Foster, M. C. Christensen, J. Lauritsen and F. Besenbacher: Phys. Rev. B, **76**(2007), 205415.
- (15) A. Yurtsever, D. Fernandez-Torre, C. Gonzalez, P. Jelinek, P. Pou, Y. Sugimoto, M. Abe, R. Perez and S. Morita: Phys. Rev. B, **85**(2012), 125416.

★★

阿部真之
 1999年3月 大阪大学大学院工学研究科博士後期課程修了 博士(工学)
 1998年4月 日本学術振興会特別研究員
 1999年 働東芝
 2002年 大阪大学助教授(准教授)
 2012年4月 名古屋大学准教授
 2014年4月 現職 大阪大学教授
 専門分野：アトムテクノロジー
 ◎走査型プローブ顕微鏡を用いて金属酸化物表面の状態を原子分解能で測定する技術の開発を行っている。

★★



阿部真之



勝部大樹



山下隼人



稲見栄一



CUSTANCE Oscar

電場印可によるフラッシュ焼結と 機能賦活の最先端

吉田 英 弘*

1. 緒 言

セラミックスの焼結の分野において、電磁場の効果を利用した新たな低温・短時間焼結プロセスに関して近年、技術的・学術的に目覚ましい進展を遂げている。2010年には、比較的低い焼結温度で緻密化が始まり、僅か10 s以内に完了してしまうというフラッシュ焼結が報告された⁽¹⁾。この焼結手法は、酸化物セラミックスの粉末成形体に臨界値以上の強電場を直接印加することで、通常の焼結温度よりも低い臨界温度において原子拡散による焼結緻密化を加速させるものである。筆者らのグループでは、強電磁場下で導入される機能コアとそれによる機能賦活という概念に基づき、フラッシュ焼結およびその関連現象を利用した特異な物質輸送現象、微細組織制御、さらにその機能コアの解明に取り組んでいる。本稿では、電場印可によるフラッシュ焼結と機能賦活に関する現況の理解を紹介したい。なおフラッシュ焼結やそれに関連する諸現象に関しては、まてりあ誌上でも既に数編の解説論文⁽²⁾⁻⁽⁴⁾が出版されており、是非そちらもご参照いただきたい。

2. フラッシュ焼結の特徴

フラッシュ焼結は、代表的なエンジニアリングセラミックスの一つである3 mol% Y_2O_3 安定化正方晶 ZrO_2 多結晶体 (3 mol% Y_2O_3 -stabilized tetragonal ZrO_2 polycrystal; 3Y-TZP) で最初に報告された。フラッシュ焼結は、ある臨界値以上の電場を酸化物粉末成形体に印加し、これを昇温すると、電場強度によって決まる臨界温度で急激な緻密化が始まり、60秒以内に緻密化が完了するという現象である、Rajら

はこれをフラッシュ焼結と呼んだ⁽¹⁾。3Y-TZPにおいて、 $120 V \cdot cm^{-1}$ の DC 電場を印加した場合、大気中無加圧下 $850^\circ C$ において緻密化が開始し、僅か5秒で相対密度95%の緻密体が得られたとされている。3Y-TZPの一般的な焼結条件が $1450^\circ C \times 2 h$ 程度であることを考えると、臨界電場・温度条件で発現するフラッシュ焼結下では、およそ1000倍の緻密化速度で焼結が進行することになる。

フラッシュ焼結の特徴として、低温・高速緻密化と共に、酸化物試料の電気伝導率の上昇が挙げられる。酸化物の多くは温度の上昇と共に緩やかに電気伝導率が上昇するが、フラッシュ焼結が始まる直前、酸化物試料の電気伝導率が急激に上昇し、これと併せて相対密度の急峻な増加が起こる。臨界電場・温度条件下で、電気伝導率ないし電流値が急上昇する現象は、しばしば flash event と呼ばれており、本稿ではフラッシュ現象と呼ぶことにする。このフラッシュ現象の開始と同時に、フラッシュ焼結が発生する。セラミックスの焼結プロセスとして見たときには、フラッシュ現象に伴う低温・高速緻密化現象に注目が集まりがちであるが、学術的にはフラッシュ現象の原因を理解することが極めて重要である。実際、酸化物の粉末成形体に限らず、緻密多結晶体や単結晶材料であってもフラッシュ現象、すなわち臨界電場・臨界温度以上で材料の電気伝導率が急激に上昇することが報告されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。つまりフラッシュ現象とは臨界電場・臨界温度において励起される電荷キャリア密度の上昇および原子拡散の加速とみなすことができる。

フラッシュ現象の起源として、急激な電気伝導率の上昇に伴うジュール熱の発生に起因した試料温度上昇と、温度上昇に伴う酸化物の電気伝導率の増加との相乗効果、すなわち熱暴走に起因するというモデル⁽⁷⁾が Todd らにより提唱され、広く支持されている。一方、ジュール熱による試料温度の上

* 東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻；教授(〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1) Frontiers of Flash Sintering and Functional Activation by Electric Field Application; Hidehiro Yoshida* (*Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)
Keywords: flash sintering, ZrO_2 , Y_2O_3 , high temperature plastic deformation, superplasticity, grain boundary sliding, diffusion, point defect
2022年6月14日受理[doi:10.2320/materia.61.651]

昇がフラッシュ現象発現の主要因であることは認めた上で、速度論的解析から、多くのフラッシュ焼結条件で熱暴走が起こりえないこと、すなわちフラッシュ焼結の現象がジュール熱の効果だけでは説明できないという解析結果も存在する⁽⁸⁾。後者では、例えば電荷キャリアの生成を伴うような何らかの点欠陥生成反応が電磁場によって励起され、電気伝導率の上昇と同時に原子拡散の促進に繋がっていると考えられる。後述するように、筆者は最近の研究成果を踏まえ後者の説を支持している。その幾つかを以下で紹介する。

3. 電場印加によるフラッシュ現象による機能賦活

(1) ACフラッシュ焼結による高密度焼結体製造の試み

酸化物セラミックスの低温・高速焼結技術として展開する上では、フラッシュ焼結には未だに多くの技術的課題が存在する。まず問題となるのは、(例えば相対密度98%以上の)高密度体の焼結の困難さ、および電極間での微細組織の不均一性である⁽²⁾。高密度化の困難さは微細組織の不均一性と密接に関連していると推測される。

そこで著者らのグループで、AC電場を利用したフラッシュ焼結を実施している。例えば、難焼結性酸化物である Y_2O_3 の焼結にACフラッシュ焼結を適用することで、均一な微細組織を有する高密度体を得ることに成功した⁽⁹⁾。本実験ではフラッシュ現象を起こすための印加電場として周波数0.05Hz~1kHzの正弦波を用い、最大電流密度は $17 \text{ mA} \cdot \text{mm}^{-2}$ とした。 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ の昇温速度で炉内を昇温しながらAC電場を印加し、各周波数での緻密化挙動を計測した。試料電流の最大値までの上昇ならびに急峻な緻密化、すなわちフラッシュ焼結が発現したことを確認してから1min保持して、外部電源を遮断し試料を炉冷した。

図1(a)に、各周波数における、横軸を炉内温度(昇温速度 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ であるため時間に換算可)、縦軸に相対密度を取ったいわゆる焼結緻密化曲線を示す。図中には比較のため、DCフラッシュ焼結の結果も併せて示している。相対密度が周波数ごとに異なった炉内温度でほぼ垂直に上がっており、フラッシュ焼結が起きていることが分かる。また図1(b)に、各焼結実験中に放射温度計で計測した試料温度をプロットする。フラッシュ焼結の開始と共に試料温度が急上昇し、ジュール熱により試料温度は炉内温度よりも約 300°C 増加していたことが分かる。試料の相対密度は1kHzの電場下で約99%にまで達し、焼結体も透光性を帯びるほどに高密度化した(図1(c))。またACフラッシュ焼結では電極間の微細組織の不均一性は殆ど認められなかった。なお1kHzフラッシュ焼結体の結晶粒径は約 $1.6 \mu\text{m}$ であり、相対密度98%の通常焼結体での平均粒径とはほぼ同等であった。焼結体の高密度化・組織の均一化を目指したACフラッシュ焼結の手法に関しては、さらに高度な電流制御を駆使した技術が国内外で試みられており、今後のさらなる発展が期待できる。

さて図1(a)に示すフラッシュ焼結挙動、例えばフラッシュ焼結開始温度には、単純な周波数依存性が見いだせない。

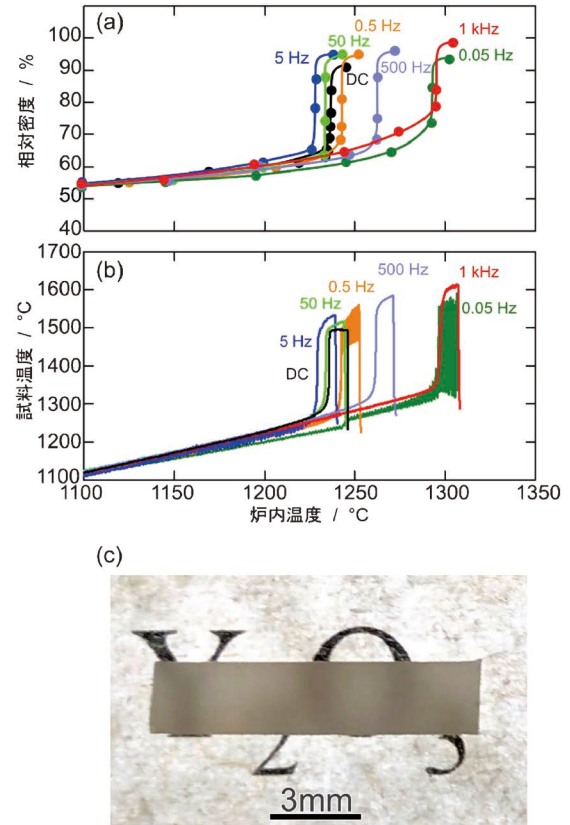


図1 (a)さまざまな周波数のAC電場下における Y_2O_3 の緻密化曲線⁽⁹⁾。(b)放射温度計により計測した焼結実験中の試料温度。(c)周波数1kHzのAC電場下でのフラッシュ焼結により得られた試料の外観写真。

これはAC電場の極性が切り替わる時の試料からの熱の散逸に加え、高温での Y_2O_3 の電圧・電流応答に位相シフトが現れることに起因しており、周波数ごとの電圧・電流波形を丹念に調べる必要がある。例えば周波数1kHzでは、炉内温度 1200°C 付近まで電圧・電流応答の位相シフトが顕著であり、電力の投入が効率的に進まない。しかしながら 1300°C 付近では位相シフトがほぼ解消され、試料への投入電力が高くなりフラッシュ焼結の発現に到ったと解釈できる⁽⁹⁾。

ACフラッシュ焼結では、DCフラッシュ焼結と比較しても相対密度がより上昇しており、例えばDC電場下で想定される電気泳動によるイオン拡散の効果が緻密化に寄与しているとは考えられない。また、1kHzのフラッシュ焼結では図1(b)に示す通り試料温度は約 1600°C まで上昇しているが、通常焼結で98%以上の相対密度を得るためには $1600^\circ\text{C} \times 3 \text{ h}$ の焼結が必要であり、ジュール熱による試料温度の上昇だけではACフラッシュ焼結による Y_2O_3 の高密度化を説明できない。こうした結果から、ACフラッシュ焼結においては、原子拡散、特に拡散速度の遅い拡散種と考えられる Y^{3+} イオンの拡散の促進に寄与する、ジュール熱以外の機序が存在することが示唆される。

(2) 電場印加によるTZPの高温延性の向上

フラッシュ現象下では、原子拡散による物質輸送現象が促

進される。実際、フラッシュ現象下では焼結緻密化だけでなく高温塑性変形が促進されることを、著者らのグループがフラッシュ現象下の3Y-TZPの高温引張り試験によって実証している⁽¹⁰⁾。その概要は文献⁽⁴⁾にも解説したので参照されたい。さらに我々は、3Y-TZPの高温変形挙動に及ぼす、試料に印加する電流密度の依存性について調査を進めた⁽¹¹⁾。

異なる電流密度でのY-TZPの応力-ひずみ曲線を図2(a)に示す。炉の温度は1000°C、初期ひずみ速度は $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ である⁽¹¹⁾。電流密度 $100 \text{ mA} \cdot \text{mm}^{-2}$ で50 MPa程度であった変形応力は $250 \text{ mA} \cdot \text{mm}^{-2}$ では10 MPa前後にまでに減少し、破断伸びは公称ひずみで135%に達した。しかし電流密度が $250 \text{ mA} \cdot \text{mm}^{-2}$ を超えると、変形応力はむしろ増加し、それと共に破断伸びは低下した。すなわち、Y-TZPの変形応力の低減と延性の向上には最適な電流密度が存在することを示している。なお、電流密度の増加に伴い試料温度も上昇し、投入電力から算出した試料温度は $100 \text{ mA} \cdot \text{mm}^{-2}$ で1250°C、 $300 \text{ mA} \cdot \text{mm}^{-2}$ で1650°Cに達した⁽¹¹⁾。またフラッシュ現象下での塑性変形に伴う粒成長も加速しており、 $250 \text{ mA} \cdot \text{mm}^{-2}$ での破断後の平均粒径は $5 \mu\text{m}$ 程度であった。TZPの高温塑性流動においては、基本的に温度が高いほど変形応力は減少し、破断伸びも上昇することが知られている。加えて、高温塑性流動中に粒成長が起これば変形応力

は増加し、延性は低減してしまう⁽¹²⁾。図2(a)に示した応力と延性の電流密度依存性を議論する上では、少なくとも試料温度と共に粒径の変化を考慮する必要がある。

フラッシュ現象下の試料温度が非常に高いことから、同じ試験片温度において通常の高温引張り試験を実施することは極めて困難である。そのため、フラッシュ現象による高温引張り変形に対する試料温度上昇効果の寄与を実験的に抽出することができない。そこで、高温変形におけるひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ と変形応力 σ 、材料の平均粒径 d 、ならびに温度 T との関係性を経験的に記述する、いわゆる構成方程式⁽¹²⁾

$$\dot{\epsilon} \propto \sigma^n d^{-p} \exp(-Q/RT)$$

(ただし n は応力指数、 p は粒径指数、 Q は変形の活性化エネルギー、 R は気体定数)に基づき、フラッシュ現象が変形応力に及ぼす試料温度上昇効果について検討した。図2(b)に、フラッシュ現象下3Y-TZPのひずみ速度 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ における変形応力(公称ひずみ10%時)と試験片温度の逆数との関係を示す。変形応力は図中の黒のデータが粒径の補正をする前の数値であり、白抜きデータのデータは公称ひずみ10%における平均粒径の実測値を用い、構成方程式に基づいて粒径 $=0.4 \mu\text{m}$ での変形応力に変換した値である⁽¹¹⁾。また比較のため、通常の高温引張り試験の既報データ⁽¹³⁾を併せて示した。粒径補正した変形応力は、通常の変形応力と比べても明らかに低減しており、また見積もられる変形の活性化エネルギーは約 $410 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、通常の変形の活性化エネルギー($550 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ⁽¹²⁾)と比べて低下していた。フラッシュ現象下でのTZPは粒界すべりを主体として進行すると考えられており⁽¹⁰⁾、また粒界すべりの律速過程は通常の変形と同様にZrカチオンの拡散であると推測される。フラッシュ現象下での変形応力の低減は、Zrカチオンの拡散の促進に起因しているとするれば、フラッシュ現象下での粒成長の加速という結果とも矛盾しない。

(3) 高温変形に及ぼすフラッシュ現象の非熱的効果

前節で述べたように、フラッシュ現象はTZPの高温変形や粒成長を促進させることは明らかであるが、大きな引張り伸びを生じるような電圧・電流条件下では発生するジュール熱が大きく、また粒成長が非常に加速されるため、速度論的解析において粒径成分を取り除くことが困難であった。そこで筆者らのグループは、高温塑性変形を生じるための電流値を比較的抑制でき、且つジュール熱を抑えつことが可能となるフラッシュ現象下での3Y-TZPの通電下高温三点曲げ試験を実施した⁽¹⁴⁾。

平均粒径 $0.36 \mu\text{m}$ の3Y-TZP緻密体を、通常の大気中無加圧焼結により 1400°C で作製し、角柱状(断面 $3 \times 4 \text{ mm}^2$ 、スパン長 16 mm)に研削加工して三点曲げ試験片とした。高温三点曲げ試験は、SiC製治具を設置した電気炉付属の機械試験機を用いて炉内温度 $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ で実施した。試験開始前に、外部電源からPt線を介し、試料端部長手方向にDC電場を印加してフラッシュ現象を起こし、所定の電流が安定して通電していることを確認して三点曲げ試験を実施し

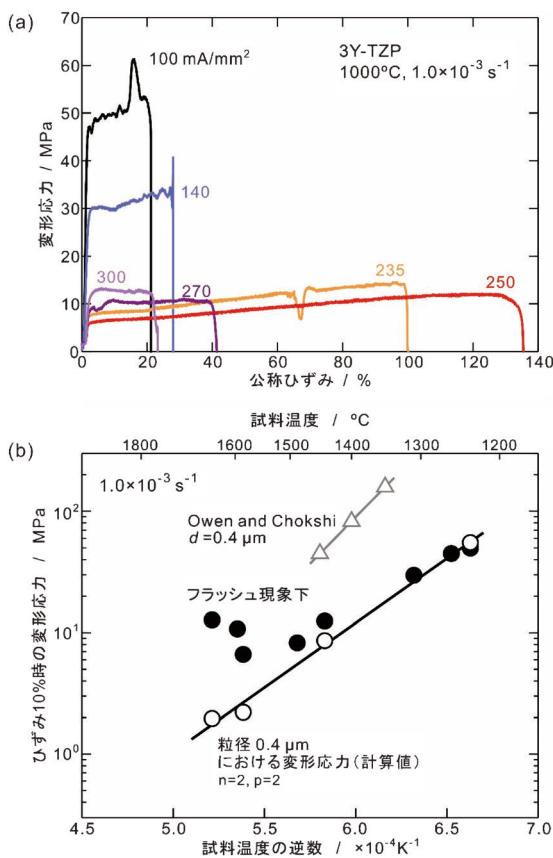


図2 (a)DC電場印加によるフラッシュ現象発現下での3Y-TZPの応力-ひずみ曲線の電流密度依存性⁽¹¹⁾。(b)フラッシュ現象下での変形応力の試料温度依存性。比較のために、通常試験の結果⁽¹²⁾を併せて示す。

た。また試験中試料温度は放射温度計で計測した。例えば炉内温度1100°C、フラッシュ現象下での試料温度1230°C、変位速度1.7 mm・min⁻¹(ひずみ速度3×10⁻³s⁻¹)の条件下で曲げ試験を行った場合、試験片は亀裂を生じず100 MPa以下の変形応力で定常的に塑性変形を生じた。一方、同じ試料温度およびひずみ速度で通電せずに三点曲げ試験を実施した場合には、変形応力は500 MPa超の値を示して殆ど塑性変形を示さず脆性的に破壊した。1230°Cという温度は、試料の焼結温度(1400°C)と比べてかなり低く、本来であれば原子拡散による物質輸送も限定的であることから、限られた高温塑性流動しか起こらないのは妥当な結果である。フラッシュ現象下での塑性流動後の試料の微細組織を観察すると、約20%の塑性変形後も等軸粒、すなわち特定の方向に伸長していない等方的形状の結晶粒から成る微細組織を維持していた。また平均粒径は0.37 μm~0.39 μmであり、粒成長は限定的であった。こうした微細組織は、フラッシュ現象下での塑性流動も粒界すべりを主体として進行していることを示唆している。これは3Y-TZPの通常的高温変形と同様の変形

機構であり⁽¹²⁾、フラッシュ現象の発現によってそれが促進されたと結論づけることができる。変形応力とひずみ速度の両対数プロットを図3(a)に示す。図中、丸で示したデータはフラッシュ現象下で試料温度1140°C~1380°Cにおける変形応力とひずみ速度のデータ、灰色の曲線は1350°C~1450°Cにおける平均粒径0.3 μmの3Y-TZPの高温三点曲げ試験の結果⁽¹⁵⁾である。フラッシュ現象下、通常的高温三点曲げ試験のいずれも同様の変形応力-ひずみ速度関係を示しているが、試料温度に大きな差がある。例えば、フラッシュ現象下で試料温度1230°Cのデータは、温度1450°Cにおける通常試験でのデータとほぼ一致している。すなわち、フラッシュ現象はTZPの高温変形において、試料温度200°C程度上昇させるのと同程度の効果を有すると言える。

また図3(a)の変形応力-ひずみ速度関係から求められる、変形の活性化エネルギーを図3(b)に示す。比較のため、通常的高温三点曲げ試験の結果⁽¹⁵⁾から見積もられる変形の活性化エネルギーも併せて示す。通常の変形の活性化エネルギーは520 kJ・mol⁻¹であり、これはTZPの高温変形において報告される値と同等である。この活性化エネルギーの値は、粒界すべりの律速過程である、応力緩和のためのZrカチオンの拡散の活性化エネルギーを反映した値であると解釈されている⁽¹²⁾。これに対し、フラッシュ現象下では、その数値に多少のばらつきはあるものの、300 kJ・mol⁻¹以下の値となった。フラッシュ現象下での高温塑性流動の促進は、この活性化エネルギーの低減に反映されていると捉えることもできる。恐らく、この活性化エネルギーの低下は、粒界すべりの律速過程であるZrカチオンの拡散が促進されたことに関連しており、Zrカチオン空孔の形成エネルギーの低下もしくはZrカチオンの拡散素過程におけるエネルギー障壁の減少に起因していると推測される。

このように、Y-TZPの高温塑性流動はフラッシュ現象によって明らかに促進されており、その促進効果は粒界すべりの律速過程である拡散の加速に起因していると考えられるべきである。さらに、フラッシュ現象の及ぼす拡散促進効果においては、ジュール熱による試料温度上昇以外の、いわば非熱的な機序が重要な役割を果たしていると考えられる。

フラッシュ状態で引き起こされる高温変形の促進現象は、8 mol% Y₂O₃安定化立方晶ZrO₂多結晶体(8YSZ)の高温クリープ変形においても報告されている⁽¹⁶⁾。ここにおいても、フラッシュ現象が高温変形に及ぼす非熱的效果について言及されている。

2節に述べたように、フラッシュ焼結のメカニズムとして熱暴走現象が主に考えられてきた。一方、上述の高温変形に関する研究は、フラッシュ現象による原子拡散促進効果に非熱的要因の寄与が決して無視できないことを示していると著者は考えている。

(4) 強電磁場下の機能賦活メカニズム

フラッシュ現象が原子拡散の加速をもたらす非熱的要因・機序は未だ説明されていないが、幾つかのヒントとなる知見

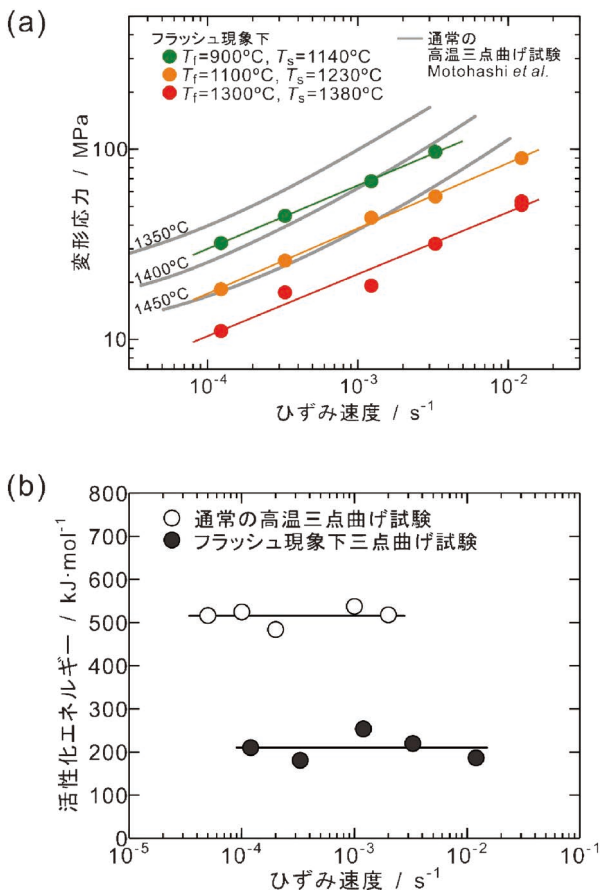
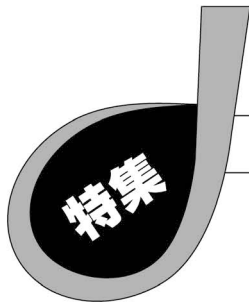


図3 (a)DC 電場によるフラッシュ現象発現下での3Y-TZPの高温三点曲げ試験により得られた変形応力とひずみ速度の関係⁽¹³⁾。図中、T_fは炉内温度、T_sは試料温度である。比較のため、通常的高温三点曲げ試験により得られた応力-ひずみ速度関係⁽¹⁵⁾を併せて示す。(b)変形応力の温度依存性から得られる変形の活性化エネルギー。通常的高温三点曲げ試験の既報値⁽¹⁵⁾から得られた変形の活性化エネルギーを併せて示す。



高压合成による新機能化合物の創製

遊 佐 齊* 長谷川 正**

1. はじめに

圧力は、物質の構成元素・それらを規則的に構成する結晶格子にダイレクトに働きかける力である。各元素はエネルギー的に結晶構造全体の安定化をはかるために、圧力下で様々な位置を占有し多彩な高密度構造を形成する。こうした、高压下における結晶構造の様々な変遷過程の理解は、機能性物質を探索する上で、基本的かつ重要な情報となる。そこでは、計算科学の急速な進歩による構造情報の集積から、その構造変化が系統的に理解されている物質群も多い。しかしながら、材料の優れた機能の多くは、基となる結晶構造のみならず、構造中への欠陥生成やドーパント導入、格子不整合性、バルク焼結体界面制御等、機能向上を資する要素(機能コア)にも起因している。我々は、これまでに開発してきた高压合成プロセスの強化および高度化をはかり、機能コア研究に着目した物質創製をおこなっている。本稿では、大容量ベルト型高压装置内での複分解化学反応(メタテシス反応)の開発、ならびに、難窒化性化合物半導体の合成とバンドギャップ制御研究、3000°Cを超える温度発生と揮発性元素の密閉性を特徴とするレーザー加熱とダイヤモンドアンビルセル(LHDAC)中で実現した、新規多ホウ化物、多窒化物合成と硬質特性、高压下で不整合構造が圧力下で多彩に展開するChimney-Ladder化合物と組成・キュリー温度相関と室温強磁性の発現、新規アルミン酸蛍光体の高压合成と発光波長、良質焼結体作製のための新技術として導入した、超高压パルス通電焼結について紹介する。

2. 高压下複分解化学反応による $A\text{SnN}_2$ ($A = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ca}$) 合成とバンドギャップ制御

化合物半導体としての窒化物合成は、多成分化することで、バンドギャップ等の電子物性を制御するという潮流があり、計算予測によりその多様性が示唆されている。

GaN等の窒化物半導体における3価の陽イオンを2価および4価で交互に置き換えることで、新規半導体系列が存在しうることが報告され、薄膜合成により ZnSnN_2 が合成されたが、結晶性の面で良質なものが得られていなかった⁽¹⁾。そこで、大容量ベルト型装置により、高压下メタテシス反応によるバルク合成(800°C, 5.5 GPa)を試みたところ、結晶性の大きな改善が見られ、wurtzite型 ZnSnN_2 について、バンドギャップの正確な見積りが可能になった⁽²⁾。

この方法は、容積の大きなベルト型装置中での、制御された温度場が可能にしたものであり、特に窒素供給剤(NaN_3)の高压下における分解温度の制御、高压による生成窒化物の分解を防ぐ効果によるところが大きい⁽³⁾。

これを契機に、2価陽イオンの置換により、一連のスズ系窒化物半導体(II-Sn-N₂系)の合成が可能になった⁽⁴⁾。図1に高压セルの試料構成と反応式を示す。イオン半径の違いにより、 ZnSnN_2 (wurtzite)、 MgSnN_2 (rock salt)、 CaSnN_2 (layered rock salt)と結晶構造は変化していくが、陽イオン種の置換によりバンドギャップが1.3~2.4 eVの広範囲でチューニング可能であることが示された(図2)。さらに、カソードルミネッセンスは、580 nm付近での明瞭な発光を示すとともに、第一原理計算により、いずれも直接遷移型の半導体であることも検証された。

* 物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点; グループリーダー(〒305-0044 つくば市並木1-1)

** 名古屋大学大学院工学研究科; 教授

High-pressure Synthesis of Novel Functional Compounds; Hitoshi Yusa* and Masashi Hasegawa** (*Research Center for Functional Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba. **Department of Materials Physics, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

Keywords: high-pressure synthesis, metathesis reaction, diamond anvil cell, belt-type apparatus, HP-SPS (high pressure spark pulse sintering), higher borides, high coordination nitrides, Chimney-Ladder compounds, fluorescent materials

2022年6月3日受理[doi:10.2320/materia.61.656]

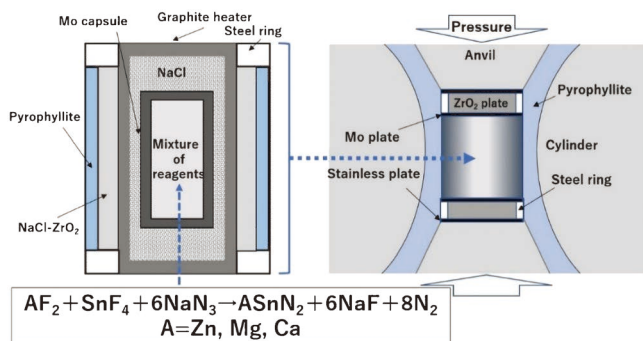


図1 超高压メタテシス反応セルの試料構成と反応式。(オンラインカラー)

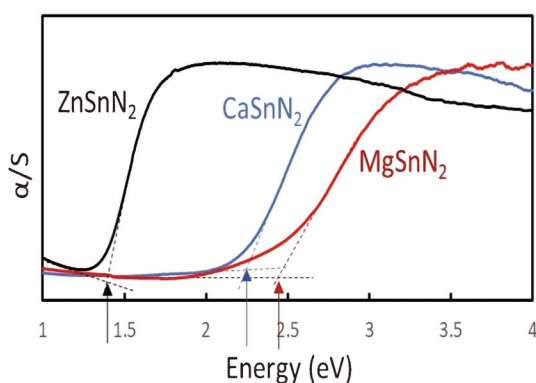


図2 化合物半導体 $ASnN_2$ ($A = Zn, Mg, Ca$) の反射スペクトルと光学バンドギャップ。(オンラインカラー)

3. 高配位多ホウ化物の合成とホウ素フレームワーク構造の堅牢性

ホウ化物は、ホウ素量に応じ多様なホウ素フレームワークを形成し、様々な結晶構造の化合物が存在する。これらは、高融点材料であるため、難合成物質として知られており、常圧合成では、高周波誘導加熱炉による合成が主である。合成対象とした希土類12ホウ化物 RB_{12} の結晶構造は、12ホウ素クラスターと希土類元素を中心とする24配位ホウ素ケージ構造を有する特徴があり(図3)、Gdよりサイズの大きな軽希土類元素をケージ内に配置させるためには、高压合成が不可欠であることが示唆されていた⁽⁵⁾。

ダイヤモンドアンビルセル(DAC)は、大型高压装置では到達の困難な20~200 GPaでの高压発生が容易であるだけでなく、高压下で赤外レーザーを組み合わせることで、3000°Cを超える温度による高温高压合成を可能にする。特に、多ホウ化物合成における、融点近傍でのホウ素成分の大量導入には威力を発揮する。出発試料は、予め高周波誘導加熱炉で RB_6 を合成し、それに化学量論比で RB_{12} となるようにホウ素を混合粉碎したものである。赤外レーザー加熱による高压合成実験と放射光X線その場観察の結果、7 GPa程度で合成が可能な GdB_{12} とは対照的に、 NdB_{12} は28 GPa以上、 PrB_{12} は35 GPa以上の超高压下で合成されることが確認された⁽⁶⁾。一方、 Ce^{3+} は Pr^{3+} よりサイズが大きいにも

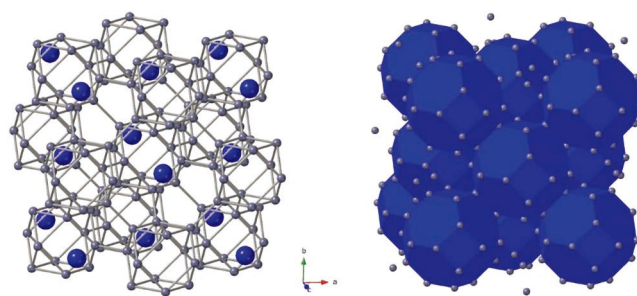


図3 RB_{12} の結晶構造(左は14面体 B_{12} ホウ素クラスター, 右は24配位 RB_{24} ホウ素多面体により図示)。(オンラインカラー)

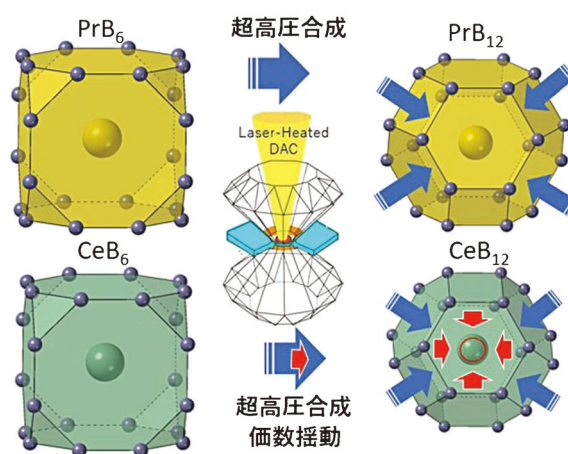


図4 圧力とCe価数揺動による RB_{12} 構造の安定化(概念図)。(オンラインカラー)

かわらず、 CeB_{12} は26 GPaの圧力で合成でき、一気圧の格子定数も0.4%短いことが確認された。回収試料のXANES測定の結果はCeが価数揺動により $Ce^{3.3+}$ であることを示し、格子の収縮や合成圧力の低減との関連が示唆された(図4)⁽⁶⁾。

体積弾性率の測定値およびDFT計算値は、 RB_{12} の方が RB_6 より20~30%程度大きな値を示した。またDFT計算(Tianの方法)⁽⁷⁾によるピッカース硬度(H_v)の見積りは、 RB_{12} が $H_v = 38$ GPa と RB_6 の $H_v = 23$ GPa から大きな増大を示すことから、構造中の12ホウ素クラスターならび24配位ホウ素ケージがより堅牢であることを示していると考えられる。

4. 高密度窒素流体反応によるタングステン多窒化物合成と硬質特性および電子構造

窒化タングステン、高硬度、耐熱性、耐食性、耐摩耗性などの特徴を併せ持つ機能性化合物としての可能性を持っているため、基礎と応用の両面から研究が進められている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。我々は、超高压下における高密度窒素流体と窒化タングステン前駆体との窒化反応によって、新しいタングステン多窒化物の合成に成功し、その硬質特性を明らかにした⁽⁹⁾。圧力70 GPaでDAC内の試料室にMoC型 $WN_{0.6}$ と

液体窒素を充填し、赤外レーザーを照射して加熱した。その結果、新しい窒化タングステン相である U_7Te_{12} 型 W_7N_{12} という多窒化物を創製することに成功した(図5)。

六方晶系($P-6$)の結晶で、格子定数は、 $a=0.82398(3)\text{nm}$ 、 $c=0.294948(14)\text{nm}$ 、 $V=0.173423(13)\text{nm}^3$ である。タングステン原子には8個と9個の窒素原子が配位しており、これまで報告されているタングステン窒化物よりも高い配位数である。図5に約10 GPaまでの圧縮特性を示す。圧力の増加とともに体積は単調に減少しており、格子定数の圧力依存性から、ほぼ等方的な圧縮挙動を示していることがわかる。2次のBirch-Murnaghan状態方程式から求めた体積弾性率は、 $312(5)\text{GPa}$ ($K'_0=4$ で固定)であった。図6に、第一原理計算を用いてバンド計算結果を示す。

電子構造はフェルミレベル近傍に擬ギャップが存在するが

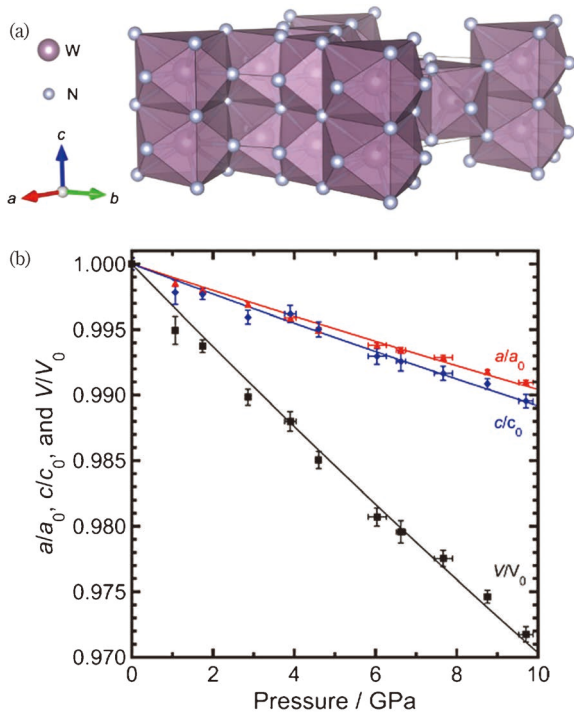


図5 U_7Te_{12} 型 W_7N_{12} の結晶構造(a)と圧縮特性(b)。(オンラインカラー)

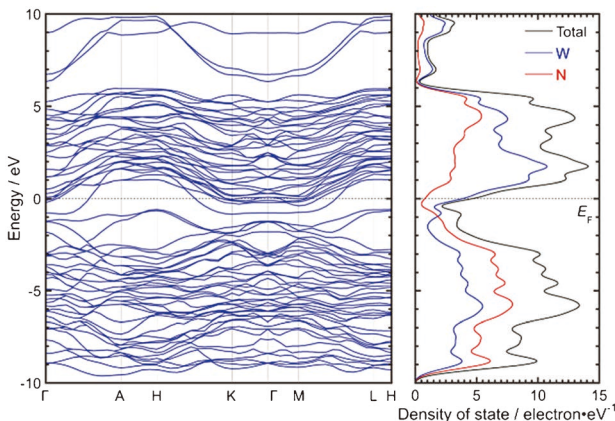


図6 U_7Te_{12} 型 W_7N_{12} のバンド計算。(オンラインカラー)

有限な状態密度であり、 U_7Te_{12} 型 W_7N_{12} は金属的な性質を持っていると予測される。

5. $CrGe_\gamma$ Chimney-Ladder 化合物の高圧合成と室温強磁性の発現

Chimney-Ladder (CL) 化合物は4~9族の遷移金属 M と13~15族のメタロイド元素 X が作る化合物 $M_mX_x(MX_\gamma)$ である。図7に示すように、遷移金属副格子[M]とメタロイド副格子[X]の2つの副格子は c_M , c_X の異なる c 軸長をもつ非整合複合結晶であり、組成比である γ はこの2つの c 軸長の比 c_M/c_X にも対応する。

これまで、 $Mn-Si$ 系 CL 化合物はじめ、機能物性として熱電特性に注目した報告が数多くなされている⁽¹⁰⁾。一方で、最近、常圧相である $Cr_{11}Ge_{19}(CrGe_{1.727})$ CL 化合物が86 Kで強磁性転移を示すことが報告された⁽¹¹⁾。 c 軸が磁化容易軸で磁気異方性が大きく、空間反転対称性のない遍歴強磁性体であると報告されている⁽¹²⁾。我々は最近、DACやマルチアンビル型高圧発生装置を用いた高圧合成によって、さまざまな組成の $Cr-Ge$ 系 CL 化合物 $CrGe_\gamma$ を創製することに成功した⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。超空間群に基づくLe Bail精密化法によって、各組成の $CrGe_\gamma$ の結晶構造パラメータを求めることに成功した。精密化された c 軸長から求められた組成比 γ 、すなわちゲルマニウム含有量は合成圧力とともに増加することがわかった。また、図8には、磁場10 kOeを印加したときの各組成の磁化の温度依存性を示す。

図からわかるように、組成比 γ が大きくなると磁気転移温度は高くなることが明らかとなった。注目すべきことに、圧力10 GPaと14 GPaで合成された $CrGe_{1.763}$ と $CrGe_{1.774}$ は、それぞれ295 Kと333 Kの強磁性磁気転移温度を持っており、室温強磁性体である。さらに、非常に興味深いことに、組成比が約0.047しか違わないにもかかわらず、磁気転移温度は約250 Kも変化していることが確認された。

6. 新規アルミン酸蛍光体の高圧合成と発光波長

電磁波や電子線などの励起により発光する蛍光体は白色LEDなどの照明器具等に広く利用されている。蛍光体は一

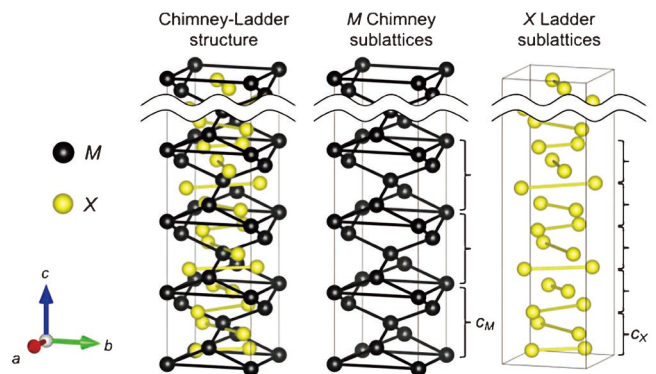


図7 Chimney-Ladder 化合物の結晶構造。(オンラインカラー)

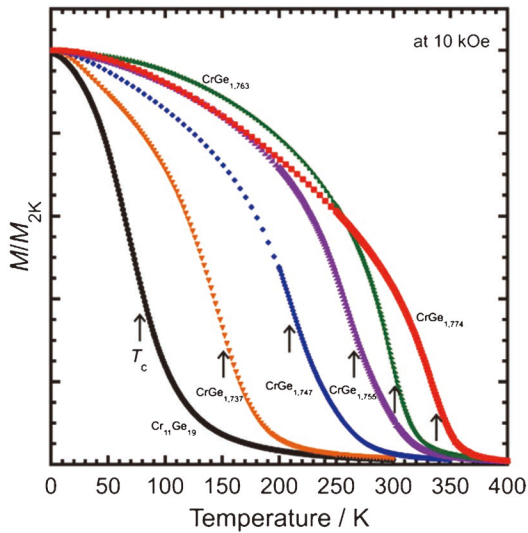


図8 CrGe_yの磁化の温度依存性。(オンラインカラー)

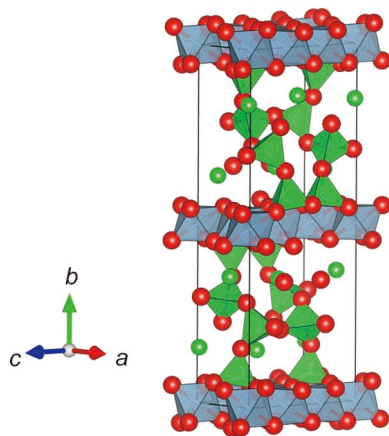


図9 Sr₂Al₆O₁₁の結晶構造。(オンラインカラー)

般に母体材料となる無機物質に発光中心となる賦活剤を点欠陥としてドーピングすることから、その発光特性は発光中心の配位環境すなわち母体材料の結晶構造に大きく依存する。最近我々は、マルチアンビル型高压装置を用いた高压合成法により、Sr₂Al₆O₁₁と同型構造(図9)のEu²⁺賦活新規高压相アルミン酸塩蛍光体Ba₂Al₆O₁₁:Eu²⁺の合成に成功した⁽¹⁵⁾。Euを賦活したBa₂Al₆O₁₁は近紫外線励起によって狭帯域な青緑

色発光を示した。この狭帯域な発光はEu²⁺のf-d遷移による発光であり、Ba²⁺をEu²⁺が置換したと推察される。

7. 良質焼結体作製のための新技術：超高压パルス通電焼結

従来からおこなわれている、放電プラズマ焼結法(SPS: Spark Plasma Sintering)は、黒鉛製電極型により試料を数Paで挟み込み、真空雰囲気中でパルス大電流投入によるパルス通電加熱を与えることで、被加工物の焼結・接合・合成を行うプロセスである。この方法は、一般的な焼結に比べ、被焼結試料自身の自己発熱や放電プラズマエネルギー等が複合的に作用することによってその特徴がある。近年、SPS装置によりメガパスカル領域(200–500 MPa)までの圧力を加える実験も報告されている。しかしながら、これらは専用の高压装置から派生したものではないため、ギガパスカル以上の圧力下での実験は想定されていない。高压合成装置であるベルト型装置は、10 GPaまでの圧力発生が可能であるうえ、試料の幾何学的配置がSPS装置に類似しているため、パルス電源を組み合わせることにより、超高压SPS(UHP-SPS)の技術開発をおこなっている。図10に装置の模式図を示す。

ギガパスカル以上では、無機物質における多様な構造相転移が存在するだけでなく、融点上昇効果や高压処理時間の短縮も期待され、高压焼結に関して、従来のSPS法にはない新たな展開が期待できる。

高压発生装置はシリンダー穴径32 mmのベルト型高压装置を用いた。パルス直流電源には、ON/OFF制御かつ極性反転制御可能な電源(最大1200 A–8 V)を導入した。加熱時の試料温度については、予め試料位置に充填したAlN, hBN等の粉末成形体の温度について、C熱電対を用いて投入電力に対して測定している。8Y–YSZに対して、圧力6 GPa、温度400°C~900°Cで処理した結果、600°C~800°Cの温度で焼結すると、透光性のある焼結体が得られた(図11)。しかしながら、試料と接する金属種を変えると、同じ処理条件にも関わらず、試料が黒色を呈することが認められた。着色の由来を酸素欠損に起因するものと推測し⁽¹⁶⁾、かつ酸素欠損量を少なく抑える意図からY添加量の少ない5Y–YSZを800°Cで処理したところ、無色に近い透光性焼結体が得られ

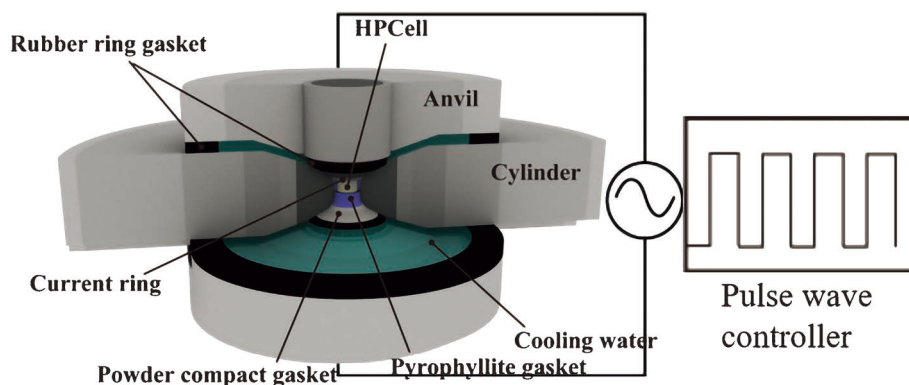


図10 超高压パルス通電加熱(UHP-SPS)の模式図。(オンラインカラー)

機能コアを活用した新機能薄膜の創成

太田裕道* 寺崎一郎** 齊藤圭司***

1. はじめに

現在、様々な電子機器が小型・薄型化され、薄膜デバイスの需要が益々高まっている。薄膜とは、原子層オーダーから数百 nm の厚さの膜状の物質を指し、通常は基板と呼ばれる薄膜とは別の物質の上に物理的または化学的に堆積・成長されたものである。ある決まった原子配列を持つ単結晶基板上に、その結晶と同じまたは類似の原子配列を保ったまま成長された薄膜はエピタキシャル薄膜と呼ばれる。エピタキシャル薄膜では、基板と薄膜の結晶格子サイズが異なる場合、薄膜結晶に引っ張りや圧縮応力を加えることが可能になり、結晶構造を変形させることが可能である。これにより、電子構造が変化するため、薄膜結晶はバルク結晶とは異なる物性を示すことが多い。そのため、エピタキシャル薄膜は薄膜デバイス用途だけでなく、基礎物性を調べるためにも極めて重要である。

本研究では、バルクとは全く異なる熱輸送特性や電子輸送特性を示す原子層人工超格子や二次元電子ガスなどの原子スケールの特殊な相界面を「機能コア」⁽¹⁾と位置づけ、パルスレーザー堆積法に基づく超精密な薄膜・デバイス作製技術を駆使して機能コアを導入したモデル材料を作製し、相界面における熱輸送特性や電子輸送特性における巨大機能の発現とその制御を目指している。本稿では、当研究グループが発表した機能コアを活用した新機能薄膜の創成の例を4つ紹介する。

2. 電気化学酸化還元による絶縁体/金属の可逆的切替え⁽²⁾

化学式 SrCoO_x ($2.5 \leq x \leq 3$) で表されるコバルト酸ストロンチウムは、酸素量 x により電氣的・磁氣的性質が大きく変化することが知られている。具体的には、 x が 2.5 の場合は電氣的に絶縁体で磁石につかない反強磁性体だが、 x が 3 の場合は金属のように電気を流し、磁石につく強磁性体になる(図1)。2013年、オークリッジ国立研究所のジン・ヒョンジン博士(現・釜山大学校)と太田らの研究グループは、比較的低温である 200°C 程度でも SrCoO_x 薄膜の酸素量 x を制御できることを発見した⁽³⁾。その後、太田らは、 SrCoO_x の酸

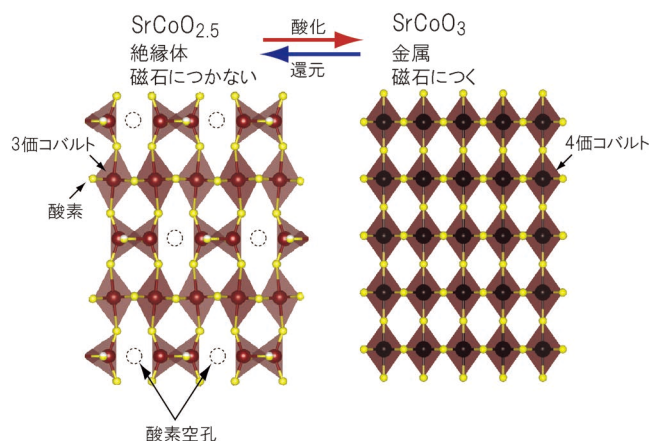


図1 SrCoO_x ($2.5 \leq x \leq 3$) の結晶構造。(オンラインカラー)

* 北海道大学電子科学研究所；教授(〒001-0020 札幌市北区北20条西10丁目)

** 名古屋大学理学研究科；教授

*** 慶應義塾大学理工学部；教授

Fabrication of Novel Functional Thin Films utilizing Functional Cores; Hiromichi Ohta*, Ichiro Terasaki** and Keiji Saito***

(*Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, Sapporo. **Graduate School of Science, Nagoya University, Nagoya.

***Keio University, Yokohama)

Keywords: functional thin films, pulsed laser deposition, SrCoO_x , $\text{Ba}_{1/3}\text{CoO}_2$, thermoelectrics, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

2022年5月24日受理[doi:10.2320/materia.61.661]

化・還元反応を利用した電流と磁性で情報記憶する素子を提案・試作することに成功した⁽⁴⁾⁽⁵⁾。この SrCoO_x 薄膜を使用した情報記憶素子を、磁石につかない絶縁体から磁石につく金属に切り替えるためには数秒程度かかる。化学反応式では、酸素量 x が 2.5 の SrCoO_x の酸化・還元反応は、 $\text{SrCoO}_{2.5} + 0.5\text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{SrCoO}_3 + \text{電子}$ と表され、時間に関する情報は含まれていない。しかし、実際の情報記憶素子の大きさは原子のスケールよりもはるかに大きいため、時間に関する情報が必要不可欠である。そのため、巨視的なスケールで酸化・還元反応を可視化する必要があった。

材料科学分野において、一般に巨視的スケールの可視化には、透過型電子顕微鏡観察が用いられる。しかし、 SrCoO_x は電子線照射に対する耐性が低く、観察中に容易に酸素量 x が変化してしまうため、真空や電子線を用いる透過型電子顕微鏡観察を適用できないという問題がある。この問題に対し、本研究では、熱電特性と導電性原子間力顕微鏡観察を組み合わせた新しい可視化手法を開発した。まず、 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ の面積の $\text{SrCoO}_{2.5}$ 薄膜を電気化学的に酸化し、酸化度合が異なる 6 種類の薄膜試料を作製した。次に、これらの薄膜試料の熱電特性(電気抵抗率・熱電能)を計測した。得られた熱電特性を解析することにより、酸化反応が層状に起こるのか、それとも柱状に起こるのかを明らかにできると考えた。最後に、熱電特性の計測・解析から得られた知見を、サイズを含めて分析するために、導電性原子間力顕微鏡観察を行った。

図 2 に電気抵抗率と熱電能の計測結果をまとめて示す。 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 層と SrCoO_3 層が層状に重なった「層状成長モデル」

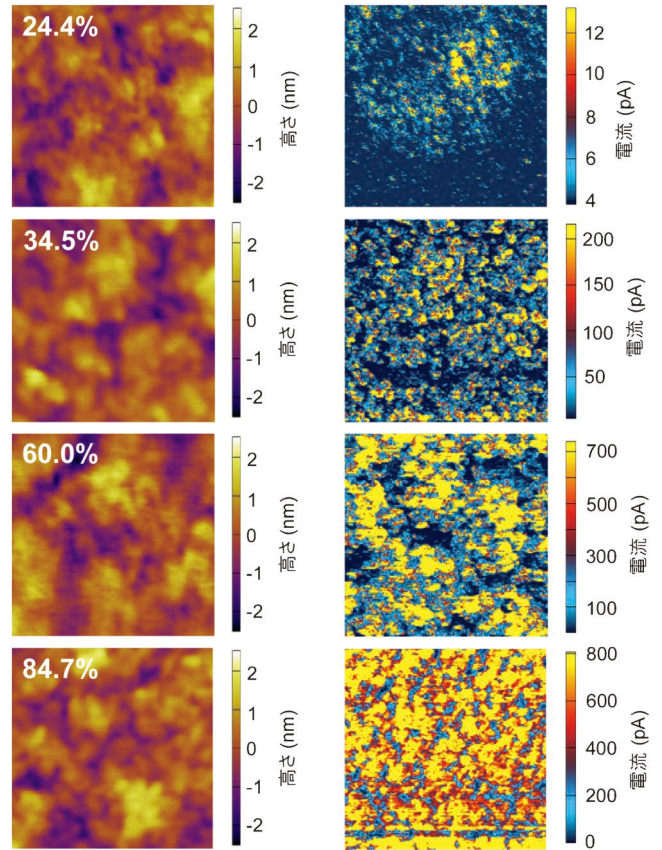


図 3 酸化度合の異なる SrCoO_x 薄膜の導電性 AFM 観察結果。走査範囲は $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ 。形状像(左側)には大きな変化は見られないが、電流像(右側)には直径 $100\ \text{nm}$ ほどの大きさの電気が流れる領域が酸化度合の増加につれて増えていく様子が見られる。(オンラインカラー)

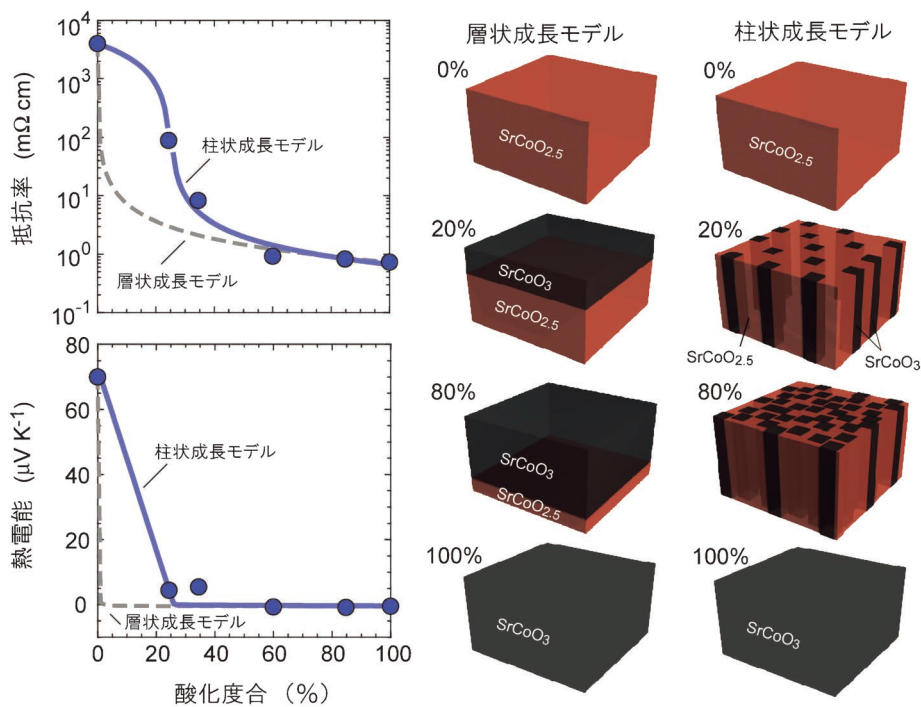


図 2 酸化度合の異なる SrCoO_x 薄膜の熱電特性。電気抵抗率と熱電能の計測結果を、 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 層と SrCoO_3 層が層状に重なった層状成長モデルを仮定して解析することはできないが(点線)、柱状成長モデルを仮定すると実験データをはほぼ完全に再現することができる(実線)。つまり、 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 薄膜の電気化学酸化反応は柱状に起こることが分かった。(オンラインカラー)

を仮定した場合、点線のようになるため実測値を再現することはできないが、「柱状成長モデル」を仮定すると実験データをほぼ完全に再現することができた。つまり、SrCoO_{2.5}薄膜の電気化学酸化反応は柱状に起こることが分かった。次に、大きさに関する情報を直接取得するために、導電性原子間力顕微鏡観察を行った(図3)。形状像には大きな変化は見られないが、電流像には直径100 nmほどの大きさの電気が流れる領域が酸化度合の増加につれて増えていく様子が見られた。以上により、コバルト酸ストロンチウム薄膜の電気化学酸化反応を巨視的なスケールで可視化することに成功した。これは、新しい情報記憶素子の開発を加速させる研究成果と言える。

3. 酸化物高温超伝導を電気スイッチひとつで絶縁体↔超伝導体切り替え⁽⁶⁾

YBa₂Cu₃O_{7-δ} (0 ≤ δ ≤ 1) (以下、YBCO)の超伝導転移温度T_cは、酸素欠損量δに強く依存することが知られている。δ = 0の場合、T_cは約92 Kであり、T_c以下では電気抵抗がゼロになる。一方、δ ≤ 0.6の場合、YBCOは超伝導転移を示さなくなり、δ = 1に近づくにつれて絶縁体になる。したがって、酸素欠損量δを変化させることにより超伝導体-絶縁体を切り替える新しいデバイスの実現につながる。これまでに様々な酸素欠損量δを調節する方法が提案されてきたが、すべて応用上の問題があった。例えば、δの電気化学的変調はデバイス应用到最も適しているが、液体を使用した場合⁽⁷⁾、液漏れの問題を回避するために、デバイスを密閉しなければならないという問題があった。

本研究では、イオン液体や電解液の代わりに、固体電解質であるイットリア安定化ジルコニア(YSZ)を基板として、その上にYBCO薄膜を作製し、空气中、300°Cに加熱して、その両端に電圧を印加することで、電気化学的にYBCO薄膜中の酸素欠損量δを変化させた(図4)。

絶縁体を超伝導体にする場合には-10ボルトを印加、超伝導体を絶縁体にする場合には+10ボルトを印加した。保持時間を調節することにより酸素欠損量δを制御した。その結果、酸素欠損量δは、0.069から0.87まで変化させるこ

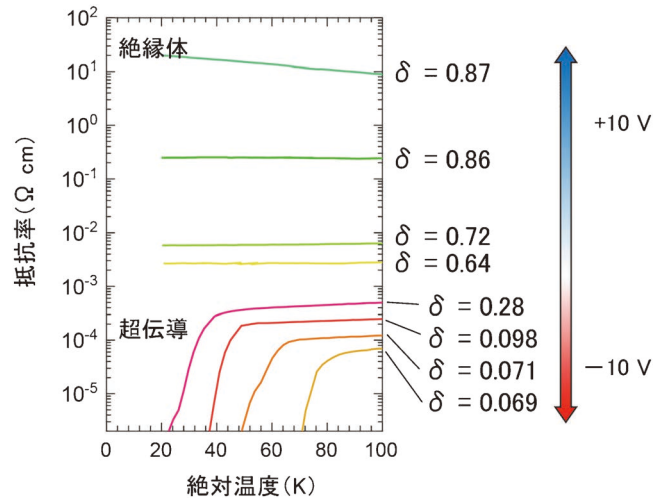


図5 電気スイッチ一つで酸素欠損量δを変化させたYBCO薄膜の抵抗率の温度変化。絶縁体から超伝導体まで切り替えられていることが分かる。(オンラインカラー)

とができた。δが0.28→0.098→0.071→0.069と減少するにしたがって超伝導転移温度T_cが上昇することが分かる(図5)。一方、δが0.64, 0.72, 0.86, 0.87では超伝導転移が起こらず、δ = 0.87になると温度低下に伴って電気抵抗が増加する絶縁体の挙動を示すようになった。なお、この絶縁体↔高温超伝導体切り替えは繰り返し行うことが可能であり、電気スイッチ一つで、液体を一切用いることなく、絶縁体から高温超伝導体に繰り返し切り替えることを利用した新しいデバイスへの応用が期待される。

4. 高温でも安定な酸化物で廃熱を電気に変換⁽⁸⁾

熱電変換は、工場や自動車から排出される廃熱を再資源化する技術として注目されている。熱電材料として、PbTeなどの金属カルコゲン化合物が知られているが、熱的・化学的安定性や、毒性があるという問題があり、大規模な実用化に至っていない。金属カルコゲン化合物と比較して、多くの金属酸化物は高温・空气中においても安定であることから、日本では25年ほど前から熱電材料として期待され、研究されてき

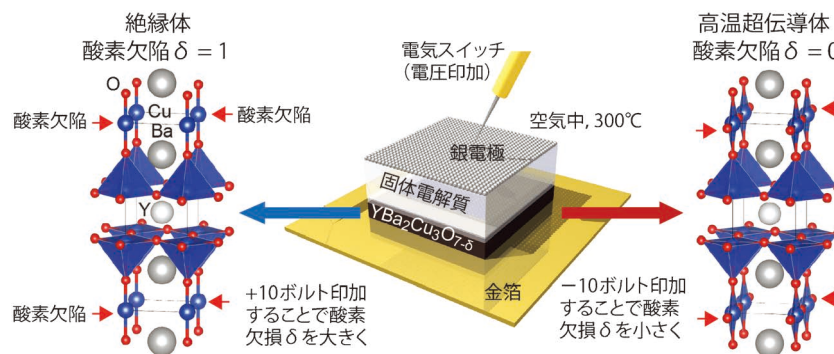


図4 酸化物高温超伝導を電気スイッチひとつで絶縁体↔超伝導体切り替え。空气中、300°Cで、デバイスに-10ボルトを印加すると酸素欠損量δが減少して高温超伝導体に、逆に+10ボルトを印加するとδが増加して絶縁体になる。(オンラインカラー)

た．熱電材料の変換性能は，性能指数 $ZT = \frac{(\text{熱電能})^2 \times (\text{導電率}) \times (\text{絶対温度})}{(\text{熱伝導率})}$ で表され，金属カルコゲン化合物の代表である p 型 PbTe の室温における ZT は約 0.1 である．金属酸化物の中でも，1997 年に寺崎⁽⁹⁾ によって見出された， Na^+ イオンを層間に含む Na_xCoO_2 は，熱電能が大きく，導電率も高いことから，実用的な熱電材料として期待されたが，熱伝導率が高いため，室温の ZT は 0.03 程度にとどまっていた．

本研究では， Na_xCoO_2 の熱伝導率を下げるために，Na イオンを他のイオンにイオン交換して低熱伝導率化する戦略を立てた． Na_xCoO_2 の結晶構造は，Na イオン層と CoO_2 層が交互に積層した層状構造である．熱電変換性能は層に沿った方向のほうが層に垂直方向よりも高いことが知られている． Na_xCoO_2 の層に沿った方向の熱伝導は，主として CoO_2 層の原子の振動が伝播することで起こる．Na イオンを他の原子量が重い金属イオンに置換することで， CoO_2 層の振動はすぐに減衰するため，低熱伝導率化できるという仮説を立てた．

本研究では，まず $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 薄膜を作製し，次いでイオン交換法によって $\text{Na}_{0.75}$ を重さが異なる $\text{Ca}_{1/3}$ ， $\text{Sr}_{1/3}$ ， $\text{Ba}_{1/3}$ に置換した $A_x\text{CoO}_2$ 薄膜を作製した．作製した薄膜の構造解

析の結果，最初に作製した $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 薄膜の Na イオンが， $\text{Ca}_{1/3}$ ， $\text{Sr}_{1/3}$ ， $\text{Ba}_{1/3}$ に置換できたことが分かった．その後，室温における導電率，熱電能および熱伝導率を計測した．

図 6 に，室温において計測した A 置換 $A_x\text{CoO}_2$ 薄膜の層に平行な方向の熱電特性をまとめて示す．導電率と熱電能は A イオンの置換によってわずかに影響を受けているように見えるが， $[(\text{熱電能})^2 \times (\text{導電率})]$ で表される出力因子は A に依らずほぼ一定である．電流が流れるのは CoO_2 層であることから， A イオンの置換は電気的な特性には影響しないと言える．これに対し，熱伝導率は A 原子量の増加に伴って単調に減少する傾向を示した．Ba はアルカリ金属とアルカリ土類金属の中から選ぶことができる最も重い元素である．この低熱伝導率化だけが熱電変換性能指数の変化にそのままに反映され，Ba 置換した $\text{Ba}_{1/3}\text{CoO}_2$ では酸化物の室温の熱電変換性能指数としては最大の 0.11 に達することが分かった．

今後，さらに組成を最適化するなど，熱電変換性能を増強することで，安定で実用的な熱電変換材料が実現できると期待している．

5. 単結晶なのに多結晶よりも熱を通さない酸化物超格子⁽¹⁰⁾

熱伝導率が低い低熱伝導セラミックは，耐熱材料などの熱バリアコーティング剤として重要な材料である．電気絶縁体であるセラミックの熱伝導は，原子の振動の伝播で起こるため，結晶の界面で大きく減衰します．一般に，結晶の方向が揃っていない多結晶には多くの界面が含まれているため，多結晶は単結晶よりも低い熱伝導率を示す．セラミックをさらに低熱伝導率化するためには，複数のセラミックスを数 nm の周期で積層する「超格子」構造が有用だが，超精密な薄膜作製手法によって数 nm ずつ交互に積層する必要があり，大面積化に不向きで，時間がかかるため，実用的ではないという問題があった．

本研究では，結晶固有の「自然超格子」と呼ばれる数 nm 周期で二種類の成分が積み重なった構造を有するセラミック，

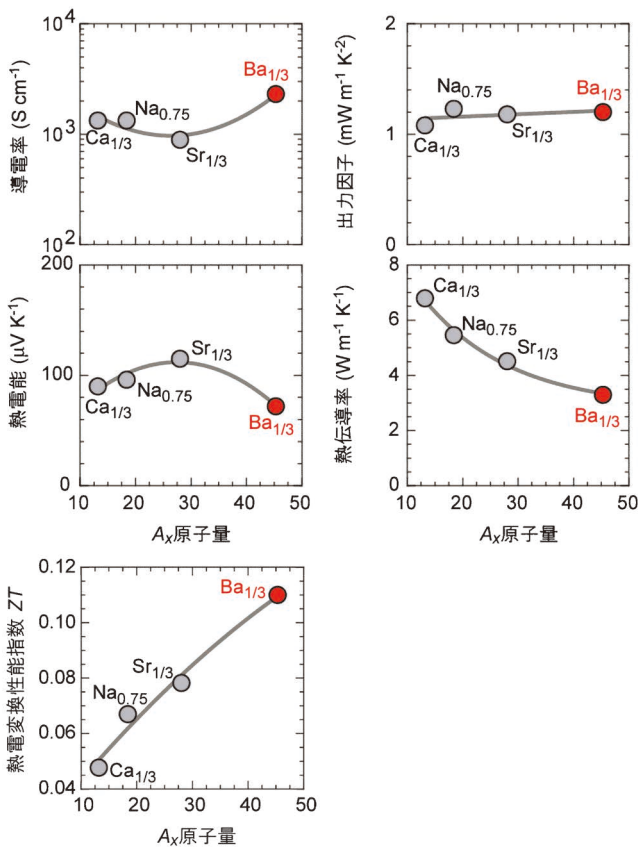


図 6 A_x を置換した $A_x\text{CoO}_2$ 薄膜の層に平行な方向の熱電特性(室温)． $[(\text{熱電能})^2 \times (\text{導電率})]$ で表される出力因子は A_x に依らずほぼ一定なのに対し，熱伝導率は A_x 原子量の増加に伴って単調に減少する傾向を示した．その結果， $\text{Ba}_{1/3}\text{CoO}_2$ が酸化物の室温の熱電変換性能指数としては最大の 0.11 に達することが分かった．(オンラインカラー)

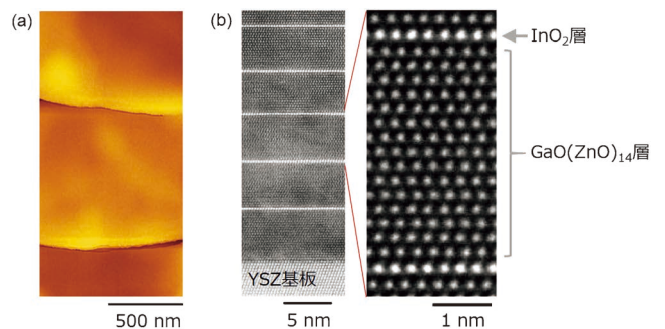


図 7 作製した $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=14$) 単結晶薄膜の (a) 原子間力顕微鏡像と (b) 走査型透過電子顕微鏡像．薄膜の表面は原子的に平坦．電子顕微鏡像で，相対的に明るく見えるのが InO_2 層，暗く見えるのが $\text{GaO}(\text{ZnO})_m$ 層．(オンラインカラー)

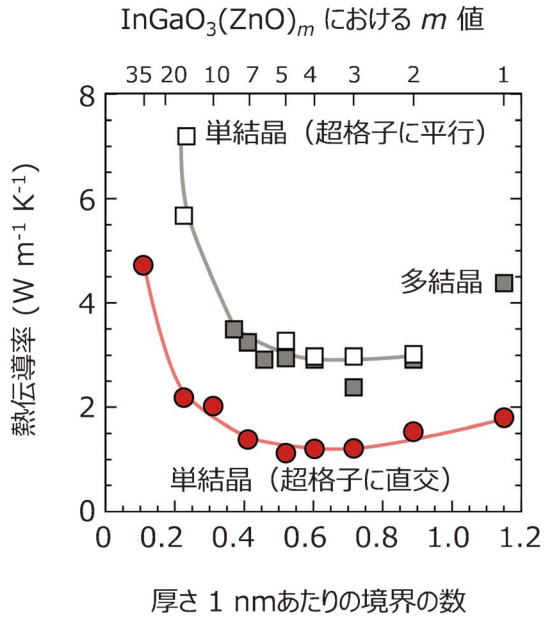


図8 InGaO₃(ZnO)_m単結晶薄膜の熱伝導率(室温). 超格子に直交方向の熱伝導率は, 超格子に平行方向・多結晶と比較して低いことが分かる. 多結晶は超格子に平行方向とほぼ同じ熱伝導率を示す. (オンラインカラー)

InGaO₃(ZnO)_m(*m*は自然数)に着目した. 反応性固相エピタキシャル成長法⁽¹¹⁾と呼ばれる手法によって様々な*m*値のInGaO₃(ZnO)_m単結晶薄膜を作製し(図7), 超格子に直交方向, 平行方向の熱伝導率の比較をするとともに, 結晶の方向が揃っていない多結晶の熱伝導率との比較も行った.

図8に, 作製したInGaO₃(ZnO)_m単結晶薄膜の熱伝導率(室温)を, 厚さ1 nmあたりの境界の数に対してプロットした. 超格子に直交方向の熱伝導率は, 厚さ1 nmあたり0.5から0.6枚の境界があるときに熱伝導率は極小(約1 W m⁻¹ K⁻¹)になることが分かる. 超格子に平行方向と多結晶はほぼ同様の振る舞いだいが, 極小値は約3 W m⁻¹ K⁻¹であった. 単結晶であるにも関わらず, 超格子に直交方向の熱伝導率は多結晶の1/3しかなく, 低熱伝導率であることが分かった. InO₂層とGaO(ZnO)_m層の境界で熱伝導が減衰するためである.

今回の発見は, 単結晶内の異なる成分間の層状の境界が熱伝導を著しく低減することを示唆しており, 耐熱材料などの熱バリアコーティング剤としての低熱伝導材料を設計するための大きな指針を与えると期待される.

6. まとめと今後の展望

本稿では, 当研究グループが発表した機能コアを活用した

新機能薄膜の創成の例を4つ紹介した. パルスレーザー堆積法により作製した薄膜を, 電気化学酸化還元によって全く異なる性質を示す薄膜に可逆的に切り替えることや, 反応性固相エピタキシャル成長法により自然超格子のような構造を作製し, さらにイオン交換を行うことで大きな熱電変換性能指数を示す薄膜を実現することに成功した. 大きな熱電変換性能指数を示したBa_{1/3}CoO₂については, さらに組成を最適化するなど, 熱電変換性能を増強することで, 安定で実用的な熱電変換材料が実現できると期待している. 薄膜を使って基礎物性が明らかになったので, 今後は熱電材料として使えるサイズのバルク結晶を如何にして実現できるかが課題となるであろう.

文 献

- (1) K. Matsunaga, M. Yoshiya, N. Shibata, H. Ohta and T. Mizoguchi: J. Ceram. Soc. Jpn., in press.
- (2) Q. Yang, H. J. Cho, H. Jeon and H. Ohta: Adv. Mater. Interfaces, **6**(2019), 1901260.
- (3) H. Jeon, W-S. Choi, M. D. Biegalski, C. M. Folkman, I-C. Tung, D. D. Fong, J. W. Freeland, D. Shin, H. Ohta, M. F. Chisholm and H-N. Lee: Nature Mater., **12**(2013), 1057.
- (4) T. Katase, Y. Suzuki and H. Ohta: Adv. Electron. Mater., **2**(2016), 1600044.
- (5) T. Katase, Y. Suzuki and H. Ohta: J. Appl. Phys., **122**(2017), 135303.
- (6) X. Zhang, G. Kim, Q. Yang, J. Wei, B. Feng, Y. Ikuhara and H. Ohta: ACS Appl. Mater. Interfaces, **13**(2021), 54204-54209.
- (7) M. Perez-Muñoz, et al.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **114**(2017), 215-220.
- (8) Y. Takashima, Y. Zhang, J. Wei, B. Feng, Y. Ikuhara, H. J. Cho and H. Ohta: J. Mater. Chem. A, **9**(2021), 274-280.
- (9) I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura: Phys. Rev. B, **56**(1997), R12685(R).
- (10) H. J. Cho, Y. Wu, Y. Zhang, B. Feng, M. Mikami, W. Shin, Y. Ikuhara, Y-M. Sheu, K. Saito and H. Ohta: Adv. Mater. Interfaces, **8**(2021), 2001932.
- (11) H. Ohta, K. Nomura, M. Orita, M. Hirano, K. Ueda, T. Suzuki, Y. Ikuhara and H. Hosono: Adv. Funct. Mater., **13**(2003), 139-144.



太田裕道

★★
2001年 東京工業大学大学院物質科学創造専攻博士課程修了

略歴 三洋電機ソフトエナジー技術開発研究所, HOYA R&D センター, ERATO 細野透明電子活性プロジェクトグループリーダー, 名古屋大学大学院 准教授を経て, 2012年9月より北海道大学 電子科学研究所 教授

専門分野: 機能性酸化物の薄膜作製, 物性計測, デバイス作製

©酸化物熱電変換, 透明酸化物半導体, 酸化物酸化還元デバイスの研究.
パルスレーザー堆積法やその応用技術による機能性酸化物の薄膜合成を得意とする.

★★

イオン機能コア制御による エネルギー変換・貯蔵材料開発

平山雅章* 鈴木耕太**

1. 背景

蓄電池(二次電池)や燃料電池などのエネルギーデバイスは、低二酸化炭素排出、エネルギー高効率利用のキーテクノロジーである。デバイスの電極や電解質にはエネルギー変換・貯蔵材料(イオン導電体)が用いられ、材料内および材料間におけるイオン導電性はデバイス性能を決定づける。これまでに Ag^+ , Cu^+ , Na^+ , Li^+ , H^+ や O^{2-} , F^- などがイオン機能コアとして固体内を高速移動し、電気伝導を担うことが知られてきた。近年実用上重要なリチウムイオンにおいて、室温で液体内と同等の導電性を示すイオン導電体(超イオン伝導体)が見いだされた⁽¹⁾⁻⁽³⁾。これを固体電解質とする全固体電池が新たなエネルギーデバイスの形態として注目されることで、イオン導電体の開発がより活発化している。

近年、原子・ナノスケールの構造の観察手法や計算手法の進展により、セラミックスの微細構造と機械特性、光学特性、電磁気特性などの機能との関係が明らかとなってきた⁽⁴⁾。イオン機能コア(可動イオン)は、原子配列や化学組成、結晶欠陥などで形成される局所的な物理場を移動する。イオン機能コアと物理場の相互作用様式やその強さを理解し制御することが、高速イオン導電の発現に重要である。現状では、実測や制御がしやすい平均構造に落とし込むことで、材料開発が進められている。平均構造からは可動イオン種の量、可動イオンの正規位置近くに存在する空隙(格子間位置)、拡散経路の大きさなどの情報が得られ、一定の条件を満たすときイオン導電性が発現する。元素置換で化学組成を変化させることで、可動イオンがより移動しやすい構造に導くことができる。そのうえで、よりイオン導電性に優れた新

物質を見いだすことが求められており、古典的な平均構造に基づく材料開発から如何に脱却できるかが鍵となると考える。本稿では結晶性リチウムイオン導電体に着目し、局所的な構造設計制御への展開と、情報科学的手法を用いた平均構造に囚われない物質探索について概説する。

2. LGPS 型イオン導電体開発-平均構造モデルの限界

リチウムイオン導電性は骨格構造を形成するアニオン種で変化する。比較的大きくやわらかい硫化物イオンを用いると、リチウム拡散に適した経路が形成されやすい。このため硫化物は酸化物よりもリチウムイオン導電性に優れる。これまでに結晶系硫化物として、チオリシコン型(β - Li_3PS_4 型)⁽⁵⁾, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 型(LGPS 型)⁽¹⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾, アルジロダイト型⁽²⁾⁽⁸⁾, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 型⁽³⁾⁽⁹⁾の物質群が報告されてきた。いずれもイオン導電に適した平均構造を有し、 1 mS cm^{-1} 以上の高い導電率を示す。なかでも LGPS 型イオン導電体は 10 mS cm^{-1} を超える極めて高い Li^+ 導電性を示すことから、全固体リチウムイオン電池の固体電解質としての応用が期待されている。

LGPS 基本物質である $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ は2011年に報告された⁽¹⁾。イオン導電に適した平均構造の条件を満たす全く新しい結晶構造を有する。図1に LGPS の結晶構造を示す⁽¹⁰⁾。 GeS_4 , PS_4 四面体と $\text{Li}(2)\text{S}_6$ 八面体がお互いに稜を共有して c 軸方向に一次的に連なった鎖状構造をとる。その一次元の鎖が隣の鎖と PS_4 四面体を通じて連結して三次元の骨格構造を形成する。骨格構造内の $\text{Li}(1)$, $\text{Li}(3)$ 位置をリチウムが部分占有され、一次的な拡散経路が形成されている。加えて、 $\text{Li}(1)\text{S}_4$ 四面体と稜共有した $\text{Li}(4)\text{S}_6$ 八面体が部分的

* 東京工業大学物質理工学院応用化学系; 教授(〒226-8502 横浜市緑区長津田町4259)

** 東京工業大学科学技術創成研究院全固体電池研究センター: 准教授

Development of Energy Conversion/storage Materials Based on Crystal Defect Cores; Masaaki Hirayama* and Kota Suzuki** (*Department of Chemical Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Yokohama, **Research Center for All-Solid-State Battery, Institute of Innovation Research, Tokyo Institute of Technology, Yokohama)

Keywords: lithium ion conductor, structure analysis, elemental substitution, material search, machine learning

2022年7月8日受理[doi:10.2320/materia.61.666]

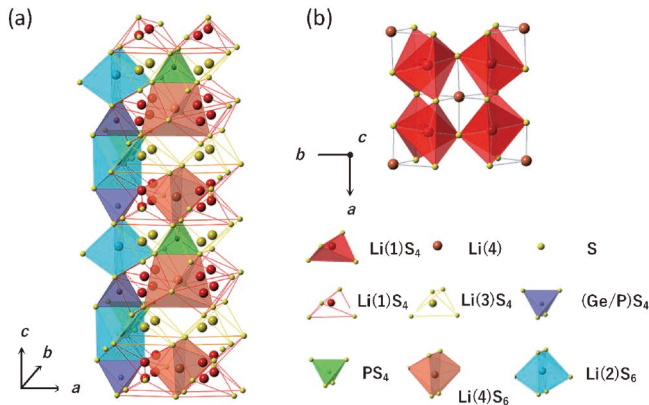


図1 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ の結晶構造モデル。

表1 主な LGPS 型イオン導電体の室温導電率*。

組成	室温導電率 σ (mS cm^{-1})	
基本物質	$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ⁽¹⁾	12
カチオン置換体	$\text{Li}_{10.35}\text{Ge}_{1.35}\text{P}_{1.65}\text{S}_{12}$ ⁽¹⁴⁾	14
	$\text{Li}_{10.35}\text{Sn}_{0.27}\text{Si}_{1.08}\text{P}_{1.65}\text{S}_{12}$ ⁽¹⁵⁾	11
	$\text{Li}_{10.35}\text{Si}_{1.35}\text{P}_{1.65}\text{S}_{12}$ ⁽¹⁶⁾	6.7
	$\text{Li}_{10}(\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{P}_2\text{S}_{12}$ ⁽¹⁷⁾	6.0
	$\text{Li}_{9.81}\text{Sn}_{0.81}\text{P}_{2.19}\text{S}_{12}$ ⁽¹⁶⁾	5.5
	$\text{Li}_{10}(\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{P}_2\text{S}_{12}$ ⁽¹⁷⁾	4.3
	$\text{Li}_{10}(\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5})\text{P}_2\text{S}_{12}$ ⁽¹⁷⁾	4.2
	$\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$ ⁽⁶⁾	1.2
カチオン/ アニオン置換体	$\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.4}\text{O}_{0.3}\text{Cl}_{0.3}$ ⁽¹²⁾	28
	$\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ ⁽⁶⁾	25
	$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{11.7}\text{O}_{0.3}$ ⁽⁶⁾	12
	$\text{Li}_{9.42}\text{Si}_{1.02}\text{P}_{2.1}\text{S}_{9.96}\text{O}_{2.04}$ ⁽¹⁴⁾	0.11
	$\text{Li}_9\text{P}_3\text{S}_9\text{O}_3$ ⁽¹⁸⁾	0.04

* 焼結体ペレットで測定した値。かさ密度が異なるため、導電率の絶対比較を表すものではない。

に存在することで、 ab 面内のイオン導電経路の存在も示唆される。 ab 面内での2次元拡散は LGPS 単結晶を用いた電気化学解析から確認されている⁽¹¹⁾。このため様々な結晶粒界が存在する多結晶体においても、高い導電性を発現する。

$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ が報告されたのち、元素置換による物質展開がなされてきた。固体電解質用途として、イオン導電性や化学安定性、電気化学安定性の向上の観点、大量合成を可能とする LGPS 型組成領域の拡張、低コスト元素化など、様々な観点から調べられている。ここではリチウムイオン導電性に着目し、表1に様々な LGPS 型イオン導電体の室温における導電率をまとめた。カチオン種としては、 Ge^{4+} を同族元素の Si^{4+} 、 Sn^{4+} に置換でき、 P^{5+} との比率を変えることもでき、LGPS 型物質群が存在する。導電経路のサイズ ($\text{P}^{5+} < \text{Si}^{4+} < \text{Ge}^{4+} < \text{Sn}^{4+}$) やリチウム量が増加し、イオン導電性が変化すると予想される。得られたカチオン置換体のイオン導電率は $1.2 \sim 14 \text{ mS cm}^{-1}$ を示す。結晶性や不純物量、測定に用いたペレット密度が異なるため絶対値比較は難しいものの、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (12 mS cm^{-1}) に対するイオン導電

性の向上は見られず、カチオン種による導電率変化の系統性にも乏しい。一方、アニオン置換を併用する場合、イオン導電率は $0.04 \sim 28 \text{ mS cm}^{-1}$ と大きく変化する。 Li-Si-P-S で S^{2-} の $1/6$ を O^{2-} に置換すると、イオン導電率は 6.7 mS cm^{-1} から 0.11 mS cm^{-1} に大きく低下する。小さく固い酸化物イオンを導入したためと解釈できる。一方で、 S^{2-} の $1/40 \sim 1/20$ とわずかに O^{2-} や Cl^- で置換(ドーピング)した場合には、導電率が $25 \sim 28 \text{ mS cm}^{-1}$ に達する。液体並の導電性を発現するイオン導電体でも、元素置換が導電性向上に有効であることを示す。ただ、 O^{2-} と同じく Cl^- も S^{2-} よりイオン半径と分極率が小さく、導電性向上の機構を解釈することは難しい。結晶構造解析から、構造内に含まれるリチウム量は Cl^- 置換で減少し、 c 軸拡散経路のボトルネックサイズが小さくなる。カチオン置換体のリチウム量と導電率の相関からも、リチウム空孔の増加が導電性向上の主要因とは考えにくい。

作製したイオン導電体試料は焼結体であり、粒内および粒界をリチウムイオンが移動する。 O^{2-} や Cl^- の一部が LGPS 構造内に導入されず、粒子表面や粒界に析出することで粒界抵抗が減少している可能性がある。高導電性材料では交流インピーダンス装置で粒内成分を粒界と分けて抵抗測定することが難しい。近年、 -100°C 程度までの温度領域まで、 100 MHz の高周波数領域からインピーダンス測定可能な装置が汎用化され、比較的容易に抵抗分離できるようになった。 Li-Si-P-S ペレットの粒内と粒界におけるイオン導電率を分離して求めると、 Cl^- 置換、 $\text{Cl}^-/\text{O}^{2-}$ 置換で粒内導電率が向上し、活性化エネルギーもわずかながら減少した⁽¹²⁾。精密な電気化学解析からも、イオン導電性の向上は粒界ではなく、粒内のイオン導電機構の違いに由来することが示されている。

上述した LGPS 型構造モデルは中性子・X線回折測定で決定した平均構造である。 $\text{Li}(1)$ 、 $\text{Li}(3)$ 位置に部分占有させたリチウムは c 軸方向に熱振動が広がっているが、実際にはいくつかの安定位置が存在している可能性がある。それらの相対座標、占有率、リチウム-空孔の配列が元素置換で変化している可能性があるが、それらの時間平均情報からは詳細な構造を決定することができていない。導入量が小さい Cl^- や O^{2-} については、占有位置の決定が難しく、 S^{2-} 位置をランダムに置換する構造モデルで解析されている。拡散経路内の特定のアニオン位置を占めるとすれば、可動イオン間もしくは可動イオン-骨格アニオン間の相互作用が有意に変化する可能性もある。中性子ラジオグラフィや NMR、第一原理分子動力学シミュレーションによる拡散係数解析からも、LGPS 型イオン導電体における Li-Li 相互作用の重要性が指摘されている⁽⁷⁾⁽¹³⁾。 10 mS cm^{-1} を超えるイオン導電性の発現機構を理解するには、電子顕微鏡による局所構造観察や単結晶試料を用いた精密構造解析が有用となる。電子線照射ダメージを軽減できる観察手法や、十分な大きさの単結晶育成手法など実験技術の進展が望まれる。計算科学手法で様々な構造モデルの安定性や導電性を調べることもより重要となっ

てくる。さらに、全固体電池では、電極と電解質との界面におけるイオン導電も性能に大きく影響する。界面では電気化学ポテンシャル差を駆動力とする原子・イオン相互拡散が生じ、材料内部とは異なる構造が現れることも想定される。材料開発と反応制御の両面において、局所的な構造設計が必要となる。

3. 酸化物系リチウムイオン導電体の探索

硫化物系リチウムイオン導電体は、既に高イオン導電性を発現する結晶構造が見いだされている。それらの構造を基に元素置換からさらなる高導電性物質を探索できる。酸化物系リチウムイオン導電体は、硫化物系よりも大気安定性に優れ、デバイス应用到にしているが、硫化物系よりもイオン導電性に乏しい。高イオン導電性を発現する結晶構造を見いだすことが必要である。手法としては、既知の結晶構造にリチウムイオンを導入することで、新規物質を作り出すことが一般的である。具体的には、ICSD(無機結晶構造データベース)やMaterials Projectなどに登録された構造から、構造中のイオン導電経路の有無を判断し、選定する。イオン導電性を示すことが分かれば、元素置換による最適化が進められていく。この戦略は、合成化学、理論計算、情報科学、いずれのアプローチにおいても有効である。これらを総じて、「結晶構造に基づく探索」と考えることができる。

一方で、これまでに知られていない組成や結晶構造を有する新材料は、「結晶構造に基づく探索」の開始点となり得るため、その重要度は高い。しかし、未知の組成と構造を有する材料の探索は、合成、理論、情報の全分野において難解な課題となっている。この探索では、目的の可動イオンに適したイオン拡散経路を形成する陽イオンおよび陰イオン副格子の選択から、その組成比率決定まで行う。そのため、ここでは「結晶構造に基づく探索」と対比して「組成に基づく探索」と呼称する。以下に著者らが取り組んだ、合成化学と情報科学を組み合わせたアプローチについて酸化物系リチウム導電体探索の研究例を紹介する⁽¹⁹⁾⁻⁽²³⁾。

(1) 結晶構造に基づく物質探索の最前線

リシコン(リチウム超イオン導電体)は酸化物系リチウム導電体の代表例であり、 γ - Li_3PO_4 型構造を中心に合成、計算、情報学的手法で擬二元系の物質群(Li-M1-M2-O)が網羅的に研究されており、探索の余地はほぼ無いと考えられていた⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。しかし近年、さらに複雑な組成系への展開が一つの可能性として指摘されている⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。リシコン系材料では、擬四元系(Li-Al-Si-Ge-P-O)においてイオン導電率が大幅に向上することが理論予測され、岩塩型材料では高エントロピー組成(Li-Mg-Co-Ni-Cu-Zn-O)における高イオン導電材料が報告された。新たな探索領域として複雑組成への期待は高まっているが実証例は限られる。著者らは、擬三元系リシコンにおいて元素組み合わせを系統的に変化させて合成し、擬二元系との比較検証を行った⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾。Li-Ge-P-V-O、

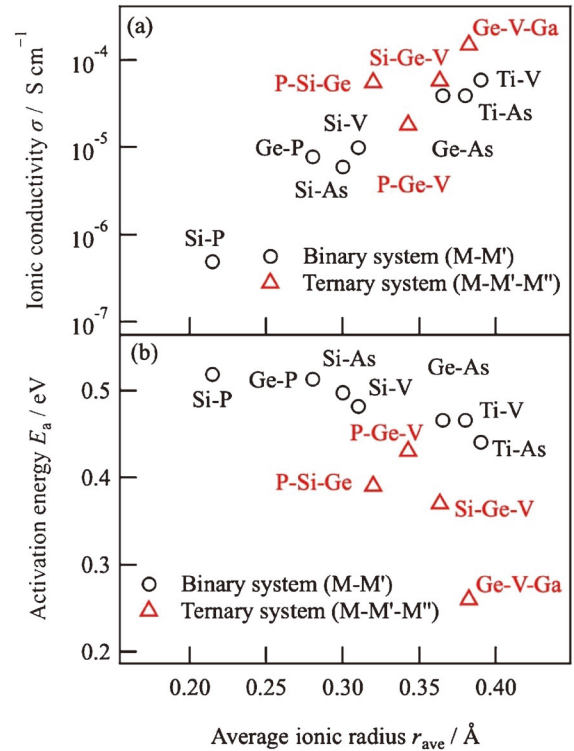


図2 擬二元系および擬三元系リシコンのイオン導電率(a)と活性化エネルギー(b)のリシコンを形成する陽イオンイオン半径の平均値に対するプロット。

Li-Ge-Si-V-O, Li-Ge-P-Si-O, Li-Ge-V-Ga-Oの四相図を選択し、擬二元系リシコン(Li-M1-M2-O)組成を開始点として、周辺のリシコン相の生成領域を調べた。

Gaを含有しない相図では、擬三元相図内の広い領域でリシコン相が生成することが分かった。 Ga^{3+} は他の元素と比べてイオン半径が大きく(0.47 \AA (0.047 nm), 四配位), 電荷補償のためにより多くのリチウムを構造内に含む必要があるため、狭い固溶域でリシコン相が生成したと考えられる。

図2に擬三元系リシコンのイオン導電率(σ)と活性化エネルギー(E_a)を骨格元素の平均イオン半径に対してプロットした図を示す⁽²⁰⁾。擬二元系材料で報告されている様に⁽²⁴⁾, 骨格元素の平均イオン半径とイオン導電特性が正の相関を示すことが分かった。一方で、同程度の平均イオン半径で比較すると、擬二元系材料とは異なった三元系材料の特徴が確認できる。特に活性化エネルギーの低下が著しく、擬二元系では全て 0.43 eV 以上の値となるが、擬三元系では 0.3 eV 以下の値を示す組成が確認された。最も高い特性を示したGe-V-Ga系では、 $1.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の高いイオン導電率と、 0.26 eV の低い活性化エネルギーを達成した。

さらにアレニウスプロット($\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T)$)における前指数項(σ_0)と E_a の相関を調べると、擬三元系材料は擬二元系と比べて、低い E_a と高い σ_0 を有することが明らかになった。組成の多元化により、活性化障壁の低減と同時に、イオン導電に寄与する正味のキャリア数を増大させることが、優れたイオン導電特性発現に寄与することが見いださ

れた。これらの結果より、さらなる組成の複雑化が、材料設計の有効な指針になることが実証された。

(2) 情報科学的手法を用いた組成に基づく探索

合成化学から情報科学的な手法まで、アプローチによらず、「組成に基づく探索」は最も難易度が高く、今のところブレイクスルーには至っていない。結晶構造が規定されないため、理論計算による具体的なイオン拡散障壁や拡散係数の算出は不可能である。元素の組み合わせと組成比だけから、結晶構造情報無しに、特定の組成において結晶相の安定性予測も困難である。この難問に対し、筆者らは京都大学の計算材料科学者と連携して機械学習の中でも推薦システムによる安定組成予測⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾と、合成化学の観点(元素選択)を組み合わせた、新物質探索法の開拓に取り組んできた⁽¹⁹⁾。推薦システムの活用により、Li-Ge-P-O系およびLi-Zn-Ge-O系において新規相を見だし、情報科学的手法の有効活用が物質探索の効率を向上させることを実証した。一方で、次の課題も浮かび上がってきた。具体的には、新物質のイオン導電率は室温で $\sim 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ であり、電池への実装には少なくとも2桁以上の特性向上が必要である。構成元素(相図)はイオン導電特性を考慮して選択するが、あくまで経験や感覚によるもので、定量性はない。さらに、探索対象の相図中のイオン導電率分布が未知であることも、原因の1つとして予想される。

そのため、任意の化学組成を有する材料のイオン導電率が予測出来ると、材料探索の成功に大きく近づくことが期待される。ここでは、化学組成情報からイオン導電率を予測する手法の開発とそれを用いた物質探索について紹介する⁽²³⁾。新規なイオン導電性結晶材料の発見には、未知の組成、構造かつ、イオン導電率が高い、という特徴を両立させる指針が必要である。任意の化学組成における導電率予測が可能となれば、推薦システムとの組み合わせで、その達成に近づく。ここでは、化学組成と導電率の相関解析の可能性に着目し、化学組成のみからイオン導電率を予測する機械学習モデルの構築を行った。既知のリチウム導電体、256件の化学組成と

室温におけるイオン導電率の組み合わせを学習データとした。目的変数を室温におけるイオン導電率に設定し、化学組成式から得られる特徴量⁽³⁰⁾を用いて回帰学習を行った。機械学習のアルゴリズムには、無機材料関連のマテリアルズ・インフォマティクス分野で広く用いられているランダムフォレストを選択した⁽²⁹⁾⁽³¹⁾⁽³²⁾。図3(a)にイオン導電率の予測結果を実データに対してプロットした。45°の対角線にデータが並ぶことが高い予測精度に対応するため、予測結果は比較的良好な精度を有する。平均平方二乗誤差(Root Mean Squared Error, RMSE)を見ると、学習データ、テストデータに対してそれぞれ $\text{RMSE}_{\text{train}} = 1.064$, $\text{RMSE}_{\text{test}} = 1.648$ であり、テストデータに対する予測精度は訓練データに比べてやや劣ることが分かった。

また、説明変数中では、有効イオン体積や分極率などが予測結果に強く影響することが分かった。機械学習モデルが、イオン導電体におけるボトルネックサイズや格子サイズ、元素の分極率の重要性を読み取ったと考えられる。この予測モデルは $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-MoO}_3$ 系擬三元相図中が比較的高いイオン導電率を示す事を予測した ($> 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$)。当該相図中では、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ 連結線上の一組成でリシコン型材料が報告されているが、 $(\text{Li}_{4-2x}\text{Mo}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4; x=0.25)$ ⁽³³⁾、ほとんどの組成領域は未開拓領域となっていた。

$\text{Li}_{4-2x}\text{Mo}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$ の生成相とイオン導電特性を図3(b)まとめる⁽³³⁾⁻⁽³⁵⁾。 Li_4SiO_4 への Mo 固溶はイオン導電率を3桁程度増大させた。また、リシコン単相の生成領域 ($x=0.2\sim 0.4$)は、比較的高いイオン導電率を示した。しかし、機械学習によるイオン導電率予測の値 ($> 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$)とは二桁程度乖離し、機械学習モデルの予測精度に改善の余地があることが分かった。現状では「組成に基づく探索」から、デバイスに実装可能な高イオン導電性材料は得られていない。国内外問わず、合成化学、計算化学、情報科学、様々な事例が報告されているが、目標に掲げる物質探索の効率化は未だに実現していない。既存の利用可能なデータベースを用いたアプローチは一通りの検証が終わり、現状で行える手法の限界に近づいてきたとも考えられる。

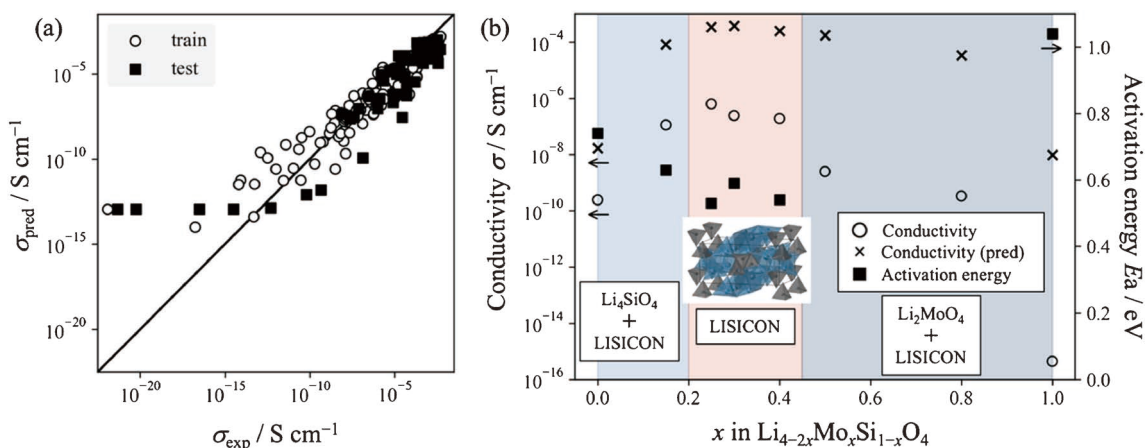


図3 機械学習モデルによるイオン導電率予測値(σ_{pred})の実験データ(σ_{exp})に対するプロット(a)と $\text{Li}_{4-2x}\text{Mo}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$ の室温イオン導電率(σ)、活性化エネルギー(E_a)と相同定結果の組成(x)依存性(b)。

非磁性半導体 FeSi における強磁性金属表面の 発現とスピンオービトロニクス機能

金澤直也* 平山元昭**

1. はじめに

現代のエレクトロニクスは、物性物理学とともに急速に発展してきている。およそ70年前は1台のコンピュータに対して建物を埋め尽くす数の装置を必要としていた。しかし現在では、トランジスタ、レーザー、液晶、磁性多層膜、光ファイバー、CCD(電荷結合素子)、発光ダイオードなどノーベル賞級の革新的な物質・素子の発見によって、手のひらサイズのスマートフォンで格段に速く、より大量の情報を処理することができている。さらに技術は発展し続け、メタバースといったオンライン上の仮想空間サービスまで登場し、まさに映画で描かれるようなバーチャル世界がすぐそこに迫っている。

情報エレクトロニクスの基盤である半導体は身の回りの電化製品や自動車などあらゆる場面で使われるようになり、経済発展の未来を左右するキーテクノロジーとなっている。しかし、Mooreの法則で予想される半導体の集積度も頭打ちになる可能性が示唆され、次世代エレクトロニクスが高度なバーチャル世界を支え切れるかという技術面の障壁が囁かれている。これを解決するために、ハードウェアの観点からは、大きく3つのアプローチが提案されている(例えば、IEEE International Roadmap for Devices and Systems)。1つ目は、微細化技術の向上や3次元化によってまだまだ集積度は上げられるという Mooreの法則を推し進める More Moore と呼ばれる戦略である。そして2つ目は、センサなどの周辺素子を半導体と組み合わせて多機能化を図る More than Moore の戦略と呼ばれている。最後3つ目が、新物質・新原理に基づく素子開発を目指す Beyond Moore という戦略となっている。特に、現代社会が直面するエネルギー・環境資源の観点から、3番目の新物質開発を基軸とした

省電力デバイスの開発が期待されている。情報量の爆発に付随してIT機器の消費電力は増加の一途をたどっており、将来的には全体の消費エネルギーの数割を占めるようになるとも言われている。その一方で、2050年までに温室効果ガスの排出を実質ゼロにするというカーボンニュートラル政策まで打ち出され、エネルギー問題を解決しない限り情報化社会はこのまま成長を続けることができなくなる懸念が出てきている。

その中でも近年急速に発展している物質中のトポロジーの概念が、エレクトロニクスにおける物質革新を起こすのではないかと期待されている。トポロジーは連続変形で変わらない図形の性質を調べる幾何学である。トポロジーを説明する有名な例として、ドーナツとマグカップの関係が挙げられる。ドーナツとマグカップは連続的に移り変わることができ、トポロジーの観点では同じ形であると分類される。このような連続変形ではオイラー標数 χ や穴の数といった種数 g が不変な量となり、トポロジーにおいてはこれらの整数で図形が特徴づけられ分類される。(多面体における頂点、辺、面の数をそれぞれ v , e , f とした時に、オイラー標数は $\chi = v - e + f$ で定義される。オイラー標数と種数の間には $\chi = 2(1 - g)$ の関係がある。)トポロジーの概念は、物性物理学においては欠陥の分類学⁽¹⁾や量子ホール効果の解釈⁽²⁾に用いられてきた。ともに巻き数や Chern 数といった整数で特徴づけられるような秩序構造が現れ、トポロジカルな状態が相転移⁽³⁾⁻⁽⁵⁾や電気伝導特性⁽²⁾に決定的な影響を与えていることが発見された。これらの発見に対し、2016年に David J. Thouless, F. Duncan M. Haldane, J. Michael Kosterlitz の3氏にノーベル賞が授与された。そして現在ではこれらの研究を端緒として様々なトポロジカル状態が発見されてきた。特に、スキルミオンという渦状のスピン構造⁽⁶⁾やトポロジカル絶縁体という中身は絶縁体、表面は金属という特殊な電子

* 東京大学工学系研究科物理工学専攻; 講師, **東京大学工学系研究科附属量子相エレクトロニクス研究センター (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

Emergence of Ferromagnetic Metal Surface State in a Nonmagnetic Semiconductor FeSi and Its Spin-orbitronic Functionality; Naoya Kanazawa*, Motoaki Hirayama** (*Department of Applied Physics, The University of Tokyo, Tokyo. **Quantum-Phase Electronics Center, The University of Tokyo, Tokyo)

Keywords: FeSi, topology, Rashba effect, spin-orbit torque, magnetoresistive random-access memory (MRAM)

2022年6月1日受理[doi:10.2320/materia.61.671]

状態⁽⁷⁾が室温でも安定に実現されている。ドーナツとマグカップの関係のように、トポロジカル状態は変形に対してロバストな性質を示す。例えばスキルミオンは電流によって壊れず、不純物といった障害も変形によって回避して流れることができる⁽⁸⁾。またトポロジカル絶縁体では試料の形によらず表面でエネルギーのロス無しに電気を流すことを可能にする⁽⁷⁾。

実際にこれらのトポロジカル物性を利用したメモリが実験室レベルで開発されつつあり⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾、トポロジーに起因した省電力性と安定動作の実装が期待されている。しかしトポロジカル物質は、重元素・レアメタル固有の強いスピン軌道相互作用によってそのトポロジカルな電子状態が実現されており、原子番号が大きな希少かつ毒性の高い元素を多く含んでいる。そのため、現状を打破するトポロジカル物質の開発が重要な課題である。

本研究はトポロジカル物性を示すありふれた元素の化合物の開拓に挑戦した。その結果、地球上にありふれた元素である鉄(Fe)とシリコン(Si)の1対1の化合物FeSiにおいて新しいトポロジカル表面状態を発見した⁽¹³⁾。特に、比較的原子番号が小さいにも関わらず、40 meVにもおよぶ強いRashba型のスピン軌道相互作用(Spin-Orbit coupling: SOC)が表面に発現し、一方向性磁気抵抗効果(Unidirectional Magneto-Resistance: UMR)やスピン軌道トルク(Spin-Orbit Torque: SOT)を介した電流誘起磁化反転といったスピンオービトロニクス機能が実現できることを明らかにした。以下では、これらの結果について紹介する。

2. スピンオービトロニクス機能

磁性体接合界面における巨大磁気抵抗効果の発見⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾をきっかけとして、スピントロニクス分野が急速に発展してきた。スピントロニクスは、電子の持つ電荷の自由度に加え、磁性の起源となるスピンの自由度を同時に利用することで、現在のエレクトロニクスを大きく発展させる技術として期待されている。特にその中心課題となっているのが、磁化状態の電気的検出や制御技術の向上である。巨大磁気抵抗効果の発見により磁化方向を高精度に検出することが可能になり、ハードディスクドライブに記録された磁化情報(磁化の向きが情報ビットに対応)を読み出すことができるようになった。一方で、情報の書き込みに対応する磁化方向の制御方法は、電流によって誘起された磁場を用いており、素子の省電力化や微細化を阻害している。

これに対して近年新たな磁化制御方式が提案され、不揮発性磁気メモリMRAM(Magneto-resistive Random Access Memory)に新たな展開がもたらされている。その1つがスピン移行トルク(Spin Transfer Torque: STT)による電気的磁化制御技術である⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。図1(a)のように、MRAM素子は大きく3種類の層で構成されており、それぞれ、情報を書き込む記憶層、記憶層の情報を判別するための参照層、そしてそれらを隔てる絶縁層(トンネル障壁層)となっている。例えば、参照層から記憶層の方向に電流を流すと、参照層の磁化の向きにスピン偏極した電流が記憶層に流れ込み、スピン偏極流と記憶層の磁化との交換相互作用により、記録層の

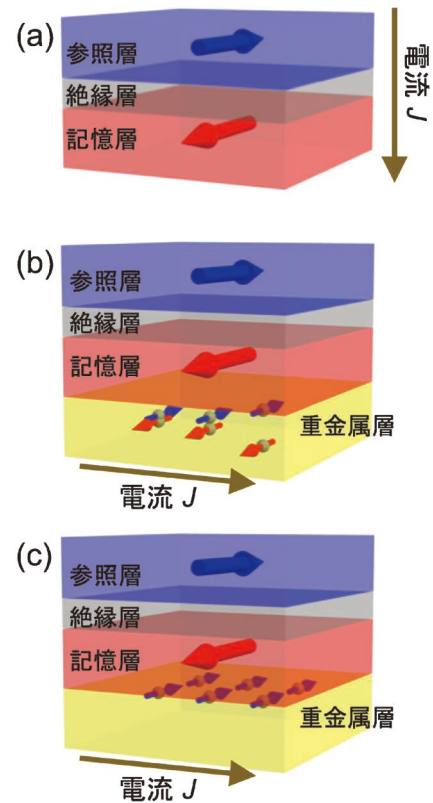


図1 MRAM素子における電流による磁化制御方法。(a) スピン移行トルク(STT)方式。記憶層の磁化の向きを変化させるために、垂直方向にスピン偏極した大きな電流を流す。(b) 重金属層に電流を流したときに生じるスピンホール効果を利用したスピン軌道トルク(SOT)方式。(c) 重金属層に電流を流したときに記憶層との界面に発生するスピン蓄積を利用したSOT方式。(オンラインカラー)

磁化の向きが参照層の磁化の向きに揃えられるようになる。この磁化方向の回転力はスピン移行トルク(STT)と呼ばれている。このような電気的磁化制御技術を用いると、従来の磁場制御手法と比べて、高いスケラビリティや低消費電力性を実現することができる。しかし、デバイスの耐久性や安定性について課題がある。記憶層の磁化の向きを反転させる大きな書き込み電流によって、絶縁層を破壊してしまうことが生じる。そのためより高効率な磁化反転の実現が必要である。一方で磁化反転が低電流で容易に起きてしまうと、記憶層の磁化方向を読み出す際に流す電流によって、誤って記憶層の情報を書き換えてしまうことが起きてしまう。(参照層と記録層の磁化の向きが平行か反平行かで抵抗率が変わる「トンネル磁気抵抗効果」を用いることによって情報の読み出しを行う。)

そしてSTT方式の欠点を解決する新たな電気的磁化制御手法が提案された。この手法はスピン軌道トルク(SOT)と呼ばれる磁化回転力を利用しており、スピンホール効果やEdelstein効果といったスピン軌道相互作用(SOC)を起源に持っている⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。どちらの場合も素子の構造は同じであり、図1(b),(c)のようにになっている。記憶層の磁性体にTa, W, Ir, Ptといった強SOCを示す重金属を接合し、その面内方向に電流を流すと、記憶層/重金属層の界面にスピンの蓄積する。この電流によって誘起されたスピンと記録層の磁

化の間で角運動量の受け渡しが生じ、磁化にトルクが働く。SOT方式により、書き込み電流と読み取り電流の経路を分離することができ、MRAMの耐久性や安定性が格段に向上することが期待されている。このようにSOCを介して電子の持つ軌道の自由度を積極的に活用することで、より高効率な磁化制御技術の実現が可能になる。特に軌道自由度の中心的な役割を果たしていることから、スピノートロニクスという新たな分野へと展開している⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。

3. 巨大Rashba効果を示す物質の設計

より少ない電流で効率的にSOTを誘起するためには、巨大なスピンホール効果またはEdelstein効果の設計が重要となる。これら2つの効果は分離することが困難で、どちらの寄与が主要な要因になっているかはわからないが、ここではEdelstein効果に焦点を当てて物質設計指針について考える。

物質界面は、その上下で構成元素や結晶構造が変化するため、非対称的な構造になっている。このような空間反転対称性が破れた系においてはRashba効果と呼ばれる反対称的SOCが発現する⁽²⁰⁾。模式的に表したものが図2(a)である。正負に帯電したカチオンとアニオンの層に挟まれた極性を持った領域における電子の運動を考える。 $+\hbar\mathbf{k}$ の運動量を持った電子に対して、電子が静止して見えるような座標系を基準にすると、周りのイオンが負の方向に運動する状況になる。言い換えると、静止している電子の周囲において電流 \mathbf{J} が流れ、 $+y$ 方向に実効的な磁場 \mathbf{B}_{eff} が発生する。同様に、 $-\hbar\mathbf{k}$ の運動量を持った電子に対しては $-y$ 方向に実効的な磁場 \mathbf{B}_{eff} が生じることがわかる。この相対論的效果から生じる実効磁場によってスピン縮退が解け、図2(b),(c)のようにバンド分裂が起こる。特に、実効磁場の向きは電子の運動量 $\hbar\mathbf{k}$ と分極 \mathbf{P} に対して垂直であり、運動量の向きに対して反対称的に振舞う。実際にRashba効果を表すハミルトニアンは $H_{\text{R}} = \alpha_{\text{R}}(\hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\sigma}$ と表される。 $(\alpha_{\text{R}}$ はRashba係数、 $\hat{\mathbf{z}}$ は分極方向、 $\boldsymbol{\sigma}$ はPauli行列を表す。)結果、Fermi面におけるスピンは渦状に偏極し(図2(c))、電流を流すとその印加方向に応じてスピン密度に偏りを引き起こすことができる。図2(b),(c)の場合は、 $+x$ 方向($-x$ 方向)に電流を流すと $+y$ 方向($-y$ 方向)を向いたスピンの密度が増加する。このようなRashba効果に由来した電流誘起スピン蓄積現象、広義的には電荷-スピン変換現象をEdelstein効果という⁽²¹⁾。

効率的なスピン蓄積の実現には、スピン分裂が大きい(実効磁場が大きい)物質設計が必要である。原子番号が大きい元素で物質が構成されていると、原子核の大きな電荷によって誘起される実効磁場が増大される。そのため、一般にSOT方式のMRAMの接合層には重金属元素が用いられている。また最近では完全にスピン偏極したトポロジカル絶縁体表面の有用性も明らかになった⁽²²⁾。しかし、トポロジカル絶縁体も含め、これらの候補物質に含まれる重元素は概して希少性や毒性、環境負荷といったリスクを伴い、今後の半導体基盤に広く使用するには資源の観点から課題がある。ありふれた軽元素を用いて、巨大Rashba効果やトポロジカル

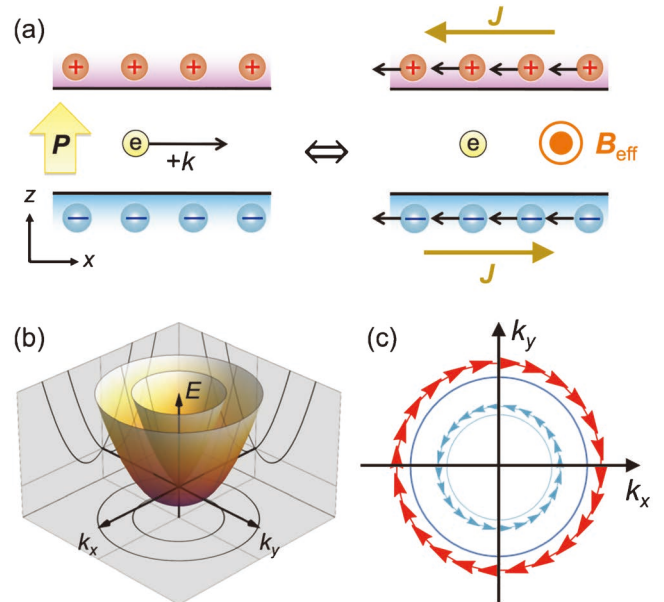


図2 空間反転対称性の破れた系におけるRashba効果の発現。(a) Rashba効果発現の模式図。(b) スピン分裂したバンド分散。(c) フェルミ面におけるスピン偏極。(オンラインカラー)

物性を示す物質開拓が求められている⁽²³⁾。

4. 非磁性絶縁体FeSi表面における強磁性金属状態の発現

前述の通り、本研究では地球上にありふれた元素であるFeとSiでできた化合物FeSiの表面に巨大Rashba効果を実現し、MRAMに応用可能な電流誘起磁化反転現象を実証した⁽¹³⁾。

FeSiはB20型構造と呼ばれるキラルな立方晶の結晶構造を持っている。図3(a)は[111]軸方向から見た結晶構造を示している。原子がらせん階段状に配列していて、逆向きに配列した構造とは重ね合わせることができず、結晶には左手系と右手系の2種類が存在している。本研究ではFeSi表面物性を明らかにするために、バルク状態の体積割合を抑制した厚さ60 nm以下の薄膜を合成した。図3(b)のように、絶縁性Si(111)基板上に、分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy: MBE)法を用いてFeSiをエピタキシャル成長させ、さらに表面酸化や汚染防止のためにMgOの保護キャップ層をスパッタリング法によって堆積した。FeSi層は<111>方向に揃って結晶成長しているが、同結晶構造を有するMnSiと同じように左手系と右手系の2種類のキラル結晶ドメインが混在している⁽²⁴⁾。

FeSiは20世紀半ばから精力的に研究された有名な物質である。図3(c)のように、第一原理バンド計算ではFeSiは単純な非磁性の狭ギャップ($E_{\text{g}} \sim 100$ meV)絶縁体であると予測された⁽²⁵⁾。しかし、FeSiは非自明なスピンや電荷の動的挙動を示すことから強相関効果の重要性が指摘されてきており⁽²⁶⁾、現在もまだ完全な結論には至っていない。例えばFeSiは高温で大きな帯磁率を示し、Feあたり数Bohr磁子

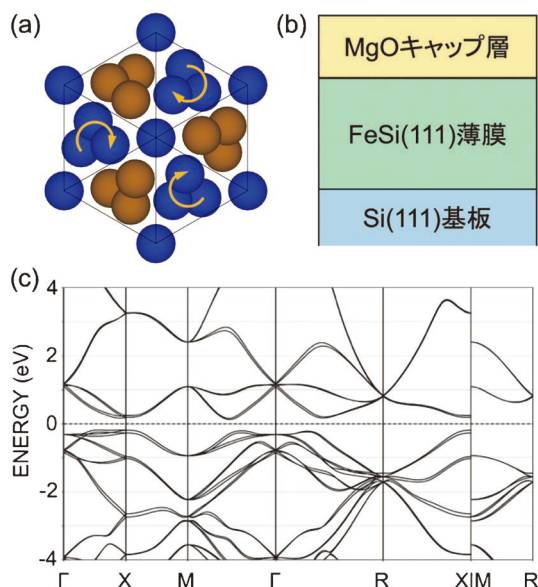


図3 (a) [111] 方向から見た FeSi のキラルな結晶構造. (b) 実験で用いた FeSi 薄膜試料の概略. (c) スピン軌道相互作用を考慮した FeSi のバルクバンド. (オンラインカラー)

の大きな磁気モーメントが存在することが示唆されている⁽²⁷⁾. またバンドギャップよりもかなり低い温度 (200 K) で絶縁体から金属にクロスオーバーする⁽²⁸⁾. (温度上昇過程において絶縁体金属転移を起こす.) 本研究結果とは直接の関係はないが, 指摘されてきた強相関効果とトポロジカル表面状態の関連はととても興味深い課題である. いずれにせよ, FeSi の基底状態は非磁性絶縁体である.

本研究では, 電気伝導特性や磁化特性, 偏極中性子反射率測定といった実験手法を組み合わせることによって FeSi 表面状態を明らかにした. 図 4(a) は様々な膜厚の FeSi 薄膜が示す抵抗率 ρ_{xx} の温度依存性を表している. 本来, 物質固有の値であるはずの抵抗率が膜厚を厚くするほど大きくなっている. これは表面に金属伝導状態が表れていることを示唆している. 図 4(c) に模式的に示したように, 表面に金属状態がない通常の物質であれば, 膜厚を薄くして電流が流れる断面積を小さくしていくと, 電気の流れやすさであるシートあたりの電気伝導度 $\sigma_{xx}^{\text{sheet}} = t/\rho_{xx}$ も単調に減少し, 膜厚 $t=0$ の極限では伝導度も 0 になる. 一方で, 表面にバルクと異なる伝導状態が発現する場合, 膜厚に依存しない表面の寄与が常に存在するため, 伝導度を膜厚 $t=0$ の極限に外挿すると表面の 2 次元伝導成分に対応する有限の値が現れることが期待される. 実際に FeSi の抵抗率をシートあたりの伝導度に変換し, 膜厚に対してプロットすると, バルクの電気伝導度を表すグラフ傾き σ_{3D} だけではなく, 表面伝導を示す有限の切片成分 σ_{2D} が観測される.

またホール伝導測定や磁化測定, 偏極中性子反射率測定によって, 表面に強磁性状態も共存していることを明らかにした. 図 5(a), (b) は様々な膜厚の FeSi 薄膜におけるホール伝導度 σ_{xy} と Fe 原子あたりの磁化 M の磁場依存性の測定結果である. 磁化は SQUID 技術 (Quantum Design 社 MPMS 装置) により測定している. 驚くべきことに, 非磁性体として

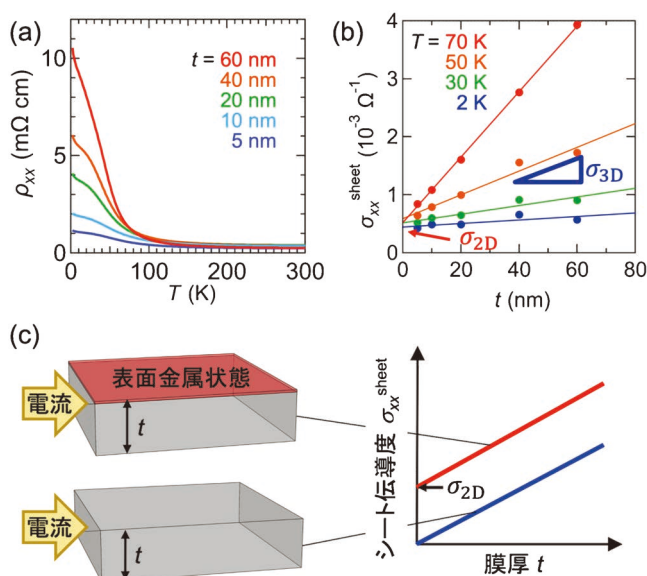


図4 FeSi 薄膜の電気伝導特性. (a) 様々な膜厚の試料における電気抵抗率 ρ_{xx} の温度依存性. (b) 各温度におけるシートあたりの電気伝導度 $\sigma_{xx}^{\text{sheet}} = t/\rho_{xx}$ の膜厚依存性. 傾きは膜厚に比例するバルクのシート伝導度 $\sigma_{3D}t$ に対応し, 切片は膜厚に依存しない表面のシート伝導度 σ_{2D} に対応する. (c) 表面金属状態がある場合とない場合のシート伝導度の膜厚依存性の振舞いを表した模式図. (オンラインカラー)

知られていた FeSi に面直磁気異方性を示す強磁性状態が存在していることがわかった. さらに抵抗率の場合と同様に, 物質固有の値であるはずのホール伝導度 σ_{xy} と磁化 M が膜厚に対して大きく変化しており, 強磁性状態が表面にのみ存在していることが示唆された. シートあたりの物理量に直して同様の解析を行うと, 膜厚が 5 nm から 60 nm に 1 桁以上変化しているにも関わらず磁化の大きさがほぼ一定となり, 非磁性バルクの表面に強磁性状態が発現していることが確かめられた. ここで, FeSi の表面にのみ強磁性磁化が存在しているため, 磁化の総量が少なく, 磁化測定では精度が出ていないためホール抵抗率のデータと完全には一致していない.

さらに, 偏極中性子反射率測定によって表面強磁性磁化の分布を直接観測することに成功した. 薄膜面に平行にスピン偏極させた中性子線を小さな入射角で照射すると, 中性子線は原子核からの散乱だけではなく, 磁気モーメントからも散乱を受けるため, 屈折率が磁化方向によって変化する. この中性子線の屈折率変化を利用することで, 磁化が膜厚方向にどのように分布しているかを特定することができる. 実際は図 6(a) のように, 外部磁場 H_{\parallel} によって磁化の方向を面内に強制的に倒し, 中性子線のスピン偏極の向きを磁場に対して平行にした場合と反平行にした場合の中性子線の反射率 (R^+ と R^-) の違いをモデルフィットすることで, 膜厚方向の散乱長密度を算出できる⁽²⁹⁾.

図 6(b), (c) は FeSi 薄膜における偏極中性子線の反射率スペクトル (R^+ と R^-) とモデルフィットで得られた散乱長密度の結果である. 中性子線のスピン偏極方向によって反射率スペクトルが異なり, 磁化によって屈折率変化が生じていることを表している. 実際にモデルフィットの結果も, 膜厚方

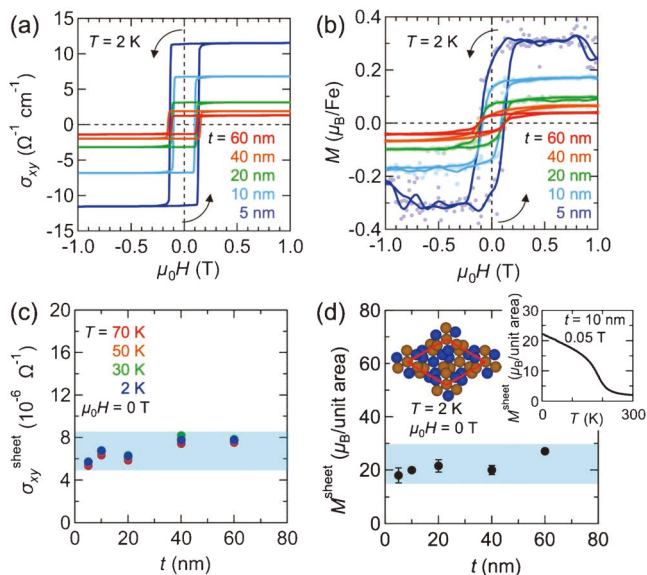


図5 FeSi 薄膜の磁気伝導特性と磁化。(a), (b)様々な膜厚の試料におけるホール伝導度 σ_{xy} と Fe あたりの磁化 M の磁場依存性。様々な膜厚の試料におけるの磁場依存性。(c), (d) 各温度におけるシートあたりのホール伝導度 $\sigma_{xy}^{\text{sheet}}$ とシートあたりの磁化 M^{sheet} の膜厚依存性。どちらもほぼ膜厚に対して一定の値を示していることから、表面にのみ強磁性磁化が発現していることがわかる。(オンラインカラー)

向の元素分布の違いを表す核散乱長密度以外に、FeSi とキャップ層 MgO との界面に明瞭な磁気散乱長密度が観測された。結晶表面粗さを考慮して、表面強磁性層の厚さを見積ると、約0.35 nm という3原子層程度の限られた厚さに強磁性磁化が存在していることがわかった。

FeSi の特徴的な表面状態を明らかにするために、FeSi スラブに対してスピン軌道相互作用を考慮した第一原理計算を行った。図7(a), (b)は常磁性状態におけるバンド構造とスピン偏極した Fermi 面を表している。バルクバンドはエネルギーギャップが開いた絶縁体状態であるが、太線で示した表面バンドは Fermi 準位を横切る金属状態となっている。特に $\bar{\Gamma}$ 点まわりにおいて Rashba 分裂に特徴的なスピン分裂が見られ、その大きさは重元素が不在にも関わらず約35 meV にも及ぶ。また実際に Fermi 面上のスピンは大まかに渦状に偏極していることがわかる。また表面の電子軌道を可視化すると、表面の原子核位置から変位して浮き上がったような分布を形成していることがわかる(図7(c))。これは Fe と Si の原子間に広がった共有結合軌道(図7(d))が表面において切断され、電子軌道が表面においても原子核位置から外れた位置に存在していることによる。このような双極子状の電荷分布(表面分極 P)が表面に強いポテンシャル勾配をもたらし、巨大な Rashba 効果を引き起こす起源となっている。

ここで表面 Fermi 面のスピン分極を詳しく見てみると、Rashba 型の渦状スピン偏極以外にも、運動量に対して反対称的なスピン偏極状態が重畳している。これらの寄与を分解すると、図7(e)のようにスピンの動径方向を向いたスピン偏極と3回対称の面直スピン偏極も共存していることがわかる。それぞれの寄与は、キラルな結晶構造と(111)面の3

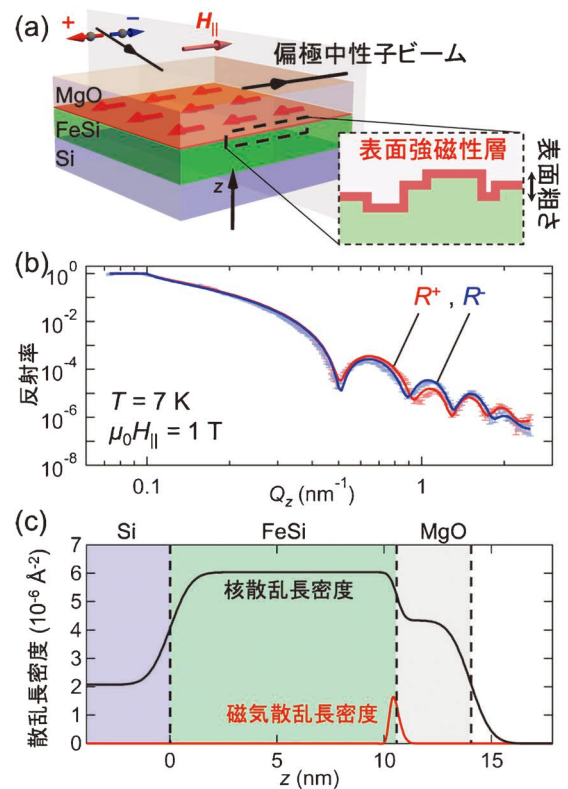


図6 FeSi 薄膜における磁化分布測定のための偏極中性子反射率実験。(a)実験セットアップの概略。+/- 方向にスピン偏極させた中性子ビームを低角入射したときの反射率(R^+ / R^-)を測定する。外部磁場1Tを薄膜面内に印加し、強磁性磁化を磁場方向に強制的に倒している。(b)中性子反射率スペクトル。(c)反射率スペクトルをモデルフィットして得られた核散乱長密度と磁気散乱長密度。強磁性磁化がFeSiとMgOの界面にのみ存在していることがわかる。(オンラインカラー)

回対称性を反映したスピン軌道相互作用に起因している⁽³⁰⁾。

また B20型構造の(111)面は4種類の終端が存在し、どの終端が実際に安定であるかは直接観測が必要である。ここでは Fe が密な原子層が最表面となる場合を紹介しているが、異なる終端の場合の計算結果については文献(13)を参照されたい。

実験的にもこの特徴的なスピン偏極を観測することができる。前述の通り、Rashba スピン分裂した電子状態に電流を流すと、電流の方向に従ってスピン蓄積が生じる(Edelstein効果)。この状態にさらに外部磁場を印加すると蓄積スピンと磁場との相互作用が働き、磁場によって伝導度が変化する⁽³¹⁾。単純な描像では、蓄積スピンの向き(磁気モーメントと逆方向であることに注意)と外部磁場の向きが平行である時は、反平行の場合と比べて Zeeman エネルギーを損するため、磁場はスピン蓄積を阻害するように働く。すなわち、磁場によって抵抗率が高くなる。このように磁場の存在下で、電流を流す方向(正負)によって抵抗率が変化する「一方向性磁気抵抗効果(UMR)」が生じる。これは反対称的 SOC の帰結と言える。そして、磁場方向を回転させて UMR 測定を行うことで、電流方向のスピン偏極の向きを特定することができる⁽³²⁾。電流誘起スピン蓄積を決定する最も大きな Fermi 面を図8(a)に示した。電流を $\pm k_x$ 方向に流した時の

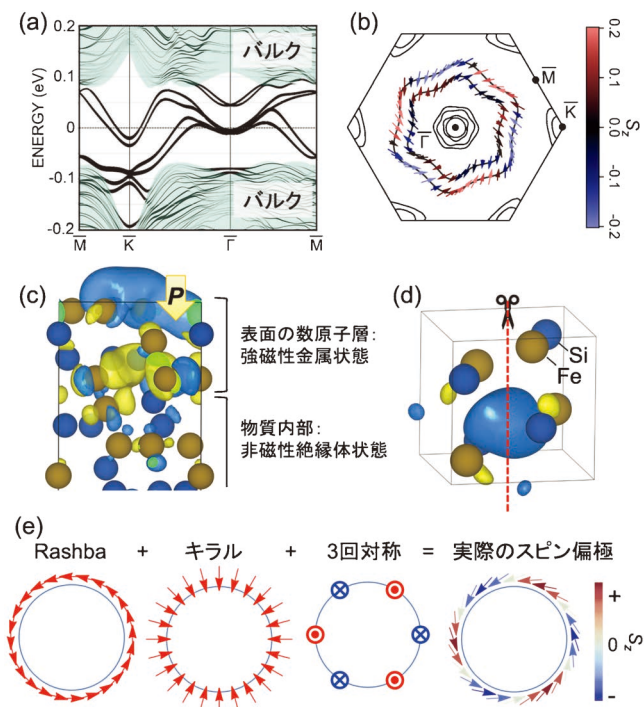


図7 FeSi 薄膜表面の電子・スピン状態. (a), (b) FeSi スラブ (常磁性状態) のバンド構造とフェルミ面のスピン偏極状態. バンド構造における線の太さは表面原子からの寄与の大きさを表している. (c), (d) 可視化した表面状態の電子軌道とバルクの電子軌道. 模式的に切断を表しているが, 実際の(111)面は対角方向に切断が生じている. 一方で, FeSi の場合はどの結晶表面でも同様の強磁性金属状態が期待できることにも注目されたい. (e) フェルミ面におけるスピン偏極の模式図. (オンラインカラー)

抵抗率の差 $\Delta\rho_{xx} = \rho_{xx}(J\parallel + k_x) - \rho_{xx}(J\parallel - k_x)$ を, 電流に対して垂直面内において磁場方向を回転しながら測定すると, 図8(b) となると期待される. すなわち, Rashba 型渦状スピン偏極と3回対称の面直スピン偏極の重ね合わせ状態に由来して, 蓄積スピンの向きが y 軸方向から z 軸方向に傾いていることを検出することができる. 実際の測定結果も, 図8(c) に示すように, 図8(b) の期待通りの磁場角度依存性を検出することができており, 計算で予測されたスピン偏極状態を検出することができた.

ここで, UMR 測定手法と測定結果についていくつかコメントする. まず, 電流方向に対する抵抗率差 $\Delta\rho_{xx}$ は2次高調波測定によって見積もった. 低磁場かつ低電流の範囲では, UMR は磁場と電流の両方に対して線形に増大する ($\Delta\rho_{xx} = \tilde{\gamma} H J$). そのため交流電流 $J_0 \sin(2\pi f t)$ を入力すると出力電圧に2次の非線形応答が現れる ($V_{2f}^f = \Delta\rho_{xx} J = \frac{1}{2} \tilde{\gamma} H J_0^2 \sin(4\pi f t - \pi/2)$). 今回は2次の非線形抵抗の虚部 $\text{Im}[\rho_{xx}^f]$ を測定することによって UMR を評価している. 次に, キラル結晶構造に由来した動径方向のスピン偏極は観測されなかった. これは, 薄膜に左手系と右手系のキラルドメインがほぼ同じ割合で存在しているために, 動径方向に対して内向きと外向きのスピン偏極が共存しており, 互いに打ち消しあってしまったと考えている. 最後に, 強磁性磁気転移温度 ($T_N \sim 200$ K) 以下においては UMR 効果が観測されていない. これは, 交換分裂によってスピンの向きがほぼ磁化方向に揃えられ, 反対称的なスピン偏極が摂動的にしか重畳されていないことにより, UMR を測定するような低電流密度 ($J \sim 1 \times 10^8$ A/m²) では電流方向に対して反対称なスピン蓄積を十分に引き起こすことができず, 小さな信号を検出できなかったためであると考える.

このような UMR 効果はいわゆる整流効果であり, ダイ

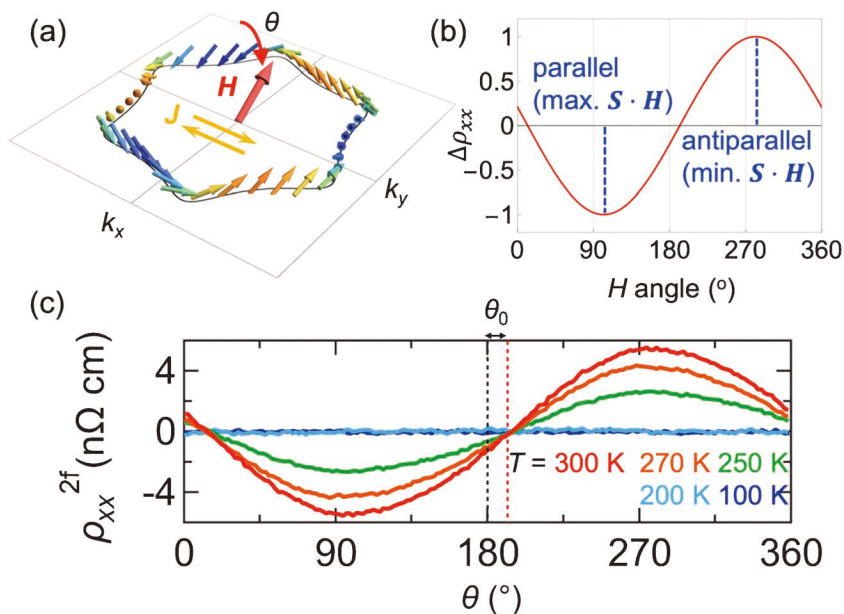


図8 FeSi 表面スピン偏極の一方方向性磁気抵抗効果(UMR)による検出. (a) 表面スピン偏極の模式図と実験セットアップの概略. (b) 期待される UMR の磁場角度依存性の振舞い. (c) 実験で得られた UMR の磁場角度依存性. 通常の Rashba 型スピン偏極であれば, スピンは表面と平行な面内方向を向くために, オフセット角 θ_0 は0となるが, (111)面の3回対称性を反映したスピン軌道相互作用によってスピン偏極が変調され, θ_0 が有限の値を示している. (オンラインカラー)

オードの性能には匹敵しないものの、物質の対称性を利用しているため pn 接合を作製する必要はなく、さらに外部磁場によって自在に整流性を制御することができる⁽³³⁾。近年では対称性制御に基づいた様々な UMR 効果が発見されており、超伝導スイッチングなど新たな物性機能開拓に繋がっている⁽³⁴⁾。

5. 電流による FeSi 表面磁化スイッチング

強磁性磁化状態と巨大な Rashba 効果が共存する FeSi 表面において電流による磁化スイッチングを実現した。図 9 (a)のように弱い外部磁場(この例では0.02 T)を電流と平行方向に掛けた状態において、大きなパルス電流(パルス幅0.11 ms)を印加することでどのように磁化状態が変化したのかを低電流密度(約 $1 \times 10^9 \text{ A/m}^2$)のホール抵抗測定によって検出した。図 9(b)は、横軸をパルス電流密度の大きさ、縦軸をパルス電流印加後に測定したホール抵抗率(磁化の向きに対応)を表したグラフである。パルス電流密度 J_{pulse} を増加させていくと、 $1.6 \times 10^{11} \text{ A/m}^2$ のあたりでホール抵抗が正から負に符号変化し、磁化の向きが反転したことがわかる。同様にパルス電流密度 J_{pulse} を減少させ逆方向に大きな電流を流すと、 $-1.6 \times 10^{11} \text{ A/m}^2$ において反転された磁化の向きが元に戻ることがわかった。この磁化反転は電流によって何度も繰り返し引き起こせることができる。実際に閾電流密度 $|J_{\text{pulse}}| = 1.6 \times 10^{11} \text{ A/m}^2$ 以上のパルス電流を図 9(c)のように正負の任意の方向に流し(図中の垂直線に対応)、同様に磁化方向を低電流密度のホール抵抗測定(図中の三角に対応)によって検出すると、図 9(d)のように磁化上下方向を再現性良く制御することができた。

FeSi 表面における磁化反転機構はダンピング型 SOT に由来している。支配的な Rashba 型のスピン分裂に由来し、 x 方向の電流を流すと y 方向のスピン蓄積 S_y が生じる。磁化 M との相互作用の結果、磁化に $\tau_{\text{DL}} \propto M \times (S_y \times M)$ の SOT

が働き、図 9(a)の青矢印のように磁化が回転する。外部磁場を印加しているのは、トルクによって磁化が回転し続けることを防ぎ、特定の方向で磁化の回転を止めるためである。UMR 測定では電流誘起のスピン蓄積 S_y が観測できなかったが、電流密度を3桁大きくしたことにより強磁性磁化成分に埋もれていた Rashba 型スピン偏極が顕在化し、SOT が働くようになったと考えられる。

今回観測された電流誘起磁化反転現象は FeSi 表面で完結しており、これは資源や製造コストの観点からも重要である。磁性層にも希少金属が使われていないだけでなく、通常の SOT 方式 MRAM で使用される希少な重金属の接合層が必要ない。これは、他の磁性金属とは異なり、重金属を接合させなくても FeSi 表面状態が既に巨大な Rashba 効果を有しているためである。室温での安定動作や省電力化に向けて磁気転移温度の上昇や閾電流密度の抑制といった課題はあるが、本結果はありふれた元素の化合物でも強 SOC 物性を実現できる可能性を切り開いたと言え、今後の物質開拓が期待される。

6. まとめと展望

情報社会の急速な発展に伴い、高性能、省エネルギー、省資源、低環境負荷な半導体デバイスの開発が求められている中で、トポロジーの概念に基づいた新物質の開拓がブレークスルーを起こす可能性がある。トポジカル物質の秘める省電力特性や安定動作、簡易実装の可能性は魅力的である一方で、資源・環境の観点から希少重元素の含有は実用化に向けた大きな障壁となっていた。本稿で紹介した FeSi におけるスピンオービトロニクス機能の実現、特に重元素接合を必要としない電流誘起磁化反転現象は、従来の常識となっていた「スピントロニクス・トポジカルエレクトロニクスにおける重元素固有の強 SOC の必要性」を打ち破る発見である。重要な要素となっているのは、比較的原子番号の小さな元素

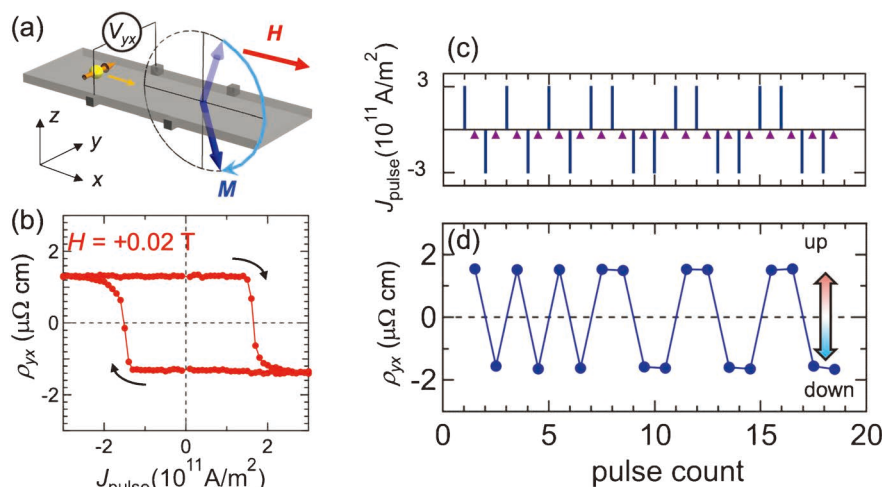


図 9 FeSi 表面磁化の電流によるスイッチング. (a)実験セットアップ. 磁場(0.02 T)と電流を x 方向に印加し、ダンピング型 SOT によって磁化 M が回転する. (b)電流パルス J_{pulse} を入力した後に測定したホール抵抗率 ρ_{yx} . 閾電流値以上でホール抵抗率の符号が反転しており、電流による磁化反転現象が確認された. (c),(d)大電流パルスによって自在に磁化方向を制御した結果. (オンラインカラー)

の化合物においても、表面の電子軌道分布をデザインする(表面分極を大きくすることによって、巨大 Rashba 効果に必要なポテンシャル勾配を作り出せることにある。特に、この表面分極は Zak 位相というトポロジーの概念と密接に関係しており⁽³⁵⁾⁻⁽³⁸⁾、物質設計によって電子の幾何学的位相をどう操るかが鍵となっていることがわかってきた。FeSi におけるトポジカル表面状態の発現と強 SOC 物性の発見をきっかけとして、様々な軽元素化合物におけるトポジカル物質の開拓に繋がることを期待したい。

本稿で紹介した FeSi に関する研究は、東京大学物理工学専攻の大塚悠介氏(当時修士課程)、松井彬氏(当時修士課程)、野本拓也博士、有田亮太郎教授、茂木将孝博士(当時博士課程)、市川昌和教授、川崎雅司教授、東京大学物性研究所の中島多朗准教授、総合科学研究機構中性子科学センターの花島隆泰博士、Paul Scherrer Institute の Victor Ukleev 博士、日本原子力研究開発機構 J-PARC の青木裕之教授、東北大学金属材料研究所の藤原宏平准教授、塚崎敦教授、理化学研究所創発物性科学研究センターの十倉好紀センター長との共同で行われました。また日本学術振興会(JSPS)科学研究費補助金(JP20H01859, JP20H05155, JP20H01867)、科学技術振興機構(JST)創発的研究支援事業 FOREST(JPMJFR2038)、戦略的創造研究推進事業 CREST(JPMJCR1874, JPMJCR16F1)による支援を受けています。

文 献

- (1) N. D. Mermin: Rev. Mod. Phys., **51**(1979), 591-648.
- (2) D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale and M. den Nijs: Phys. Rev. Lett., **49**(1982), 405-408.
- (3) V. L. Berezinskii: Sov. Phys. JETP, **32**(1971), 493-500.
- (4) V. L. Berezinskii: Sov. Phys. JETP, **34**(1972), 610-616.
- (5) J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless: J. Phys. C: Solid State Physics, **6**(1973), 1181-1203.
- (6) Y. Tokura and N. Kanazawa: Chem. Rev., **121**(2021), 2857-2897.
- (7) M. Z. Hasan and C. L. Kane: Rev. Mod. Phys., **82**(2010), 3045-3067.
- (8) J. Iwasaki, M. Mochizuki and N. Nagaosa: Nat. Commun., **4**(2013), 1463.
- (9) Y. Tokura, K. Yasuda and A. Tsukazaki: Nature Rev. Phys., **1**(2019), 126-143.
- (10) A. Fert, N. Reyren and V. Cros: Nature Rev. Mater., **2**(2017), 17031.
- (11) R. Wiesendanger: Nature Rev. Mater., **1**(2016), 16044.
- (12) N. Nagaosa and Y. Tokura: Nature Nanotechnology, **8**(2013), 899-911.
- (13) Y. Ohtsuka, N. Kanazawa, M. Hirayama, A. Matsui, T. Nomoto, R. Arita, T. Nakajima, T. Hanashima, V. Ukleev, H. Aoki, M. Mogi, K. Fujiwara, A. Tsukazaki, M. Ichikawa, M. Kawasaki and Y. Tokura: Sci. Adv., **7**(2021), eabj0489.
- (14) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas: Phys. Rev. Lett., **61**(1988), 2472-2475.
- (15) G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn: Phys. Rev. B, **39**(1989), 4828-4830.
- (16) A. Manchon, J. Železný, I. M. Miron, T. Jungwirth, J. Sinova, A. Thiaville, K. Garello and P. Gambardella: Rev. Mod. Phys., **91**(2019), 035004.
- (17) J. M. Lee, K. Cai and H. Yang: Appl. Phys. Rev., **5**(2018), 031107.
- (18) A. Manchon, H. C. Koo, J. Nitta, S. M. Frolov and R. A. Duine: Nat. Mater., **14**(2015), 871-882.
- (19) A. Soumyanarayanan, N. Reyren, A. Fert and C. Panagopoulos: Nature, **539**(2016), 509-517.
- (20) E. I. Rashba: Sov. Phys. Solid State, **2**(1960), 1109-1122.
- (21) V. M. Edelstein: Solid State Commun, **73**(1990), 233-235.
- (22) J. Han, A. Richardella, S. A. Siddiqui, J. Finley, N. Samarth, and L. Liu: Phys. Rev. Lett., **119**(2017), 077702.
- (23) L.-D. Yuan, Z. Wang, J.-W. Luo, E. I. Rashba and A. Zunger: Phys. Rev. B, **102**(2020), 014422.
- (24) D. Morikawa, Y. Yamasaki, N. Kanazawa, T. Yokouchi, Y. Tokura and T.-h. Arima: Phys. Rev. Mater., **4**(2020), 014407.
- (25) L. F. Mattheiss and D. R. Hamann: Phys. Rev. B, **47**(1993), 13114.
- (26) M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura: Rev. Mod. Phys., **70**(1998), 1039-1263.
- (27) V. Jaccarino, G. K. Wertheim, J. H. Wernick, L. R. Walker and S. Aaraj: Phys. Rev., **160**(1967), 476-482.
- (28) Z. Schlesinger, Z. Fisk, H.-T. Zhang, M. B. Maple, J. DiTusa and G. Aeppli: Phys. Rev. Lett., **71**(1993), 1748-1751.
- (29) M. Björck and G. Andersson: J. Appl. Cryst., **40**(2007), 1174-1178.
- (30) K. V. Samokhin: Ann. Phys.(N. Y.), **324**(2009), 2385-2407.
- (31) G. L. J. A. Rikken and P. Wyder: Phys. Rev. Lett., **94**(2005), 016601.
- (32) P. He, S. S.-L. Zhang, D. Zhu, Y. Liu, Y. Wang, J. Yu, G. Vignale and H. Yang: Nat. Phys., **14**(2018), 495-499.
- (33) T. Ideue and Y. Iwasa: Annu. Rev. Condens. Matter Phys., **12**(2021), 201-223.
- (34) F. Ando, Y. Miyasaka, T. Li, J. Ishizuka, T. Arakawa, Y. Shiota, T. Moriyama, Y. Yanase and T. Ono: Nature, **584**(2020), 373-376.
- (35) J. Zak: Phys. Rev. Lett., **62**(1989), 2747-2750.
- (36) R. Resta: Ferroelectrics, **136**(1992), 51-55.
- (37) R. D. King-Smith and D. Vanderbilt: Phys. Rev. B, **47**(1993), 1651-1654.
- (38) D. Vanderbilt and R. D. King-Smith: Phys. Rev. B, **47**(1993), 4442-4455.

★★

金澤直也
 2014年3月 東京大学大学院工学研究科博士課程修了
 2014年4月 東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 助教
 2018年6月- 現職
 専門分野: 物性物理学
 ©バルクや薄膜試料合成や電気・熱輸送特性測定、中性子散乱法などを組み合わせて、トポジカルな特徴を持つ新しい電子状態・磁性の開拓を研究している。

★★



金澤直也



平山元昭

平面波基底の第一原理計算法(第二回)

香山正憲*

(第一回からの続き)

4. 第一原理擬ポテンシャル法の原理

(1) 固体の電子構造計算の問題点と各種の第一原理計算法

前章(4)節(第一回)の過程③(図4の二重四角)で、 \bar{k} 点毎にハミルトニアンを組み立て、Kohn-Sham方程式の固有値・固有関数を求める部分が「狭義のバンド計算法」である。本講義で論じる第一原理擬ポテンシャル法も含め、様々な手法が開発されてきた⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。本節では全体の様子を論じる。

Kohn-Sham方程式 $H\psi = E\psi$ において、波動関数 ψ を互いに規格直交した基底関数系 $\{\phi_i\}$ ($\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int \phi_i^* \phi_j d\bar{r} = \delta_{ij}$) で $\psi = \sum_j C_j \phi_j$ ($\{C_j\}$ は展開係数) と展開すると、 $H \sum_j C_j \phi_j = E \sum_j C_j \phi_j$ である。左から $\langle \phi_i |$ を作用させると $\sum_j \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle C_j = E C_i$ (注: $\langle \phi_i | H | \phi_j \rangle = \int \phi_i^* H \phi_j d\bar{r}$) で、エルミート行列 $[H]_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$ について $H\bar{C} = E\bar{C}$ の固有値 E 、固有ベクトル \bar{C} ($\{C_j\}$) を求める問題になる。基底関数系が直交化していない場合、重なり行列 $[S]_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ を含む $H\bar{C} = E\bar{C}$ の固有値問題となる。適当な数で高精度に電子の波動関数が表現できる基底関数系が望ましい。なお、基底関数自体がプロックの定理(前章式(17))を満たす必要があり、 $H\bar{C} = E\bar{C}$ の固有値方程式は \bar{k} 点毎に組み立てられる。

固体中の電子構造計算は、この基底関数の構築で困難が存在する。その要因は、原子核近傍の極めて深いポテンシャル場と原子間領域の比較的平坦なポテンシャル場の両方の存在である(図5(a))。原子核近傍に着目すれば、①深い球対称場の解である原子軌道様関数の基底関数が考えられる。結晶中の繋がった原子間の平坦場に注目すれば、②自由電子的な広がった平面波の基底関数を用いることが考えられる。①の方法では原子間領域の表現に難点があり、②の方法では原子核近傍の表現に難点がある。図5(a)に示すように、価電子

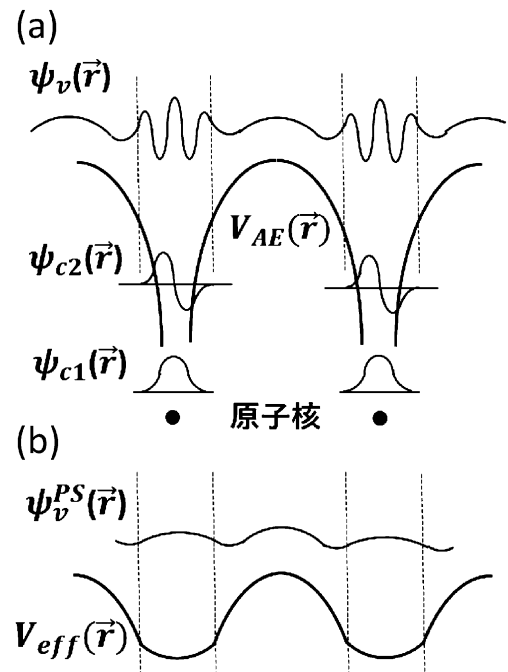


図5 (a) 固体(結晶)中の全電子ポテンシャル V_{AE} と固有状態の波動関数(内殻軌道 ψ_{c1}, ψ_{c2} 、価電子バンド ψ_v) の概念図。図の上下方向はポテンシャルと各固有エネルギーのエネルギー軸での位置を示し、左右方向は原子の並びでのポテンシャルや波動関数の空間変化を示す。破線は各原子から半径 r_c の領域。波動関数は、プロック関数 $\phi_{kn}(\bar{r}) = e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}} U_{kn}(\bar{r})$ の $U_{kn}(\bar{r})$ の部分を示す(図3参照)。一般に複素数であるが、単純化して示す。価電子波動関数 ψ_v は内殻軌道との直交化の要請 $\int \psi_v^*(\bar{r}) \phi_c(\bar{r}) d\bar{r} = 0$ のため、半径 r_c 内で振動する(ノードを持つ)。(b) 半径 r_c 内を底上げた「擬ポテンシャル」により、価電子波動関数 ψ_v から原子核近傍の振動を取り除く。半径 r_c 外は正しい価電子波動関数、全電子ポテンシャルを再現させる。

* 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域 電池技術研究部門; 名誉リサーチャー(〒563-8577 池田市緑が丘1-8-31 産総研関西センター)

Lecture Notes on First-Principles Methods Using a Plane-Wave Basis Set (Part 2); Masanori Kohyama* (*Research Institute of Electrochemical Energy, Department of Energy and Environment, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Ikeda)

Keywords: norm-conserving pseudopotential method, all-electron atomic orbital calculation, local pseudopotential, non-local pseudopotential, ultrasoft pseudopotential method, projector augmented wave method

2022年1月11日受理[doi:10.2320/materia.61.679]

の波動関数 ϕ_v は原子間領域ではスムーズだが、原子核近傍では内殻軌道 ϕ_c との直交化 $\int \phi_v^*(\vec{r})\phi_c(\vec{r})d\vec{r}=0$ の要請のため、振動が不可避で、そのままでは平面波基底での展開に適さない。局所的に大きく変化する波動関数を平面波基底で表すには、短い波長の多数の平面波が必要になり、計算のサイズが巨大になる(第5章(2)節参照)。一方、両者の間をとり、③原子核近傍では原子軌道様(球面波展開)で、原子間領域でそれを平面波に繋ぐ基底関数の構築も考案されている。

第一原理バンド計算法は、①の系統の手法として、第一原理 LCAO (linear combination of atomic orbitals) 法(混合基底法含む)⁽²³⁾、③の系統の手法として、線形化法⁽²⁴⁾ (FLAPW (full-potential linearized augmented plane wave) 法⁽²⁵⁾、FP-LMTO (full-potential linear muffin-tin orbital) 法など)、②の系統の手法として、平面波基底を用いる第一原理擬ポテンシャル法(ノルム保存擬ポテンシャル (norm-conserving pseudopotential; NCPP) 法⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾、ウルトラソフト擬ポテンシャル (ultrasoft pseudopotential; USPP) 法⁽²⁸⁾、PAW (projector augmented wave) 法⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾)が開発されている。③の分類の手法が最も高精度だが、内殻軌道から価電子バンドまで全電子を扱うので(全電子法とも呼ばれる)、計算負荷が大きいのが弱点である。

(2) 擬ポテンシャルの考え方

本講義では、②の分類の手法を扱う。価電子バンドのみを平面波基底で扱い、内殻軌道は自由原子(孤立原子)と同様のものが存在するとする。平面波基底を用いることで、波動関数や電子密度分布、ハミルトニアン、全エネルギーの取り扱いが効率化され、大規模固有値計算の高速化技法(第7章)と組み合わせることで、大規模構造や第一原理分子動力学法の計算が可能となる。第一原理擬ポテンシャル法と総称するが、ノルム保存擬ポテンシャル法、ウルトラソフト擬ポテンシャル法、PAW法の順に開発され、効率と精度が向上してきた。現在はPAW法の使用が多いが、共通する基本概念・原理はノルム保存擬ポテンシャル法で確立されたので、それを中心に説明し、発展として後二者も紹介する。

前節で触れた価電子波動関数の原子核近傍の振動をどう扱うかが本手法の鍵である。図5(a)の固体中の電子構造について、全電子(内殻電子、価電子を区別しない)に密度汎関数理論を適用した式(5)のSCFの全電子ポテンシャル $V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + \mu_{\text{xc}}(\vec{r})$ は、全電子に共通で、 $V(\vec{r})$ が裸の原子核のクーロン場、 $V_H(\vec{r}) + \mu_{\text{xc}}(\vec{r})$ が内殻電子と価電子による静電ポテンシャルと交換相関ポテンシャルである。全電子ポテンシャルを強調する意味で、今後、 $V_{\text{AE}}(\vec{r})$ と表記する(AEはall electronの意)。各原子で内殻軌道の波動関数が存在する領域の内と外をカットオフ半径 r_c で分けると、原子核近傍の r_c 内で $V_{\text{AE}}(\vec{r})$ は自由原子と同様の深い球対称場で、自由原子と同様の内殻軌道が結晶でも低い準位の固有状態となる(図5(a)の ϕ_{c1} , ϕ_{c2})。内殻軌道は原子間結合には直接には寄与しない。また、他原子の原子核のクーロン場は他原子付近の電子で遮蔽されている。一方、 r_c 外の原子間

領域には価電子しかないので、その $V_{\text{AE}}(\vec{r})$ は、実質、価電子の感じるポテンシャルで、内殻電子で遮蔽された $V(\vec{r})$ (正イオンのクーロン場)と内外の価電子による $V_H(\vec{r}) + \mu_{\text{xc}}(\vec{r})$ である。

価電子バンドの波動関数(図5(a)の ϕ_v)は r_c 外でスムーズに変化し、平面波基底展開に適するが、上述のように r_c 内では内殻軌道と直交するために振動する(ノードを持つ)。波動関数 ϕ_v の r_c 内の振動は、波動関数を感じる深いポテンシャル $V_{\text{AE}}(\vec{r})$ を(振動による)運動エネルギー上昇で補い、内殻準位より高い固有エネルギーを保つ意味もある。式(4)から固有エネルギーは $\epsilon_v = \int \phi_v^*(\vec{r})H\phi_v(\vec{r})d\vec{r} = \int \phi_v^*(\vec{r})(-\hbar^2/2m\nabla^2)\phi_v(\vec{r})d\vec{r} + \int \phi_v^*(\vec{r})V_{\text{AE}}(\vec{r})\phi_v(\vec{r})d\vec{r}$ で、運動エネルギー演算子 $-\hbar^2/2m\nabla^2$ から、波動関数は空間変動が大きいほど高運動エネルギーである。

r_c 球内の深いポテンシャルと内殻軌道の存在が振動の起源なので、電子構造計算から内殻軌道を除外し、価電子だけを対象に、 r_c 内で底が浅くなり、 r_c 外では正しい全電子ポテンシャル $V_{\text{AE}}(\vec{r})$ になる「人工的ポテンシャル」での密度汎関数理論の実行を考える(図5(b))。実際、(a) r_c 内を底上げすれば、スムーズで振動せず、原子間に広がった価電子の波動関数を生み、(b) 価電子の波動関数の $|\phi_v|^2$ の積分(ノルム)が各原子の r_c 内で正しく保たれるようにすれば、 r_c 外で正しい全電子ポテンシャル $V_{\text{AE}}(\vec{r})$ になるはず。そうすると(c) r_c 外で全電子計算による価電子の正しい波動関数を再現し、(d) r_c 内のポテンシャルの底上げと波動関数の振動の消失が相殺して、固有エネルギーも正しく再現される可能性がある。

こういう要請を満たす原子毎のポテンシャル構築は後述のように可能で、「擬ポテンシャル(pseudopotential)」と呼ばれる。式(5)の原子核のクーロン場の和である $V(\vec{r})$ の代わりに各原子の擬ポテンシャルの和 $V_{\text{PS}}(\vec{r})$ を用いて(PSはpseudoの意味)、その下での価電子系についてだけの密度汎関数理論計算(Kohn-Sham方程式)を有効ポテンシャル

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{PS}}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + \mu_{\text{xc}}(\vec{r}) \quad (26)$$

を用いて実行するのである。 $V_H(\vec{r})$ と $\mu_{\text{xc}}(\vec{r})$ は擬ポテンシャルの下での価電子分布による静電ポテンシャルと交換相関ポテンシャルである。 $V_{\text{PS}}(\vec{r})$ は、周期系の \vec{R} の全単位胞の全原子(内部座標 \vec{i}_a)の擬ポテンシャル V_a^{PS} の総和で、

$$V_{\text{PS}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \sum_a V_a^{\text{PS}}(\vec{r} - \vec{i}_a - \vec{R}) \quad (27)$$

である。 V_a^{PS} は、原子種 a 毎に予め組み立てられ、価電子のみに作用する。 r_c 内では底上げされた形で、 r_c 外では原子から価電子を除いた正イオンのクーロン場になる。こうして式(26)のポテンシャル場で、価電子波動関数は r_c の内でも外でも振動(ノード)を持たず(図5(b))、平面波基底展開が可能となる。式(26)は、原子間領域では正イオンのクーロン場と価電子による $V_H(\vec{r}) + \mu_{\text{xc}}(\vec{r})$ である。上述のように価電子波動関数のノルムが各原子の r_c 球内で全電子計算の正しいものに保たれれば、このポテンシャルは原子間領域で $V_{\text{AE}}(\vec{r})$ に等しくなると考えられる。後述のようにノルム保存条件は本質的に重要である。

擬ポテンシャルの擬(pseudo)は「偽」という意味。計算される価電子の波動関数は、 r_c 外の原子間領域では正しいが、 r_c 内ではノードが取り除かれ正しくないので(図5(b)), 擬波動関数(pseudo wave function)と呼ばれる。磁性など精度の落ちる物理量もあるが、凝集エネルギーや安定原子配列など、 r_c 外の価電子挙動や原子間結合が支配する物理量は、高精度に求まるはずである。

(3) 第一原理擬ポテンシャルの組み立て法(その1): 自由原子の全電子計算

1979年に Hamann らは、上記の要請を満たす第一原理擬ポテンシャル(ノルム保存擬ポテンシャル)が、元素毎に構築できることを示した⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。本節と次節で説明する。

まず、自由原子(孤立原子)の全電子計算(内殻電子と価電子の全原子軌道計算)で、原子の全電子ポテンシャル $V_{AE}(\bar{r})$ と原子軌道の波動関数を求めることから始める。詳細は例えば文献(31)(32)参照(文献(27)(33)にも情報がある)。自由原子では、Kohn-Sham 方程式のポテンシャル $V_{AE}(\bar{r})$ が球対称場のため、変数分離により動径成分と方位座標成分の方程式に分けて解かれる。式(4)の ∇^2 の球座標表示 (r, θ, ϕ) から以下のようになる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} rR_{nl}(r) + \left\{ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V_{AE}(r) \right\} rR_{nl}(r) = \epsilon_{nl} rR_{nl}(r) \quad (28)$$

$$\left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} Y_{lm}(\theta, \phi) = -l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (29)$$

ϵ_{nl} は固有エネルギー(原子準位)、 $V_{AE}(\bar{r})$ は $V_{AE}(r)$ として共に動径方程式(28)にのみ入る。原子核近傍の深いポテンシャル場で電子が高速になるので、式(28)は実際には相対論効果を取り入れた形(scalar relativistic 等)を用いる。簡単のためそれを除いた非相対論形を表示している(後述の価電子軌道や擬ポテンシャルの構築は、この表式でよい)。式(29)の解は球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ である。式(28)の解の動径波動関数 $R_{nl}(r)$ と $Y_{lm}(\theta, \phi)$ の積 $R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ が求める原子軌道の波動関数である($R_{nl}(r)$ は実関数)。 n は主量子数($n=1, 2, 3, \dots$)、 l は軌道角運動量子数($l=0 \sim n-1$)、 m は磁気量子数($m=-l \sim +l$)。 $l=0, 1, 2$ がs, p, d軌道に対応する。磁気量子数 m と式(28)中の電子質量 m との区別に注意。

方位座標成分の解 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ は自明なので、専ら球対称場 $V_{AE}(r)$ の式(28)の動径方程式(常微分方程式)を n, l 毎に解く(固定した l につき、下の準位から順に n が $l+1$ から増える)。原点(原子核位置)から r 座標の細かいメッシュ(原子に近いほど細かい対数メッシュ)を刻み、 $rR_{nl}(r)$ を求める関数として、 $r=0$ から遠方にメッシュ点毎の $rR_{nl}(r)$ の値を(予測子修正子法を用いて)逐次繰り返し法で解く(実際には座標変換で r の対数メッシュを等間隔メッシュの微分方程式に替えて解く)。下の準位と直交するよう $rR_{nl}(r)$ を解き(後述式(30)参照)、無限遠からも解き、繋がる条件から ϵ_{nl} を決め

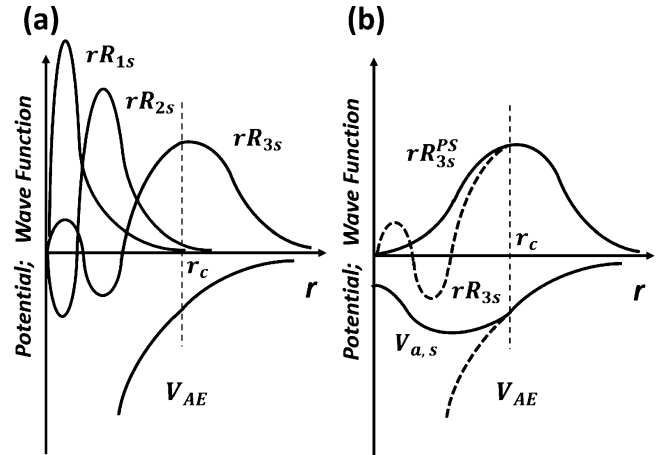


図6 (a) 自由原子の全電子計算による動径波動関数 $R_{nl}(r)$. $l=0, n=1 \sim 3$ (1s \sim 3s 軌道)の $rR_{nl}(r)$ の様子を概念図を示す。全電子に密度汎関数理論を適用した結果で、 V_{AE} がSCFの全電子ポテンシャル。 n が増えるほど下の準位との直交化の要請(式(30))で、ノード($r=0$ 以外で $rR_{nl}(r)=0$ になる地点)が増える。(b) 最外殻の3s軌道関数からのs($l=0$)成分の擬ポテンシャル構築の概念図。3s軌道について、半径 r_c 以遠で $rR_{3s}^{PS}(r) = rR_{3s}(r)$, $V_{a,s}(r) = V_{AE}(r)$ の条件のもと、ノルム $\int_0^{r_c} |rR_{3s}^{PS}(r)|^2 dr$ を保存し、ノードを持たず、且つ正しい固有エネルギーを持つ $rR_{3s}^{PS}(r)$ を式(31)で出力するように、ポテンシャル $V_{a,s}(r)$ を $0 \leq r \leq r_c$ の領域で人工的に構築する。

る。ポテンシャル場は、原子核のクーロン場と適当な電子密度分布からの初期 $V_{AE}(r)$ から始めて式(28)を解き、占有準位から $V_{AE}(r)$ 内の $V_H(r)$, $\mu_{xc}(r)$ を更新、再び式(28)を解き、SCF計算が収束するまで繰り返す。最終的に $V_{AE}(r)$, $R_{nl}(r)$, ϵ_{nl} のセットが求まる(動径波動関数は $R_{nl}(r)$ だが、数値データは $rR_{nl}(r)$ で扱う)。

図6(a)に $l=0, n=1 \sim 3$ (1s \sim 3s軌道)の動径波動関数の例を示す。原点以外で $rR_{nl}(r)=0$ となる r 点($rR_{nl}(r)$ の正負が変わる地点)をノードという。ノードは、原子波動関数間の直交化条件($Y_{lm}(\theta, \phi)$)が共通で異なる n の動径波動関数間の直交化条件、次式)に起因する。

$$\int_0^{\infty} R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) r^2 dr = \delta_{nn'} \quad (30)$$

積分に r^2 が入るのは極座標での積分の $d\bar{r} = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ の関係による。 $R_{nl}(r)$ は実関数で、全領域で正の1s軌道($n=1, l=0$)の $rR_{1s}(r)$ に対し、式(30)の要請で2s軌道($n=2, l=0$)の $rR_{2s}(r)$ はノードが一つで正負が変わる必要がある。 $rR_{3s}(r)$ はノードが二つで、ノード数は $n-l-1$ で増える。同様に2p \sim 4p軌道、3d \sim 5d軌道でも $rR_{nl}(r)$ のノード数が0から順に増える。 n の大きい上の準位ほどノードが増えるのは、前節の議論のように運動エネルギーの上昇から当然である。また、原子核からの電場の遮蔽の点から上の準位ほど $|rR_{nl}(r)|$ の最大点 r_{max} は遠方になる。

こうした原子の価電子軌道の内殻軌道との直交化のためのノードは、固体(結晶)での価電子波動関数の原子核近傍での振動(ノード、図5(a))と同じ現象である。

(4) 第一原理擬ポテンシャルの組み立て法(その2)：ポテンシャルの作り替え

さて、擬ポテンシャルの構築は、最外殻の n についての $l = 0, 1, 2$ 等(s, p, d等)の価電子軌道(AlやSiなら3s($n=2, l=0$), 3p($n=2, l=1$), 3d($n=2, l=2$))に着目する。各 l の最外殻の価電子軌道毎に、動径方程式(28)において、全電子ポテンシャル $V_{AE}(r)$ を、 $0 \leq r \leq r_c$ の領域で変形(底上げ)した擬ポテンシャル $V_{a,l}(r)$ で置き換え、その領域の $rR_{nl}(r)$ を解く。下記式(31)のように固有エネルギーは全電子計算の ϵ_{nl} に固定、SCF 計算ではなく固定したポテンシャル $V_{a,l}(r)$ の下で $rR_{nl}^{PS}(r)$ をメッシュ点の数値として逐次法で求める。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} rR_{nl}^{PS}(r) + \left\{ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V_{a,l}(r) \right\} rR_{nl}^{PS}(r) = \epsilon_{nl} rR_{nl}^{PS}(r), \quad 0 \leq r \leq r_c \quad (31)$$

この式から得られる擬動径波動関数 $R_{nl}^{PS}(r)$ が下記条件を満たすまで、 $V_{a,l}(r)$ の変形を繰り返し、調整する。 $R_{nl}^{PS}(r)$ の条件は、①カットオフ半径 r_c 以内の動径波動関数のノルム $\int_0^{r_c} |rR_{nl}^{PS}(r)|^2 dr$ が全電子計算の真の動径波動関数のものと一致し、② r_c 外で $R_{nl}^{PS}(r)$ が真の動径波動関数 $R_{nl}(r)$ に一致し、③正しい固有エネルギー ϵ_{nl} を持ち、かつ④ノードを持たないことである。

図6(b)にノード二つの3s軌道 $rR_{3s}(r)$ と $V_{AE}(r)$ から出発し、条件を満たす $rR_{3s}^{PS}(r)$ を出力する $l=0$ (s成分)の $V_{a,s}(r)$ を構築する様子を示す。 r_c 外で正しい全電子ポテンシャルと動径波動関数にスムーズに接続する条件($V_{a,l}(r) = V_{AE}(r)$, $rR_{nl}^{PS}(r) = rR_{nl}(r)$)のもと、 $0 \leq r \leq r_c$ で変形(底上げ)した $V_{a,l}(r)$ が、 ϵ_{nl} を固定した式(31)で、条件を満たす $rR_{nl}^{PS}(r)$ を出力するよう調整する。 $V_{a,l}(r)$ の具体的調整法には多様性がある(後述)。Hamannらは、 V_{AE} に解析関数を加え、 $0 \leq r \leq r_c$ でなだらかに底上げし、条件②~④を満たすようにさせた後、条件①を満たすように $rR_{nl}^{PS}(r)$ の形を調整し、式(31)の反転で $V_{a,l}(r)$ を再調整している⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。 ϵ_{nl} の固定した式(28)式(31)は、 $V_{AE}(r)$ や $V_{a,l}(r)$ のメッシュ点データに対し $rR_{nl}(r)$ や $rR_{nl}^{PS}(r)$ のデータを出力する方程式だが、逆に $rR_{nl}(r)$ や $rR_{nl}^{PS}(r)$ のメッシュ点データから反転し、それを出力する $V_{AE}(r)$ や $V_{a,l}(r)$ のデータが決められる。

最後に $V_{a,l}(r)$ の下での原子の価電子の擬動径波動関数の計算から、価電子軌道の電子による遮蔽の効果($V_H + \mu_{xc}$)を求め、 $V_{a,l}(r)$ から差し引き(unscreening)、(裸の)擬ポテンシャル $V_{a,l}^{PS}(r)$ を l 毎に構築する。図7に構築した例を示す。各 $V_{a,l}^{PS}(r)$ は半径 r_c 外では共通にイオン価(原子の価電子数)を Z_a として $-e^2 Z_a/r$ である。 r_c 外で $V_{a,l}(r) = V_{AE}(r)$ で、 $V_{AE}(r)$ から Z_a 個の価電子の V_H, μ_{xc} を除去するからである。 $V_{a,l}^{PS}(r)$ は $V_{a,l}(r)$ と同様、 r_c 内で l (s, p, d波)成分毎に形が異なる。screenedの $V_{a,l}(r)$ と unscreening後の $V_{a,l}^{PS}(r)$ との区別に注意のこと。裸のポテンシャルとして(価電子からの V_H, μ_{xc} と合わせて)式(26)で用いるのが後者である。前者は V_{AE} を作り変えたそのままのもので、上述の

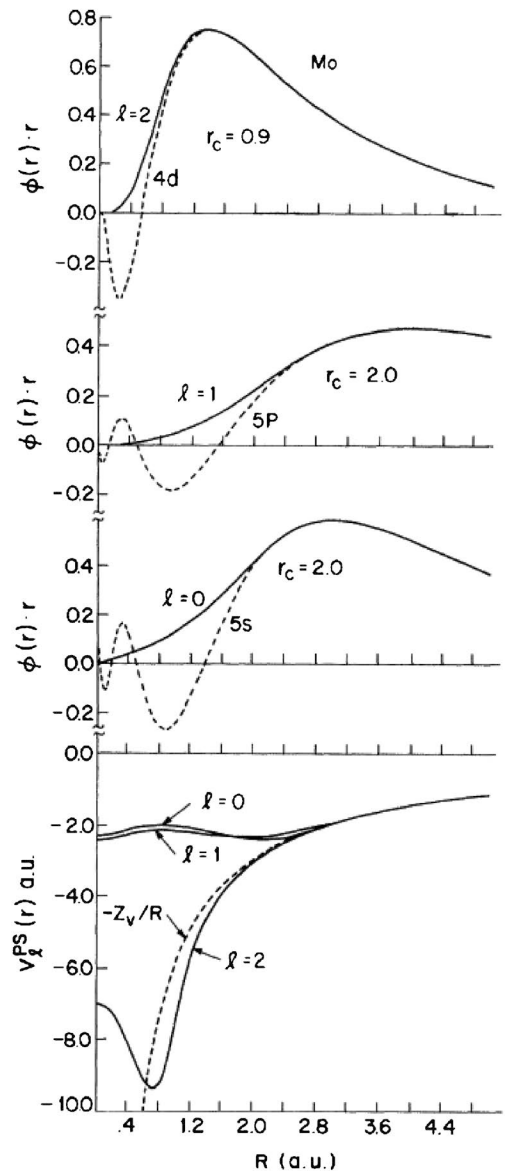


図7 第一原理擬ポテンシャルの構築例⁽²⁶⁾. Moの擬ポテンシャル. a.u.は原子単位で、横軸の距離は1 a.u. \approx 0.529 Å, 縦軸のエネルギーは1 a.u. = 1Rydberg. \approx 13.6 eV. 上三つのパネルに示すように、最外殻のs, p, d軌道($l=0, 1, 2$)について、 r_c 内で原子核近傍の $rR_{nl}(r)$ のノード(破線)を取り除いたスムーズな擬動径波動関数 $rR_{nl}^{PS}(r)$ (実線)が動径方程式(31)で出力されるように(最下段に示す)s, p, d成分毎の擬ポテンシャル $V_{a,l}^{PS}(r)$ が構築される(unscreening後のものを示す)。

ように原子の動径方程式(28)を $V_{a,l}(r)$ の下で解いて、擬動径波動関数から価電子密度分布を求め、unscreeningのための $V_H(r)$, $\mu_{xc}(r)$ を求める。

条件①から、特にノルム保存擬ポテンシャルと呼ばれる。構築法には多様性がある。上記の $V_{AE}(r)$ の底上げから始める方法以外に、ノードのないスムーズな擬動径波動関数 $R_{nl}^{PS}(r)$ の構築から始めて、式(31)の反転から逆にポテンシャル $V_{a,l}(r)$ を決める方法、ポテンシャルと波動関数の r_c での内と外の接続の仕方を高次微分までスムーズにする工夫など、各種構築法が提案されている⁽³³⁾⁻⁽³⁵⁾。これらは、必要

な平面波基底数を減らすように(第5章(2)節参照)浅くスムーズな擬ポテンシャルを生む工夫である。また、カットオフ半径 r_c は、 l 毎に異なる値 r_{cl} を用いることも行われる。最外殻の各 l の $|rR_{nl}(r)|$ が最大値になる地点 r_{\max} と最外のノードの間を取られることが多い(図7)。

なお、上記の擬ポテンシャル構築の例は、 $r \rightarrow \infty$ で波動関数が収束する ($rR_{nl}(r)$ がゼロになる) 「束縛状態」の原子軌道の作り替えの例であった (ϵ_{nl} が真の固有エネルギーの場合に限られる)。一方、適当な(固有状態ではない)エネルギー値 ϵ_{nl} を式(28)に入れ、 $V_{AE}(r)$ の下で (r_c より大きい) ある距離まで $rR_{nl}(r)$ を解いて、その $rR_{nl}(r)$ に対し、 r_c 内で上記条件①~④を満たす擬動径波動関数を生むように式(31)で擬ポテンシャルを組み立てる方法もある⁽³³⁾。これは、 $r \rightarrow \infty$ で $rR_{nl}(r)$ が発散する「非束縛状態」を使って擬ポテンシャルを作るやり方である。どちらでも問題はない。

(5) 擬ポテンシャルの局所項と非局所項

原子毎の擬ポテンシャル $V_{a,i}^{\text{PS}}(r)$ は、 r_c 内で l 毎に形が異なる(図7)。式(5)の $V(\vec{r})$ の代わりに用いる際には、作用させる波動関数から原子を中心にした s 波、p 波、d 波の成分 ($l=0, 1, 2$ の成分) を(後述の l 波への射影演算子を用いて)抜き出し、 l の波の成分毎に l の $V_{a,i}^{\text{PS}}(r)$ を作用させる。

ここで、 r_c 内で適当な局所形を持ち、 r_c 外で $-e^2 Z_a/r$ に接続する共通の局所(local)成分 $V_{\text{local}}^a(r)$ を考える(適当な一つの l の $V_{a,i}^{\text{PS}}(r)$ をそのまま $V_{\text{local}}^a(r)$ に選んでも良い)。非局所(non-local)成分を各 l 毎の $V_{\text{local}}^a(r)$ との差として、

$$\Delta V_{a,i}^{\text{NL}}(r) = V_{a,i}^{\text{PS}}(r) - V_{\text{local}}^a(r) \quad (32)$$

と定義すると、 $V_{a,i}^{\text{PS}}(r)$ は r_c 外で $V_{\text{local}}^a(r)$ と同じ共通形 $-e^2 Z_a/r$ なので、 $\Delta V_{a,i}^{\text{NL}}(r)$ は r_c 内でのみゼロでない。こうして、 r_c 内のみで働く非局所ポテンシャル $V_{\text{NL}}^a(\vec{r})$ として、 l 波への射影演算子 $|l\rangle = \sum_{m=-l}^{+l} |Y_{lm}(\theta, \phi)\rangle$ を用いて、

$$V_{\text{NL}}^a(\vec{r}) = \sum_l |l\rangle \Delta V_{a,i}^{\text{NL}}(r) \langle l| \quad (33)$$

が得られる。式(27)の原子毎の $V_{a,i}^{\text{PS}}(\vec{r})$ は、全空間で作用する局所項 V_{local}^a と r_c 内のみで働く非局所項 V_{NL}^a の和になり、次式で表される。

$$V_{a,i}^{\text{PS}}(\vec{r}) = V_{\text{local}}^a(r) + V_{\text{NL}}^a(\vec{r}) = V_{\text{local}}^a(r) + \sum_l |l\rangle \Delta V_{a,i}^{\text{NL}}(r) \langle l| \quad (34)$$

演算子 $|l\rangle$ の波動関数への作用の詳細は第5章(5)節で説明する。

(6) 擬ポテンシャルの精度を保証するもの

自由原子の価電子軌道の波動関数やエネルギー準位の条件で作成された原子毎の擬ポテンシャルを、固体に埋め込んで使用して、固体中の価電子挙動が高精度に計算できる理由は、擬ポテンシャルが様々な環境で電子の散乱の性質を正しく保持する transferability を持つからである。

一般に原子やイオンの球対称場の動径方程式(28)の解に

つき、各 l 毎に以下の恒等式が成り立つ(証明は文献(1)等にある)。

$$\int_0^{r_c} \{rR_{nl}(\epsilon_{nl}, r)\}^2 dr = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \{r_c R_{nl}(\epsilon_{nl}, r_c)\}^2 \partial D_{nl}(\epsilon_{nl}, r_c) / \partial \epsilon \quad (35)$$

$R_{nl}(\epsilon, r)$ は式(28)の解の動径波動関数で、式(28)の固有エネルギー ϵ の関数でもあるとして定義され、 $R_{nl}(\epsilon_{nl}, r)$ はエネルギー ϵ_{nl} での解、 $R_{nl}(\epsilon_{nl}, r_c)$ はその r_c での値、 $D_{nl}(\epsilon, r)$ は $R_{nl}(\epsilon, r)$ の r での対数微分 $R_{nl}(\epsilon, r)^{-1} \partial R_{nl}(\epsilon, r) / \partial r$ 、 $\partial D_{nl}(\epsilon_{nl}, r_c) / \partial \epsilon$ は、その対数微分のエネルギー微分の ϵ_{nl}, r_c での値である。

式(35)の左辺は動径波動関数の半径 r_c 内のノルムである。右辺の動径波動関数の対数微分 $D_{nl}(\epsilon, r_c)$ は、球対称ポテンシャル場の r_c での電子の散乱の性質を表す⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。 $\partial D_{nl}(\epsilon, r_c) / \partial \epsilon$ は、そのエネルギーに対する変化である。この式は、電子の散乱の性質とそのエネルギー変化は、左辺のノルムが決めるという意味である。

前節までに説明したように、擬動径波動関数 $R_{nl}^{\text{PS}}(r)$ と擬ポテンシャル $V_{a,i}(r)$ は、式(28)の動径方程式を満たすので、式(35)は $R_{nl}^{\text{PS}}(r)$ についても成り立ち、価電子に対する擬ポテンシャルの散乱の性質に関する式と見なせる。左辺のノルムは、 $R_{nl}^{\text{PS}}(r)$ の場合も正しい動径波動関数のものと同じに作られているので、擬ポテンシャルの r_c での散乱の性質とそのエネルギー変化は、全電子計算の正しいものと同じである。従って、ノルム保存擬ポテンシャルは、様々な環境(原子、分子、固体(結晶、欠陥、表面他))の下、(構築時に用いた ϵ_{nl} の周りの)一定のエネルギー範囲で、価電子の固有エネルギーや(r_c 外の)波動関数を正しく出力する。この性質を擬ポテンシャルの transferability という。こうして、実験値を用いなくとも、計算のみで様々な物質や構造の電子構造や全エネルギーの高精度の予測・設計が可能となった。

(7) ウルトラスソフト擬ポテンシャル(USPP)法

ノルム保存擬ポテンシャルは、カットオフ半径 r_c が大きいほど、自由原子の場合の浅い V_{AE} と接続する条件で作られるので、浅くスムーズにできるが、上述のように r_c 内で波動関数は正しくないで、大きいほど精度が下がる。一方、同じ l の軌道が内殻にない 2p 軌道や 3d 軌道が価電子である元素(第二周期典型元素、3d 遷移金属等)では、それらの価電子軌道がノードを持たず、原子核近傍に比較的局在する。こうした価電子についても、原子核近傍の深いポテンシャルの効果を回避するためノルム保存擬ポテンシャルが構築されるが、 $rR_{nl}(r)$ のピークが原子核に近いので、 r_c を小さくせねばならず、 r_c 内のノルムが原子核近傍に局在する様子を再現する擬ポテンシャルは必然的に深くなり、平面波基底展開に不利である。

そこで、ノルム保存擬ポテンシャル構築の条件①~④(本章(4)節)のうち、ノルム保存条件①を緩和したウルトラスソフト擬ポテンシャル法(USPP法)⁽²⁸⁾が開発されている(後述の PAW法⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾でも同様にノルム保存条件を緩和する)。条件

①を緩和すれば、 r_c 外のなだらかなポテンシャルや波動関数の延長を r_c 内にも想定でき、必要な平面波基底数が大きく減らせる(後述の E_{cut} が大きく減らせる(第5章(2)節)). しかし、ノルム保存条件がなければ、式(35)の擬ポテンシャルのtransferabilityに問題が生じる. そこで、波動関数を決めるKohn-Sham方程式や波動関数の規格化、電子密度や全エネルギーの計算の各過程で、 r_c 内の不足分のノルムを補償電荷として自動的に付加する仕組みである(PAW法も同様). なお、補償電荷と非局所擬ポテンシャルの扱いには、次節で触れるprojectorを用いる.

(8) PAW法

USPP法においても r_c 内の価電子波動関数の形はノードが除かれ、正しくない. 物質の通常の性質は、価電子波動関数の原子間領域の振る舞いが決定するので問題は生じない. しかし、磁性など、原子核近傍の波動関数挙動が鍵を握る物性の計算では精度が落ち、FLAPW法など計算負荷の大きな全電子法(線形化法、本章(1)節の③の分類)を用いざるをえない. そこで、擬ポテンシャル法の効率性と全電子法の精度を併せ持つ方法として、PAW法が開発された⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾.

この方法では、原子核近傍でノードを持たない擬波動関数を扱いながら、全エネルギーやハミルトニアンを表式では、各原子の半径 r_c の球内の部分をノードを持つ正しい価電子波動関数の表現(図5(a)参照)に置き換えて扱う. そのため、平面波基底での変分計算(固有状態計算)は従来の擬ポテンシャル法と同様、比較的少ない平面波の展開で効率的に行いながら、結果的に原子核近傍でノードを持つ正しい価電子波動関数やそれに基づく全エネルギーが高精度に得られる.

具体的には、PAW法では、固体中の価電子の波動関数について、まず、式(32)の V_{local}^q に価電子分布からの V_H , μ_{xc} を加えたポテンシャルの下、各原子の r_c 内でノードを持たず、 r_c 外の原子間領域で正しい波動関数になるように、従来法と同様の平面波基底展開による擬波動関数 $\phi_{kn}^{\text{PS}}(\vec{r})$ を扱う(例えば、次章の式(43)). 一方、各原子の r_c 球内部分の $\phi_{kn}^{\text{PS}}(\vec{r})$ を次式で作り替え、真の波動関数形 $\phi_{kn}(\vec{r})$ を組み立てる⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾.

$$\phi_{kn}(\vec{r}) = \phi_{kn}^{\text{PS}}(\vec{r}) + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \phi_{kn}^{\text{PS}}(\vec{r}) \quad (36)$$

右辺第二項が r_c 球内の作り替えの操作で、 i の和は各原子の価電子の $i = (l, m, \tau)$ で取られる. $|\phi_i\rangle$, $|\tilde{\phi}_i\rangle$, $|\tilde{p}_i\rangle$ は各原子位置を中心とする原子軌道様の関数(または演算子)で、各元素で価電子軌道の l 毎に各々二つ($\tau = 1, 2$)用意される.

$|\phi_i\rangle$ は r_c 球内の正しい電子構造を表現する展開基底AE(all-electron)partial wave(全電子部分波)で、本章(3)節の自由原子の全電子計算からの動径波動関数 $R_{nl,\tau}(r)$ と球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ の積である. $R_{nl,\tau}(r)$ は、式(28)で既に求めた原子の全電子ポテンシャル $V_{\text{AE}}(r)$ に固定し、各 l で、異なった二つのエネルギー準位 $\varepsilon_{nl,\tau}$ ($\tau = 1, 2$, 固有状態のもの)と励起したエネルギーのもの)で各々解いて求める($R_{nl,\tau=1}(r)$, $R_{nl,\tau=2}(r)$). 内殻軌道と直交し、ノードを持つ.

一方、各AE partialに対応したPS(pseudo)partial wave(擬部分波) $|\tilde{\phi}_i\rangle$ のセットも用意する. $|\tilde{\phi}_i\rangle$ は、 r_c 外で各々 $|\phi_i\rangle$ の $R_{nl,\tau}(r)$ に滑らかに接続し、 r_c 内でノードを持たずスムーズに変化する擬動径波動関数($R_{nl,\tau=1}^{\text{PS}}(r)$, $R_{nl,\tau=2}^{\text{PS}}(r)$)を適当に組み立て、 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ を掛けた形である(USPP法と同様にノルム保存条件は課さなくてよい).

各 $|\tilde{\phi}_i\rangle$ に対応するprojector $|\tilde{p}_i\rangle$ も動径関数 $P_{nl,\tau}(r)$ に $Y_{lm}(\theta, \phi)$ を掛けた形である. $P_{nl,\tau}(r)$ は以下のように組み立てる. 各 l で、 r_c 内で底上げし、 r_c 以遠で $V_{\text{AE}}(r)$ に接続する局所ポテンシャル $V_{\text{local}}(r)$ (上述の V_{local}^q に価電子分布の V_H , μ_{xc} を加えたもの)のもと、式(31)にAE partialの場合と同じ二つの参照エネルギー $\varepsilon_{nl,\tau}$ と作成済の上記 $R_{nl,\tau}^{\text{PS}}(r)$ を各々代入し、次式のように右辺と左辺の差をとれば、二種($\tau = 1, 2$)の動径関数 $P_{nl,\tau}(r) = \Delta V_{l,\tau}(r) R_{nl,\tau}^{\text{PS}}(r)$ が r_c 内のメッシュ点で得られる($\Delta V_{l,\tau}(r) = R_{nl,\tau}^{\text{PS}}(r)$ のデータを r で割る).

$$\Delta V_{l,\tau}(r) R_{nl,\tau}^{\text{PS}}(r) = \varepsilon_{nl,\tau} R_{nl,\tau}^{\text{PS}}(r) - \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} R_{nl,\tau}^{\text{PS}}(r) + \left\{ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V_{\text{local}}(r) \right\} R_{nl,\tau}^{\text{PS}}(r) \right] \quad (37)$$

$\Delta V_{l,\tau}(r)$ は式(32)の $\Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r)$ と同様の非局所擬ポテンシャルの意味を持つ(r_c 外でゼロ). この $\tau = 1, 2$ の二種の動径関数 $P_{nl,\tau}(r)$ の各々に $Y_{lm}(\theta, \phi)$ を掛けた二種の演算子間で、 $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \langle \tilde{\phi}_i | \tilde{p}_j \rangle = \delta_{ij}$ を満たすように動径関数部分を作り替え(dual化, i, j は lm が共通で τ が異なる 2×2 の間でとる), $|\tilde{p}_i\rangle$ のセットが構築される⁽²⁸⁾⁻⁽³⁰⁾.

ノルム保存擬ポテンシャルの場合、一つの参照エネルギー ε_{nl} を扱ったが、PAW法は二つの参照エネルギー $\varepsilon_{nl,\tau}$ ($\tau = 1, 2$)を扱うので、より高精度になる. $|\tilde{\phi}_i\rangle$ は r_c 外ではAE partial $|\phi_i\rangle$ に一致するので、式(36)の $|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle$ は r_c 外で消える($|\tilde{p}_i\rangle$ も各原子の r_c 内のみ作用する). $|\phi_i\rangle$ と $|\tilde{\phi}_i\rangle$ の動径関数は、 r_c を超える部分まで用意すればよい(上述のように「非束縛状態」のものでもよい). 式(36)の $|\tilde{p}_i\rangle$ で $\phi_{kn}^{\text{PS}}(\vec{r})$ を $|\tilde{\phi}_i\rangle$ 成分に射影することで、展開係数 $c_i = \langle \tilde{p}_i | \phi_{kn}^{\text{PS}}(\vec{r}) = \int \tilde{p}_i^*(\vec{r}) \phi_{kn}^{\text{PS}}(\vec{r}) d\vec{r}$ (積分は r_c 球内)を通じて r_c 球内をPS partialの展開 $\sum_i c_i \tilde{\phi}_i(\vec{r})$ で表現する. これを $\phi_{kn}^{\text{PS}}(\vec{r})$ から差し引

き、ノードを持つAE partialでの展開 $\sum_i c_i \phi_i(\vec{r})$ で入れ替えるわけである.

全エネルギーやハミルトニアンでは、この入れ替えた形に対応して、原子球内のノードを持つ軌道部分の運動エネルギー、ポテンシャルエネルギーも正確に扱う. 変分計算(固有状態計算)で直接に扱うのは、従来の擬ポテンシャル法と同様、スムーズな $\phi_{kn}^{\text{PS}}(\vec{r})$ の平面波基底展開の係数部分(後述の式(43)の $\{C_{\vec{k}+\vec{G}}^n\}$)なので、計算負荷は従来法と大きくは変わらないが、上記 c_i にも $\{C_{\vec{k}+\vec{G}}^n\}$ が含まれ、事実上、式(36)の真の価電子波動関数の最適化を通じた全エネルギー式(1)の最小化が行われる. 実際には、USPP法と同様に補償電荷の問題も加わるので複雑だが、波動関数も全エネルギーも、 r_c 球の内外で高精度に得られる.

なお、上述の projector $|\tilde{p}_i\rangle$ は、第5章(5)節で扱う分離形非局所擬ポテンシャル⁽³⁶⁾の構成要素でもあり、USPP法やPAW法での非局所擬ポテンシャルや(ノルム保存条件の緩和による)補償電荷の取り扱いで多用される。詳細は文献(28)–(30)(37)などを参照されたい。

PAW法は、従来の擬ポテンシャル法と比べて、かなり様子の異なる手法であるが、PSとAEのpartial waveやprojector, V_{local} の構築、全エネルギー、ハミルトニアンの組み立てなど、擬ポテンシャル法と共通の概念の下に開発されており、計算技術の発展と捉えることができる。なお、本講義ノートでは論じないが、PAW法にはTransformation theoryなど別の側面もある⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾。より詳しいノート⁽³⁸⁾を希望の方は連絡されたい。

ノルム保存擬ポテンシャル法、USPP法、PAW法の一連の平面波基底の第一原理計算法の精度、信頼性を保証するのは、各元素の自由原子の全電子軌道計算に基づく r_c の原子球内外の価電子挙動の扱いであると言える。自由原子の計算は、球対称場なので、変数分離で一次元の動径方程式で容易に実行され、systematicに擬ポテンシャルやpartial wave, projector等が構築できる。なお、多くの汎用コードでは、各元素の擬ポテンシャルやPAW法用のpartial wave, projector等がデータベースで用意されており、ユーザーが自由原子の計算から始める必要はない。

文 献

(23) S. Ono, Y. Noguchi, R. Sahara, Y. Kawazoe and K. Ohno: Comput. Phys. Commun., **189**(2015), 20–30.
 (24) O. K. Andersen: Phys. Rev. B, **12**(1975), 3060–3083.

(25) K. Schwarz and P. Blaha: Lecture Notes in Chemistry, **67**(1996), 139–153.
 (26) D. R. Hamann, M. Schlüter and C. Chiang: Phys. Rev. Lett., **43**(1979), 1494–1497.
 (27) G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter: Phys. Rev. B, **26**(1982), 4199–4228.
 (28) D. Vanderbilt: Phys. Rev. B, **41**(1990), 7892–7895.
 (29) P. E. Blöchl: Phys. Rev. B, **50**(1994), 17953–17979.
 (30) G. Kresse and D. Joubert: Phys. Rev. B, **59**(1999), 1758–1775.
 (31) J. C. スレーター：スレーター分子軌道計算，東京大学出版会，(1982).
 (32) 和光信也：コンピュータで見る固体の中の電子-バンド計算の基礎と応用，講談社，(1992).
 (33) D. R. Hamann: Phys. Rev. B, **40**(1989), 2980–2987.
 (34) A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras and J. D. Joannopoulos: Phys. Rev. B, **41**(1990), 1227–1230.
 (35) N. Troullier and J. L. Martins: Phys. Rev. B, **43**(1991), 1993–2006.
 (36) L. Kleinman and D.M. Bylander: Phys. Rev. Lett., **48**(1982), 1425–1428.
 (37) P. E. Blöchl: Phys. Rev. B, **41**(1990), 5414–5416.
 (38) 香山正憲：PAW ノート Ver. 1.7, (2011).

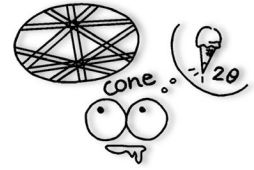
(全ての文献番号は、第一回からの通しとなっております)
(次号へつづく)



香山正憲

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1985年 東京大学大学院工学系研究科(金属材料学専攻)博士課程中退
 同年 工業技術院 大阪工業技術試験所(現産業技術総合研究所関西センター)入所
 産業技術総合研究所 エビキタスエネルギー研究部門 グループ長
 2015年 産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域電池技術研究部門 首席研究員
 2021年～現職
 専門：計算材料科学，粒界・界面・ナノ構造の材料科学，新規手法・コードの開発
 Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering 誌 Editorial Board member
 E-mail: m-kohyama@aist.go.jp
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



1. 組織観察

1-7 透過型電子顕微鏡を用いた組織観察(続き)

山本 剛久¹⁾ 小平 亜侑²⁾



1-7-7 はじめに

前回⁽¹⁾に引き続いて TEM を用いた組織観察法やその実例を概説します。すでに紹介している参考文献等を必ず参考にしてください。

1-7-8 回折図形と結晶方位の合わせ方

1-7-8-1 電子線の入射方向と回折斑点の関係

図 1 (a), (b) は、単純立方構造結晶の [001] 方向へ電子線を入射した時、および、その時に得られる回折図形を示しています^{†1}。図 1 (a) に示すように、結晶に対する電子線の入射方向は結晶から電子銃に向かう方向を基準にします。この時に得られる回折図形(図 1 (b)) は、[001] 入射、[001] Zone、[001] 回折図形など様々に表現されます。入射方向の指数が小さい [001], [011], [111] などの回折図形を低指数入射、低指数回折図形のように表現することもあります。いずれの場合にも注意していただきたいことは、この [001] は結晶の線方向で表記されていることです(結晶から電子銃に向かう方向。図 1 (a))。一方、回折斑点に指数を表記するときには、その回折斑点を与えている回折面の指数で表記します^{†2}。どの入射からの回折図形かという回折図形を区別する指数は線方向、その回折図形上に現れている回折斑点の指数は面の指数であることに注意してください。

回折図形において、透過斑点と回折斑点とを結ぶベクトルは電子線の入射方向と直交関係になり、その長さは回折斑点を与えている回折面の面間隔の逆数となります(図 2 も参照ください)^{†3}。また、このベクトルは回折面の法線方向と平

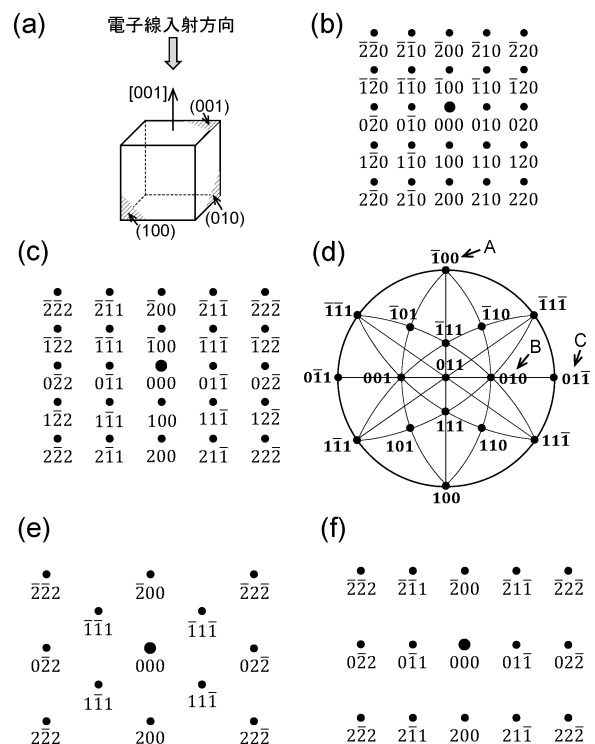


図 1 (a) 電子線の入射方向と結晶の線方向との関係、(b) 単純立方構造結晶の [001] 回折図形、(c) 単純立方構造の [011] 回折図形、(d) 立方晶系の 011 極点図形、(e) 面心立方構造結晶の [011] 回折図形、および、(f) 体心立方構造結晶の [011] 回折図形。

結晶に対する電子線の入射方向は、(a) に示すように、結晶から電子銃の方向を基準として表記します。(b) に示す [001] 回折図形では、結晶の [001] 方向が紙面手前方向に向いています。透過斑点と各回折斑点とを結ぶベクトルは、電子線の入射方向((a) では [001] 方向)と直交関係にあります^{†3}。同一の結晶における種々の回折図形を描くときには、各回折斑点の方位に関する対応関係が矛盾しないように回折斑点の指数を決めなければなりません。例えば、(b) に示した [001] 回折図形では、 $\bar{1}00$ と 100 を入れ替えて指数を付しても構いません。この回折図形だけを考える場合には、回折斑点の指数付けにこのような任意性が含まれます。回折図形を互に対応させるためには、極点図形を参照すると容易に行えます。(d) に示した 011 極点図形を基準として用いると、中心の 011 極点に対して上方向に $\bar{1}00$ 極点(矢印 A)、右方向に 010 極点(矢印 B)が位置しています。この位置関係と、(b) に示した回折図形における 000 に対する $\bar{1}00$ と 010 回折斑点の位置関係を、それぞれ対応させます。また同様に、011 極点に対して上方向に $\bar{1}00$ 極点(矢印 A)、右方向に 011 極点(矢印 C)が位置しています。この位置関係と、(c) に示した回折図形における 000 に対する $\bar{1}00$, 011 回折斑点の位置関係をそれぞれ対応させます。

一方、消滅条件を反映させなければならない面心立方構造や体心立方構造の場合には、消滅側を考慮する必要のない回折図形から、該当する回折斑点を削除します^{†4}。面心立方構造の消滅条件は、 h, k, l が偶数奇数混合となるとき、体心立方の場合には $(h+k+l)$ が奇数となる場合です。

†1 線方向、面の指数は、結晶学で用いられるミラー指数を用います。本文中において指数と表記します。

†2 回折斑点の指数には、面を表す () をつけないのが慣例です。

†3 正確にはゼロ次ラウエゾーン (Zeroth-order Laue zone; ZOLZ) の範囲に存在している回折斑点を指しています。例えば、参考文献(6) 99頁、(8) 174, 179頁などを参照ください。

* 名古屋大学大学院工学研究科; 1) 教授 2) 技術補佐 (〒464-8603 名古屋市千種区不老町) 2022年7月20日受理 [doi:10.2320/materia.61.686]

行です。回折斑点に指数を付すときには、 180° の関係とならない二つの回折斑点の指数が分かれば、あとはこれらの加減算で原則求めることができます。図1(b)の例では、消滅側を考慮する必要がないため¹⁴、 $[001]$ と直交し、かつ、もっとも透過斑点に近い回折斑点(もっとも格子面間隔の大きい面)は、 $100, 010, \bar{1}00, 0\bar{1}0$ となります(†2にも記載しましたが、回折斑点の指数には、面を表す()をつけないのが慣例です)。 $\bar{1}00, 0\bar{1}0$ は、 $100, 010$ のマイナス側(反転方向)ですので、基本的な二つの回折斑点は $100, 010$ となります。この様にして、 $[001]$ 回折図形中の回折斑点に指数を付します。図1(c)に示した $[011]$ 回折図形では、同様にして $100, 01\bar{1}$ の候補が挙げられますので、図に示すように指数を付すことができます(詳細は図1の説明を参照ください)。同じ結晶について $[001], [011]$ などの回折図形を互いに相関させるためには、指数の任意性を排除するようにさらに注意が必要となります。図1の説明を参照ください。図1(e), (f)には、消滅則を考慮しなくてはならない面心立方構造と体心立方構造に関する $[011]$ 回折図形についても示しています。図1(c)に示した単純立方構造の $[011]$ 回折図形から、消滅条件となる回折斑点を削除するだけで得られます。

ところで、立方晶系に属する結晶の場合には、 (hkl) 面の法線方向(透過斑点と回折斑点とを結ぶベクトル)は、同じ指数を用いて表記した線方向 $[hkl]$ と一致しますから、線方向と面の指数関係を容易に理解できます。一方、対称性が低下した結晶系では、必ずしもこれらが一致するとは限りませんので注意が必要です。回折図形を計算表示できるソフトが色々準備されていますので、積極的に利用してください⁽²⁾。もしくは、線方向と面の位置関係を表す極点図形をそれぞれ手元に置いておくことも方法の一つです⁽³⁾。

1-7-8-2 回折斑点とカメラ長の関係

図2は、対物レンズの後焦点面に形成される回折図形と蛍光板上に投影される回折図形との関係を表した模式図を示しています。TEM試料は非常に薄いため、逆格子点は図2に示すようにロッド状に伸長します。このロッド状に伸長した逆格子点の中で、半径 $1/\lambda$ (λ は用いている電子線の波長)のエバルト球と交差する逆格子点が、回折斑点として回折図形上に現れます¹⁵。蛍光板にはこの回折図形が拡大投影されます。この拡大率に相当するのがカメラ長(L)です。透過斑点Tと (hkl) 面の逆格子点Pとを結ぶベクトルは、 (hkl) 面の逆格子ベクトル \mathbf{g}_{hkl}^* となりますから、TPの長さ $|\mathbf{g}_{hkl}^*|$ は、 (hkl) 面の面間隔 d の逆数 $1/d$ となります。 $|\mathbf{g}_{hkl}^*| (= 1/d)$ が、撮影された回折図形上でのT'とP'間の長さ s へと、このカメラ長の値に従って拡大投影されます。一方、回折図形上に現れる hkl 回折斑点は (hkl) 面で生じたブラッグ

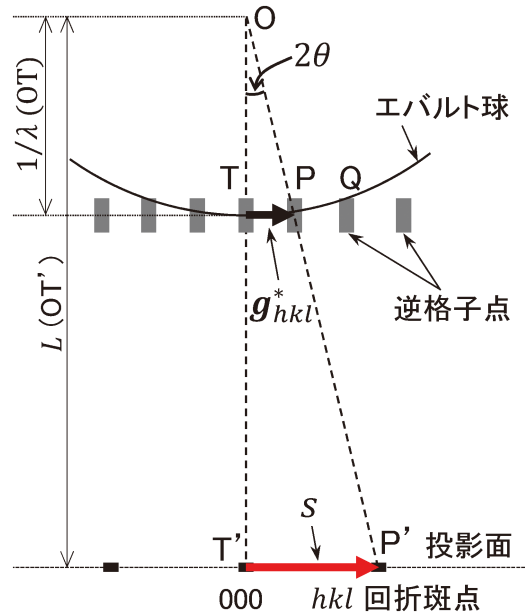


図2 逆格子点、エバルト球、カメラ長の関係などを表した模式図。

Pは、 (hkl) 面の逆格子点を表しています。透過斑点TとPを結ぶベクトルは、 (hkl) 面の逆格子ベクトル \mathbf{g}_{hkl}^* となります((hkl) 面の法線方向と平行¹³)。撮影される回折図形は、エバルト球と交差している逆格子点の配列が拡大投影された図形となります。図に示した相似関係から、 $1/\lambda: |\mathbf{g}_{hkl}^*| = L: s$ の関係が得られます。 $|\mathbf{g}_{hkl}^*|$ は (hkl) 面の面間隔 d の逆数 $1/d$ となります。計算を行うときには各変数の単位に気を付けてください。また、回折図形上の長さは角度の情報も含んでいます。図において角度 ΔTOP は、 (hkl) 面でのブラッグ回折角度 θ の2倍となります。回折図形上で測定される透過斑点から回折斑点までの長さ(例えば図中の s)は、 2θ に対応していることとなります。一方、エバルト球と僅かにしか交差していない逆格子点Qの強度は非常に弱くなります。結晶を傾けると(エバルト球を少し右回転方向に傾けると)、エバルト球は逆格子点Qの中心に近い箇所を交差するようになるので、逆格子点Qの強度が増加します。つまり、回折図形上での回折斑点Qの強度が増加します。図9も参照してください。

回折に起因していますので、そのブラッグ回折角度を θ とすると図中のT'P'の長さは 2θ とも相関します(後述する図8も参照ください)。つまり、回折図形上の長さ(距離)は、角度の情報も与えています。

図2に示した相似関係から、以下のような関係式が得られます。

$$1/\lambda: 1/d = L: s \quad (1)$$

この関係式から回折斑点の指数を求めることができます。図3は、単純立方構造結晶に対して適当な方位から撮影した回折図形を示しています。この回折図形中に矢印Pで示した回折斑点の指数を求めます。まず、図3に示すように透過斑点Tからの長さ s を計測します。この s を式(1)に代入して面間隔 d を求めます。格子定数が a である単純立方構造結晶の (hkl) 面の面間隔 d_{hkl} は、以下の関係式で与えられます。

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2 \quad (2)$$

この関係式を用いて、上で求めた面間隔 d と一致する d_{hkl} を探せば、それがその回折斑点の指数 hkl となります。

†4 消滅側とはブラッグの回折条件を満たしているにもかかわらず回折が生じない指数条件です。例えば、参考文献(6)77頁、(8)135頁などを参照ください。

†5 紙面の都合上説明を省略していますので、例えば参考文献(6)75頁、83頁、(8)126頁などを必ず参照してください。

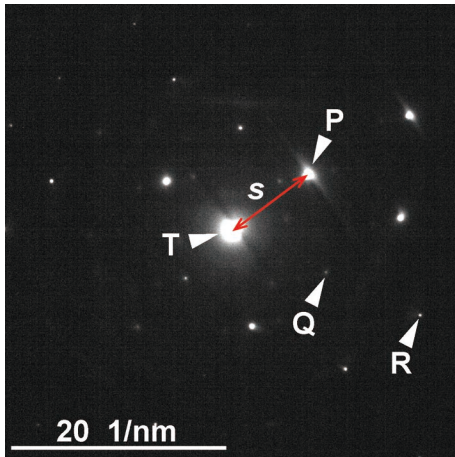


図3 低指数入射ではない方向から撮影した単純立方構造結晶の制限視野回折図形の一例。

図中 T は透過斑点, P, Q, R は回折斑点です。図は CCD カメラで撮影しています。スケールバーは、CCD カメラで撮影した時に自動的に表示されるスケールを表しています。単位が長さの逆数になっていることに注意してください。図中の回折斑点 P の指数を求めます。図中のスケールバーを用いて、TP の長さ s を測定します。この長さの逆数 $1/s$ が回折斑点 P を与えている回折面の面間隔 d となります。ただし、CCD カメラを操作するためのソフトが正しく校正されているか予め確認しておくことが必要です。格子定数が分かっている結晶を用いて回折図形を撮影して図形上に表示されるスケールの精度を確認しておくとも良いでしょう。一方、フィルムを用いて撮影している場合には、長さ s の計測に用いた回折図形写真の引き伸ばし倍率 M (計測時にネガフィルムを直接用いる場合には $M=1$)、撮影時に使用したカメラ長 L を用いて、 $d=(ML\lambda)/s$ から求めます。計算するときには、各変数の単位に十分気を付けてください。ところで、図中に示した回折斑点 Q, R は透過斑点に対して等間隔に並んでいます。このような場合には、TR の長さを計測して、2 で除すと読み取り誤差を少しは小さくできます。また、回折斑点 Q は強度が低いために、図では恐らく確認できないかと思えます。このような強度の弱い回折斑点を確認したり、回折斑点間の距離や回折斑点の強度分布など色々な情報は、Digital Micrograph 上で対応できます。図 4 を参照ください。

ところで、 s の測定には数%程度の誤差が含まれますから、高指数面の場合や、複雑な結晶構造の場合には、往々にして候補となる回折面が多数現れてしまいます。この場合には、回折図形を平行照射条件下で正しく撮影することや⁽¹⁾、基準となる回折斑点(予め指数が確定している回折斑点など)を用いて s の誤差を低減することが必要となります。基準となる回折斑点を得るために、結晶を適切に傾斜させて低指数入射での回折図形を取得してしまうことも方法の一つです⁽⁶⁾。

1-7-8-3 その他に知っている便利な方法

Digital Micrograph⁽⁷⁾ を用いた s の測定 : 図 4 は、Digi-

⁽⁶⁾ 低指数入射の場合には、回折斑点の指数付けが容易となります。参考文献(2)で紹介したソフトを用いても容易に回折図形を描くことができます。

⁽⁷⁾ 前回は説明したように Digital Micrograph は Gatan.Inc. が提供している TEM の操作系や CCD, EDS などの設備を統合制御するソフトウェアです。単にシステム制御のための機能だけではなく、画像処理や画像のデータ解析、定量、定性分析など非常に多くの機能を提供しています。

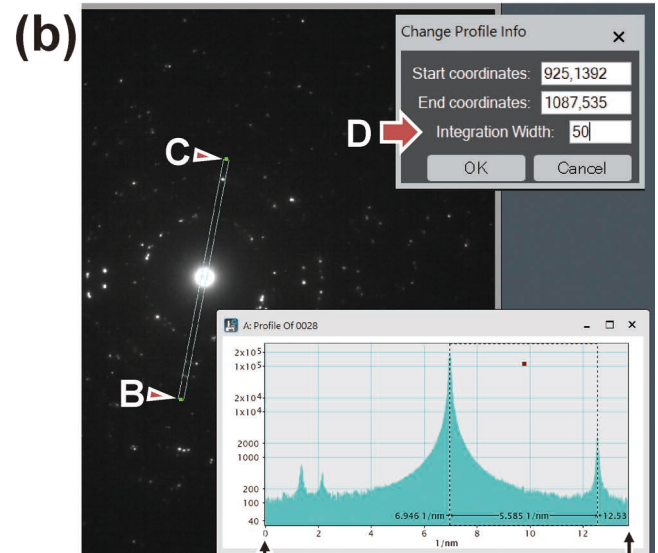
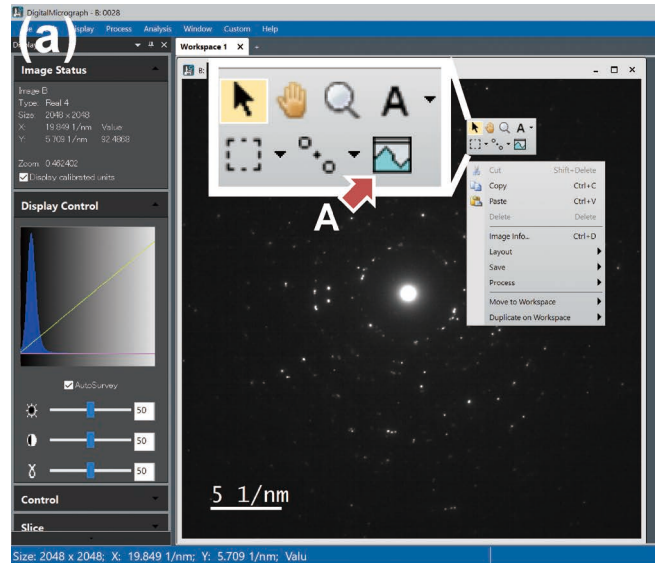


図4 Digital Micrograph に読み込んだ回折図形とその解析に関する例。

(a)に示すように、DMへ読み込んだ回折図形上で右クリックするとプルダウンメニューが現れます。このメニュー上の矢印 A は、画像上の強度プロファイルを表示するためのコマンドボタンを示しています。このコマンドボタンをクリックしてから、マウスを用いて回折図形上をドラッグすると、(b)に示すように、その範囲の強度プロファイルを表示できます。ドラッグした時には、その範囲が線状で指定されますが、その線をダブルクリックすると(b)の右上に示すメニューが現れます。矢印 D のメニューに数字を入力することで、ドラッグした範囲の横幅を指定できます。この例では、50 pixel を入力しました。すると、ドラッグしたときには矢印 BC 間が線状でしたが、この幅が50 pixel の細長い長方形に広がります(b)はこの状態を示しています)。横幅を変えると、その幅方向の積算値が、BC 方向に対して表示されます。この時の強度プロファイル(b)の右下に示しています。BC 間に含まれる透過斑点や回折斑点の強度、および、その距離が確認できます。この例では、さらに、縦軸表示を対数値に変更しています。対数値表示ですと、強度の弱い(直接視認できない)回折斑点も確認することができます。この強度プロファイル上でドラッグすると、その間の距離も表示できます。紙面の都合上細かい操作方法や表示される文字が小さくなっていますので、機会があればぜひ一度実機で試してください。また、ここでは回折図形について説明していますが、観察像などでも同様に行えます。

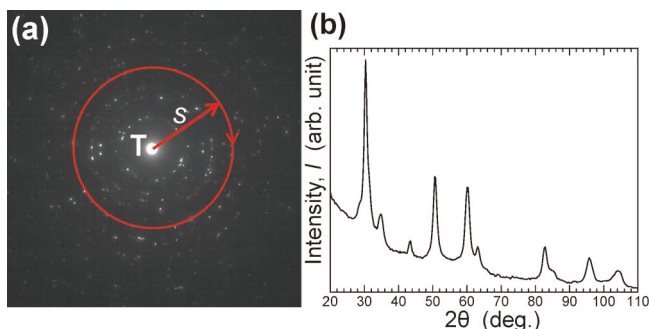


図5 回折斑点の解析に関する一例。

(a)に示す回折図形は、径の大きな制限視野絞りに多数の結晶粒を含めて取得した制限視野回折図形を示しています。多数の結晶粒が含まれているので、回折斑点の配列がリングに近い形状で観察されています。透過斑点Tから同じ距離にある回折斑点は、同じ面間隔の結晶面で回折が生じています。そこで、透過斑点を中心として円周状に回折斑点の強度を積算して、半径sに対してプロットを行うと、粉末X線回折の時に得られるチャートと同様のプロットが得られます。(b)は電子線の波長(200 kVで取得していますので0.00251 nm)での散乱角度からCu K α 線(0.154 nm)での散乱角度に変換してプロットを行っています。このようなプロット表示を行うと、回折図形に含まれている結晶相の区別を行うときに重宝します。変換ソフトとしては、IP Analyzer⁽⁴⁾などが知られています。

tal Micrograph(以下、DM)を用いてsを求める方法を示しています。図4(a)はCCDカメラで撮影した回折図形をDMに読み込み、回折図形上で右クリックしたときに現れるメニューを示しています。このメニューで矢印Aのコマンドをクリックし、図4(b)に示すように透過斑点と回折斑点を通るようにドラッグすると、その間の強度プロファイルが現れます。詳細は図面の説明を参照してください^{t8}。

円周方向の積算：図5は、多数の結晶粒を含めた回折図形について、透過斑点を中心とした円周方向に回折斑点の強度を積算して、透過斑点からの距離に対して表示する方法を示しています⁽⁴⁾。得られる情報は、X線を用いた $\theta-2\theta$ 法で得られるX線チャートと同様な表示となります。例えば、異相が含まれていると予想される組織を観察しているとします。この時に、異相が含まれているか否かを回折図形から調べる場合、組織のコントラストなどを参考にして異相が容易に見つけられるのであれば対応は簡単です。そうではない場合に、やみくもに結晶粒ごとの回折図形を取得し、それぞれに指数付けを行って解析していくことは現実的ではありません。この様なときには、図5で示した方法が有効です。詳細は図5の説明を参照ください。

低指数回折図形を探すのが手取り早い：候補となる結晶構造があり、観察している相が、その結晶構造なのか否かを確

^{t8} 使用しているTEMにDM制御のCCDが設置されている場合には、取得した回折図形と撮影条件などのデータとが連動されています。この場合にのみ、図4(b)で示すような回折図形上の距離が正しい値として(誤差などは別として)表示されます。撮影条件が連動していない回折図形をDMに読み込んだ場合には、単に図形上での物理的な長さ(多くの場合ピクセル数)が表示されますので、注意してください。

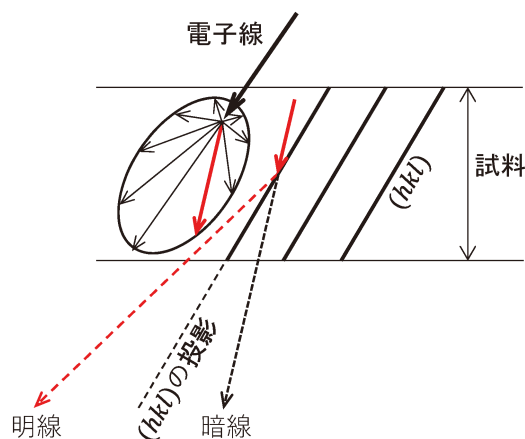


図6 菊池線に関する模式図。

試料に入射した電子線の一部は、試料との相互作用により非弾性散乱します(図中左に示した楕円状の散乱)。この非弾性散乱した電子で、(hkl)面とブラッグ条件を満たす電子(図中実線の赤矢印)は、試料から赤点線矢印のようにコーン状に散乱します(図はその断面を模式的に示しています)。これが菊池線の明線です。ブラッグ回折を起こす電子(赤点線矢印)の分だけ強度が低下して、そのまま透過していく電子線(黒点線矢印)は菊池線の暗線です。これらの菊池線は、(hkl)面の傾斜とともに傾きますので、試料傾斜に対して敏感となります。

認する場合には、適当な回折図形を撮影して前述のように指数付けを行うことで確認しても構いません。ただ、上述したように曖昧性が多分に含まれるときには、低指数入射の回折図形を取得してしまうことが確実です。この方法については後述しますので参照ください。

1-7-8-4 結晶方位の合わせ方

菊池線について：電子線の一部は試料内で非弾性散乱を生じます^{t9}。この非弾性散乱された電子が試料内で回折すると、回折図形上には線状の明るいコントラストが現れます。このコントラストのことを菊池線と呼称します。例えば、結晶をある特定の方向へ傾斜させてその組織を撮影する場面はしばしば生じます。この時には、結晶の傾斜角度を敏感に反映する、この菊池線を使用します。

図6は菊池線について模式的に示しています。試料内で生じた非弾性散乱電子の一部が、ブラッグ回折条件を満たす結晶面において、その回折角度方向へコーン状に広がります^{t10}。このコーン形状の断面に対応する線状のコントラストが回折図形上に菊池線として現れます。試料が傾斜すると回折面も傾斜し、コーンの方向もその傾斜とともに変化しますので、菊池線は、結晶の傾斜とともに回折図形上を移動し

^{t9} 加速された電子線が物質に入射すると、特性X線、二次電子、吸収など様々な相互作用が生じます。この時に、入射した電子線はエネルギーを失いながら散乱します。この時の散乱を非弾性散乱と呼称します。対してエネルギーを失わずに散乱することを弾性散乱と呼称します。菊池線については、例えば参考文献(6)101頁、(8)175頁などを参照してください。

^{t10} コッセルコーン(Kossel cone)と呼ばれます。例えば参考文献(8)175頁などを参照してください。

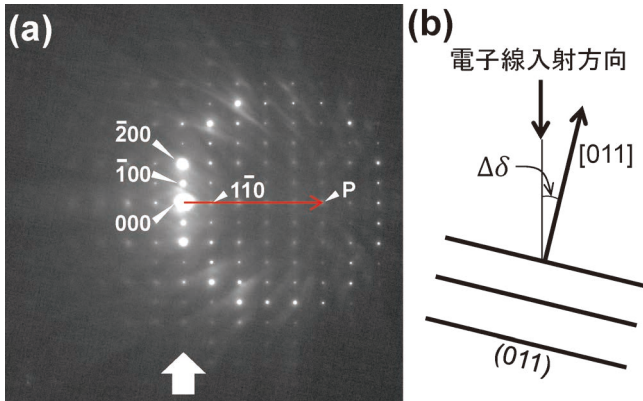


図7 (a)[011]入射から僅かに傾斜させたときの回折図形、および、(b)その時の結晶面の傾きを(a)に示したブロッグ矢印の方向から描いた模式図。

(a)に示した回折図形中に多数認められる線状や帯状の白いコントラストが菊池線(菊池バンド)になります。結晶を僅かに傾斜させても、回折斑点の配列は[011]回折図形から変化していません(ただし、回折斑点の強度は変化しています)。ここでは正確に求めることはしませんが、この回折図形中の菊池線は、矢印Pで示す位置におおよそ集まっているように見えます。結晶の[011]方向は、この回折図形中に示した赤矢印の方向へ傾いている状態になります。この傾斜角度 $\Delta\delta$ ((b)に示す角度)は、いずれかの回折斑点を用いて大よそ求めることができます。例えば、 $\bar{1}00$ 回折斑点を用いて $\Delta\delta$ を求めます。図に示した回折図形は、 SrTiO_3 結晶を用いて撮影しています(格子定数は 0.3905 nm)。 SrTiO_3 の(100)面でのブラッグ回折角度を θ とすると、回折図形上の000と $\bar{1}00$ 間の長さ s は、 2θ に対応します。 $2d_{100}\sin\theta=\lambda$ の関係式から $2\theta\sim 0.37^\circ$ と求められます。透過斑点から回折斑点Pまでの長さを s' とすると、 $\Delta\delta=0.37\times s'/s$ から $\sim 1.8^\circ$ と求めることができます。ここで説明したように、回折図形上での長さは、角度にも対応していることを理解しましょう。

ます。この動きを回折図形と比較してみます。図2に示したように、回折斑点はエバルト球と交差した逆格子点を反映しています。エバルト球が少し傾いた(試料を傾斜した)状態を考えてみます。逆格子点は伸長したロッド状ですから、エバルト球が少し傾いても直ちに逆格子点がエバルト球から離れることはありませんので、交差している逆格子点の位置関係は変化しません。つまり、回折図形上に現れる回折斑点の位置関係には変化が生まれません。僅かな傾斜を知るためには、回折図形よりも菊池線を用いることが有効です。

図7は[011]入射から僅かに結晶を傾斜させたときの回折図形を示しています。回折斑点を確認すると、それらの配列は[011]入射時と変化していません(各回折斑点の強度は変化しています。これは、図2に示したように僅かな傾斜によるエバルト球の傾きによってロッド状の逆格子点との交差具合が変化するためです)。一方、回折図形中には多数の明線が観察されます。これらの明線が菊池線です。この菊池線をよく眺めてみると、図中矢印Pの箇所に集まっていく様子が分かります。この集まる場所(交差する場所)が結晶の[011]方向に対応します。結晶の[011]方向は、透過斑点と矢印Pとの長さに相当する角度 $\Delta\delta$ だけ、電子線に対して傾いていることとなります。このように菊池線は、回折図形と比べてより敏感に試料の傾斜を反映します。

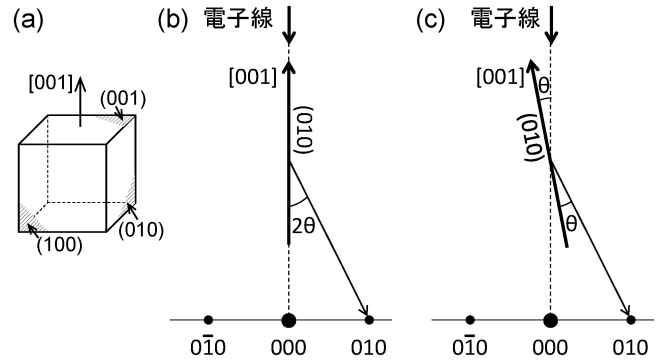


図8 回折図形と正確なブラッグ回折との関係¹³。

(a)に示した結晶の方位関係を参考にして、(b)を確認してください。電子線は結晶の[001]方向に入射していますので、(010)面は電子線に対して平行です。回折図形には、この(010)面で回折が生じた010回折斑点が現れます。この時の回折角度を θ とすると、 2θ と回折斑点は図に示すような関係になります。回折を起こす面に対して平行入射の状態では、ブラッグ回折が生じていることとなります。この一件矛盾するよう見える現象は、図2に示したように逆格子点がロッド状に伸長していることで説明できます。回折斑点は、エバルト球がロッド状である逆格子点の一部と交差することで現れるからです。ただし、エバルト球は逆格子点の中心位置で交差しているわけではないので、(b)に示した状態は、正確なブラッグ回折の条件下にはありません。この時の回折波の強度は大きく低下しています。これに対して(c)は、結晶を θ 回転させて、(010)面を電子線の入射方向に対して傾けた状態を示しています。X線回折でしばしば見るいつものブラッグ回折に関する図面と同様です。電子線が(010)面に対して θ 傾いており、回折波はその面に対して θ 傾いて進行していきます。この時には、正確にブラッグの回折条件を満たしていますので、010回折斑点の強度は非常に強くなります(菊池線が010回折斑点に重なっている状態です)。図2に示したエバルト球が、この θ 分だけ正確に傾いている状態とも言えます。明るい線状の菊池線を回折斑点に重ねると、という表現がしばしば用いられますが、単に重ねるという意味合いだけではなく、回折斑点の強度を大きく高めているという意味も含まれています。

この $\Delta\delta$ は、図7中に示した透過斑点から点Pまでの長さとして、透過斑点といずれかの回折斑点との長さを比較することで求めることができます。図7の説明を参照してください。

菊池線と回折面：図2にエバルト球と逆格子点の関係を示しました。この時の入射電子線とその回折斑点を与える回折面との位置関係は、図8(a)に示すように平行になっています¹³。入射した電子線が、その方向と平行な面でブラッグ回折を生じていることになってしまいます。この矛盾は、図8(a)のような関係であっても、図2で示したように、エバルト球は伸長したロッド状の逆格子点と部分的に交差できるためです。入射電子線とブラッグ回折を生じさせる面との位置関係を正しく描くと図8(c)のようになるはずですが、つまり、正確なブラッグ回折を(010)面で生じさせるためには、入射電子線に対してブラッグ角度 θ となるように結晶を傾斜させる必要があります。

図9(a)は[011]回折図形を示しています。この回折図形中に矢印Pで示した200回折斑点を与える結晶面を、正確にブラッグ条件となるように傾斜させたときの回折図形を図9(b)に示します。傾斜の方法は図12の説明を参照してくださ

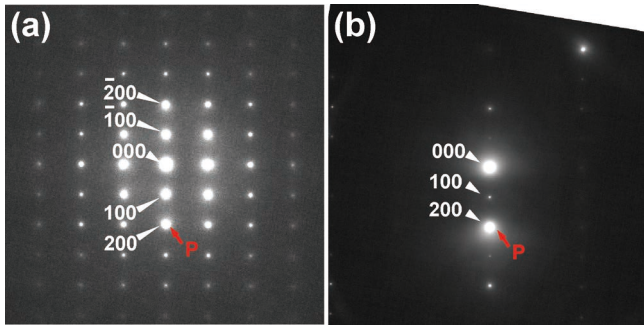


図9 二波条件の回折図形の例。(a)[011]入射, (b)[011]入射から傾斜させ200回折斑点を強く励起させたときの回折図形。

(b)の回折図形では、透過斑点と200回折斑点の二つが強く励起(明るく)されています。この回折条件では、透過波と(200)面で回折した回折波で像が再生されることとなります。結晶を傾斜させる具体的な方法については図12を参照ください。

い。図9(a)に示した同じ回折斑点の強度と比較してみてください。回折斑点の強度が大きく増加している(この状態を強く励起していると表現します)ことが分かるかと思えます。これは、回折斑点に対応する菊池線が丁度この回折斑点上に重なっているためです。このように透過波と一つの回折波のみが強く励起されている状態を二波条件(二波励起)と呼称します。結晶中では、透過波とこの回折波のみが強く励起された特別な状態になります。暗視野観察などにおいて重要な照射条件となります。

ところで、観察される像は、回折図形上に現れている透過斑点(透過波)と回折斑点(回折波)で構成されますので、それぞれの強度(回折斑点の明るさ)が像の再生に強く関係します。図9(b)に示したように、特定の回折波が非常に強く励起されているときには、この回折波の影響のもとで像が再生されます。つまり、菊池線を回折斑点に重ねるということは、回折斑点の強度を高め、その影響下での像を観察する、という意味合いにもなります。例えば、図8で説明したように、正しくブラッグ回折条件に設定(傾斜)するためには、結晶の傾斜角度を計算して、その角度に結晶を傾けても構いません(現実的ではありませんが)。TEMはこの作業を、“回折斑点の強度変化を直接視認しながら調整できる”，という優れた利点を有しているのです。

菊池マップ：結晶をある特定の方向へ傾斜させたいときに、予め準備しておく便利な図が図10に示す低指数入射時の基本的な回折図形を整理した図面です(菊池マップとしばしば呼称されます)。結晶を特定方向へと傾斜させるための地図のような役割を果たします。このマップ上に描く各回折図形の回折斑点指数は、図1の説明でも述べたように、互いに矛盾が生じないように考慮しなければなりません。極点図形を用いて指数を付してください。

回折図形を用いた結晶の傾斜について、極点図形を参照して説明します。図11(a)-(c)には、001, 011, 111極点図形を示しています。001と011極点図形を比較すると、結晶を001から011へ傾斜するときには、図中に矢印で示した軸を中心

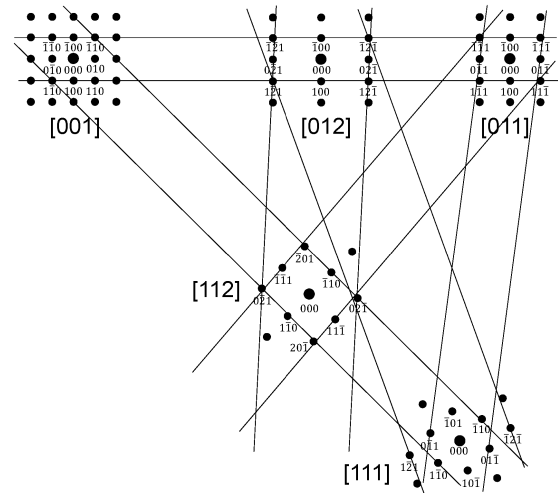


図10 単純立方構造結晶に関して、主な低指数回折図形とその位置関係を表した模式図。図中の細線は、各回折図形間を傾斜させていくときの目安となる回折斑点をつないでいます。

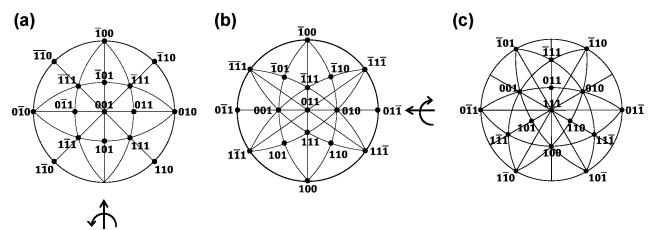


図11 (a)001, (b)011, (c)111極点図形。

各極点図形の外周円に位置している極点の位置関係と、図10に示した対応する回折図形における回折斑点の位置関係を互いに確認してみてください。図1の説明も参照してください。[001]から[011]へ結晶を傾斜させるためには、(a)中に示した矢印のように回転させます。この時には、 $\bar{1}00$ と100とが共通の極点となります。回折図形上でこれらの回折斑点を維持するように結晶を傾斜させていきます。具体的な傾斜方法は、図12を参照してください。

として極点図形を回転させればよいことが分かります。つまり、001と011極点図形において共通に含まれている $\bar{1}00$ と100極点を維持しながら回転させることとなります。回折図形においても同様に、 $\bar{1}00$ と100回折斑点を維持したまま結晶を傾斜させればよいこととなります(図10の[001]と[011]回折図形で確認ください)。011極点図形を見ます。011極点から下方向に111極点があります。結晶を011から111へ傾斜させるためには、この方向と直交する $0\bar{1}1$ と $01\bar{1}$ 極点を結ぶ矢印で示した軸を回転軸として回転させると、111極点が極点図形の中心に移動できることが分かります。つまり、011と111回折図形中とともに存在している $0\bar{1}1$ と $01\bar{1}$ 回折斑点を維持するように傾斜させれば良いこととなります(図10の[011]と[111]回折図形で確認ください)。

傾斜方法を具体的に図12に示します。図は、[011]から[111]入射へ傾斜させる過程を示しています。互いの回折図形に共通する回折斑点が消えないように結晶を傾斜させてい

きます。二軸ホルダーはX軸、Y軸まわりの傾斜ができます(以下、X軸方向、Y軸方向と表記します)。それぞれのペダル(もしくはボタン)を踏むと、菊池線が蛍光板上のどの方向へ移動するかを予め確認しておきます(図12(a)に示しています)。図12(b)はX軸方向へ少し傾斜させたとき、図12(c)はそのあとにY軸方向へさらに傾斜させたときの回折図形を示しています。X軸方向へ傾斜させると、結晶の[011]は+X方向に移動しています(図12(b))。Y方向に傾斜させると、さらに+Y方向に移動しています(図12(c))。このように、X、Y軸傾斜を互いに調整し、回折斑点Pを維持しながら(菊池線が乗っている状態)結晶を傾斜させていきます。やがて約35.3°傾斜させると[111]回折図形が現れま

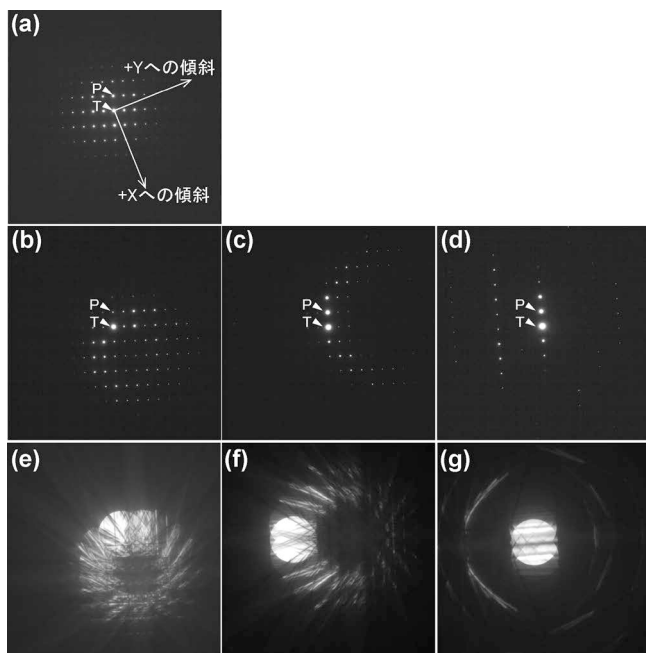


図12 (a)は[011]入射、(b)は二軸傾斜ホルダーのX軸傾斜のみを行った時、(c)は(b)の状態からさらにY軸傾斜のみを行った時、(d)はX、Y軸傾斜を組み合わせたさらさらに傾斜させたときの回折図形(正しくは制限視野回折図形)を示しています。(e)、(f)、(g)は、試料上に電子線を収束させて取得した収束電子線回折図形を示しています。(b)と(e)、(c)と(f)、(d)と(g)はそれぞれ同じ電子線入射方向です。X、Y軸傾斜を行うと、結晶の方向(ここでは[011])が、(a)に示すように、回折図形において+X、+Y方向へ移動します(用いている機種によります)。(a)の状態では結晶の[011]方向が紙面手前方向に向いています。この状態からX軸傾斜を行うと、[011]方向が(b)に示すように+X方向に移動しています(配列している回折斑点全体を眺めると、配列の中心位置が図中右下方向(+X方向)に移動している様子が分かります)。この傾斜から+Y方向のみに傾斜させると、(c)に示すように、結晶の[011]方向が右斜め上方向((a)に示した+Y方向)へ移動していることが分かります。X、Y軸傾斜を組み合わせながら、図中に示した回折斑点Pを失うことなく傾斜させていくと、やがて[111]が現れます。(b)-(d)の回折図形では、菊池線が明瞭に現れていません(試料が薄い箇所では回折図形を取得しているためです)。対して、(e)-(g)では明瞭に菊池線を確認することができます。いずれも結晶の[011]方向を容易に知ることができます。試料が電子線に対して脆弱でない場合には、電子線を試料上で収束させて回折図形を確認しながら傾斜させる方法が便利です。

す^{†11}。途中には、図10に示したような他の低指数入射回折図形も現れます。傾斜時に菊池線が見えにくいときには、試料の厚い箇所へ移動すると明瞭に観察できます。

図12(e)-(g)に示した回折図形は、(b)-(d)に示した回折図形と同じ傾斜条件で取得しています。これらの回折図形は、電子線を試料上で収束させて撮影した収束電子線回折図形です^{†12}。(b)-(d)に示した回折図形(正しくは、制限視野回折図形)と比較すると、収束電子線回折図形では菊池線が鮮明に現れていて、結晶の低指数入射方向の位置を容易に判断できることが分かります。試料が電子線に対して脆弱でない場合には、この方法を用いて傾斜を調整することを勧めます。図12の説明を参照ください。

試料を傾斜させると、観察視野内において試料の位置が移動していきます。この移動する量は、観察している場所が、試料の中心位置から離れているほど大きくなります^{†13}。観察する箇所はできるだけ中心位置に近いことが適しています。また、慣れてくるとX、Y軸傾斜量と回折図形上での菊池線の移動量とが感覚的に大よそ対応するようになりますので、像を直接見ながら傾斜させることもできるようになります。像を直接見ながら傾斜できるようになると、傾斜とともに移動していく試料位置を適宜修正しながら傾斜させることができますので、回折図形を見ながら試料を傾斜させるときにしばしば生じる視野消失(観察すべき場所が分からなくなってしまふこと)の問題に悩まされることが無くなります。

ところで、目的とする入射方向へ結晶を回転させるためには、少なくとも低指数入射をはじめに見つけなければなりません。多結晶試料の時に、低指数入射の回折図形をひとまず得るための簡易的な方法を以下に紹介します。

結晶粒のコントラストを利用する：小さい対物絞り径を用いた明視野像で、結晶粒の明るさを確認します(図13(a))。他の結晶粒よりも黒っぽい結晶粒が散見されるかと思えます。このような結晶粒は、低指数に近い可能性が高いと判断できます。低指数入射時には多数の回折波が生じています。小さい対物絞り径を用いると、これら多数の回折波を制限しますので、像の明るさが大きく低下します。図13(a)に矢印Aで示す結晶粒の回折図形を図13(b)に示します。多数の回折斑点が確認されていますので低指数入射に近いことが予想できます。この回折図形をよく見ると図中の矢印方向に菊池線が何となくですが集まっていく様子が分かるかと思えます。こ

†11 二軸傾斜ホルダーの傾斜角度は、直角関係となるX、Y軸まわりの回転角度でそれぞれ表示されます。実際の傾斜角度は、この二つの軸まわりで回転させたそれぞれの角度の合成角度として計算されます。ホルダーの取扱説明書には、X軸、Y軸傾斜角度とその時の合成角度との対応表が掲載されています。

†12 収束電子線回折図形は、電子線を試料上で収束させた状態でDiff modeに切り替えれば取得できます。試料上で収束させているので、回折斑点はディスク状に変化します。このディスク径は収束角度が大きいほど(穴径の大きな集束絞りをを用いるなど)大きくなります。参考文献(7)を参照ください。

†13 試料の中心位置とは、ホルダーへ試料を設置するときの設置スペースの中心(X軸、Y軸の傾斜軸が交わる位置)のことを指しています。

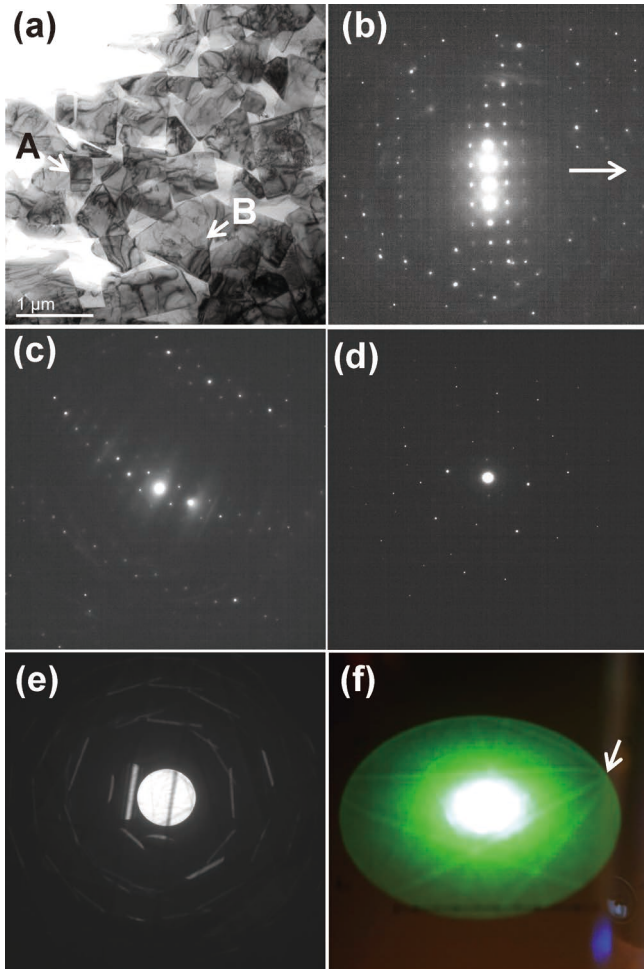


図13 (a)はWC-Co超硬合金の明視野像、(b)は(a)において矢印Aで示したWC粒子の回折図形、(c)は(a)において矢印Bで示したWC粒子の回折図形、(d)は低指数入射ではない制限視野回折図形、(e)は同じ方位での収束電子線回折図形、(f)は(e)よりも小さなカメラ長で撮影した収束電子線回折図形。(f)は蛍光板を直接カメラで撮影した画像。

(a)に示した明視野像において、やや黒く観察されるWC粒子Aでは、(b)に示すような低指数入射に近い回折図形が得られる確率が高くなります。また、対称性の低い結晶構造(この例で用いたWCは六方晶系です)の場合には、結晶粒形状が異方性を有していることがあります。例えば、WC粒子の場合には、粒子形状が六角柱に近い形状となります。(a)に示したWC粒子Bは、三角形に観察されています。つまり、六角柱の底面である(001)に近い回折図形が得られる可能性が考えられます。事実、(c)で示すように[001]入射に近いことがわかります(回折斑点の配列が六角形です)。(d)は適当な方向からの回折図形を示しています。菊池線も明瞭に観察されないために、この回折図形からどのように結晶を傾斜すればよいのか見当が付きません。図12で示した収束電子線回折を用いても傾斜方向を決めることができません。ところが、収束電子線回折の状態(f)のようにカメラ長を小さくすると、多数の菊池線を確認することができます(カメラ長は、(e)では80 cm、(f)では15 cmです)。低指数入射方向を見つけるための方法の一つです。

の方向に結晶の低指数方位が位置しています。回折図形を見ながらでもいいですし、像を見ながらでも構いません。その位置が中心に来るように傾斜させていくと低指数入射の回折図形を見つけることができます。また結晶粒形状からも予想

できる場合があります。図13の説明を参照ください。

電子線を収束して回折図形を取得する方法：回折図形を観察するときには、制限視野絞りを挿入して、その位置合わせを行い、回折モード(Diff mode)に切り替えます。ここで紹介する方法は、電子線を収束させて、その状態のまま(制限視野絞りを挿入することなく)Diff modeに切り替えてしまう方法です(関連する内容については図12でも説明しています)。図13(d)-(f)にその例を示します。図13(d)は、適当な方位から取得した制限視野回折図形です。この回折図形からは低指数方向が見当つきません。この同じ方位で取得した図13(e)に示す収束電子線回折でも同様です。ところが、この状態でカメラ長を短くして、より広範囲の回折図形を見ると、図13(f)に示すように多数の菊池線を見ることができます。図の例では、矢印で示す方向に低指数方位が位置していることを予想できます。この位置が分かれば、あとは結晶を傾斜させながら、この菊池線が集まっている箇所を蛍光板の中心位置へ移動させていけば、低指数入射の回折図形を得ることができます。低指数方位を見つけることができれば、図10に示した低指数入射回折図形のどれに相当しているのか判断ができます。該当する回折図形がない場合には、透過斑点と回折斑点間の長さから、菊池マップ上のおおよその位置を知ることができます。それでも不明なときには、ひとまず、透過斑点に最も近い回折斑点を維持しながら傾斜します。他の低指数入射へと傾斜できる確率が高くなります。

1-7-9 暗視野観察

暗視野観察法は、回折斑点のみを対物絞りで選択して観察する方法です(前回の説明¹⁴⁾も参照ください)。回折図形では透過斑点が中心位置となるように調整しているはずですから、目的とする回折斑点を選択するときには、対物絞りの位置を中心位置から移動させることになります。簡易的に暗視野観察を行うときには、この方法でも構いません。ただし、対物絞りが中心位置からずれているために、像質が低下します(歪んだ像になります)。暗視野観察に限らず、対物絞りの位置は常に中心位置にしなければなりません。そのため、目的とする回折斑点をBeam tiltを用いて中心位置(もとの透過斑点位置)に調整することが必要となります。

図14は矩形形状のWC粒子がCo相で結着された超硬合金において、Co相を暗視野観察で確認した例を示しています。TEMには、明視野モード(Bright field mode, 通常使用している観察モードです。以下BF mode)と暗視野モード(Dark field mode, 以下DF mode)が用意されています。暗視野観察では、上述したように試料への照射条件を変更しますので、明視野観察時の光軸を維持できるように、二つの照射条件が用意され、それぞれを個別に調整できるようになっています¹⁴⁾。まず、DF modeに切り替えます。BF modeの

¹⁴⁾ 暗視野観察を行った時には、次の利用者のために必ず照射条件などをもとに戻しておきましょう。

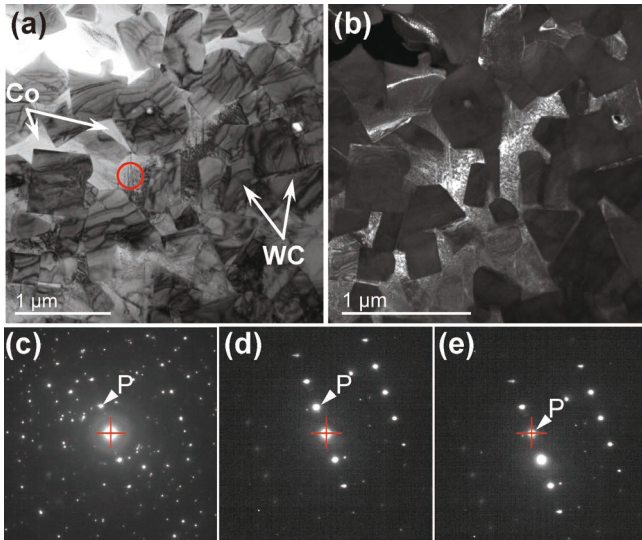


図14 (a)はWC-Co超硬合金の明視野像，(b)は(e)の回折図形に示した回折斑点Pを用いた時の暗視野像，(c)は(a)において赤線で示した領域を含みさらに広い領域から取得した制限視野回折図形，(d)は(a)に示した赤線の領域から取得した制限視野回折図形，(e)はBeam tiltを用いて(d)に示した回折斑点Pの位置を中心へ移動させたときの回折図形．(c)-(d)に示した十字の赤線は蛍光板の中心位置を示しています．(a)に示した赤線の領域はCo相内に位置していますので，(d)の回折斑点PはCo相からの回折斑点となります．(d)では中心位置に透過斑点が位置しています．Beam tiltを調整して，(e)に示すように回折斑点Pを中心位置へ移動させます．この回折斑点Pのみを含むように対物絞りを挿入して暗視野像を観察すると，(b)に示すように回折斑点Pを与えているCo相部分が明るく観察されます．

時と同様に，集束レンズの調整，回折図形の透過斑点の調整などを行います．回折図形の透過斑点は中心位置に来るようきっちりと調整してください．まず，Co相からの回折斑点を特定します(この操作はBF modeで行っても構いません)．制限視野絞りをCo相のみの箇所へ移動して(図14(a)赤丸で示した箇所)，Diff modeに変更し，回折図形を確認します(図14(d))．この時に現れる回折斑点は，Co相に由来していますので，そのいずれかの回折斑点を暗視野観察に使用します．ここでは図14(d)に示す回折斑点Pを用いることとします．この回折斑点PをBeam tiltを用いて中心位置へ移動させます(図14(e))．このときには，試料に対する電子線の傾きが変化しますので，回折図形中の菊池線の現れ方や回折斑点の強度なども変化します．絞り径の小さな対物絞りを，この回折斑点位置(中心位置)へ移動させて，回折斑点のみが含まれるように正確に対物絞りの位置を調整します．Diff modeを解除して得られる像が暗視野像となります(図14(b))．Co相が存在する部分で，かつ，図中矢印で示した回折斑点Pに寄与している領域が明るく観察されています．暗視野観察では回折斑点を用いますので，明視野像と比較すると像の明るさが大きく低下します．電子線をやや収束させるなど，撮影時には明るさの調整が必要となります．また，双眼顕微鏡で暗視野像を確認しながら，傾斜を僅かに変

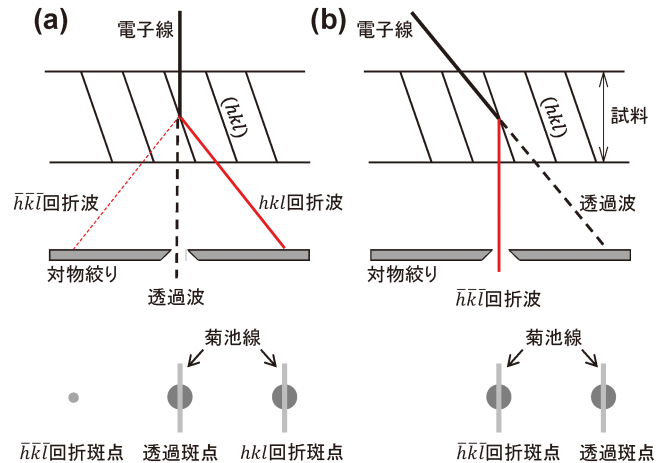


図15 二波条件下での電子線入射方向と回折図形の模式図．(a)は，(hkl)面の二波条件を示しています．試料に入射した電子線が，(hkl)面において赤線の方向へ回折を生じています．明視野観察では，透過斑点が対物絞りを通過するようにして観察を行います．一方，暗視野観察は，回折斑点を通過させるようにして観察します．(a)に示す状態で暗視野観察を行うためには，対物絞りを移動させてhkl回折斑点を通過させることとなります．この時には，光軸に対して斜め方向の電子線を後段の電磁レンズ群へ入射させることとなりますので，像質が大きく低下してしまいます．一方(b)では， $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 回折斑点が中心位置(調整する前の透過斑点の位置)となるように，Beam tiltを用いて入射電子線を傾斜させ， $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 回折斑点の強度が高くなるように調整しています．この状態に調整すると，暗視野観察に用いる回折波は光軸に沿って後段の電磁レンズ群へ入射できるようになります．暗視野観察時には，使用する回折斑点を中心位置となるように調整することを勧めます．

化させて明るさをより適切に調整することもあります．この操作は，図14(e)に示す回折斑点Pの強度を増加させることに対応しています．大きく傾斜させてしまうと，図14(e)に示した回折斑点そのものが消失してしまいます．変化させる傾斜角度は極わずかです．暗視野観察時に像を明るくするためには，用いる回折斑点の強度を高くすることが必要ですので，この回折斑点に菊池線を重ねてしまうことが手っ取り早い方法です(図14(e)では回折斑点Pの強度を高くしています)．

ところで，暗視野観察の場合には，ある特定の回折波のもとでどのような組織が現れるか，などの結晶学的な知見と組織とを関連付ける観察手法がしばしば用いられます．このために使用するのが，図9で説明した二波条件となります．図15は，この二波条件に関する模式図を示しています．まず，BF modeにおいて(hkl)面の回折を二波条件となるように試料の傾斜を調整します(図15(a))．二波条件ですから，この(hkl)面の回折に対応する菊池線が，回折斑点の位置に重なっています．次に，DF modeに切り替えます．DF modeの光軸が適切に調整されているときには，BF modeと同様の二波条件が確認されます．そして，この回折面の位置はそのままに(試料の傾斜は変えることなく)，Beam tiltを用いて，透過斑点に対してhkl回折斑点と対称位置にある $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 回折斑点が中心位置となるように調整します．菊池線が $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 回折斑点に重なり， $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 回折斑点の強度が高くなります．図

15(b)は、この時の入射電子線の傾きと透過斑点、 $h\bar{k}l$ 回折斑点の様子を示しています。透過斑点が右方向に移動しており、 $h\bar{k}l$ 回折斑点が中心位置に移動していることがわかります(二波条件に限らず、Beam tilt を用いて試料に対する入射電子線の傾きを変化させると、回折図形の位置は移動します)。BF mode と DF mode とを切り替えると、回折図形が図に示のように切り替わるのが確認できます。

図16は、二波条件で転位を観察した例を示しています。用いる二波条件(回折斑点)によっては存在しているはずの転位が、像から消失する様子がわかります。また、この正確な二波条件から僅かに傾斜角度を変えて撮影すると、転位コア近傍の強く歪んだ結晶面部分のみを選択的に高いコントラスト強度で観察することもできます。この観察法は Weak beam 法と呼称されています^{†15}。その例を図17に示しますので参考にご覧ください。

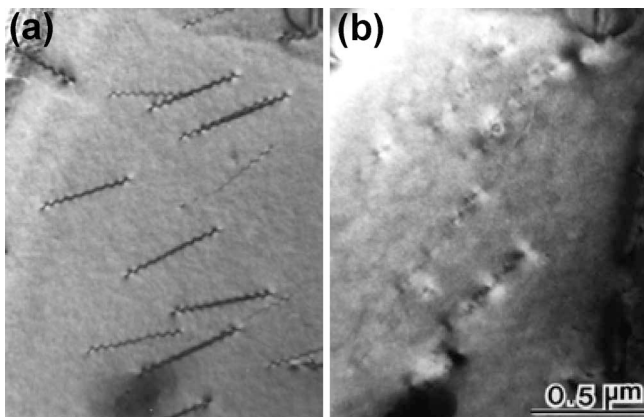


図16 二波条件下で観察を行った転位の像，(a)回折斑点110を励起，(b)回折斑点222を励起。
(a)の条件では線状の転位が観察できますが，(b)の条件では，転位のコントラストが消失しています。

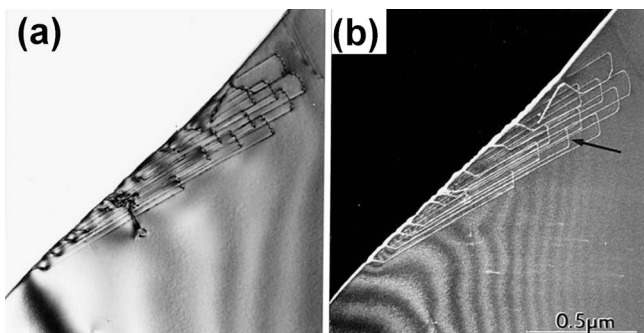


図17 試料端から発生した転位の観察例，(a)二波条件下での明視野像，(b)二波条件から僅かに傾斜を調整して転位コアのコントラスト強度を高くした状態での暗視野像(Weak beam 像)。

†15 Weak beam 法は、観察像のバックグラウンド強度を低減させて、対象とする像のコントラストを相対的に顕在化させる観察法です。例えば、参考文献(6)197頁を参照してください。

高分解能法は、透過波と複数の回折波とを干渉させることで原子構造や格子面を投影させる観察方法です。いずれも対物レンズが高分解能仕様になっていることが必要です^{†16}。原子配列を反映させた像を構造像、格子面を反映させている像を格子像と呼称します。これらの像を観察するときには、電圧中心や対物レンズ非点の調整具合が、得られる像質に強く影響します。図18は電圧中心の調整を模式的に示しています。集束レンズなどの基本的な光軸が調整されている状態で対物レンズの Focus 値を規定値(リセット)にして、Brightness ダイアルで電子線を蛍光板程度の大きさまで広げます。調整に使用するための試料位置を中心位置に移動させます。実際に調整してみると分かるかと思いますが、この調整に使用する試料形状は角のような尖っている箇所が含まれていると容易になります。この状態で HT wobbler を作動させると、電子線の径が増減しながら振動することがわかります。この時に、観察される像の中心位置は振動していると思います。この振動が止まり、一点を中心として像が伸縮するように Beam tilt ダイアルで調整します。大きくずれているときには、1万倍程度で一度調整を行ってから、10万倍程度の倍率で再度調整を試みてみてください。Beam tilt を変化させますので、電子線の中心位置や回折図形の位置がずれます。再度正しい状態に調整を行います。この操作を数回行いながら、適切な状態に電圧中心を追い込んでいきます。

次に、対物レンズの非点調整を行います。高分解能像を観察する倍率にして、試料端の部分を中心位置に移動させます。多くの場合、試料作製時に生じた僅かなダメージ(アモルファス)が試料端で確認することができます(図19)。このアモルファス部分では、粒子状のコントラストが確認できる

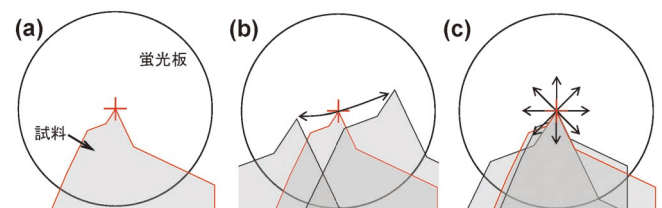


図18 電圧中心の調整に関する模式図。

図中の円は蛍光板を表しています。慣れるまでは、試料端がとがっている箇所を使って調整することを勧めます。(a)に示すように試料の先端を中心位置に移動します。Objective HT wobbler を作動させると、(b)のように試料位置が振動しながら像の大きさが変化します。この時の試料移動の方向や像の伸縮具合は使用時の光軸状態に依存します。Beam tilt を用いて、この振動が小さくなるように調整していきます。電圧中心の調整ができていない状態では、(c)のように、一点を中心として、像が対称的に伸縮する状態となります。ただし、用いている機種仕様などによっては、必ずしも振動の中心が蛍光板の中心と一致しない場合もあります。

†16 多くの TEM では搭載している対物レンズの仕様は明記されています。確認してください。

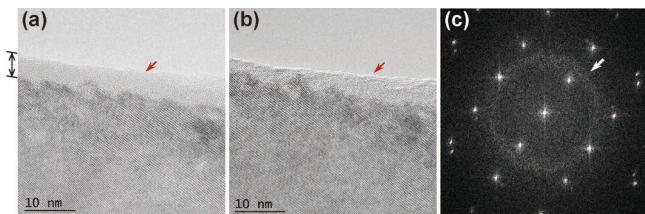


図19 非点調整に関する模式図。

(a)は非点が正しく調整されているとき、(b)は調整できていない時の、試料端における高分解能像を示しています。高分解能像を撮影するときの非点調整は、多くの場合、試料端に生じているダメージ箇所を利用します。ここでは、そのダメージ箇所がよく視認できるように、より多くのダメージが生じるようにして試料調整を行っています。(a)に示す両矢印の部分にイオンリングによって生じたダメージ箇所となります。ここで示したような厚いダメージ層が現れている箇所は、高分解能像の撮影には適していませんのでご注意ください。(a)と(b)の試料端の像を比較すると、非点が正しく調整されている場合には、試料端箇所が非常に薄いコントラストで観察されていることが分かります。対して、非点がある場合には、Focus値を変化させても試料端部分のコントラストは薄くはなりません。また、非点が正しく調整できていないときには、(b)に示すように、試料端部分が一定方向(右方向)に伸長している様子が分かります。Focus値を変化させたときに、アモルファス箇所の粒子状コントラストが、(b)のように伸長せずに、均一に変化するよう調整します。試料端部分のコントラストが最も薄くなるFocus値に調整し、この試料端部分が見えない程度となるように調整します。CCDカメラを用いている場合には、操作ソフトにLive FFTコマンドが装備されています。このLive FFTを使うと、CCDカメラを用いて高分解能像を観察しながら、その像のFFT図形をon timeで確認することができます。(c)はその時の画面を示しています。図中矢印で示している白いコントラストのリングは、(a)や(b)で示したダメージ箇所のアモルファスに起因しています。非点の調整は、このリング状のコントラストが円状になるように調整します。ただし、最終的には(a)に示したように、試料端のコントラストが最も薄くなり、かつ、粒子状に観察されるように視認しながら追いつくことが適しています。

と思います。対物レンズのFocusをリセットし、できればFocus値の変化量ができるだけ少なくなるように、Z値の調整を優先して、粒子状のコントラストが最も低くなるように調整します。次に、Focusダイヤルを左右に僅かに回転させると、この粒子状に見えるコントラストが一方へ伸長し、それが“もやっと”見えて、次に、最初とは直角方向に再び伸長するのが見えるかと思います。この伸長がなくなるように、Objective lens stigmaダイヤルを用いて調整します。コツとしては、“もやっと”見える状態にしておいて、Objective lens stigmaダイヤルの片方ずつ調整し、その“もやっと”見えるコントラストがさらに低くなるように調整します(定性的な表現ですが)。その後、Focusダイヤルを左右に僅かに回転させながら、粒子状コントラストの伸長がなくなるように調整します。図19では、ダメージ箇所がよく分かるように通常よりも試料端部分のダメージ箇所を厚くした試料を用いて示しています。非点が正しく調整できていると、試料端部分のコントラストは非常に薄くなります。図19の説明を参照してください。また、CCDカメラが装備されている場合には、Live FFTのコマンドをクリックします。すると、図19(c)に示すようなFFT図形がLiveで表示されま

す。図中矢印で示した白いコントラストが円状になるようにObjective lens stigmaダイヤルで調整します。ただし、最終的には像を直接視認しながら微調整を行う方が優れています。

次に観察視野を探します。適切な高分解能像を得るためには、試料調整時に生じたダメージが少ないこと、試料厚みが薄いこと、正しく結晶方位を電子線に対して合わせられていること、が最低条件となります。これらを考慮して観察視野を探してください。ダメージについては、上述した非点調整時に用いた試料端のアモルファス部分の幅で大よそ確認できます。この幅が小さい箇所を選択します。また、回折図形にハロー(もやっとしたリング状のコントラスト)が現れている箇所は適していません。ダメージが少ない場合には、コントラストが非常に優れた回折斑点が現れているはずですが(感覚的な表現ですが、きりっとした鮮明な回折図形です)。試料厚みについても試料端のコントラストを確認してください。もっともコントラストが薄くなるようにしたときに、試料端がほとんど見えなくなるような状態が薄い箇所に相当します(厚い場合には試料端のコントラストが高いままとなります)。回折図形で菊池線が現れていないことも目安の一つです。

大よその視野が選択できたら、その箇所の結晶方位を低指数入射へと傾斜させるか、もしくは、必要な結晶方位へと傾斜させます。ただし、どのような方位からでも高分解能像が得られるわけではありません。観察できる分解能は、対物レンズの分解能に依存します。また、電子線の入射方向に対して原子が一行に配列する結晶方位でなくてはなりません。従って、多くの場合は低指数入射に限定されます。予め結晶模型などを用いて、電子線の入射方向を検討しておくことも重要です。電子線が、その結晶方位に正しく入射するよう正確に合わせてください。傾斜の僅かなずれば、高分解能像の像質に強く影響します。できれば菊池線を用いて入射方向を正確に調整することが好ましいのですが、高分解能像を撮影するときには、試料の厚さが非常に薄い箇所で行います。ですので、このような箇所では菊池線が現れにくく、微妙な傾斜のズレを合わせこむことが難しくなります。回折図形において、透過斑点から遠い回折斑点が対称的に同様の強度となるように正確に傾斜を合わせ込みます。また、試料が電子線照射に対して脆弱ではないときには、電子線を収束させて、合わせてしまうことも簡便な方法です。図20の説明を参照ください。

次に正確に対物絞りを挿入し、再度、対物レンズの非点調整を行ってから撮影します。撮影時にFocus値を僅かに変えてみてください。観察される像が変化することに気づくと思います。高分解能像は干渉像ですので、得られる像はFocus値に依存して変化します(試料の厚さにも依存します)。初心者の場合には、Focusを僅かに変化させて最もきれいだと思ふときのFocus値で撮影して構いません。一方、低指数入射ではなく、ある方向の回折斑点の列が強く励起されている状態で同様に観察すると、その回折斑点を与えている結晶面(もしくは、その結晶面と平行な結晶面)が線状

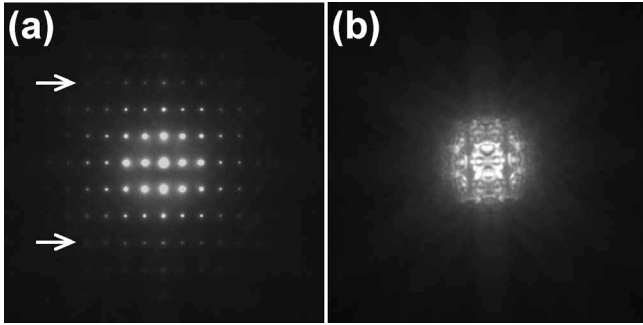


図20 高分解能像を撮影するときの結晶方位の合わせ方について。低指数入射に調整した時の(a)制限視野回折図形、(b)収束電子線回折図形の例。

高分解能像を得るときには、電子線の入射方向を正しく調整することが重要です(この照射状態を軸上照射と呼称することがあります)。 (a)に示した例では、[011]入射に調整を行っています(図21(a)の高分解能像撮影時に用いた回折図形です)。透過斑点を中心として、例えば、図中矢印で示したような外側の回折斑点の強度が均一になるように、僅かな傾斜角度を調整しながら、軸上照射の状態に追いついていきます。参考までに(a)と同一の方向から取得した収束電子線回折図形を(b)に示しています。中心部分の模様を確認してください。僅かですが傾斜の調整がまだ十分ではないことが、模様対称性から判断できます。

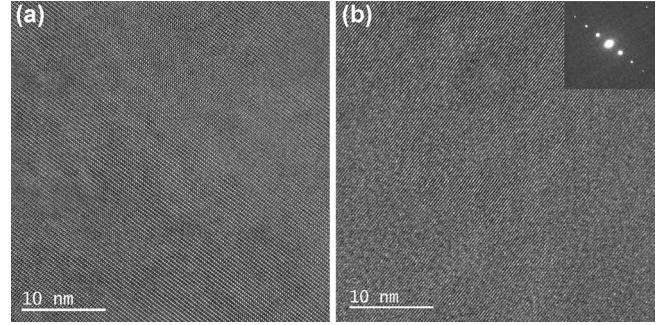


図21 (a)高分解能像、(b)格子像の一例。

図19で使用したダメージの多い試料での高分解能像と格子像を示しています。(a)に示す高分解能像は、[011]入射に調整を行って像を撮影しています。この方向からの原子配列を反映した点状のコントラストが観察されています。ただし、やや黒い雲状のコントラストが多数認められています。これらは、試料調整時に生じたダメージに起因しています。よく確認すると、点状のコントラストが変化している(画面左上)箇所も確認されます。(b)に示す格子像では、線状のコントラストが観察されています。像中に示した回折図形と対比すると、線状のコントラストと直角方向に回折斑点が現れています。像では、線状のコントラスト以外にも、全体的にまだらなコントラストも表れています。これも試料調整時に生じたダメージに起因しています。図19と図20で示したように、高分解能像や格子像の像質には、試料の調整状態が強く影響します。ここで適切ではない例として示したように、試料調整時に生じてしまったダメージが像質を大きく劣化させてしまいます。観察時に、ここで示すようなダメージに起因するコントラストが現れている場合や、図19に示すような試料端部分のアモルファス領域が厚い場合には、他の適切な観察場所を探すか、もしくは、ダメージを取り除くための試料調整を行って、より良い状態にしてから撮影してください。

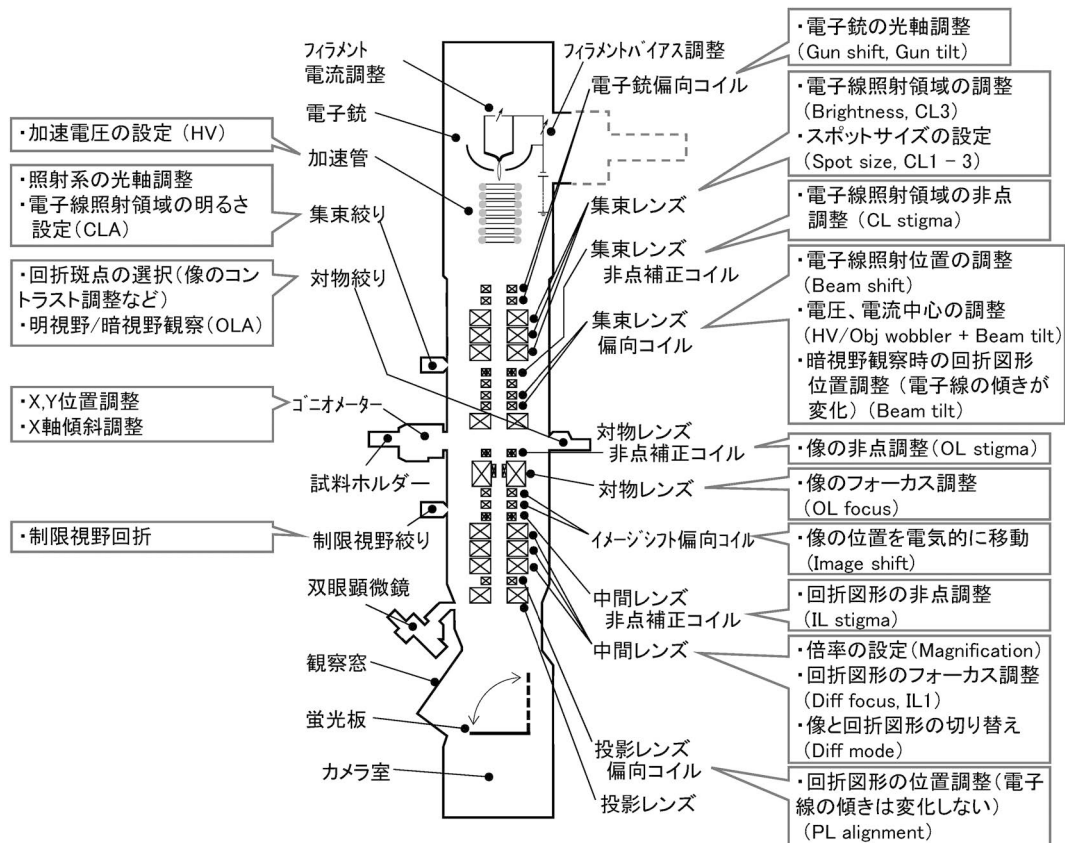


図22 TEM のカット図中に操作内容やダイヤル等の名称を記載した模式図。

科学館めぐり

熊本大学工学部研究資料館

(熊本市)

文責：熊本大学 眞山 剛

(2022年6月訪問)

熊本大学工学部研究資料館の建物は1908(明治41)年に、旧熊本高等工業学校の機械実験工場として竣工した。1944(昭和19)年に熊本工業専門学校と校名を改称し、さらに1949(昭和24)年の学制改革により熊本大学工学部となった際に、実験工場も工学部中央工場と改称された。1970(昭和45)年に新工場が竣工された後、1977(昭和52)年より旧工場は工学部研究資料館として開館され現在に至っている⁽¹⁾⁽²⁾。

工学部研究資料館について特筆すべき点は、1994(平成6)年に資料館の建物および後述する11基の工作機械群が国の重要文化財に指定されたこと、およびその後の修復作業により1999年には全ての工作機械が動態保存(稼働できる状態で保存)され、現在まで維持・管理されていることである。さらに2007(平成19)年には、工学部研究資料館の建物と工作機械群13基(国の重要文化財11基含む)が一般社団法人日本機械学会の機械遺産にも指定されている⁽³⁾。

【工学部資料館の建物】

工学部資料館は、外壁および間仕切壁がレンガで造られた平屋建であり、窓および出入口上部がアーチで作られている(図1)。内部は両側に木造の柱が立てられ、高い天井や窓から差し込む光の様子などから、さながら中世ヨーロッパに建造された教会にも似た雰囲気が感じられる。

工学部資料館が機械実験工場として使用されていた当初



図1 工学部研究資料館の外観。

は、機械実験室に設置された工作機械群を、ボイラー室と蒸気機関室で生み出される動力を用いて稼働させていたということがあるが、後に動力源はモーターへと取り換えられた。現在は、かつてのボイラー室と蒸気機関室に当時の設備は残されていないが、建物として各部屋が残されていることから長い歴史を実感することができる。

【機械装置群】

資料館に所狭しと配置された工作機械群は、いずれも歴史を感じさせるものであるが、特にその大きさ(床長4,572mm)から目に留まる15尺旋盤は1906(明治39)年に導入された(英)セリッグソン・ネルター社製の装置であり、文字通り15尺(約4.5m)の長尺ものまで削れる装置である(図2)。旋盤はこれ以外にも、同じ明治39年に導入された(英)テンプスタームアー社製の10尺旋盤、明治40年に導入された(米)ノルトン社製の6尺旋盤、1913(大正2)年に導入された(独)シッカルト・シュッテ社製のターレット旋盤、大正3年に導入された(米)アメリカンツールワークス社製の8尺旋盤および1935~39(昭和10~14)年に設置された熊本高等工業学校製作の実習用旋盤が重要文化財として展示されている。旋盤以外の重要文化財としては、明治39年に導入された(米)ロックフォード社製のボール盤、(米)アメリカンツールワークス社製の平削盤、1926(大正15)年に導入された(米)グリーンソン社製の曲がり歯傘歯車歯切盤、1930(昭和5)年に移管された(独)マージ社製のマージ歯車研削盤、昭和6年に導入された(日)足立製作所製の立削盤が設置されている。これらはいずれも当時の最新鋭装置であり、例えば曲がり歯傘歯車歯切盤は当時価格16,800円で、現在の価格にすると優に1億円を超える金額⁽⁴⁾である。

以上の装置群は動力源から長さ16mのメインシャフトとベルトを介して動かされる仕組みになっている(図3)。今回の取材では残念ながら実際に動く様子を見学することはできなかったが、毎月1回程度、維持管理のために機械を可動させており、タイミングが合えば見学のチャンスもある。

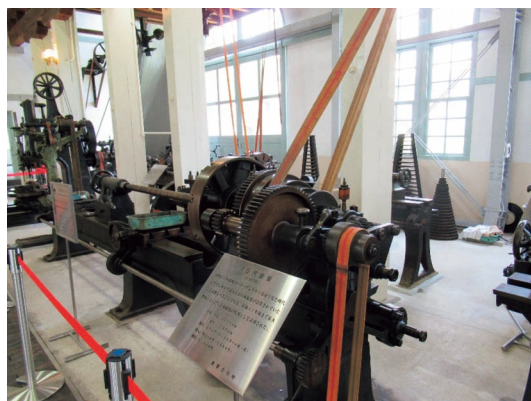


図2 15尺旋盤。



図3 メインシャフトによる動力伝達機構.

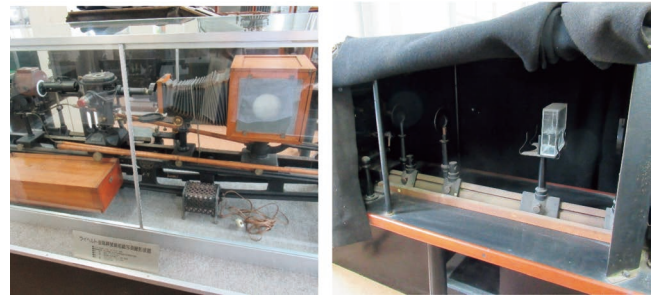


図4 金属組織顕微鏡組織写真撮影装置.

【資料館で見つけた金属材料！】

工作機械自体が金属材料の加工を目的とした装置であるが、本資料館には工作機械以外にも多数の歴史的な教育・研究装置が展示されている。金属材料に関連の深い装置としては、図4に示すラインヘルト金属顕微鏡組織写真撮影装置(大正14年導入)、および大正期に導入されたマルテンス金属顕微鏡組織写真撮影装置が展示されていた。

【熊本地震による被災と修復】

熊本大学黒髪南キャンパスに位置する工学部研究資料館は古いレンガ造りであり、比較的新しいコンクリート造りの建物が多い中ではひと際目を引く特徴的な外観であるが、2016年の熊本地震では大きな損傷を受けた。そのため、地震後の約5年間は修復作業のため長期休館を余儀なくされた。図5は修復中の資料館の様子を示したものであるが、建物全体を取り囲む鋼構造は、それ自体も迫力のある構造体であり、重要文化財に対する丁寧な取り扱いを示すものとしても印象的である。このような修復を2022年3月に完了し、4月より一般公開も再開されたところである。

現在、工学部研究資料館は毎月一回、第三木曜日の午後一般公開(入場無料)されており、重要文化財である工作機械を動態保存した際に携わった専門の職員から説明を受けることもできる。また、同資料館のウェブサイトには動画による紹介やGoogle ストリートビューを利用した資料館内部の疑似見学も体験できる⁽¹⁾。20世紀の技術者を養成し、日本の工学発展に寄与した歴史的にも技術的にも価値の高い本資料館を、リアルでもバーチャルでも体験できるということである。



図5 修復中の資料館⁽⁵⁾.

文 献

- (1) 工学部研究資料館ウェブサイト https://www.tech.kumamoto-u.ac.jp/kenkyushiryokan/info_02.html 2022年6月16日閲覧
- (2) 熊本大学工学部研究資料館パンフレット, (2022).
- (3) 機械遺産2007-2017: 一般社団法人日本機械学会, (2017), 38-39.
- (4) 安井平司: 砥粒加工学会誌, **49**(2005), 19-21.
- (5) 熊本大学広報誌 熊大通信, **67**(2018), 1-2.

熊本大学 工学部研究資料館へのアクセス

【JR 熊本駅から】(2番のりば)産交バス等: 楠団地, 光の森産交行き等(子飼経由)「熊本大学前」下車 約27分

【桜町バスターミナルから】(16番のりば, E)産交バス等: 楠団地, 光の森産交行き等(子飼経由)「熊本大学前」下車 約17分

【阿蘇くまもと空港から】空港リムジンバス:「通町筋」(水道町のりかえ)「熊本大学前」下車



(2022年6月24日受理)[doi:10.2320/materia.61.699]

(〒860-8555 熊本市中央区黒髪 2-39-1

熊本大学 黒髪南キャンパス)

研究所紹介

熊本大学と富山大学で編成した 先進軽金属材料国際研究機構 (ILM)

熊本大学先進マグネシウム国際研究センター長
(兼務)熊本大学・富山大学先進軽金属材料国際研究機構長
河村 能人

1. はじめに

熊本大学の先進マグネシウム国際研究センター (Magnesium Research Center, 以下 MRC という) は、今年で11年目を迎える⁽¹⁾。2003年に学科横断的な教員17名で立ち上げた自主研究ユニットの設立から数えると20年目となる。MRC 設立時のビジョンとして、10年後にはマグネシウムに加えてアルミニウムやチタンなども含めた軽金属材料全般へ展開することを構想していた。そこで、2019年頃からアルミニウム研究を組織的に取組んでいる富山大学の先進アルミニウム国際研究センター (Aluminum Research Center, 以下 ARC という)⁽²⁾との連携を構想し、両大学長の合意の下で交渉を重ね、2021年4月に、マグネシウム・アルミニウム・チタンという三大軽金属を総合的に取扱う国際研究教育拠点として、先進軽金属材料国際研究機構 (Institute of Light Metals, 以下 ILM という) を設置した⁽³⁾。2022年4月には、文部科学省の全国共同利用・共同研究拠点に新規認定された。ILM のロゴマークを図1に示す。ILM はアラビア語で「知識」を意味している。以下、ILM について紹介する。



図1 ILM のロゴマーク。

2. ILM の目標とビジョン

ILM の目標は、熊本大学と富山大学の強みを統合することで限られた大学資源を有効に活用し、地域に根差した「世界に伍する軽金属材料の国際的な研究教育拠点」を構築して、我が国の科学技術と産業の発展に貢献することである。「軽金属研究の強化(フェーズⅠ)」、「軽金属研究の深化(フェーズⅡ)」、「軽金属研究の卓越化(フェーズⅢ)」という3つのフェーズから構成される15年計画を立てている。最初のフェーズⅠ「軽金属研究の強化」では、①相互補完によるマグネシウム研究とアルミニウム研究の強化、②相互の強みを活かしたチタン研究の育成、③マルチマテリアル化の融合研究の推進、④産学連携によるイノベーションの創出、⑤地域軽金属産業の振興、⑥軽金属に関するモノづくり高度人材育成の推進を図っていく。2026年には、我が国初のチタン研究拠点として「先進チタン国際研究センター (TRC: Titanium Research Center)」を両大学で設置し、フェーズⅡ「軽金属研究の深化」を展開していく予定である。

3. ILM の組織と施設・設備

MRC は、専任教員10名(教授4, 准教授3, 助教3), 併任教員8名(教授7, 助教1), 特任教員5名(教授5)の23名で構成されており、これに加えて研究コーディネーター1名, 技術補佐員1名, 事務補佐員2名が在籍している⁽¹⁾。一方, ARC は、専任教員6名(教授4, 助教2), 併任教員20名(教授10, 准教授・講師6, 助教4)の26名で構成されており、これに加えて技術補佐員1名, 事務補佐員1名が在籍している⁽²⁾。このうち、新しく取組むチタン研究は、MRC の専任教員(教授1, 准教授2)・特任教員(教授3)・併任教員(教授1)ならびに ARC の専任教員(教授1, 助教1)の9名で構成されている。これら ILM の総勢49名の研究者は、図2に示すように、第一原理計算分野と結晶塑性解析分野からなる「材料計算科学部門」、合金設計分野とプロセス設計分野からなる「材料設計部門」、溶解・鋳造分野、成形・加工分野、溶接・接合分野、表面処理分野、リサイクル分野、生産 DX 分野からなる「材料生産工学部門」、力学評価分野、機能評価分野、組織解析分野からなる「材料分析評価部門」という4つの部門の13の研究分野に配置され、「完結した材料研究サイクル体制」が構築されている⁽³⁾。特に、材料生産工学部門ではモノづくりの川上から川下に至る「一貫通貫のモノづくり研究体制」が、また、それぞれの研究分

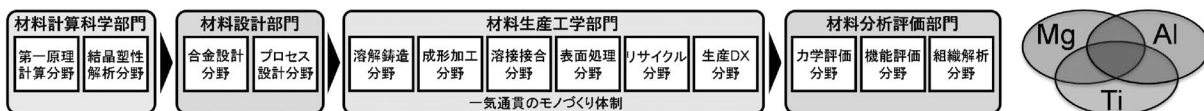


図2 完結した材料研究サイクル体制。

野ではマグネシウム・アルミニウム・チタンの「融合研究体制」が構築されている。

MRCとARCのセンター長がILMの機構長と副機構長を5年毎に交代で務め、「機構事務局」は機構長が所属する大学が担当することになっている。最初の5年間は、MRCのセンター長がILMの機構長を、ARCのセンター長が副機構長を務めている。両大学の学長と理事で構成される「機構構成法人会議」のもとに、「機構戦略会議」と「機構運営会議」ならびに「外部評価委員会」を設置して、PDCAサイクルで運営を進めている。また、MRCとARCは、それぞれ独自に「運営委員会」を設置して、各大学に適した方法で運営を図っている。両大学は距離的に離れているが、日帰り出張も可能であり、対面と遠隔の両方を活用して緊密に連携を図っている。

ILMの施設は、MRCとARCの施設から構成されている。MRCは、5階建ての研究棟(2,000 m²)とモノづくり実験工場(530 m²)を有しており、研究棟には、約800 m²のオープンラボスペースを確保している。またMRCは、モノづくり装置と分析評価装置を一式揃えている。2021年度には、新しく始めるチタン研究用の基本的なモノづくり装置と分析評価装置も揃えた。これらの設備は、学内のみならず、全国や海外の研究者ならびに企業に対して、共同利用設備として広く開放している。一方、ARCは、経済産業省「地域の中核大学の産学融合拠点の整備」に採択され、総額約15億円をかけて、2022年度中に研究・実験棟を新しく建てるとともに、新たな設備も導入する計画である。

4. ILMの取組み内容

【ネットワークの構築】 文部科学省の科研費・新学術領域研究「シンクロ型LPSO構造の材料科学」とその後継となる新学術領域研究「ミルフィエウ構造の材料科学」、ならびに日本金属学会「キンク研究会」や軽金属学会「LPSO/MFS構造材料研究部会」等によって、全国の研究者ネットワークを構築している。また、ILMは、23以上の海外研究機関とMOUを締結して、国際シンポジウムの開催や国際共同研究ならびに人材交流を活発に行っている。今後は、これまでに築いてきたマグネシウム・アルミニウム研究者のネットワークを強化・拡張していくとともに、チタン研究者のネットワークの構築も図っていく。

【イノベーションの創出】 ILMは、社会実装化によるイノベーションの創出を目指して、日本マグネシウム協会、日本アルミニウム協会、日本チタン協会と2022年6月に包括的連携協定を締結した。これらの軽金属業界団体と連携しながら全国ならびに世界の企業とプロジェクト研究や個別の共同研究を推進している。特に、2003年に設立した会費制の「高性能Mg合金創成加工研究会」を通して継続的に産学官交流を推進するとともに、2021年3月に設立した熊本大学発ベンチャー「株MG Port」を通してKUMADAIマグネシ

ウム合金等の社会実装化を加速している。

【地域軽金属産業の振興】 富山県では、県庁がARCや地域軽金属産業界と連携して「とよまアルミコンソーシアム事業」を進めている。一方、熊本県では、MRCが県庁や地域軽金属産業界と連携して「くまもと軽金属材料オープンイノベーション研究会」を2020年10月に立上げた。5回の勉強会と4ラウンドの個別企業訪問等を通して、地域産学共同研究について徹底的に議論し、2022年4月には研究会を発展的に解消して、新たに産学共創の場として「くまもと軽金属コンソーシアム」を設立した。コンソーシアムでは、これまで産学連携が殆ど行われていなかった企業の生産技術部門や製造部門と連携して、エンジニアリング・チェーンの強靱化を目指した活動を開始している。将来的には、両県と連携して両地域の軽金属産業の振興を図っていく予定である。

【軽金属モノづくり高度人材の育成】 両大学の大学院副教育プログラムとして、「軽金属研究者共同養成コース(博士前期課程学生対象)」と「軽金属研究者共同特別養成コース(博士後期課程学生対象)」を2022年度から開講した。また、全国の若手研究者を対象にした「ILMサマースクール」の実施ならびに地域軽金属産業界へのリカレント教育や社員教育用セミナー提供等の実施によって、軽金属のモノづくり高度人材育成を図っていく予定である。

5. おわりに

航空宇宙・モビリティ技術等の先端技術の革新やSDGs及びSociety 5.0の達成、環境・エネルギーやカーボンニュートラル及び安心安全・防災減災技術等の重要課題を解決するためには、軽金属の革新が大きな鍵を握っている。また、政府のナノテクノロジー・材料科学技術研究開発戦略やマテリアル革新力強化のための政府戦略等において、我が国が真に伸ばすべき重点技術領域として、軽量・高強度材料、次世代バイオマテリアル、マルチマテリアル化、マテリアルの高度循環等が挙げられているとともに、重点技術を育成する拠点形成、大学等が連携して地域産業群の特徴を踏まえた拠点形成、マテリアルの技術・人材などの情報・リソースを集積・活用・循環する拠点形成が謳われている。ILMは、これらの政府の政策に沿ったものであり、それぞれの大学の特徴を活かしつつ連携して世界に伍する軽金属材料の国際研究教育拠点を構築し、日本の科学技術や産業の発展に貢献していきたいと考えている。

文 献

- (1) <http://www.mrc.kumamoto-u.ac.jp/>
- (2) <http://www3.u-toyama.ac.jp/camric/index.html>
- (3) <https://ilm2021.com/>
(2022年7月20日受理)[doi:10.2320/materia.61.701]
(連絡先: 〒860-8555 熊本市中央区黒髪2-39-1
熊本大学先進マグネシウム国際研究センター)

本 会 記 事

会 告	第3回フロンティア研究助成の採択について	703
	日本金属学会フェロー推薦募集の案内	704
	2023年春期講演大会の外国人特別講演および招待講演募集	705
	第31回奨学賞の推薦校募集について	705
	2023, 2024年度代議員候補者の立候補募集	706
	2023, 2024年度代議員選挙管理委員会委員の募集	707
	2023, 2024年度の監事候補者の立候補者募集	707
	第46回技術開発賞募集	708
	第73回金属組織写真賞作品募集	708
	欧文誌編集委員会からのお知らせ	708
	金属学会シンポジウム案内	709
	日本金属学会オンライン教育講座案内	710
	2021年度活動終了若手研究会成果報告	713
支部行事		713
次号予告		717
掲示板		714
行事カレンダー		718
会誌・欧文誌10号目次		716
新入会員		721

事務局 渉外・国際関係: secgnl@jimmm.jp
 会員サービス全般: account@jimmm.jp
 会費・各種支払: member@jimmm.jp
 刊行物申込み: ordering@jimmm.jp
 セミナー・シンポジウム参加申込み: meeting@jimmm.jp
 講演大会: annualm@jimmm.jp
 総務・各種賞: award@jimmm.jp
 学術情報サービス全般: secgnl@jimmm.jp
 調査・研究: stevent@jimmm.jp
 まてりあ・広告: materia@jimmm.jp
 会誌・欧文誌: sadoku@jimmm.jp

公益社団法人日本金属学会
 〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32
 TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312
<https://jim.or.jp/>

* 本会メールアドレスのドメイン変更のお知らせ *
 2022年8月1日より、本会のメールアドレスのドメインを **@jimmm.jp** に変更いたしました。
 皆様にはお手数をおかけしますが、ご承知をお願いします。

会 告 (ホームページもご参照下さい)

調査研究会委員会からのお知らせ

第3回フロンティア研究助成の採択について

フロンティア研究助成は、教育・研究機関での金属及びその関連材料分野の学術研究及び技術研究の発展や若手研究者の育成や奨励を目的で設立されました。

この度、第3回フロンティア研究助成の応募結果、下記10件の研究の採択が決定し、助成金を交付することにいたしましたのでご報告いたします。

採択数10件

申請受理順

番号	テ ー マ	活動開始	活動終了	助成金	申請者	所 属
1	拡散-変位型変態を利用したチタン系高温形状記憶合金の創出	2022年8月	2024年3月	1,500,000	田原 正樹	東京工業大学・准教授
2	細胞シート製造工場の設立を目指した金属製温度応答性培養皿の開発	2022年10月	2024年9月	1,500,000	今城 哉裕	東京女子医科大学・ポストドクター
3	P/N 接合自己形成型相変化カルコゲナイドを用いたセレクトラ層フリー PCRAM の創成	2022年4月	2024年3月	1,500,000	双 逸	東北大学材料科学高等研究所 助教
4	生体用低弾性率型チタン合金の動的高耐久化	2022年10月	2024年9月	1,500,000	仲井 正昭	近畿大学・教授
5	金属酸化物表面における光触媒反応過程のナノダイナミクス研究	2022年9月	2024年8月	1,500,000	山下 隼人	大阪大学大学院基礎工学研究科・助教
6	レーザー積層造形法における高速昇温溶融プロセスに注目した Al-Si 共晶合金の超微細粒化	2022年10月	2024年9月	1,500,000	奥川 将行	大阪大学大学院工学研究科・助教
7	非平衡相材料の創出を目指したクライオミリング技術の構築—SDGs の達成に向けた新規熱電変換材料の開発	2022年4月	2024年3月	1,500,000	宮崎 秀俊	名古屋工業大学・准教授
8	金属アニオンの電気化学的制御による貴金属・レアメタルの新規リサイクルプロセスの開発	2022年10月	2024年9月	1,500,000	大内 隆成	東京大学・講師
9	アトムプローブによる水素分布のナノスケール3次元解析の水素脆化研究への展開	2022年4月	2024年3月	1,500,000	佐々木泰祐	物質・材料研究機構 主幹研究員
10	複相合金の強加工メカニカルアロイニングで作製したナノ結晶 Cu-Zr 過飽和固溶体合金の時効硬化挙動と極限的高強度化	2022年4月	2024年3月	1,500,000	國峯 崇裕	金沢大学理工研究域機械工学系・准教授

公益社団法人日本金属学会フェロー推薦募集の案内

推薦締切：2022年11月28日(月)

本会では、本会の代表的会員として、金属およびその関連分野における学術・科学技術・産業、教育・人材育成等に造詣の深い会員であって、自らが積極的に本会の事業に参画・活動することが期待されるものに対して日本金属学会フェローを授与いたします。下記の募集要項をご確認いただき、積極的にご推薦下さい。

推薦要項

推薦方法

- 推薦は、理事、代議員、フェロー、支部長、各分科委員長、維持員(正員資格付与者)、3名の正員による推薦および本人による自薦による。
- 所定の推薦書に、必要事項を記入の上、提出する。
- 必要事項は以下の通り。
 - 候補者(氏名・所属等)
 - フェローの責務を果たすことの承諾および活動
注：候補者本人の承諾を得た上、責務を果たすことの確認と果たすことができる責務・活動を記入する。果たすべき責務は下記「責務」に示すとおり。
 - 候補者の略歴
 - 推薦タイトルとカテゴリー
 - 業績や貢献の内容と推薦理由等
 - 推薦者(氏名・所属等)

責務

- フェローを得た会員は、金属およびその関連材料分野を先導し、若手研究者・技術者の目標をなることを自覚し、当該分野の発展に一層寄与するとともに、本会の代表的会員として本会事業へ積極的に参画し、本会の目的の達成に率先して努力する責務を負うものとする。
- フェローは次のいずれかの活動を行うものとする。
 - 若手研究者および若手技術者の啓発・人材育成
- まてりあへの入門講座・講義ノート・実学講座・新技術・新製品裏話等の啓発記事の執筆
- まてりあへの若手研究者・技術者を対象とした論文執筆のコツ・テクニック・注意事項等の啓発記事の執筆
- 学校・企業等への出前講義等
 - 知識・技術の伝承
- 本会機関誌へのレビュー・オーバービュー・解説の執筆
- 教科書等の書籍の執筆
- 講演会・講座・セミナー・シンポジウム・チュートリアル講演等の講師
- フェローは必要に応じて、技術相談、論文執筆相談、機関誌の特集記事の企画提案、研究費申請相談の活動を行うものとする。
- フェローは、当該年度の活動報告および次年度の活動計画を作成するものとする。
- フェローは、本会正員として会費を支払うものとする。
注：フェローとして活動するに際しては、本会の謝礼規程

および旅費支給規程に従って謝礼や旅費の支払を受けることができるものとする。

フェローの要件

- フェローの対象となる者は、フェローの責務を積極的に負える者であって、金属およびその関連分野における学術・科学技術・産業、教育・人材育成等に造詣の深い会員であること。

フェローの数

- フェローの人数は本会正員の1%を上限とする。

審査・認定

- フェローの選考は、フェロー選考委員会があたり、理事会で授与候補者を決定する。
- 授与を決定した者に、春期講演大会時に開催される表彰式でフェローを授与する。
- 授与者にはフェローの認定証書を贈呈する。
- 適切な候補者がいない場合は、その年度は授与しない。

任期

- フェローの任期は5年とする。ただし、再任することができる。
- フェローが本会会員でなくなったとき、あるいは名誉員や永年会員となった場合はフェローを返上するものとする。
- フェローの責務を果たすことが困難等の理由で、本人から返上の申し出があったときは、フェローの称号の返上を認めるものとする。

申請先 申請書 (<https://data.jim.or.jp/jim/shou/fellow/form.docx>にてダウンロードして下さい)を下記E-mailアドレスに送付して下さい。2,3日過ぎてても受理返信通知のない場合はご連絡下さい。

問合先 (公社)日本金属学会フェロー係
E-mail: award@jim.jp ☎ 022-223-3685



2023年春秋講演大会の外国人特別講演
および招待講演募集

推薦書提出期日：2022年11月18日(金)

春秋講演大会における外国人研究者による特別講演と招待講演については会員からの推薦をもとに、国際学術交流委員会において審議採択し、講演実施細目については講演大会委員会で決定いたします。2023年春秋講演大会の特別講演と招待講演を募集いたしますので、下記要領によりご推薦下さい。尚、新型コロナウイルスの感染拡大状況により春秋講演大会がオンライン開催に変更になる可能性もありますこと予めご了承下さい。

特別講演

- ・講演者：著名な外国人研究者とする。
- ・講演時間：30分(討論10分)
- ・採択件数：3~4件
- ・滞在費補助：10,000円×5日(上限日数)(現地開催の場合)
- ・その他：大会参加費免除、懇親会招待

招待講演

- ・講演者：有益な講演が期待される国内に滞在する外国人研究者とする。
- ・講演時間：15分(討論5分)
- ・採択件数：5件程度
- ・滞在費補助：なし
- ・その他：大会参加費免除

推薦用紙

所定様式(ホームページからダウンロード下さい)により、下記メールアドレス宛に「外国人特別講演推薦」と明記しお送り下さい。送信後2~3日過ぎても受理メールの無い場合はお問合せ下さい。

推薦書提出期日 2022年11月18日(金)

照会・推薦書提出先

〒980-8544 仙台市青葉区一番町1-14-32
(公社)日本金属学会 国際学術交流委員会宛

☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

E-mail: stevent@jimm.jp

日本金属学会・日本鉄鋼協会
第31回奨学賞の推薦校募集について

奨学賞はこれまで全国大学材料関係教室協議会参加大学の学部学生を対象にしておりましたが、材料分野の発展の貢献が期待できる多くの優秀な学生を幅広く奨励するため、全国大学材料関係教室協議会参加大学以外の教育機関からも広く募集いたします。

下記要項によりご応募下さい。

奨学賞募集要項

教育機関の募集

- ・国内の材料系の学科又はコース等を有する大学および高等専門学校
- ・同一の教育機関(1校)の応募数は、関係する材料系の学科又はコース等に拘らず1件とします。

教育機関における候補者の対象

- ・大学は学士課程4年に在学する学生。
- ・高等専門学校は専攻科2年に在学する学生。

推薦校の推薦者資格

- ・教育機関の代表専攻長(代表学科主任)
同一教育機関の応募窓口は事前にご調整願います。
- ・下記の全国大学材料関係教室協議会の参加大学には、推薦校の資格が与えられます。

手続き 所定の応募フォーム(<https://www.isij.or.jp/about/data/commendation-s1.docx>)をダウンロードし、必要事項を記入の上、ご応募下さい。

応募締切 2022年11月4日(金)

申込問合先 〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町3-2-10
鉄鋼会館5階

(一社)日本鉄鋼協会 奨学賞係

☎ 03-3669-5932 FAX 03-3669-5934

E-mail: kamei@isij.or.jp

2022年全国大学材料関係教室協議会の参加大学(33校)

大 学 名			
1 北海道大学	12 豊橋技術科学大学	23 大阪公立大学	
2 室蘭工業大学	13 名古屋大学	24 兵庫県立大学	
3 岩手大学	14 名古屋工業大学	25 千葉工業大学	
4 秋田大学	15 京都大学	26 東京理科大学	
5 東北大学	16 大阪大学	27 芝浦工業大学	
6 茨城大学	17 島根大学	28 東海大学	
7 東京大学	18 香川大学	29 金沢工業大学	
8 東京工業大学	19 愛媛大学	30 関西大学	
9 横浜国立大学	20 九州大学	31 近畿大学	
10 長岡技術科学大学	21 九州工業大学	32 早稲田大学	
11 富山大学	22 熊本大学	33 群馬大学	

公益社団法人日本金属学会
2023, 2024年度代議員候補者の立候補募集

会 長 中野貴由

本会の細則にて代議員の全数を2年おきに選挙で選任することになっております。

つきましては、定時社員総会(2023年4月21日開催予定)で選任される2023, 2024年度代議員の選挙を次の要領で実施しますので、代議員候補者の立候補を募ります。

1. 地区別および本部枠代議員候補者改選数

地 区	定 数	改選数(新任)
北海道地区	3名	3名
東北地区	9名	9名
関東地区	33名	33名
東海地区	10名	10名
北陸信越地区	5名	5名
関西地区	15名	15名
中国四国地区	5名	5名
九州地区	5名	5名
本部枠	4名	4名
総 計	89名	89名

***地区別代議員の定員**

直近の事業年度末の当該地区に居住する正員数を40で割り、端数を四捨五入して算出する(細則第3条代議員定員)

***代議員の任期**

選任後2年以内に終了する事業年度のうち最終のものに関する定時社員総会の終結のときまで(2023年4月21日に開催予定の定時社員総会から2025年4月に開催予定の定時社員総会の終結まで)。

2. 立候補受付期間

2022年10月1日～10月25日

3. 立候補応募方法

所定の様式(<https://data.jim.or.jp/jim/daigiin.xlsx>)に、地区名、本部枠の区分を記載し、住所、氏名、勤務先および連絡先(Tel, FAX, E-mail)をご記入の上、上記期日までに電子メールにてご送信下さい(立候補受付後、受付メールを3日以内に返信いたします。受付メールが届かない場合には、ご連絡下さい)。

4. 注意事項

- (1) 本会ホームページの「情報公開」の「主要規程」に公開してある「代議員選挙規程」を予めご承知願います。
- (2) 次の方は代議員に立候補出来ません。
2期継続就任代議員、学生員、外国会員、2022年度会費未納者、会員資格停止中の者。本部枠代議員は、維持員から指名された正員以外の者。
- (3) 代理人(本会の正員、本部枠代議員は維持員の連絡担当者に限る)が立候補を届出する場合は、代理人の住所、氏名、勤務先および連絡先(Tel, FAX, E-mail)

もご記入下さい。

- (4) 選挙投票フォームの立候補者名は受け順に記載されます。

5. 問合せ・応募先

(公社)日本金属学会 代議員選挙管理委員会
事務局 千葉博紀 E-mail: editjt@jim.jp

◆代議員選挙日程(予定)◆

2023, 2024年度の代議員選挙は2022年12月1日～12月28日に **Web フォーム**による投票を予定しております。**メールで案内をいたしますので、11月28日までに「会員マイページ」にてメールアドレスのご確認・ご修正をお願いします。**

2023, 2024年度代議員候補者の対象に加えない方

北海道地区 1名

三浦 誠司 北海道大学

東北地区 3名

今野 一弥 仙台高等専門学校 成島 尚之 東北大学
吉見 享祐 東北大学

関東地区 18名

阿部 英司 東京大学 岩本 知広 茨城大学
梅澤 修 横浜国立大学 大村 孝仁 物質・材料研究機構
葛巻 徹 東海大学 桑原 孝介 (株)日立製作所
小林 能直 東京工業大学 染川 英俊 物質・材料研究機構
高井 健一 上智大学 高梨 弘毅 日本原子力研究開発機構
中尾 航 横浜国立大学 秦 昌平 日立金属(株)
久森 紀之 上智大学 平田 茂 日本冶金工業(株)
藤居 俊之 東京工業大学 船川 義正 JFEテクノリサーチ(株)
御手洗容子 東京大学 森田 一樹 東京大学

東海地区 6名

植田 茂紀 大同特殊鋼(株) 宇佐美初彦 名城大学
岡本 力 日本製鉄(株) 西川 友章 愛知製鋼(株)
日原 岳彦 名古屋工業大学 前田千芳利 トヨタ自動車(株)

関西地区 7名

浅野 和典 近畿大学 岡崎 喜臣 (株)神戸製鋼所
川崎 健史 (株)島津製作所 河野 佳織 日本製鉄(株)
竹中 俊英 関西大学 平藤 哲司 京都大学
山崎 強 日本製鉄(株)

中国四国地区 1名

小林 千悟 愛媛大学

九州地区 2名

金子 賢治 九州大学 田中 将己 九州大学

公益社団法人日本金属学会
2023, 2024年度代議員選挙管理委員会委員の募集

2022年12月に実施する代議員選挙の選挙管理委員会の委員を募集いたします。

受付期間 2022年10月1日～10月25日

応募方法 応募用紙 (<https://data.jim.or.jp/jim/kanri.xlsx>) に「日本金属学会の代議員選挙の選挙管理委員会委員に応募します」と記載し、住所、氏名、勤務先および連絡先(TEL, E-mail)をご記入の上、電子メールにてご送信下さい(応募受付後、受付メールを3日以内に返信いたします。受付メールが届かない場合には、ご連絡下さい)。

募集人数 3名

問合せ・応募先

(公社)日本金属学会 代議員選挙管理委員会
事務局 千葉博紀 E-mail: editjt@jimm.jp

公益社団法人日本金属学会
2023, 2024年度の監事候補者の立候補者募集

会長 中野貴由

定時社員総会(2023年4月21日開催予定)で選任される監事の候補者は、細則で立候補制で正員による選挙を実施することができることと定めており、監事選挙を次の要領で実施しますので、立候補希望者は応募願います。

1. 監事候補者選挙数：2名
2. 監事候補者対象地区：全地区
3. 任期 定時社員総会の選任日(2023年4月21日予定)から2回目に終了する事業年度に関する定時社員総会(2025年4月予定)の終結まで。
4. 監事の職務および権限(定款第25条)
第25条 監事は、理事の職務の執行を監査し、法令で定めるところにより、監査報告を作成する。
2 監事は、いつでも、理事及び使用人に対して事業の報告を求め、この法人の業務及び財産の状況の調査をすることができる。
3 監事は、理事会に出席し、必要があると認めるときは、意見を述べなければならない。
4 監事は、理事が不正の行為をし、若しくはその行為をするおそれがあると認められるとき、又は法令若しくは定款に違反する事実若しくは著しく不当な事実があると認めるときは、これを理事会に報告しなければならない。
5 監事は前号の報告をするため必要があるときは、会長に理事会の招集を請求することができる。ただし、その請求があった日から5日以内に、2週間以内の日を理事会とする招集通知が発せられない場合は、直接理事会を招集することができる。

6 監事は、理事が社員総会に提出しようとする議案、書類その他法令で定めるものを調査し、法令若しくは定款に違反し、又は著しく不当な事項があると認めるときは、その調査の結果を社員総会に報告しなければならない。

7 監事は、理事がこの法人の目的の範囲外の行為その他法令若しくは定款に違反する行為をし、又はこれらの行為をするおそれがある場合において、その行為によってこの法人に著しい損害が生ずるおそれがあるときは、その理事に対し、その行為をやめることを請求しなければならない。

8 監事は、監事に認められた法令上の権限を行使することができる。

5. 立候補受付期間 2022年10月1日～10月25日

6. 立候補応募方法

所定の用紙 (<https://data.jim.or.jp/jim/kanji.xlsx>) に住所、氏名、勤務先および連絡先(TEL, E-mail)をご記入の上、上記期日までに電子メールにてご送信下さい(応募受付後、受付メールを3日以内に返信いたします。受付メールが届かない場合には、ご連絡下さい)。

7. 注意事項

- ①立候補届出時に2022年度正員会費を納入していない正員の届出は無効になります。
- ②選挙投票用紙の立候補者名は受付順に記載します。

8. 問合せ・応募先

(公社)日本金属学会 監事選挙管理係
事務局 千葉博紀 : editjt@jimm.jp

◆監事選挙日程(予定)◆

2023, 2024年度の監事選挙は2022年12月1日～12月28日を予定しておりますので、ご承知おき願います。

◇皆様の積極的なご参加をお待ちしております◇

第46回技術開発賞
「新技術・新製品」記事募集

応募締切：2022年11月1日(火)

賞の対象 までりあ「新技術・新製品」記事に掲載された記事(第62巻1号から)

表彰 2023年9月の秋期講演大会

申込URL <http://gijyutsu.jim.or.jp/entry>

詳細 までりあ8号528頁 or ホームページ→本会賞の募集

原稿問合せ先 E-mail: materia@jim.jp

技術開発賞問合せ先 E-mail: award@jim.jp

第73回金属組織写真賞作品募集

応募締切：2022年11月1日(火)

募集部門

「写真賞部門」

1. 光学顕微鏡部門
2. 走査電子顕微鏡部門(分析, EBSD 等を含む)
3. 透過電子顕微鏡部門(STEM, 分析等を含む)
4. 顕微鏡関連部門(FIM, APFIM, AFM, X線CT等)

注：光学顕微鏡と透過電子顕微鏡写真, 走査電子顕微鏡と透過電子顕微鏡写真等の組写真を応募する場合, 応募者が最も適切と判断する部門を選択すること。

申込要領 応募は, 下記URLの申込フォームにより説明文を入力し, 写真作品データを提出する。

申込要領 <http://picture.jim.or.jp/entry>

詳細 までりあ8号528頁 or ホームページ→本会賞の募集

問合せ先 E-mail: award@jim.jp

特集企画の投稿募集

下記特集企画の投稿論文を募集いたします。

■Metallurgy for Advanced Catalytic Materials(触媒材料のための金属学)

触媒はSDGsならびにカーボンニュートラル実現のためのキーマテリアルであり, 近年, 脱貴金属化や貴金属代替合金触媒の開発は最重要課題の一つとなっている。触媒材料として金属・合金は古くから利用されてきた。特に, 合金化による触媒性能の向上は枚挙に暇がない。しかし, 意外なことにこれら合金化効果と触媒機能に関する原理・原則は未だ確立されていない。その最大の要因は, 金属・合金触媒において金属学の視点で深く議論されることが無かったからである。そこで, Materials Transactionsにおける特集号では, 金属・合金の触媒作用を金属学の観点から理解するとともに, 新たな触媒材料の学理を構築し実際の調製法に繋げることを目的とする。金属材料分野を中心として幅広い分野(触媒化学, 材料物性・解析, 物性理論, 表面・電気化学など)からの基礎から応用に至る研究論文を募り金属触媒材料に関する最新の研究成果までを網羅する。

上記テーマに関する特集を, Materials Transactions 64巻10号(2023年10月発行)に予定しております。多数ご投稿下さいますようお願いいたします。

掲載予定号 第64巻第10号(2023年)

原稿締切日 2023年4月3日(月)

- 投稿に際しては, 日本金属学会欧文誌投稿の手引・執筆要領(本会Webページ)に従うこと。
- 通常の投稿論文と同様の審査過程を経て, 編集委員会で採否を決定する。
- 著者は, 投稿・掲載費用をご負担願います。

問合せ先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町1-14-32

(公社)日本金属学会欧文誌編集委員会

☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

E-mail: sadoku@jim.jp

<https://jim.or.jp/>



New!!

タングステン材料科学

[協賛予定] タングステン・モリブデン工業会, プラズマ・核融合学会, 日本原子力学会, エネルギー資源学会, 応用物理学会, 金属材料研究開発センター, 軽金属学会, 軽金属製品協会, 合金状態図研究会, 資源・素材学会, ステンレス協会, 素形材センター, 日本アルミニウム協会, 日本MRS, 日本化学会, 日本ガスタービン学会, 日本機械学会, 日本材料科学会, 日本材料学会, 日本セラミックス協会, 日本塑性加工学会, 日本チタン協会, 日本鋳造工学会, 日本鉄鋼協会, 日本物理学会, 日本分析化学会, 粉体粉末冶金協会

近年, 核融合分野における実験炉 ITER の耐熱・耐粒子束機器や, 加速器のターゲットや遮蔽材料として, タングステン系の材料が注目されている. タングステンは, これらの高エネルギー分野のみならず, 様々な分野での応用可能性を秘めているが, 高融点ゆえの材料学的な課題も多い. 本シンポジウムでは, タングステン材料科学の展開について, 材料開発, 評価, 計算科学に関連した発表, 討論を行い, 今後の研究の発展に資する.

(企画世話人 東北大 笠田竜太 北大 橋本直幸)

※本シンポジウムは12/7より行われる東北大学金属材料研究所の照射材料研究会と共催で行われる.

日時 2022年12月8日(木)13:30~17:00, 9日(金)9:00~12:10

場所 仙台国際センター 会議棟3階中会議室「白樺」

募集定員 100名

受講料・受講資格(テキスト代含む・税込)

受講資格	(テキスト代含む・税込)	
	事前申込	当日申込(現金のみ)
正員	10,000円	12,000円
学生	5,000円	6,000円
非会員	15,000円	18,000円

(本会前維持員会社社員, 協賛学協会会員は会員扱い.
学生は会員, 非会員の区別なし)

申込要領(事前) WEB申込 <https://www.jim.or.jp/seminarsymposium/> よりお申込み下さい.

(当日) 現地受付にて現金のみ.

事前申込締切 2022年11月25日着信

テキストの送付 開催10日前辺りに発行送付の予定です. 事前申込者にはテキストが出来次第, 参加証等関係資料とともに
お送りいたします.

受講料支払方法(事前) ①カード決済 ②コンビニ決済 ③銀行振込

(当日) 現金のみ

問合先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町1-14-32

(公社)日本金属学会 シンポジウム参加係

E-mail: meeting@jimmm.jp ☎ 022-223-3685 ☎ 022-223-6312

〈プログラム〉

12月8日(木)

13:30~13:40 挨拶

13:40~14:20 (1)核融合炉用タングステン合金の開発(仮)
東北大 長谷川 晃

14:20~15:00 (2)タングステン表面ナノ構造形成の解明を
目指したハイブリッドシミュレーション
核融合研 伊藤篤史
— 休憩 —

15:10~15:50 (3)タングステン中の水素同位体の蓄積・拡散における照射効果とその抑制
富山大 波多野雄治

15:50~16:30 (4)照射下タングステンにおける溶質元素効果のモデリング
原子力機構 鈴木知明

16:30~17:10 (5)核融合実験炉 ITER のダイバータ用タングステンの開発
量研機構 福田 誠

12月9日(金)

9:30~10:10 (6)日本のタングステン産業の現状と課題
(仮) タングステン・モリブデン工業会 未定
— 休憩 —

10:10~10:50 (7)タングステン材料のマイクロ・マクロメカニクス
量研機構 齋 周炫

10:50~11:30 (8)タングステンにおける照射欠陥挙動のTEM その場観測
島根大 荒河一渡

11:30~12:10 (9)粒界強化再結晶ナノ組織タングステン合金の加速器科学への応用
高エネ研 牧村俊助

12:10~12:20 挨拶

(各講義には10分程度の質疑応答時間を含む)

『材料強度の基礎』

日時 一日目 2022年10月20日(木) 13:00~16:30

二日目 2022年10月21日(金) 13:00~16:30

本講座ではまず、(1)結晶塑性学の基盤となる転位論の基礎、(2)種々の結晶構造における転位構造の特徴とその強度特性との関係、(3)各種強化機構の基礎等について述べる。さらに材料破壊の基礎についても材料科学的な立場から論述する。そこでは、(4)材料破壊の基盤としてのクラック論基礎、(5)転位-クラック相互作用を通して破壊靱性について考える。水素脆化の問題についても触れたい。

講師：九州大学名誉教授 東田賢二先生

[講師紹介] 1975年3月京都大学工学部金属加工学科卒業、1980年3月京都大学大学院工学研究科博士課程単位取得退学、同年4月同研究科研究生、1982年6月京都大学工学部助手、1984年1月工学博士(京都大学)。1992年4月九州大学工学部材料工学科助教授、2007年1月九州大学大学院工学研究院材料工学科部門教授、2016年3月同退職(九州大学名誉教授)。同年4月国立高等専門学校機構佐世保工業高等専門学校校長、2018年4月-2020年3月国立高等専門学校機構理事(校長兼任)、2021年3月同退職(国立高等専門学校機構顧問)。同年4月九州大学鉄鋼リサーチセンター学術研究員(特任教授)、現在に至る。

[協賛予定] エネルギー資源学会、応用物理学会、金属系材料研究開発センター、軽金属学会、軽金属製品協会、合金状態図研究会、資源・素材学会、自動車技術会、ステンレス協会、素形材センター、電気化学会、電気学会、日本アルミニウム協会、日本MRS、日本化学会、日本ガスタービン学会、日本機械学会、日本材料科学会、日本材料学会、日本磁気学会、日本セラミックス協会、日本塑性加工学会、日本チタン協会、日本鋳造工学会、日本鉄鋼協会、日本物理学会、日本分析化学会、粉体粉末冶金協会

参加方法 オンライン(Zoom)による講義。申込者へは3日前までに参加方法をご連絡いたします。

受講料

対象者	1 講座基本料金	2 講座目以降割引料金※
正員	20,000円	15,000円
学生	8,000円	6,000円
非会員	40,000円	30,000円

(本会維持員会社社員、協賛学協会会員は会員扱い。学生は会員、非会員の区別なし)

※本年度および次年度開催のオンライン教育講座を複数申込される場合、2講座目からは割引料金となります。一日目、二日目の区分ではありません。

申込締切(事前予約のみ) 2022年10月11日(火)

参加申込方法 WEB 申込 <https://www.jim.or.jp/seminersymposium/> よりお申込み下さい。

事前配布資料 事前配布資料があれば、開催3日前頃までにメール配信いたします。

受講料支払方法 ①カード決済 ②コンビニ決済 ③銀行振込

問合せ先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町1-14-32

(公社)日本金属学会 セミナー・シンポジウム参加係

E-mail: meeting@jim.or.jp ☎ 022-223-3685 ☎ 022-223-6312

<プログラム>

一日目 10月20日(木)

13:00~14:00 結晶塑性(転位論)と破壊(クラック論)との結びつき

14:00~14:15 一休 憩一

14:15~15:15 FCC, BCC, HCP 構造をもつ材料の力学特性の特徴

15:15~15:30 一休 憩一

15:30~16:30 転位論の基礎(転位の概念は何故必要か)

二日目 10月21日(金)

13:00~14:00 FCC, BCC, HCP 結晶における転位構造の特徴と強度特性の関係

14:00~14:15 一休 憩一

14:15~15:15 クラック論の基礎(材料科学における破壊力学の重要性)

15:15~15:30 一休 憩一

15:30~16:30 転位-クラック相互作用を通じた破壊靱性の考え方(水素脆化の特徴にも触れる)

『金属製錬の熱力学』

日 時 一日目 2022年11月17日(木) 13:00~17:00
 二日目 2022年11月18日(金) 13:00~17:00

金属製錬は、鉱石から酸素や硫黄、不純物を除去して目的の金属を得る技術として、現代社会の構築に大きく貢献してきました。資源の枯渇や地球温暖化が進み、低品位鉱石や都市鉱山の活用が求められ、カーボンニュートラルに向けて様々な取り組みがなされる中、その重要性はさらに高まっています。

本講義では、高温反応での乾式製錬に焦点をあて、その原理となる化学熱力学における化学ポテンシャル、相平衡、状態図などの基礎概念や法則について解説します。さらに、不純物除去のためのスラグ-金属-気体間平衡反応など製錬プロセス解析への化学熱力学の活用について解説します。これらは同様に化学熱力学を活用する湿式製錬や電解精錬を学ぶ上での基礎にもなります。

講師：東京大学名誉教授 月橋文孝先生

〔講師紹介〕1977年3月東京大学工学部金属工学科卒業。1982年3月東京大学大学院工学系研究科金属工学専門課程博士課程修了、工学博士。1982年4月東京大学工学部金属工学科助手、1986年10月東京大学講師、1988年1月東京大学助教授を経て、1999年4月東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻教授。2020年3月東京大学定年退職。2020年6月東京大学名誉教授。

〔協賛予定〕エネルギー資源学会、エレクトロニクス実装学会、応用物理学会、化学工学会、環境資源工学会、金属系材料研究開発センター、軽金属学会、軽金属製品協会、合金状態図研究会、資源・素材学会、自動車技術会、ステンレス協会、スマートプロセス学会、素形材センター、電気化学会、電気学会、日本アルミニウム協会、日本MRS、日本化学会、日本ガスタービン学会、日本機械学会、日本混相流学会、日本材料科学会、日本材料学会、日本磁気学会、日本伸銅協会、日本セラミックス協会、日本塑性加工学会、日本チタン協会、日本鋳造工学会、日本鉄鋼協会、日本熱物性学会、日本物理学会、日本分析化学会、日本マグネシウム協会、日本溶接協会、熱処理技術協会、廃棄物資源循環学会、粉体粉末冶金協会、溶接学会

参加方法 オンライン(Zoom)による講義。申込者へは3日前までに参加方法をご連絡いたします。

受講料

対象者	1講座基本料金	2講座目以降割引料金※
正員	20,000円	15,000円
学生	8,000円	6,000円
非会員	40,000円	30,000円

(本会維持員会社社員、協賛学協会会員は会員扱い。学生は会員、非会員の区別なし)

※本年度および次年度開催のオンライン教育講座を複数申込される場合、2講座目からは割引料金となります。一日目、二日目の区分ではありません。

申込締切(事前予約のみ) 2022年11月8日(火)

事前配布資料 事前配布資料があれば、開催3日前頃までにメール配信いたします。

参加申込方法 WEB申込 <https://www.jim.or.jp/seminersymposium/>

受講料支払方法 ①カード決済 ②コンビニ決済 ③銀行振込

問合先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町1-14-32

(公社)日本金属学会 セミナー・シンポジウム参加係

E-mail: meeting@jim.or.jp ☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

<プログラム>

一日目 11月17日(木)

13:00~14:55 熱力学変数

14:55~15:05 一休 憩一

15:05~17:00 化学ポテンシャルと平衡

二日目 11月18日(金)

13:00~14:55 状態図と相平衡

14:55~15:05 一休 憩一

15:05~17:00 製錬プロセスへの適用

『金属材料の耐環境性(1)水溶液腐食の基礎—平衡論・速度論』

日 時 一日目 2022年12月5日(月)13:00~17:00
 二日目 2022年12月12日(月)13:00~17:00

近年、金属材料が使用される環境は多様化し、使用環境と金属材料の相互作用により生じる腐食・劣化現象やその要因も複雑化する傾向にあります。様々な異なる腐食の要因を把握して適切な防食対策を施すためには、腐食現象を基礎から理解することが必要とされます。本講座では水溶液が関わる腐食を理解するために不可欠な平衡論や速度論を中心とした基礎理論、ならびに鉄鋼材料や非鉄金属材料で生じる腐食の機構について学びます。

講師：北海道大学名誉教授 大塚俊明先生

[講師紹介] 1971年3月北海道大学工学部応用化学科卒業。1976年3月北海道大学工学博士。北海道大学助手・同大助教授・名古屋工業大学助教授を経て、1998年4月北海道大学教授。現在、北海道大学名誉教授。

講師：東北大学教授 武藤 泉先生

[講師紹介] 1986年3月東北大学工学部金属工学科卒業。1998年3月東北大学博士(工学)。新日本製鉄㈱研究員・新日鐵住金ステンレス㈱主任研究員・東北大学助教授・同大准教授を経て、2014年1月より現職。

講師：東京工業大学教授 多田英司先生

[講師紹介] 1993年3月東京工業大学工学部金属工学科卒業。1998年3月東京工業大学博士(工学)。秋田大学助手・秋田大学准教授・東京工業大学准教授を経て、2021年4月より現職。

[協賛予定] 安全工学会、化学工学会、火力原子力発電協会、軽金属学会、鋼管杭・鋼矢板技術協会、色材学会、資源・素材学会、ステンレス協会、精密工学会、石油学会、電気化学会、土木学会、日本化学会、日本ガス協会、日本機械学会、日本原子力学会、日本建築学会、日本高圧力技術協会、日本工学会、日本鋼構造学会、日本材料学会、日本伸銅協会、日本水道協会、日本セラミックス協会、日本チタン協会、日本鉄鋼協会、日本非破壊検査協会、日本プラントメンテナンス協会、日本防錆技術協会、日本溶接協会、表面技術協会、腐食防食学会、溶接学会

参加方法 オンライン(Zoom)による講義。申込者へは3日前までに参加方法をご連絡いたします。

受講料

対象者	1 講座基本料金	2 講座目以降割引料金※
正 員	20,000円	15,000円
学 生	8,000円	6,000円
非会員	40,000円	30,000円

(本会維持員会社社員、協賛学協会会員は会員扱い、学生は会員、非会員の区別なし)

※本年度および次年度開催のオンライン教育講座を複数申込される場合、2講座目からは割引料金となります。一日目、二日目の区分ではありません。

申込締切(事前予約のみ) 2022年11月24日(木)

事前配布資料 事前配布資料があれば、開催3日前後までにメール配信いたします。

参加申込方法 <https://www.jim.or.jp/seminersymposium/> よりお申込み下さい。

受講料支払方法 ①カード決済 ②コンビニ決済 ③銀行振込

問合先 〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

(公社)日本金属学会 セミナー・シンポジウム参加係

E-mail: meeting@jim.or.jp ☎ 022-223-3685 ☎ 022-223-6312

<プログラム>

一日目 12月5日(月)

13:00~14:30 水溶液腐食の平衡論(大塚俊明先生)
 14:30~14:50 一休 憩—
 14:50~16:20 水溶液腐食の速度論(大塚俊明先生)
 16:20~16:30 一休 憩—
 16:30~17:00 質疑応答

二日目 12月12日(月)

13:00~14:30 鉄鋼材料の全面腐食・局部腐食(武藤 泉先生)
 14:30~14:50 一休 憩—
 14:50~16:20 非鉄金属材料の腐食(多田英司先生)
 16:20~16:30 一休 憩—
 16:30~17:00 質疑応答



2022年度 本多光太郎・湯川記念 合同講演会 開催案内

日本金属学会・日本鉄鋼協会 東海支部では、下記の要領にて本多光太郎・湯川記念合同講演会を開催致します。今年度は水素をキーワードに鉄鋼製錬や材料開発の観点から、東京工業大学 加藤之貴先生と物質・材料研究機構 津崎兼彰先生にご講演頂きます。今後の金属・鉄鋼分野における研究・開発の動向が見えてくるものと期待しております。多数の皆様のご出席を賜りたく、ご案内申し上げます。

日 時 2022年11月17日(木) 13:00~15:55

会 場 オンライン形式(Zoom)

※後日、ご参加の皆様様に Zoom URL をご連絡致します。

プログラム

13:00~13:05 開会の挨拶

13:05~14:20 (湯川記念講演, 講演: 60分, 質疑応答: 15分)

日本の製鉄業のグリーン・トランスフォーメーション展望
東京工業大学 科学技術創成研究院 ゼロカーボンエネルギー研究所
所長, 教授 加藤之貴 先生

14:20~14:35 —休憩—

14:35~15:50 (本多光太郎記念講演, 講演: 60分, 質疑
応答: 15分)

鉄鋼における水素/マルテンサイト変態の相互作用と水素利用
材料の創製~利用可能な新固溶元素獲得を目指して~
物質・材料研究機構, フェロー, 構造材料研究拠点 NIMS 招聘研究員
津崎兼彰 先生

15:50~15:55 閉会の挨拶

参加費 無料

定 員 最大150名程度

参加申込締切 11月11日(金)17:00までに E-mail にてお申し
込み下さい。

申込・連絡先 日本金属学会・日本鉄鋼協会東海支部事務局
宛

E-mail: tokai@numse.nagoya-u.ac.jp

☎ 052-789-3372

※件名に「本多湯川申込み」と題記し、本文中に氏名, 所属,
E-mail, TEL をご記載の上, 日本金属学会・日本鉄鋼協
会東海支部事務局宛にメールにてお申し込み下さい。

企画責任者 日本製鉄 岡本 力
愛知製鋼 安達裕司
名大 原田 寛
豊橋技科大 戸高義一

No. 5 若手研究グループ「次世代高性能磁性材料研 究グループ」活動最終報告書

活動期間: 2019年3月~2022年2月(3年間)

活動目的

本研究グループは、グリーン社会や Society 5.0 社会の発展に欠かせないキーマテリアルである磁性材料について、今後の更なる高性能化には用途に応じた高度な材料設計が必要であり、材料研究者とユーザーの若手研究者間の横断的な交流が不可欠である。本研究グループは磁性材料、磁性微粒子、先端組織観察、理論計算、モータ設計と多分野にわたる若手研究者らで構成され、若手研究者間の横断的な交流の場を提供する。さらに、産業界からも積極的に研究者を招聘し、次世代モータなど産業界の今後の展望や課題などについて忌憚なく議論する。それによって、現状の磁性材料の課題抽出を行い、次世代の磁性材料開発指針を獲得するとともに、産官学の若手研究者間の交流の促進を目的として活動してきた。

活動概要(実施状況・成果等)

本研究グループでは研究会を3回、公募シンポジウム1回、運営委員会を6回開催した。2019年7月に開催した第一回研究会では6名の産業界の研究者ならびに気鋭の若手モータ研究者を招聘した。対面形式で行った研究会の参加者は51名と会場が満席になるほど多く、磁性開発の現状と動向、そして最新のモータ設計とその評価技術など、幅広い内容の研究会を行い、活発な議論を行った(図1)。第二回研究会は2020年2月に計画し、招待講演5件に加え新たにポスターセッションを設けることで研究者同士の交流を促す予定であったが、新型コロナウイルス



図1 第一回研究会の講演の様子。

イルス感染症の急拡大により、やむを得ず中止となった。第三回研究会は2021年2月にオンラインで開催した。同研究会では、経済産業省、企業、国研と、産官学の若手研究者から6件の基調講演があった。レアアースを中心とした我が国の資源戦略から次世代磁石材料開発、そして最新のモータ開発状況等について注目度の高い講演がなされた。本研究会には145名(申込者数164名)が参加し、磁性材料には欠かせない希土類元素や Co などについてサプライチェーン等の現状と解決すべき課題を共有し、さらに希土類の有効利用を可能にする磁性材料などについて活発な議論が行われ、盛況な研究会となった。

2022年3月の春期講演大会では本若手研究グループが公募シンポジウムを主催し、本グループの活動を通して培った人脈を生かし、これまで本学会とは縁遠かった方々を含めた23件の講演がなされ、常時80名程度が参加する、充実したシンポジウムの開催に至った。

若手研究グループ世話人 松浦昌志(東北大学)

No. 6 若手研究グループ「生体用金属・セラミックス材料の生体外評価に関する標準化検討グループ」活動最終報告書

活動期間：2019年3月～2022年2月(2+1年間)

活動目的

生体材料は、材料学的な基本特性(たとえば強度、延性など)に加えて、細胞やタンパク質の接着性、骨形成能、抗菌性、といった生体との反応性(挙動)の制御も必要であり、これらの評価は生体材料独特の項目である。しかし、標準化された評価方法は確立されておらず、研究者が自ら評価方法を確立している状況である。そのため、論文等に記載されているデータを研究者間で比較することができず、その材料の特性が十分に理解されているとは言い難い。そこで本研究グループでは、生体用金属系およびセラミックス系材料について、(I)細菌培養試験による抗菌性評価および(II)細胞培養試験による生体組織と材料の反応性評価、に着目し、生体内における表面反応を理解し、これまで行われてきた評価方法を整理するとともに、新規評価方法の検討を目的とした。

活動概要(実施状況・成果等)

構成員として大学・国研のみならず、医療用材料およびデバイスを扱う企業の若手研究者にも参画していただいた。金属材料(TiやMgおよびその表面処理材、特に近年生体応用が着目されている積層造形体等の3次元構造)およびセラミックス(主にリン酸カルシウム系)に対して、細胞との親和性および抗菌性という切り口から、その評価方法の現状と課題について調査および議論を行ってきた。

初年度である2019年度は、構成員による計4回(うち1回はキックオフ)の会議を行い、調査結果の報告および議論を行った。会議は構成員の所属する大学の会議室等で行い、各会議後にはホストの構成員の実験室見学および研究内容の紹介を行った。

現在規格化されている評価方法および実際にラボ(論文)レベルで行われている評価方法について、各構成員が調査した結果の報告を行った。

2020年度はコロナ禍の影響により対面での研究会は開催せず、メールベースによる打ち合わせおよび各構成員による調査を行った。

2021年度はシンポジウム開催に向けてオンライン会議を開催した。シンポジウムタイトル、方針について話し合いを行い、基調講演者候補を挙げてもらった。実施形式としては、独自のシンポジウム開催も検討したが、日本金属学会第七分野(生体・医療・福祉)委員長および副委員長らと相談し、

2022年春期講演大会の中で開催することとした。

本シンポジウムでは、細菌や細胞を用いた材料評価について、その原理、基礎から実際の評価方法について、研究者、評価機関、企業の方から5件の基調講演を頂いた。加えて、研究グループの成果について、5件の発表を行った。昨今の新型コロナウイルス蔓延に関連して、各界から抗菌・抗ウイルスに強い関心が寄せられており、本シンポジウムもタイムリーな話題を提供することができた。

本活動を通して、企業との共同研究や共同での研究費獲得につながったものもあり、大きな成果と考えられる。今後は、日本金属学会内だけではなく、他学会との連携も含めて、本分野の学理構築、標準となる評価方法確立へとつなげていきたい。

若手研究グループ世話人 上田恭介(東北大学)

掲 示 板

〈公募類記事〉

無料掲載：募集人員、締切日、問合せのみ掲載。

有料掲載：1/4頁(700～800文字)程度。

「まてりあ」とホームページに掲載；15,000円+税

ホームページのみ掲載；10,000円+税

〈その他の記事〉原則として有料掲載。

原稿締切・掲載号：毎月1日締切で翌月号1回掲載。

原稿提出先：電子メール(受け取りメールの確認をして下さい)

E-mail: materia@jimmm.jp

公 募

◇国立研究開発法人物質・材料研究機構 定年制職員(正職員)公募◇

募集分野・人数

〈研究職(分野不問)〉 数名

①物質・材料一般

材料工学(構造材料を含む)、応用物性学、材料化学、材料データ科学、他、物質・材料に関する研究であれば分野を問わない。特に、以下を専門とする応募者を歓迎；量子マテリアル、水素関連材料、蓄電池材料、人工知能材料、テラヘルツ材料、データ科学、金属・無機材料、有機材料、バイオ関連材料、高分子材料、計算材料科学、先端材料解析技術。

②物質・材料一般(女性のみ応募可)

〈研究職(分野指定)〉 3分野、各1名

③固体NMRによる先進材料分析

④材料科学計算基盤

⑤メタマテリアル等のナノフォトニクス材料

〈エンジニア職(分野指定)〉 2分野、各1名

①研究用機械の設計・試作と機械工作

②化学分析・機器分析による元素定量分析

公募締切 2022年10月12日(水)

業務(研究)内容, 応募資格, 応募方法などの詳細は当機構のホームページを参照.

https://www.nims.go.jp/employment/index.html#parmanent

問合せ先 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1
国立研究開発法人物質・材料研究機構
人材部門 人材開発室
☎ 029-859-2555
E-mail: nims-recruit@nims.go.jp

助成

◇一般財団法人熱・電気エネルギー技術財団
2022年度第30回研究助成テーマ募集◇

I 通常募集(100万円×10名程度)

・対象分野

- ①新水素エネルギー技術(常温核融合, 凝集系核科学及びそれらから派生した技術)
- ②熱電変換素子技術
- ③熱エネルギー貯蔵技術
- ④熱・電気エネルギーに関するシステム技術

II 特別募集(300万円×2~3名程度)

- ・対象分野 一般募集に同じ
- ・募集期間 2022年8月22日~2022年10月24日
- ・決定時期 2022年12月9日(助成対象者目録贈呈式あり)

問合せ先 一般財団法人熱・電気エネルギー技術財団
事務局 五十嵐
☎ 03-3503-7722 FAX 03-3503-7799
E-mail: info@teet.or.jp
http://www.teet.or.jp/

○掲示板はホームページでもご覧頂けます。

集会

◇レアメタル研究会◇

- 主催 レアメタル研究会
- 主宰者 東京大学生産技術研究所 教授 岡部 徹
- 協力 (一財)生産技術研究奨励会(特別研究会 RC-40)
- 共催 東京大学マテリアル工学セミナー
レアメタルの環境調和型リサイクル技術の開発研究会
東京大学生産技術研究所 持続型材料エネルギーインテグレーション研究センター
東京大学生産技術研究所 非鉄金属資源循環工学寄付研究部門(JX 金属寄付ユニット)
- 協賛 (公社)日本金属学会 他
- 参加登録・お問い合わせ
岡部研 学術専門職員 宮崎智子
(tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp)

令和4年度 レアメタル研究会のご案内 (2022. 8. 10現在)

- 第103回 2022年11月4日(金)
★チタンシンポジウム(第6回)★(合同開催)
(関連シンポジウム: 寄付ユニット特別シンポジウム
2022年11月18日(金)未定)
(会場: 生産技術研究所コンベンションホール)
 - 第104回 2023年1月6日(金)または1月13日(金)
(2022年度 第4回)
★貴金属シンポジウム(第10回)+新年会★(合同開催)
 - 第105回 2023年3月10日(金)(2022年度 第5回)
-
- 第103回 2022年11月4日(金) 14:00~
An棟 2F コンベンションホール
リアル講演会+講演のネット配信(Zoom Webinar & YouTube)のハイブリッド研究会
★チタンシンポジウム(第6回)★(合同開催)
テーマ: チタンの未来
午後2:00~
講演(敬称略)
 - ・私の人生 ~Mining & Metals~(仮)(60分)
東邦チタニウム株式会社 代表取締役社長 山尾康二
 - ・大阪チタニウムテクノロジーズの生産力の変遷と今後への期待(仮)(60分)
株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ 執行役員・チタン製造部長 荒池忠男
 - ・東西分断後のチタンの商流と日本のポジションについて(仮)(45分) 東京大学 生産技術研究所 教授 岡部 徹
 - ・総合討論: チタンのサプライチェーンの未来について(仮)(45分)
- 午後6:00~ 研究交流会・意見交換会

レアメタル研究会ホームページ
https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html

日本金属学会誌掲載論文
Vol. 86, No. 10 (2022)

—論文—

レーザ溶融した二液相分離 Cu 系合金における第二相
粒子サイズに及ぼす Ni 量の影響

加藤 元 池畑秀哲 三田尾眞司 青山宏典 田中浩司
大島 正

亜鉛合金ダイカストにおけるゲート方案の最適化によ
るめっき後のふくれ欠陥の低減

櫻木卓也 不破大樹 中山一陽 永森 匠

DLC 成膜に与える原料中の水素ガスの影響調査

岡田皓稀 西本明生

Materials Transactions 掲載論文
Vol. 63, No. 10 (2022)

—Special Issue on Integrated Computer-Aided
Process Engineering (ISIMP 2021)—

PREFACE Hyoung Seop Kim, Pil-Ryoung Cha and
Hyunjoo Choi

Yield Point Phenomenon Induced by Twinning Ac-
companied by Abnormal Grain Growth in Fine-
Grained Copper Byeong-Seok Jeong, Keunho Lee,
Siwook Park, Woojin Cho, Leeju Park and Heung Nam Han

Optimization of Densification Behavior of a Soft
Magnetic Powder by Discrete Element Method and
Machine Learning Jungjoon Kim, Dongchan Min,
Suwon Park, Junhyub Jeon, Seok-Jae Lee, Youngkyun Kim,
Hwi-Jun Kim, Youngjin Kim and Hyunjoo Choi

Changes in High Temperature Deformation Behav-
ior by Differences in Energy Dissipation Efficien-
cy of Ti-6Al-4V Alloy

Pyeong-Seok Jo, Jae-Gwan Lee and Dong-Geun Lee

Numerical Study on the Quantitative Structure-
Property Relation of Lattice Truss Metals

Jiyeon Kim, Dongmyoung Jung and Yongwoo Kwon

Microstructures and Mechanical Properties of
Friction Welded Ti-6Al-4V Alloy

Gyeong-Woo Kim, Kuk-Hyun Song and Se-Min Jeong

Phase Separation Behavior of Fe-Cr System In-
cluding α , α' , and σ Phases Using Phase-Field
Modeling Jeonghwan Lee and Kunok Chang

Implementation of Exceptional Microstructures
and Mechanical Properties of Structural Carbon
Steel Tubes by Friction Welding Youngkyu Kim,
Dongjin Kim, Jungsoo Park and Kukhyun Song

Design of Experiments (DoE)-Based Optimization
of Synthetic Processes in Nickel Phosphides for
High-Performance Electrochemical Application

Dong-Kyu Lee, Jaehyoung Lim, Jihyun Park, Dohun Kim,
Subramani Surendran, Gnanaprakasam Janani,
Joon Young Kim and Uk Sim

Effect of Orientation Selection Scheme of Nucleus
on Discontinuous Dynamic Recrystallization:
Analysis with Multiscale Modeling Approach

Jinheung Park, Geonjin Shin, Heung Nam Han and
Myoung-Gyu Lee

A Modified Embedded-Atom Method Interatomic
Potential for the Mg-Mn Binary System

Hyo-Sun Jang and Byeong-Joo Lee

Machine Learning Prediction for Cementite
Precipitation in Austenite of Low-Alloy Steels

Junhyub Jeon, Namhyuk Seo, Jae-Gil Jung, Seung Bae Son
and Seok-Jae Lee

—Regular Article—

Materials Physics

Microstructures and Properties of Ni-Cr-P Filler
Metals and Brazed Joints Bearing CNTs

Liang Zhang, Wei-min Long, Su-juan Zhong and Yin-yin Pei

Temperature Dependence of Yb Valence in an Au-
Al-Yb Intermediate-Valence Quasicrystal Investi-
gated by Yb L_3 -Edge X-ray Absorption Near-Edge
Structure Spectroscopy

Tetsu Watanuki, Masaichiro Mizumaki, Shinji Watanabe,
Naomi Kawamura, Kiyofumi Nitta, Akihiko Machida and
Tsutomu Ishimasa

Microstructure of Materials

Characterization of Precipitated Phase in Cu-Ni-
Si Alloy by Small-Angle X-ray Scattering, Small
Angle Neutron Scattering and Atom Probe
Tomography

Hirokazu Sasaki, Shunta Akiya,
Yojiro Oba, Masato Onuma, A.D. Giddings and
Tadakatsu Ohkubo

Ionic Conductivity and Microstructure of Li_4GeO_4 -
Based Solid Electrolytes

Jiong Ding, Hirofumi Tsukasaki, Hiroshi Nakajima,
Yohei Yoneda, Takuya Kimura, Atsushi Sakuda,
Akitoshi Hayashi and Shigeo Mori

Mechanics of Materials

The Effects of Pre-Consolidation Heat Treatment
on the Tensile and Fracture Toughness Behavior
of the Rapidly Solidified Mg-Zn-Y-Al Alloys

Soya Nishimoto, Michiaki Yamasaki and
Yoshihito Kawamura

Suppression of Hydrogen Embrittlement due to
Local Partitioning of Hydrogen to Dispersed In-
termetallic Compound Particles in Al-Zn-Mg-Cu
Alloys

Hiro Fujihara, Kazuyuki Shimizu,
Hiroyuki Toda, Akihisa Takeuchi and Masayuki Uesugi

Microstructure Characteristic and Texture Evolution of TB18 Titanium Alloy during Hot Compression in the β Phase Zone

Qiang Fu, Jun Feng, Wei Xiang and Wuhua Yuan

Effect of Sensitization on Hydrogen Embrittlement in a 5083 Aluminum Alloy

Alireza Ghorani, Goroh Itoh, Tomoyuki Ohbuchi and Tomoya Kiuchi

Effects of Be Content and Heat-Treatment Conditions on the Heterogeneous Nanostructure and Mechanical Properties of Cu-Be Alloys

Hiroshi Miura, Yuuya Chiba, Masakazu Kobayashi, Chihiro Watanabe and Naokuni Muramatsu

Thermodynamics of Oxygen in Molten Nd-Pr-Fe-B Magnet Alloy at High Temperature

Daichi Hatakeyama and Yoshinao Kobayashi

Materials Chemistry

Effects of Caramelization Products on Synthesis of Silver Nanoparticles by Using Silver-Containing Glass Powder and Various Reducing Sugars in an Aqueous System

Yasutaka Mori

Materials Processing

Effects of 0.2Mo + 0.2Zr Addition on Microstructure and Tensile Properties of Al-9Si-0.3Fe-0.15Mn Casting Alloy

Zeze Xiao, Kazuhiro Matsugi, Zhefeng Xu, Nobuyuki Oda, Hironobu Kominato and Yasuo Uosaki

Improvement of Surface Properties of Aluminum Alloy-Based Composites by Multi-Layer DLC Coating

Nobuyuki Fuyama, Koki Okada, Takashi Nagaoka and Akio Nishimoto

Microstructural Refinement of As-Cast Al-Mg Alloy by Ultrasonic Melt Treatment Using a Titanium Sonotrode under Fully Liquid Condition

Sunki Kim, Jesik Shin, Hoon Cho, Youngjig Kim and Sung Yi

Flux-Free Brazing of Aluminum Alloys under Ultra-Low Oxygen Partial Pressure through a Zirconia Oxygen Pump

Tomoyuki Shinoda, Shumpei Ozawa, Kenta Kawashima, Kazuhiko Kuribayashi, Tomoki Yamayoshi and Yasunaga Itoh

Engineering Materials and Their Applications

Effect of Fullerene Derivatives on the Lifetime Characteristics and the Stability of Inverted Perovskite Solar Cells

Neslihan Babayiğit Aşkin, Savaş Berber, Tülay Ash Tumay, Elif Altürk and Emine Tekin

Magnetic and Magnetocaloric Properties of $\text{SrRu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

T.A. Ho, P.D. Thang, N.T. Dang, W.B.K. Putri, T.L. Phan and S.C. Yu

Characterization of Cu-Bi-S Powders Synthesized by Polyol Method

Yasuhiro Shirahata, Akira Nagaoka, Hideaki Araki and Takashi Kawakubo

Environment

Investigation of Optimum Scale-Up of Media Stirred Mill Using the Discrete Element Method

Yoshihiro Kosaku, Yuki Tsunazawa, Kyoko Okuyama, Motonori Iwamoto, Yasuyoshi Sekine and Chiharu Tokoro

—Express Rapid Publication—

Investigation of Vacuum Arc-Deposited ta-C and ta-C:N Thin Films on Silicon and Stainless-Steel Foil Substrates Using Raman Spectroscopy

Sanmitra Barman, Swarnim Neema, Anchal Rana, Arun Singh Patel, Anirban Chakraborti and Abhimanyu Singh Rana

Announcement



Materials Transactions 特集企画投稿募集中

■ Superfunctional Nanomaterials by Severe Plastic Deformation 第64巻第7号(2023年)
(原稿締切 2023年2月1日(水))

■ Nanostructured Functional Materials and Their Applications IV 第64巻第8号(2023年)
(原稿締切 2023年1月6日(金))

まてりあ 第61巻11号 予告

〔受賞者紹介〕

〔特集〕 異分野融合・材料横断をキーワードとした生体・医療用材料研究

〔講義ノート〕 平面波基底の第一原理計算法(第三回)

……………香山正憲

—他—

—編集の都合により変更になる場合がございます—

行事カレンダー

太字本会主催(ホームページ掲載)

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
2022年10月				
4	第21回日本金属学会東北支部研究発表大会(日大)(9号607頁)	東北支部	TEL 022-795-7324 tohoku@jimm.jp	参加 9.30正午
4~5	オンライン教育講座(状態図・相平衡・拡散の基礎)(オンライン開催)(9号615頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 meeting@jimm.jp	9.26
6~7	第44回安全工学セミナー(東京)	安全工学会	TEL 03-6206-2840 jsse-2004@nifty.com https://www.jsse.or.jp/	
6~7	金属学会セミナー(特別講座)「拡散解析:基礎から最先端へ」(オンライン開催)(9号614頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 meeting@jimm.jp	9.26
7	第73回白石記念講座-攻めの操業を支えるシステムレジリエンス-環境の揺らぎへの対応力-(早稲田大)	日本鉄鋼協会	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://www.isij.or.jp/	
11	腐食防食部門委員会 第344回例会(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jim@office.jsms.jp http://www.jsms.jp/	9.30
11~12	第5回EBSD法による損傷評価講習会(京都+オンライン)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jim@office.jsms.jp http://www.jsms.jp/	9.9
11~14	第57回真空技術基礎講習会(和泉市)	日本表面真空学会	TEL 03-3812-0266 office@jvss.jp https://www.jvss.jp/jpn/activities/18/detail.php?eid=00004	
11~14	第8回材料WEEK(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jim@office.jsms.jp http://www.jsms.jp/	
12	2022年度 溶接工学専門講座(大阪大)	溶接学会	TEL 03-5825-4073 jws-info@tg.rim.or.jp http://www.jweld.jp/	10.5
12~13	第40回初心者のための疲労設計講習会(京都+オンライン)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jim@office.jsms.jp http://www.jsms.jp/	
12~13	第50回日本ガスタービン学会(九大)	日本ガスタービン学会	gtsj-office@gtsj.or.jp https://www.gtsj.or.jp/	
12~14	ADMETA Plus 2022(Advanced Metallization Conference 2022: 31st Asian Session)(東大/オンライン)	応用物理学会	TEL 03-5821-7120 jimukyoku@admata.org http://www.admeta.org/	
13	第17回フラクトグラフィシンポジウム(京都)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 fractosym@office.jsms.jp http://www.jsms.jp/	
14~15	第90回 塑性加工技術フォーラム「電動化社会の実現に向けたモータ技術の動向と今後の展望」(諏訪)	日本塑性加工学会他	http://www.jstp.or.jp	定員 70名
14~16	日本銅学会第62回講演大会(仙台)	日本銅学会	TEL 03-6803-0587 dou-gakkai@copper-brass.gr.jp http://copper-brass.gr.jp/society/6095	
16~21	ALC'22 (14th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices, '22)(沖縄)	日本表面真空学会	TEL 03-3812-0266 alc@jvss.jp https://www.jvss.jp/division/mba/alc/alc22/	
17~18, 25	MInt セミナーシリーズ第7~9回(オンライン)	マテリアルズインテグレーションコンソーシアム(MIコンソ)	https://www.mintsys.jp/seminar/	
19	2022年度日本セラミックス協会 資源・環境関連材料部会講演会「エネルギーの未来の話をしよう」(オンライン開催)	日本セラミックス協会	sakamoto@fitc.pref.fukuoka.jp https://www.ceramic.or.jp/bgenryo/index_j.html	
19~21	第41回電子材料シンポジウム(EMS41)(榎原)	電子材料シンポジウム運営委員会	TEL 03-5841-3840 kazu-n@g.ecc.u-tokyo.ac.jp https://ems.jpn.org/	
19~12.6 (全7日間)	モノづくり人材の育成・再教育に資する実践的プログラム「金属・材料工学」(オンライン開催)	大阪ベイエリア金属系新素材コンソーシアム	kinzai@a-youme.jp https://a-youme.jp/kinzai2022/	
20~21	オンライン教育講座(材料強度の基礎)(オンライン開催)(本号710頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 meeting@jimm.jp	事前 10.11
20~21	第35回疲労シンポジウム(名護)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jim@office.jsms.jp http://www.fatigue.jsms.jp/	
21	2022年度九州支部秋季講演会(熊本大)	九州支部	TEL 096-342-3724 ando@msre.kumamoto-u.ac.jp	
21	第51回溶融塩化学講習会(札幌)	電気化学会溶融塩委員会	http://msc.electrochem.jp/koushu2.html	
25	第238回研究会「マテリアルズインフォマティクスの進展と磁性材料への応用」(オンライン開催)	日本磁気学会	TEL 03-5281-0106 msj@bj.wakwak.com https://www.magnetics.jp/event/topical_238/	
25~27	第43回日本熱物性シンポジウム(和歌山)	日本熱物性学会	TEL 086-251-8046 jstp@okayama-u.ac.jp http://jstp-symp.org/symp2022/	
27	2022年度材料セミナー(兵庫)	関西支部	n-kansai@ostec.or.jp http://jim.or.jp	定員 50名

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
27~28	第31回 傾斜機能材料シンポジウム(彦岐)	傾斜機能材料研究会	https://fgms.net/	参加 9.26
29	日本機械学会関東支部山梨講演会(山梨大)	日本機械学会関東支部	TEL 055-220-8161 http://society.me.yamanashi.ac.jp/jsme/2022/	
31	第51回 薄膜・表面物理 基礎講座(2022) Beyond 5G と薄膜・表面物理の接点(ハイブリッド開催)	応用物理学会 薄膜・表面物理分科会	TEL 03-3828-7723 divisions@jsap.or.jp https://annex.jsap.or.jp/tfspd/kiso2022/	
31~11.1	第176回 塑性加工学講座「板材成形の基礎と応用～基礎編～」(東京)	日本塑性加工学会	https://www.jstp.or.jp	定員 50名
31~11.2	第51回 結晶成長国内会議(JCCG-51)(広島)	日本結晶成長学会	TEL 070-5047-3339 jccg-51@jacg.jp https://www.jacg.jp/jp/event/conference.html	
2022年11月				
1	第54回 Continuing Education シリーズ講習会「プロセス・インフォマティクスの基礎と産業への展開」(早稲田大)	化学工学会関東支部	TEL 03-3943-3527 info@scej-kt.org	定員 120名
1	第18回 SPring-8 金属材料評価研究/第80回 SPring-8 先端利用技術ワークショップ(オンライン開催)	SPring-8 利用推進協議会他	suishin@spring8.or.jp http://www.jasri.jp/iuss/research_activity/2022/221101.html	
4	第53回 エンジニアリングセラミックスセミナー「セラミックスの信頼性向上に貢献するシミュレーション技術」(東大)	日本セラミックス協会	encera@cersj.org http://www.ceramic.or.jp/bkouon/index_j.html	定員 100名
4	第103回 レア金属研究会(チタン関係シンポジウム)(東大生産技研/オンライン開催)(本号715頁)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html	
6~10	機械材料・材料加工国際会議2022(沖縄)	日本機械学会	TEL 03-4335-7615 https://www.jsme.or.jp/	
7	第32回 材料フォーラム TOKAI(オンライン)	東海支部	TEL 052-789-3232 https://forms.gle/f7vWH4ZiLexmtgky7/	10.24
7	第245回 西山記念技術講座「失敗しない評価・分析・解析技術の最前線(不確定要素の理解と適切な手法の選択に向けて)」(大阪)	日本鉄鋼協会	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://isij.or.jp/event/event2022/nishiyama245.html	
7~9	第43回 超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム(同志社大)	超音波エレクトロニクス協会	TEL 042-443-5166 h.nomura@uec.ac.jp https://www.use-jp.org/	
7~9	日本磁気科学会第16回年会(日大)	日本磁気科学会	TEL 029-863-5619 http://www.magneto-science.jp/16th/index.html	
8	2022年度 溶接工学企画講座(大阪大)	溶接学会	TEL 03-5825-4073 jws-info@tg.rim.or.jp http://www.jweld.jp/	11.1
8~9	第37回 アノード酸化皮膜の機能化部会(ARS)三河コンファレンス(蒲郡)	表面技術協会・アノード酸化皮膜の機能化部会(ARS部会)	TEL 079-267-4911 https://ars.sjf.or.jp/	参加 10.14
9	講習会「変分法とアイソレート要素法の理論と実際」(東大)	日本計算工学会	TEL 03-3868-8957 office@jsces.org http://www.jsces.org/	
9	日本希土類学会第40回講演会(横浜)	日本希土類学会	TEL 06-6879-7352 kidorui@chem.eng.osaka-u.ac.jp http://www.kidorui.org/lecture.html	10.19
10~11	第58回 X線分析討論会(姫路)	日本分析化学会 X線分析研究懇談会	TEL 079-267-4005 nozaki@eng.u-hyogo.ac.jp https://xbun.jsac.jp/conference/no58.html	
11	第24回 ミレニアム・サイエンスフォーラム(東京)	ミレニアム・サイエンス・フォーラム	TEL 03-6732-8966 msf@oxinst.com http://www.msforum.jp/	
11~12	オータムスクール2022「非線形有限要素法による弾塑性解析の理論と実践」(中央大)	日本計算工学会	TEL 03-3868-8957 office@jsces.org http://www.jsces.org/	参加 10.31
11~13	軽金属学会第143回秋期大会(東工大)	軽金属学会	https://www.jilm.or.jp/	事前 10.7
14	2022年度材料セミナー(兵庫)	関西支部	n-kansai@ostec.or.jp http://jim.or.jp	定員 50名
14	第253回 塑性加工技術セミナー「塑性加工による材料組織の制御」(熊大+オンライン)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 50名
14	第246回 西山記念技術講座「失敗しない評価・分析・解析技術の最前線(不確定要素の理解と適切な手法の選択に向けて)」(東京)	日本鉄鋼協会	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp https://isij.or.jp/event/event2022/nishiyama243.html	
15~16	第44回 安全工学セミナー(東京)	安全工学会	TEL 03-6206-2840 jsse-2004@nifty.com https://www.jsse.or.jp/	
16~18	第35回 計算力学講演会(Web開催)	日本機械学会	https://confit.atlas.jp/cmd2022	
17	2022年度本多光太郎・湯川記念合同講演会(オンライン)(本号713頁)	東海支部	TEL 052-789-3372 tokai@numse.nagoya-u.ac.jp	11.11 17:00
17~18	オンライン教育講座(金属製錬の熱力学)(オンライン開催)(本号711頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 meeting@jimm.jp	11.8

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
22	腐食防食部門委員会 第345回例会(大阪)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jim@office.jsms.jp http://www.jsms.jp/	11.15
22~25	The 1st International Symposium on Iron Ore Agglomerates (SynOre2022)(第1回鉄鉱石塊成鉱に関する国際シンポジウム)(島根)	SynOre2022 組織委員会, 日本鉄鋼協会	TEL 03-6369-9984 synore2022@issjp.com https://synore2022.com/index.html	
24~25	第177回塑性加工学講座「板材成形の基礎と応用～応用編～」(東京)	日本塑性加工学会	TEL 03-3435-8301 http://www.jstp.jp	定員 50名
24~25	第60回記念 高温強度シンポジウム(宮崎+オンライン)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jim@office.jsms.jp http://www.jsms.jp/	参加 11.4
24~25	研究集会“微小領域の力学特性評価とマルチスケールモデリング”2022(徳島)(9号607頁)	研究会 No. 82	micromech_jim@nims.go.jp http://nims.nims.go.jp/group/sdg/micromech-jim/	11.11
24~25	電気加工学会全国大会(2022)(名工大)	電気加工学会	TEL 052-712-2323 Ukai.Yoshikazu@aj.MitsubishiElectric.co.jp http://www.jseme.or.jp/	
25	オータムスクール2022「非線形有限要素法による弾塑性解析の理論と実践」(中央大)	日本計算工学会	TEL 03-3868-8957 office@jsces.org http://www.jsces.org/	参加 10.31
29	2022年度材料セミナー(兵庫)	関西支部	n-kansai@ostec.or.jp http://jim.or.jp	定員 50名
30, 12.1~2	第55回安全工学研究発表会・2022プロセス安全シンポジウム(PSS)(米子+オンライン)	安全工学会	TEL 03-6206-2840 jsse-2004@nifty.com https://www.jsse.or.jp/	
2022年12月				
1	第348回塑性加工シンポジウム「せん断加工の高度化に向けた金型技術の最前線」(富山大+オンライン)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 100名
1~2	エコデザイン・プロダクツ&サービスシンポジウム2022(阪大)	エコデザイン学会 連合	https://onl.la/f8h8Zsy	
2	(第91回塑性加工技術フォーラム)塑性加工産業におけるAI/IoT技術(東京)	日本塑性加工学会 他	http://www.jstp.or.jp	定員 150名
1~2	2022年度粉末冶金入門講座Ⅱ(ハイブリッド開催)	粉末粉末冶金協会	TEL 075-721-3650 info@jspm.or.jp https://www.jspm.or.jp/	11.10
5, 12	オンライン教育講座(金属材料の耐環境性(1)水溶液腐食の基礎-平衡論・速度論)(オンライン開催)(本号712頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 meeting@jimm.jp	11.24
6~8	第48回固体イオニクス討論会(仙台)	日本固体イオニクス学会	TEL 022-217-5832 ssij48@grp.tohoku.ac.jp https://www.ssi-j.org/symp/ssij48/	
6~22	第427回講習会「表面を知的に考える—精密工学的テクスチャリング考」(Web開催)	精密工学会	TEL 03-5226-5191 https://www2.jspe.or.jp/form/koshukai/koshukai_form.html	
7~9	第49回炭素材料学会年会(姫路)	炭素材料学会	tanso-desk@conf.bunken.co.jp http://www.tanso.org/contents/event/conf2022/index.html	
8~9	金属学会シンポジウム「タングステン材料科学」(仙台)(本号709頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 meeting@jimm.jp	事前 11.25
8~9	第37回分析電子顕微鏡討論会(オンライン)	日本顕微鏡学会	TEL 092-802-2971 http://zaiko13.zaiko.kyushu-u.ac.jp/	11.30
13~15	第63回高圧討論会(立命館大)	日本高圧力学会	TEL 070-5545-3188 jim@highpressure.jp http://www.highpressure.jp/new/63forum/	参加事前 11.16
16	関西支部第28回塑性加工基礎講座「入門 結晶塑性シミュレーション(実習付き)」(京大)	日本塑性加工学会 関西支部	TEL 090-9280-0383 kansai@jstp.or.jp	12.2
2023年1月				
6 or 13	第104回レアメタル研究会(貴金属シンポジウム)(東大生産技研/オンライン開催)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/index_j.html	
7~8	第61回セラミックス基礎科学討論会(岡山大)	日本セラミックス協会基礎科学部会	kishim-a@cc.okayama-u.ac.jp	
17	第3回MSJ講習会「パワーエレクトロニクス磁気工学の基礎と応用」(Web開催)	日本磁気学会	TEL 03-5281-0106 https://www.magnetics.jp/education/msjworkshop_powermagnetics_3/	参加 12.23
24~25	第29回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術」シンポジウム(Mate2023)(横浜)	スマートプロセス学会	TEL 06-6131-6605 mate@a-youme.jp http://a-youme.jp/mate2023/	
26~27	第44回安全工学セミナー(東京)	安全工学会	TEL 03-6206-2840 jsse-2004@nifty.com https://www.jsse.or.jp/	
2023年3月				
10	第105回レアメタル研究会(東大生産技研/Web開催)	レアメタル研究会	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html	
21~24	日本金属学会春期講演大会	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 annualm@jimm.jp	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催	問合せ先	締切
2022年 5 月				
15～19	IEEE International Magnetics Conference (Intermag 2023) (仙台)	IEEE Magnetics Society	intermag2023@congre.co.jp	
2023年 9 月				
25～30	ITC Fukuoka 2023 (9th International Tribology Conference, Fukuoka 2023) (福岡)	日本トライボロジー学会	TEL 03-3434-1926 https://www.itc2023.jp/	

新 入 会 員

(2022年 7 月21日～2022年 8 月19日)

正 員

赤木健太郎 JX金属株式会社	岩澤 聡 三協立山株式会社	藤田 伸尚 東北大学
飯田 一彦 国立研究開発法人物質・材料研究機構	大坪 元至 富士フイルム株式会社	毛利加奈子 DOWA ホールディングス株式会社
	橋爪 修司 HSS Co-labo	

学 生 員

大宅 翔貴 北海道大学	藤枝 秀斗 熊本大学
佐原 直樹 大阪大学	八子 早保 京都大学

外国学生会員

鄭 伯豪 東北大学	YANG Weirong 東京工業大学
-----------	---------------------

書 評

元素のふるさと図鑑

西山 孝 著

素材に使われている金属元素は、どこからきたのか。本書では、元素の「ふるさと」を訪ねるように、地殻中にあった鉱石が素材になるまでの流れが分かりやすく解説されている。図鑑と題されているとおり、製錬所や鉱石、素材の写真が充実したコンパクトな一冊である。

第1章では地球科学的な視点で鉱物資源についての概要が述べられ、第2章では鉱石を採掘して素材にするまでのプロセスが初学者にもイメージできるように解説されている。第3章ではベースメタル、第4章ではレアメタルについて、主要な元素ごとにページを分けて資源の基礎データや製錬法、用途を説明している。第5章には、未探査地域の探査や海洋資源の開発など、新たな資源を獲得するための挑戦が紹介されている。

元素の各論以外にも、資源にまつわる諸問題の背景を理解するための解説や豆知識的なコラムがあり、資源経済学や地政学といった

見地から金属材料を理解したい人にとっては最も手軽なハンドブックとして使える一冊となるだろう。新型コロナウイルス感染拡大やウクライナ侵攻といった世界情勢を受けて素材の流通が危ぶまれている現在は、「資源危機とボトルネック」の解説も身に迫ったものとして感じられる。

本全体を通しての特徴として、各ページの上側3分の2に図表、下側3分の1に文章が配置され、それらの境界にあたる位置に見出しがあるレイアウトとなっている。写真を中心に見てページをどんどん捲りたい人、あるいは文章部分をじっくり読み進めたい人、いずれの場合でも見やすい構成である。本会会員に読んで頂きたいのは勿論の事、金属元素についてあまり知らないご家族・ご友人にもお薦めしやすい一冊となっている。

(愛媛大学大学院理工学研究科 佐々木秀顕)

[2022年 A5判 化学同人 176頁 本体1,800円+税]

まてりあ 第61巻 第10号 (2022) 発行日 2022年10月1日 定価1,870円(本体1,700円+税10%)送料120円

発行所 公益社団法人日本金属学会

〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32

TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312

発行人 山村英明

印刷所 小宮山印刷工業株式会社

発売所 丸善雄松堂株式会社

〒160-0002 東京都新宿区四谷坂町 10-10

日本金属学会誌投稿の手引き

日本金属学会誌への投稿は、次の要件を満たさなければならない。

- (1) 和文であり、未掲載および他のジャーナルに投稿中でないことかつオリジナリティがあること(日本金属学会誌審査及び査読規程に定める範囲において、重複を認める場合がある)。
- (2) 金属とその関連材料の学術および科学技術の発展に寄与するものであること。
- (3) 投稿規程に合致するものであること。
- (4) 軍事研究であると判断される内容を含んでいないこと。
- (5) 別に定める執筆要領に準拠して作成された原稿であること。
- (6) 論文の著作権を本会に帰属することに同意すること。
- (7) 研究不正行為および研究不適切行為をしないことならびに研究不正行為をした場合は本会の定めるところにより処分を、研究不適切行為をした場合は本会の定めるところにより措置を受けることに同意すること。
- (8) 投稿原稿を作成する基となった生データ、実験・観察・研究ノート、実験試料・試薬等の研究成果の事後の検証を可能とするものを論文掲載後5年間保存することに同意すること。

1. 日本金属学会誌に投稿可能な論文

(1) 学術論文(10頁以内)

金属及びその関連材料の理論、実験並びに技術などに関する学術上の成果を報告し、考察した原著論文で、科学・技術的に質の高い、新規な興味ある内容(結果、理論、手法等)が十分含まれている論文。

Materials TransactionsのRegular ArticleまたはExpress Rapid PublicationにWeb掲載後2年以内であれば、著者および内容が基本的に同一の場合に限り、和訳した論文を投稿できる。その事を脚注に明記する。ただし査読の結果、返却もあり得る。なお、著者が迅速掲載を希望し、追加費用を負担する場合は、査読期間短縮を含め迅速掲載のための処理を行う。

(2) レビュー(15頁以内)

各専門分野の研究開発の背景や最近の状況および今後の展望等について、重要な文献を引用して、各専門分野の専門家のみならず他分野の専門家や学生等も対象に、その概要を公正にかつわかりやすく解説する論文。Materials TransactionsにWeb掲載後2年以内であれば投稿ができる。その事を脚注に明記する。また、Materials Transactions掲載論文と異なる部分がある場合は、その事を脚注に明記する。

(3) オーバービュー(15頁以内)

単なる一般的なreviewではなく、執筆者独自の考えに立ってreviewし、取り上げた問題点の中において自説の位置付けを明確にした論文。ただし、事前に「タイトル」「氏名」「要旨」を編集委員会に提出し、了承を得た後、投稿する方式とする。Materials TransactionsにWeb掲載後2年以内であれば投稿ができる。その事を脚注に明記する。また、Materials Transactions掲載論文と異なる部分がある場合は、その事を脚注に明記する。

(4) 技術論文(10頁以内)

金属及びその関連材料の実験技術、製造技術、設備技術、利用技術など、技術上の成果、基準、標準化、データベースなど、及び関連する事柄の調査、試験結果を報告した原著論文。

Materials TransactionsにWeb掲載後2年以内であれば、著者および内容が基本的に同一の場合に限り、和訳した論文を投稿できる。その事を脚注に明記する。ただし査読の結果、返却もあり得る。

(5) 最近の研究動向(10頁以内)

特集企画や受賞論文等を対象にした最近の研究動向について、関連論文を引用し、Graphical Abstract等を利用して、その概要をわかりやすく紹介する論文。

(6) 速報論文(4頁以内)

速報を要する短い論文。すなわち、新規性のある研究成果、技術開発に関する新知見、新アイデア、提案

等。最短2週間で審査を完了する。

(7) オピニオン(2頁以内)

日本金属学会誌に掲載された論文に対する意見、討論またはそれに対する著者からの回答とする。科学・技術的な発展に貢献できる内容であること。

(8) その他理事会で決議した分類

2. 投稿の方法

日本金属学会誌への投稿は <https://data.jim.or.jp/cgi-bin/jim/jentrytest1.cgi> にて原稿を提出する。

英文掲載済み論文の和訳論文の場合には、英文掲載済み論文PDFも送付する。

3. 原稿

執筆要領に従って原稿を作成し、指定のファイル形式に変換したものを提出する。

3.1 記載内容

①題目・著者名・研究機関、②英文概要・Keywords、③本文、④謝辞、⑤文献、⑥Appendix、⑦表・図説明一覧、⑧その後に各別紙の表・図を添付する。

3.2 単位

SI単位を使用する。

3.3 引用文献・脚注

通し番号で^{1,2)}、あるいは³⁻⁶⁾のように表し、本文の末尾に一括記載する。著者名、誌名はすべて英語表記する(特に決まっていないものはローマ字表記する)。

4. 審査

投稿された論文は会誌編集委員会の独自の審査を経て会誌に掲載される。編集委員会から原稿の修正を求められ、あるいは返却されることがある。

5. 校正

初校は著者の責任で行う。著者校正は原則として1回とし、誤植の修正に限る。

6. 投稿者負担金

6.1 投稿・掲載費用は、無料とする。(別刷の寄贈はありません。)

6.2 カラー図掲載を希望する場合は実費を負担する。(1図表当り1,100円税込み)

※オンラインジャーナルのみ(冊子・別刷はすべてモノクロ表示)。

6.3 学術論文の迅速掲載費用：11,000円税込み

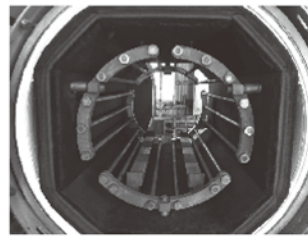
6.4 別刷購入希望の場合は、別途費用を負担する。

高断熱+省エネ

URL:<http://www.mechanical-carbon.co.jp/>

- 高純度カーボングラファイト部品(純度5ppm以下)
- C/C(カーボン・カーボン)材による精密加工
- カーボン成形断熱材、カーボンフェルト
- 回転式アルミ脱ガス装置用ローター
- 高温真空炉 炉内メンテナンス、カーボンヒーター
- メカニカルシール、パッキン等の摺動部品修理・改造

高温真空炉



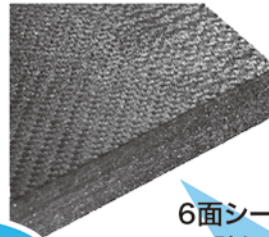
カーボンヒーター



シール



6面シート
貼り



カーボンフェルト



CO₂削減



メカニカルカーボン工業株式会社

本社:247-0061 神奈川県鎌倉市台5-3-25 TEL.0467-45-0101 FAX.0467-43-1680

工場:新潟工場・本社工場・野村工場(愛媛)・広見工場(愛媛) 事業所:郡山・東京・大阪・松山・周南・福岡

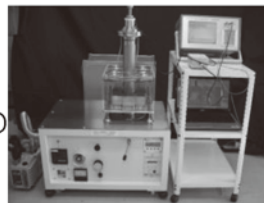
お問い合わせEメール mck@mechanical-carbon.co.jp



広い温度領域・各種形状試料・特殊測定に対応します。

等方体や単結晶の弾性率と共に弾性定数 C_{ij} の測定で、最先端研究に大きく寄与
電磁共振式弾性率・弾性定数測定装置 CC II -型 (RT 室温用、HT 高温用、LT 低温用)

- より詳細な力学特性測定
弾性定数(弾性スティフネス C_{ij}) から求めるヤング率、剛性率、ポアソン比は高精度
- 新素材研究時の小試料で測定できます。
5mm 程度の直方体や円柱の測定。
- 単結晶、多結晶
- 最高温度 1200°C
- 自動解析ソフト開発中
現在、等方体と立方晶の解析まで完成。順次他の結晶に対応します。



室温や比較的低温で最も信頼性の高い装置
自由共振式弾性率、内部摩擦測定装置 JE-型/JG-型 (RT 室温用、HT 高温用、LT 低温用)

- 高精度・簡単操作
高再現性・迅速測定
- 板状、線材の単純形状
- 最高温度：1000°C



弾性率と内部摩擦の高温測定で最高の装置
高温弾性率等同時測定装置 EG-型 (HT 高温用、LT 低温用)

- 最も信頼性の高い高温測定
- ヤング率、剛性率、ポアソン比
内部摩擦同時自動測定
- 最高温度 1200°C



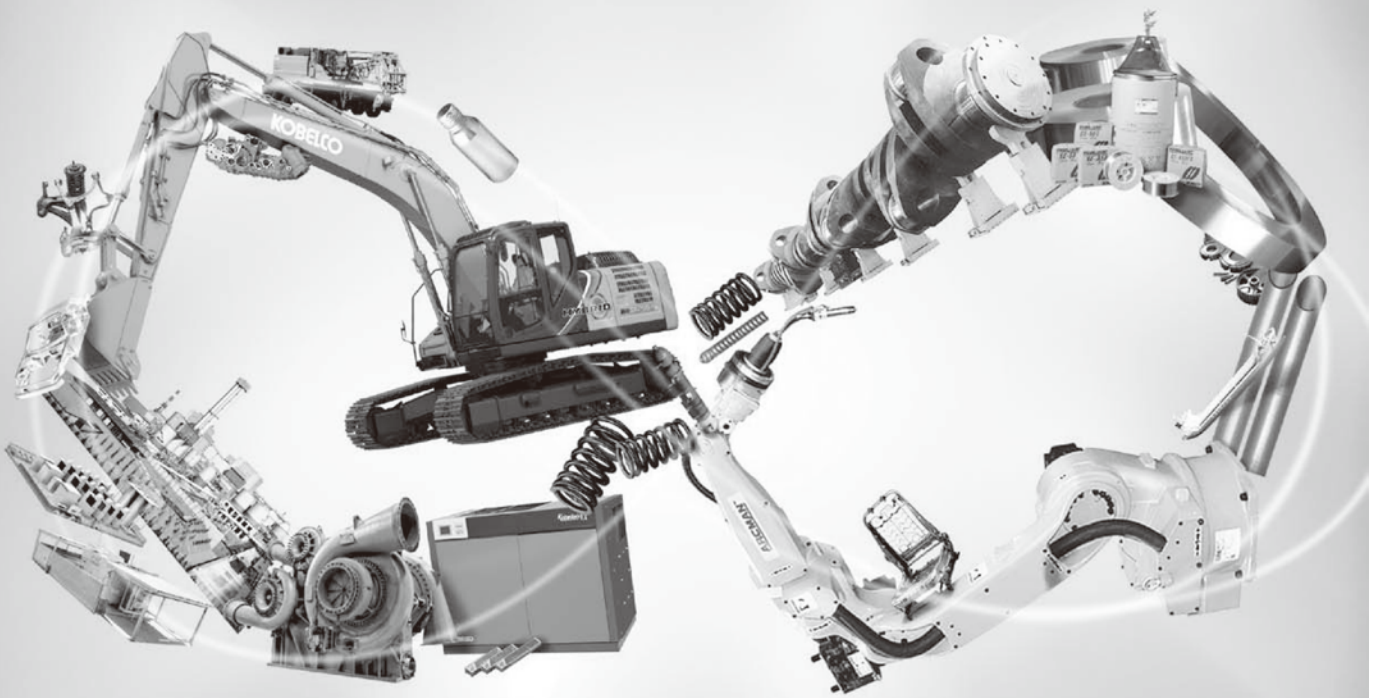
共振法応用の弾性率や内部摩擦等の物性測定・試験・計測装置の開発専門企業



日本テクノプラス株式会社 <https://nihon-tp.jp> (株)神戸工業試験場グループ

06-6390-5993 info@nihon-tp.com 〒532-0012 大阪市淀川区木川東 3-5-21 第3丸善ビル

領域を超えると、
可能性は無限大。



乗り物の軽量化。工場の省エネ化。水素ビジネスの推進。電力の安定供給。
人々の暮らしを支え、社会の課題に挑んできた私たちの独自の「技術力」は、
幅広い事業分野それぞれが持つ、知見を掛け合わせることで磨かれてきました。
これからも、複合経営ならではの領域を超えた開発力を活かし、
「技術」の無限の可能性に挑んでいきます。

「素材」「機械」「電力」で、未来を切りひらく。

KOBELCO
神戸製鋼グループ