

新素材 CRDAM Newsletter ニュース

共同研究開発センター

Vol.7
2016.6

CONTENTS

- 表彰:平成27年度共同利用研究課題最優秀表彰 1
- 平成28年度 客員教員・非常勤講師一覧 1
- 平成28年度 運営委員会委員・共同利用研究委員会委員一覧 2
- 組織図 3
- 就任挨拶:教授 正橋 直哉 / 准教授 梅津 理恵 4
- 平成27年度客員教員(国外)研究成果報告書:
LIANMENG ZHANG 5
- 平成27年度客員教員(国内)研究成果報告書:
佐々木 聡 8
石丸 学 12
- 展示室見学・視察一覧 15

研究成果

◇ 平成27年度新素材共同研究開発センター
第10回共同利用研究課題最優秀賞表彰

平成28年5月24日（火）、平成27年度新素材共同研究開発センター第10回共同利用研究課題最優秀賞表彰式が行われました。

この賞は、共同利用研究の促進のため、前年度の採択課題のうち審査委員による高得点採択課題および顕著な成果をあげた採択課題を候補とし、その中から1件を東北大学金属材料研究所附属新素材共同研究開発センター共同利用研究課題最優秀賞として表彰するものです。

「水素透過性TiN_x薄膜の創製」

北海道大学大学院

幅崎 浩樹

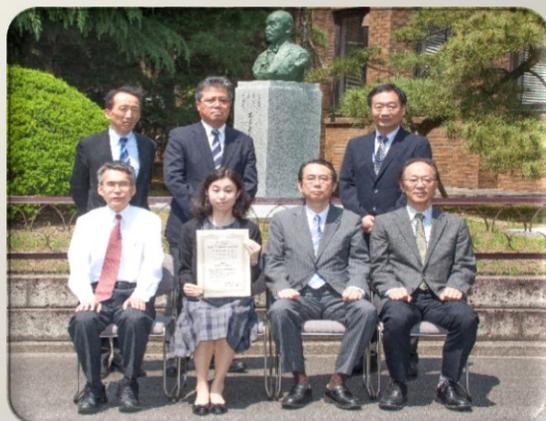
青木 芳尚

倉 千晴

辻 悦司

東北大学金属材料研究所

永田 晋二



平成28年度新素材共同研究開発センター客員教員・非常勤講師一覧

○客員教員

| 氏名 | 所属・身分 | 期間 |
|-------------------------|---|-------------------|
| DMYTRUK IGOR | Taras Shevchenko National University of Kyiv, Professor | H28.7.1～H28.8.31 |
| VALERY IVANOVICH TCHANI | SVETCHA Corporation Ltd., Director | H28.9.1～H28.11.30 |

○非常勤講師

| 氏名 | 所属・身分 | 期間 |
|-------|---------------|------------------|
| 安藤 禎一 | ノースイースタン大学・教授 | H28.9.5～H28.9.30 |

平成28年度新素材共同研究開発センター委員一覧

○運営委員 (平成28年4月)

組織(新素材共同研究開発センター内規第5条):委員長(センター長)及び次の各号に掲げる委員

- (1) 研究所(センターを除く。)の教授又は准教授4人以上6人以内
- (2) センターの教授及び准教授
- (3) 研究所の事務部長
- (4) その他委員長が必要と認めたる者 2人以内

任期:第5条第1号及び第4号に掲げる委員 2年(再任を妨げない)

| 職名 | 氏名 | 備考 |
|-------|-------------------------|------|
| センター長 | 古原 忠 | 委員長 |
| 教授 | 千葉 晶彦 | 5条1号 |
| 教授 | 杉山 和正 | 5条1号 |
| 教授 | 折茂 慎一 | 5条1号 |
| 教授 | 吉川 彰 | 5条1号 |
| 教授 | 加藤 秀実 | 5条1号 |
| 准教授 | Rodion V. BELOSLUDOV | 5条1号 |
| 教授 | 正橋 直哉 | 5条2号 |
| 准教授 | 湯蓋 邦夫 | 5条2号 |
| 准教授 | 梅津 理恵 | 5条2号 |
| 助教 | 吉年 規治 | 5条4号 |
| 事務部長 | 丸山 正彦 | 5条3号 |

○共同利用委員(兼採択専門委員) (平成28年4月)

組織(共同利用委員会/新素材共同研究開発センター内規第7条第1項):委員長(センター長)及び次の各号に掲げる委員

- (1) 研究所の教授又は准教授 若干人
- (2) センターの専任の教授及び准教授 若干人
- (3) 東北大学(本所を除く。)の教授又は准教授 若干人
- (4) 東北大学以外の学識経験者 若干人(委員総数の2分の1以上)

任期:第7条第1項第1号及び第3号から第4号に掲げる委員 2年(再任を妨げない)

幹事:共同利用委員会に幹事を置き、事務部長をもって充てる。

組織(採択専門委員会/新素材共同研究開発センター採択専門委員会内規第3条第1項):委員長(センター長)及び次の各号に掲げる委員

- (1) 研究所の教授又は准教授 若干人
- (2) センターの専任の教授及び准教授 若干人
- (3) 東北大学(本所を除く。)の教授又は准教授 若干人
- (4) 東北大学以外の学識経験者 若干人(委員総数の2分の1以上)
- (5) その他委員長が必要と認めたる者

任期:第3条第1項第2号を除く委員 2年(再任を妨げない)

| 所属 | 職名 | 氏名 | 備考 |
|-------------------|-------|--------|--------------------|
| | センター長 | 古原 忠 | 委員長 |
| | 教授 | 加藤 秀実 | 7条1項1号 |
| | 教授 | 正橋 直哉 | 7条1項2号 |
| | 准教授 | 湯蓋 邦夫 | 7条1項2号 |
| 新潟工科大学機械制御システム工学科 | 教授 | 村山 洋之介 | 7条1項4号 |
| 宇部工業高等専門学校 | 教授 | 藤田 和孝 | 7条1項4号 |
| 鳥取大学 | 教授 | 陳 中春 | 7条1項4号 |
| 名城大学理工学部材料機能工学科 | 准教授 | 土屋 文 | 7条1項4号 |
| 豊橋技術科学大学機械工学系 | 准教授 | 戸高 義一 | 7条1項4号 |
| 大阪大学超高压電子顕微鏡センター | 准教授 | 佐藤 和久 | 7条1項4号 |
| 東北大学学際科学フロンティア研究所 | 教授 | 才田 淳治 | 7条1項3号 |
| 東北大学大学院工学研究科 | 教授 | 吉見 享祐 | 7条1項3号 |
| | 事務部長 | 丸山 正彦 | 共同利用委員会においては 幹事 |

組織図

センター長 教授(併) 古原 忠

研究部

物質創製研究部

教授 正橋 直哉
 教授(兼) 古原 忠
 助教 張 岩

機能設計研究部

准教授 梅津 理恵
 助教 吉年 規治

構造制御研究部

准教授 湯蓋 邦夫
 准教授(兼) R.BELOSLUDOV

産学共同研究部

教授(兼) 正橋 直哉
 教授(兼) 古原 忠
 教授(兼) 千葉 晶彦

共同利用ステーション

物質合成ステーション

教授(兼) 後藤 孝
 教授(兼) 高梨 弘毅
 教授(兼) 米永 一郎
 教授(兼) 加藤 秀実

性能評価ステーション

教授(兼) 杉山 和正
 教授(兼) 今野 豊彦
 准教授(兼) 梅津 理恵

結晶作製ステーション

教授(兼) 吉川 彰
 准教授(兼) 湯蓋 邦夫

産学官広域連携センター
 (2016.4~)

学際・国際的高度人材育成
 ライフイノベーションマ
 テリアル創製共同研究プ
 ロジェクト
 (2016.4~)

先端エネルギー材料理工
 共創研究センター
 (2015.4~)

超低損失ナノ結晶軟磁性
 材料研究開発センター
 東北発 素材技術先導プ
 ロジェクト
 ”超低損失磁心材料技術
 領域”
 (2012.6~2017.3)

WPI-AIMR
 (2007.10~)

客員教員

教授 DMYTRUK IGOR
 教授 V. IVANOVICH TCHANI

テクニカルセンター

技術職員 村上 義弘
 技術職員 野手 竜之介
 技術職員 菅原 孝昌
 技術職員 戸澤 慎一郎
 技術職員 野村 明子
 技術職員 大村 和世
 技術職員 成田 一生
 技術職員 原田 晃一
 技術職員 杉山 知子

企業化(ベンチャー)

所内研究部

全国共同利用研究

就任挨拶

新素材共同研究開発センター 物質創製研究部 (兼) 産学共同研究部

教授 正橋 直哉



平成28年6月1日付で、新素材共同研究開発センター物質創製研究部、ならびに産学共同研究部を担当することとなりました。私は金属材料学を専門とし、本所非鉄合金部門の出身です。卒業後、民間の研究所で、鉄・非鉄・シリコン等の研究に従事しましたが、その根底には、拡散・相平衡・格子欠陥等を活用した、組織制御による材料とプロセス技術の創出です。物質創製研究では、構造用金属材料・環境材料・生体材料を対象に、価値ある成果の創出に努めるつもりです。一方、センターでは共同利用・共同研究で得た所内外研究者の成果を、広く産業に伝える橋渡しの役割を担うこととなりました。足掛け10年に渡る関西で展開する産学官連携活動は、本年4月1日より「産学官広域連携型産業活性化プラットフォーム整備事業」(産学官広域連携センター)と改組し、この業務も兼務します。産学官広域連携センターは年間500件を超える技術相談があり、社会ニーズと大学への期待が集約します。この情報を新素材共同研究開発センターに伝え、成果を産業界に繋ぐことを目指します。本多先生の発した「産業は学問の道場なり」は、大学の研究を内に閉じこめるのではなく、外に発信し世の中に活用して頂くことを意図したお言葉です。百周年を迎えた本所が、創立時の精神を今一度想起し、社会に役立つ研究を発信することは、本所はもちろん、大学の存在意義を一層高めることとなります。皆様方のご指導、ご鞭撻、ならびにご協力のほど、宜しくお願い致します。

新素材共同研究開発センター 機能設計研究部 (兼) 性能評価ステーション

准教授 梅津 理恵



平成28年4月1日付で、特異構造金属・無機融合高機能材料開発共同研究プロジェクトの特任准教授から新素材共同研究開発センター准教授に着任致しました。また、前プロジェクトの後継である、学際・国際的高度人材育成ライフイノベーションマテリアル創製共同研究プロジェクトの兼務も5月1日付で拝命致しました。専門は金属物性学、磁性材料学であり、ハーフメタル型電子状態を有するスピントロニクス向け強磁性材料や、メタ磁性形状記憶効果を示す強磁性形状記憶合金等の機能発現の原理追及に向けた基礎物性研究や、新規物質探索研究を進めてまいりました。いずれの研究テーマにおいても電子状態と関連付けて物質理解を進めることが重要であります。かつ材料の持つポテンシャルを最大限に引き出すためには、組織や原子配列等の制御も的確に行わなければなりません。ラボレベルで行える詳細な物性測定に留まらず、強磁場センター、中性子や放射光などの共同利用施設での実験、さらには理論家との共同研究など、自分なりに幅広く推し進めてきたつもりでございます。今回、新素材共同研究開発センターの教員となり、今までとは逆に共同研究・共同利用研究を受け入れる側の役目を仰せつかりました。これまでの経験を活かしながら、本センターに少しでも貢献出来る様、微力ながら精一杯努力する所存でございます。どうか、ご教授・ご鞭撻のほど宜しくお願い申し上げます。

平成27年度客員教員(国外)成果報告

-High-speed preparation of cubic silicon carbide films by laser chemical vapor deposition-

Prof. Lianmeng Zhang

State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,
Wuhan University of Technology, China

From 4th October to 29th December 2016, I worked as a visiting professor in the Institute of Materials Research (IMR), Tohoku University collaborating with Professor Takashi Goto. I already had an experience to stay at IMR for three years during early year of 1992 to 1995.

During this visit, I have been focusing my research on the preparation of 3C-SiC (cubic silicon carbide) which are synthesized by laser chemical vapor deposition (LCVD) method. The investigation was pointed out ultra-fast fabrication of oriented 3C-SiC, and characterization of the microstructure and orientation after experiment by using the advanced apparatus of IMR of Tohoku University.

3C-SiC is a promising semiconductor for harsh environments owing to high electron mobility ($\sim 800 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and saturated drift velocity ($\sim 2.5 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1}$) with excellent refractoriness and irradiation resistance. It also has great potential as substrate for the growth of AlN and GaN epitaxial layers due to smaller lattice mismatch and closer thermal expansion compared with sapphire and Si. Moreover, β -SiC is a candidate platform for growth of graphene leading to highly conductive electrode for various semiconductor and microelectromechanical devices.

$\langle 111 \rangle$ - β -SiC epilayers were prepared on $\langle 0001 \rangle$ - α (4H)-SiC by laser chemical vapor deposition at temperatures of 1390-1505 K. Non-explosive and non-corrosive precursor (Hexamethyldisilane, HMDS, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$) was used in non- H_2 (Ar) atmosphere. The β -SiC films grew epitaxially with in-plane orientation relationship of β -SiC $[-202] \parallel \alpha$ (4H)-SiC $[1000]$ and β -SiC $[02-2] \parallel \alpha$ (4H)-SiC $[0100]$. The deposition rates of the β -SiC films were $31\text{-}261 \mu\text{m h}^{-1}$, which were significantly higher than those of conventional CVDs.

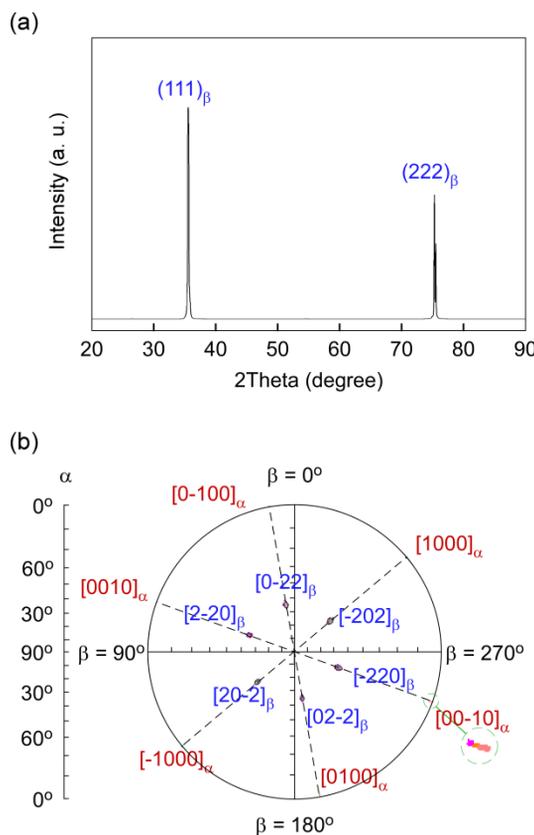


Fig. 1. XRD results for epitaxial β -SiC film. (a) θ - 2θ diffraction pattern, (b) pole figure.

The θ - 2θ diffraction pattern of β -SiC film prepared at laser power (P_L) = 140 W and total pressure (P_{tot}) = 400 Pa is shown in Fig. 1(a). Only (111) and (222) peaks at $2\theta = 35.6^\circ$ and 75.5° were identified. (220) poles of β -SiC film and (1000) poles of α (4H)-SiC substrate are shown in Fig. 1(b). The 6-fold symmetry patterns at the same elevation angle of $\alpha = 54.7^\circ$ indicates the in-plane orientation of the β -SiC film and α (4H)-SiC substrate with the relationship of β -SiC $[-202] \parallel \alpha$ (4H)-SiC $[1000]$ and β -SiC $[02-2] \parallel \alpha$ (4H)-SiC $[0100]$.

Cross-sectional TEM image of the interface of β -SiC film and α (4H)-SiC substrate (Fig. 2) was used in conjunction with diffraction pattern to characterize the microstructure of the epilayer and the epilayer/substrate interface. The diffraction pattern from the β -SiC epilayer along the zone axis $\langle -101 \rangle$ is shown in the left-bottom corner of Fig. 2(a). The pattern from the α (4H)-SiC substrate along the zone axis $\langle 1000 \rangle$ in the right-top. According to these patterns, the β -SiC $[-202]$ is parallel to the α (4H)-SiC $[1000]$, and the β -SiC $[111]$ is parallel to the α (4H)-SiC $[0001]$. This observation accords with the pole figure analysis. Few defects were observed in the cross-sectional image that is in strong contrast with films grown on Si substrate. Fig. 2(b) is the magnified image of the yellow square in Fig. 2(a). A transitional layer with thickness of ~ 2 nm can be observed, which is much thinner than these in sublimation epitaxy technique (~ 500 nm) and VLS method (~ 25 nm).

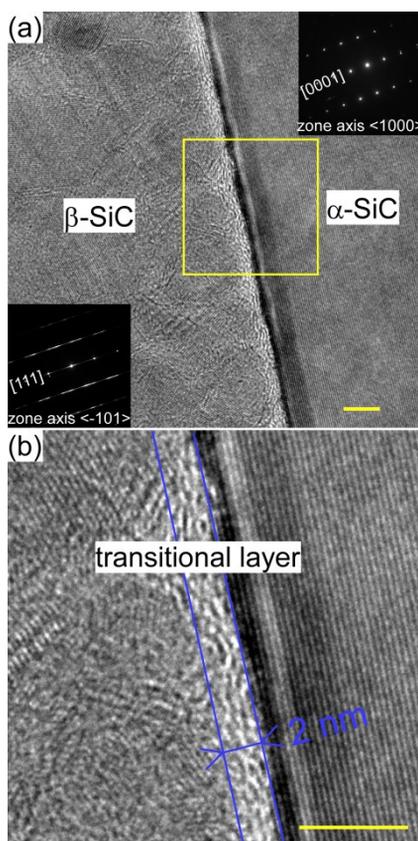


Fig.2. (a) Cross-sectional TEM image of β -SiC/ α (4H)-SiC interface, and (b) the magnified image. Scale bar represents 5 nm.

Fig. 3 shows R_{dep} in the Arrhenius format, and is compared with the results presented in literatures. The R_{dep} increased with increasing T_{dep} and P_{tot} . The highest R_{dep} of β -SiC epilayer was $261 \mu\text{m h}^{-1}$ at $T_{\text{dep}} = 1480$ K and $P_{\text{tot}} = 600$ Pa ($P_{\text{L}} = 160$ W). These deposition rates are 6 to 26 times greater than those of non-halide CVD, and even visibly greater than those of halide CVD. The most significant observation is that the β -SiC epilayers were deposited at relatively lower temperatures (1390-1505 K).

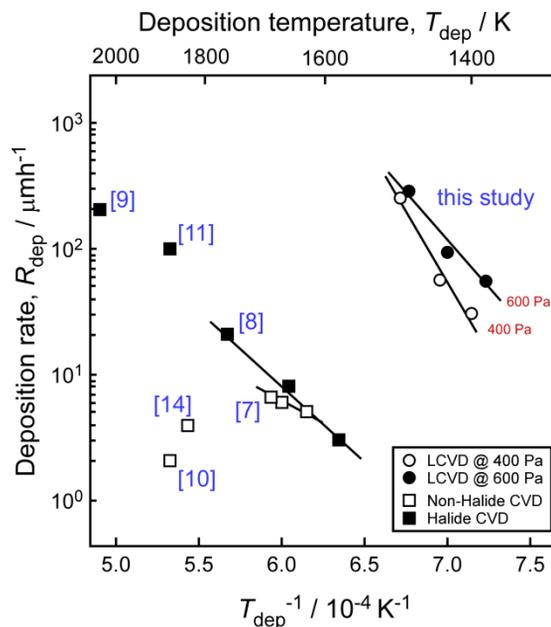


Fig.3. Comparison of laser CVD and other methods in deposition rates and deposition temperatures of β -SiC thin films.

$\Phi 80$ mm-diameter, highly $\langle 110 \rangle$ -oriented polycrystalline β -SiC wafers were also ultra-fast fabricated using tetrachlorosilane (SiCl_4) and methane (CH_4) as precursors. The effects of deposition temperature (T_{dep}) and total pressure (P_{tot}) on the orientations, microstructures and deposition rate (R_{dep}) were investigated. R_{dep} dramatically increased with increasing T_{dep} where maximum R_{dep} was $930 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ at $T_{\text{dep}} = 1823$ K and $P_{\text{tot}} = 4$ kPa, leading to a maximum of 1.9 mm in thickness in 2 hours deposition. The $\langle 110 \rangle$ -oriented β -SiC was obtained at $T_{\text{dep}} > 1773$ K and $P_{\text{tot}} = 1\text{-}4$ kPa.

Fig. 4 shows the typical XRD patterns of the β -SiC films with different orientations. The

orientation changed from $\langle 111 \rangle$ to random to $\langle 110 \rangle$ with increasing T_{dep} and P_{tot} . At $T_{\text{dep}} = 1473$ K and $P_{\text{tot}} = 4$ kPa (Fig. 4(a)), the β -SiC films exhibited highly $\langle 111 \rangle$ orientation. At $T_{\text{dep}} = 1573$ K, $P_{\text{tot}} = 40$ kPa (Fig. 4(b)), β -SiC films showed $\langle 111 \rangle$ orientation, accompany with weak $\langle 311 \rangle$ peaks. At $T_{\text{dep}} = 1673$ K and $P_{\text{tot}} = 10$ kPa (Fig. 4(c)), β -SiC films showed random orientation, appearing $\langle 200 \rangle$, $\langle 311 \rangle$ and $\langle 222 \rangle$ peaks. At $T_{\text{dep}} = 1773$ K, $P_{\text{tot}} = 4$ kPa (Fig. 2(d)) and $T_{\text{dep}} = 1823$ K, $P_{\text{tot}} = 4$ kPa (Fig. 2(e)), β -SiC films showed only $\{220\}$ peaks, indicating highly $\langle 110 \rangle$ orientation.

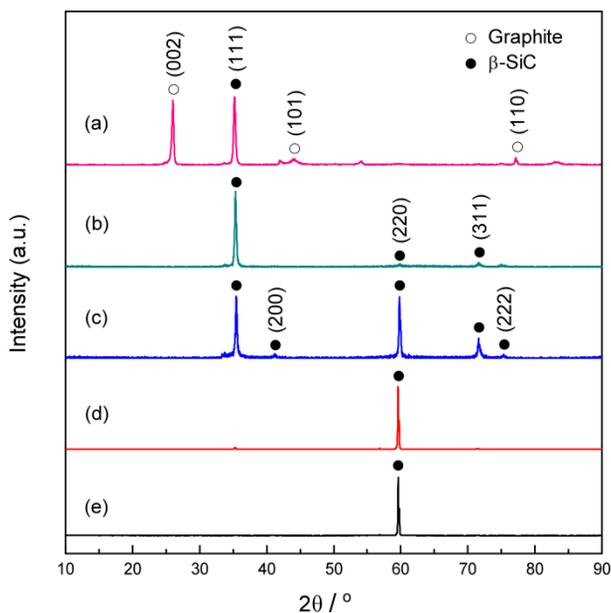


Fig.4. XRD patterns of the β -SiC films prepared at (a) $T_{\text{dep}} = 1473$ K, $P_{\text{tot}} = 4$ kPa (b) $T_{\text{dep}} = 1573$ K, $P_{\text{tot}} = 40$ kPa (c) $T_{\text{dep}} = 1673$ K, $P_{\text{tot}} = 10$ kPa (d) $T_{\text{dep}} = 1773$ K, $P_{\text{tot}} = 4$ kPa (e) $T_{\text{dep}} = 1823$ K, $P_{\text{tot}} = 1$ kPa.

Fig. 5(a) and (d) demonstrate the surface morphology of the as-deposited $\langle 111 \rangle$ -oriented and $\langle 110 \rangle$ -oriented β -SiC films, respectively. The pyramid-shaped β -SiC crystals (Fig. 5(a)) with $\langle 111 \rangle$ -orientation exhibited six-fold symmetry, which is a typical morphology in fcc films^{21, 22} exhibiting a six-fold azimuthal symmetry (Fig. 5(b)) despite the fcc (111) is three-fold symmetric in theory. The six-fold symmetric pattern may be caused by inverse

domain (twins), leading six-fold pyramid-shaped β -SiC crystal (Fig. 5(c)). Pentagonal SiC grains (Fig. 5(d)) with five-fold symmetry was found on film surface deposited at a relatively high $T_{\text{dep}} = 1823$ K. The generation mechanism of the five-fold twin center is illustrated as the atomic nodes of Fig. 5(e). Fig. 5(f) depicts a growth model for a pentagonal crystal. The five twin reentrant corners grow quickly, forming a star-shaped structure.

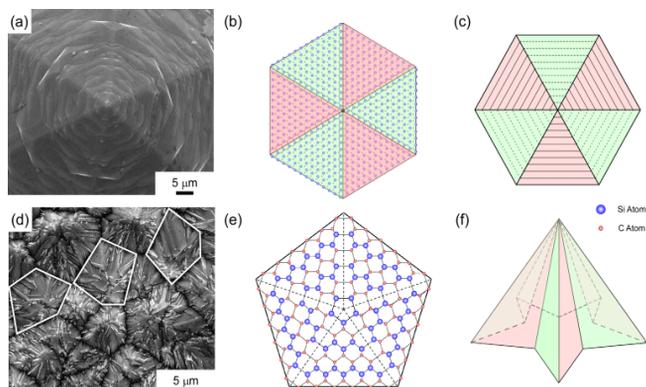


Fig.5. Surface morphology of β -SiC films prepared at $T_{\text{dep}} = 1773$ K, $P_{\text{tot}} = 40$ kPa (a), $T_{\text{dep}} = 1823$ K, $P_{\text{tot}} = 4$ kPa (d). Illustration of generation model of hexagonal (b, c) and pentagonal (e, f) structure.

During the three months of collaboration with Prof. T.Goto and staff members, we have done some valuable explorations to synthesize some novel 3C-SiC by using the advanced apparatus in IMR. These materials have a great potential for semiconductor applications. I would like to express my sincere gratitude to Prof. T. Goto for the invitation to IMR of Tohoku University. I also extend many thanks to Prof. T. Goto for his many helps with the administrative paper work and very useful daily life advices.

Thank you all again and “Sayonara Kinken”

平成27年度客員教員(国内)成果報告

-共鳴散乱法によるX線精密構造解析と材料開発-

東京工業大学応用セラミックス研究所

教授 佐々木 聡

通常のX線回折は、原子系の電子全体による散乱であり、部分的な電子に着目して酸化状態や磁気状態を扱う場合には困難を伴う。しかし、注目する原子に異常分散（共鳴散乱）を起こさせ、それにかかわる原子散乱因子をうまく利用すると、実験室X線では散乱能の差が小さく区別し難い元素や同じ元素の価数が異なるイオンを容易に区別できる。本研究では、磁性に關与する不対電子に着目し、磁氣的なX線散乱能に十分な差をつけた精密結晶構造解析を提案し、機能性酸化物材料に適用できる手法開発を試みた。



複雑な系に材料開発がその対象を広げる中、結晶構造解析は物質研究における重要な位置を占めており、放射光・中性子・電子線回折が盛んに利用されている。特にX線吸収端近傍構造（XANES）領域で放射光を利用すると、電子遷移にかかわる電子軌道の分光学的情報を空間的（結晶構造的）に解析できる。電子・磁気状態をピンポイントする共鳴散乱法は適用範囲が広く、陽イオンの席占有率や価数の決定、原子価差コントラスト（VDC）法を利用した結晶構造解析[1]、遷移金属原子の電子遷移や電子軌道と関連づけた結晶構造解析[2]、X線共鳴磁気散乱法を用いた完全構造解析[3]などに適用されている。ここでは円偏光X線精密構造解析法を利用し、フェリ磁性結晶中の遷移金属イオンのスピン状態を求め、磁性電子の空間密度分布を得た。

X線は原子を構成する電子で散乱される。原子中の電子による散乱と孤立電子による散乱とでは、散乱強度に原子内の電子分布を反映したずれが存在する。そして、このずれの部分を原子散乱因子 f と定義している。また、X線のエネルギーが原子の励起エネルギーに近づくと電荷的な共鳴散乱が起こる。共鳴散乱する原子の原子散乱因子は

$$f = f_0 + f(E) + if''(E) \quad (1)$$

と複素数で与えられる。弾性散乱によるThomson項 f_0 のほか、X線エネルギー E に依存するが散乱角に依存しない異常散乱因子 f と f'' が付け加わる。 f と f'' の間にはKramers-Kronigの分散関係が成り立つ。

強磁性体やフェリ磁性体では、アップスピン状態とダウンスピン状態の状態密度がフェルミレベル近傍で異なる。電荷とスピンは電子がもつ性質であり、X線はその電子と相互作用するため、磁性電子の非占有軌道への電子遷移をX線回折実験で調べると、スピン状態が求まる。X線では、本来の電荷散乱と磁気散乱の他に、吸収端で電荷散乱と磁気散乱の干渉が起こり磁気散乱振幅が増大する特徴があり、共鳴磁気散乱と呼ばれている。共鳴磁気散乱が關係する原子散乱因子は、

$$f_m = (\mathbf{e} \times \mathbf{e}_0) \cdot \mathbf{z} (f'_m + if''_m) \quad (2)$$

と、X線の偏光と原子の磁気モーメントの向きで記述できる。 \mathbf{e} と \mathbf{e}_0 は入射波と散乱波の偏光

単位ベクトル、 \mathbf{z} は磁気モーメントの量子化ベクトル、 $f'_m + if''_m$ は原子散乱因子の共鳴磁気散乱項である。(1)式と(2)式からわかるように、電荷散乱と磁気散乱はX線の偏光に対し散乱能に違いがあるため、偏光を利用して両者の分離が可能となる。

分離できるとは言っても、桁違いに強い電荷散乱の影響を受けており、電荷散乱をキャンセルしなければ、その陰に隠れて磁気散乱は測定できない。円偏光を利用して円偏光反転（または磁化反転）を行い、左右円偏光で回折強度の差をとれば、電荷散乱の効果が消え、共鳴磁気散乱を抽出できる。右ネジ円偏光（ヘリシティ=+1）の回折強度を I^+ 、左ネジ円偏光（ヘリシティ=-1）の回折強度を I^- とし、円偏光の向きを反転したときに生じる差を非対称度

$$\Delta I/2I = (I^+ - I^-)/(I^+ + I^-) \tag{3}$$

と定義して利用する。ここで、運動学的回折理論に基づき、磁気散乱までを考慮した回折強度を求めると、

$$I = |F_{ch}(hkl) + iF_{mag}(hkl) + iF_{rem}(hkl)|^2 \tag{4}$$

と与えられる[4]。 $F_{ch}(hkl)$ 、 $F_{mag}(hkl)$ および $F_{rem}(hkl)$ は、共鳴効果まで含む電荷散乱、非共鳴磁気散乱、および共鳴磁気散乱による部分結晶構造因子である。(4)式には磁性電子の磁気散乱と共鳴磁気散乱の寄与が含まれるが、X線の場合、前者の寄与は非常に小さい。

本研究ではX線共鳴磁気散乱法で、フェリ磁性を示すマグネタイトの非等価な2種類のFeサイトに対し、磁気モーメントと磁気状態密度を実験的に求めた。図1にマグネタイトの結晶構造図を示す。イオン分配は、 $[\text{Fe}^{3+}]^A [\text{Fe}^{2+}]^B [\text{Fe}^{3+}]^B \text{O}_4$ という逆スピネル型であり、AとBサイトの Fe^{3+} スピンは超交換相互作用により反平行に配置すると考えられている。CO/CO₂ガス雰囲気中でブリッジマン法で合成されたマグネタイト単結晶を、直径0.13 mmの球に整形し希土類磁石上にガラス棒でマウントした。格子定数は $a = 0.84000(3) \text{ \AA}$ 、空間群は $Fd-3m$ である。

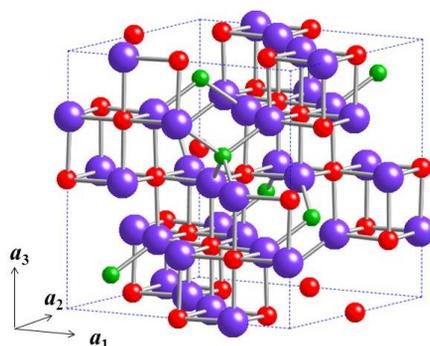


図1 マグネタイトの結晶構造（Aサイト=緑、B=赤、酸素=青）

円偏光X線の生成には直線偏光の放射光が不可欠であり、実験は高エネ研PF-BL6Cで行った。円偏光を生成する移相子として、0.492 mm厚の(001)ダイヤモンド完全結晶を透過配置で使った。非対称ラウエ条件で111反射を用い、 σ 成分と π 成分の均衡をとるため散乱面を45°に傾けた。ブラッグ条件から±48.38°ずれたとき、位相シフトが-90°（右ネジ円偏光）および+90°となった。

共鳴磁気散乱強度の測定には、リガクAFC-5u 4軸回折計を用いた。実験ではFe K吸収端を利用し、 $E = 7.0982 \sim 7.1292$ keVの範囲で ω - 2θ スキャンによりBragg反射強度を測定した。

左右円偏光での回折強度測定により、(3)式で定義した非対称度を求め観測値とした。その後、(3)式と(4)式から非対称度の計算値を求めた。このとき利用した hkl 反射の結晶構造因子は

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp(-W_j) \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (5)$$

で与えられる。 x_j, y_j, z_j は単位格子内 j 番目の原子の分率原子座標、 W_j は温度因子である。 $F(hkl)$ は原子散乱因子 f の関数であり、 f の中には共鳴磁気散乱に対応する未知の f''_m 項が含まれる。回折実験では f''_m 項は虚数項となるため無視できる。それ以外の結晶構造因子式に含まれる項には既知の値を代入することができ、最終的には f''_m のみがパラメータとなる式で展開できる。なお、本研究で扱うスピネル構造では、全ての原子に対し原子座標に $x = y = z$ の関係がある。マグネタイトの x 座標をAサイト1/8、Bサイト1/2、酸素サイト0.25494(6)とし、ミラー指数と合わせて式を展開すると、次のような簡略式が求まる。すなわち、

- ・ほぼAサイト寄与のブラッグ反射：

$$F(026) = (7.56f_A - 0.06f_B - 0.26f_{\text{oxygen}}) \exp(-W)$$

$$F(022) = (-7.91f_A - 0.03f_B - 0.10f_{\text{oxygen}}) \exp(-W)$$

- ・Aサイトの寄与が無くBサイトに敏感な反射：

$$F(266) = (13.8f_B - 26.8f_{\text{oxygen}}) \exp(-W)$$

- ・全原子の寄与がある反射：

$$F(444) = (-7.48f_A + 14.6f_B + 28.6f_{\text{oxygen}}) \exp(-W)$$

$$F(004) = (-7.82f_A + 15.5f_B + 30.8f_{\text{oxygen}}) \exp(-W) \quad (6)$$

などと整理できる。

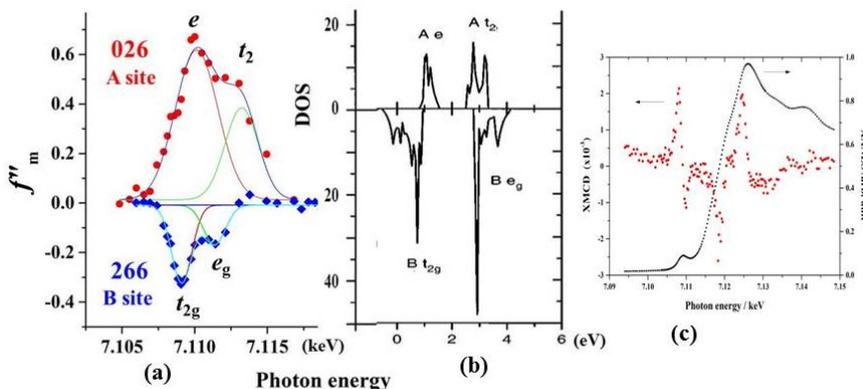


図2 マグネタイト中のFeの共鳴磁気散乱因子（左）とDOS（LSDA計算）

マグネタイトの共鳴磁気散乱因子 f''_m をFe K前吸収端で求めた。図2(a)に、Aサイト寄与026反射とBサイト寄与266反射の f''_m について、そのエネルギー依存性を示す。 f''_m は、 $1s$ から $3d(4p)$ に移る電子遷移での不対電子の状態密度（DOS）に密接に関係し、磁性電子の存在量（共鳴磁気散乱の寄与）と見なせる。この実験結果はLSDA計算によるFeの状態密度図（図2(b)）とよく合っている[5]。今、 $E = 7.109$ keV（波長 $\lambda = 1.7440$ Å）でみると、AサイトFeの e 軌道とBサイトFeの t_{2g} 軌道がフェリ磁性的に重なるのがわかる。また、 $E = 7.113$ keVではAサイトの t_2 軌道が現れる。

このように、共鳴磁気散乱を利用すると、AサイトとBサイトの磁気モーメントをサイト独立で求めることができる。一方、磁気円二色性 (XMCD) のような分光的手法では、結晶全体のFe原子に対する吸収をみているため、AとBサイトの磁気モーメントは相殺され、 $E = 7.109 \text{ keV}$ ではXMCD信号を観測できない (図2(c))。

結晶構造解析の強みは、回折強度データを逆フーリエ変換して電子密度分布が求められることである。スピンに關与する磁性電子の電子密度は、

$$\Delta\rho^{\text{spin}} = V^{-1}\Sigma\Sigma\Sigma\{ |F_{\text{obs}}^{+}(hkl)| - |F_{\text{obs}}^{-}(hkl)| \} \exp\{-2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)\} \quad (7)$$

と、左右円偏光での結晶構造因子の差を係数とした差フーリエ合成で記述できる。 $E = 7.109 \text{ keV}$ のX線を選んだときの結果を図3に示す。図3(a)はAサイトを通る面で合成された差フーリエ図であり、Aサイト位置に正の磁性電子密度が観測された。図2の e 軌道がこれに対応する。一方、Bサイトの断面図である図3(b)では、Fe原子の中心から少しずれて4方向に負ピークが存在する。 t_{2g} 軌道のFe磁性電子と隣接する酸素原子の $2p$ 電子が共有結合的に關与していると思われる。AとBサイトでのFe磁性電子の山は、正負逆転している。これらの描像を考えると、AとBサイト間で磁気モーメントが逆転するフェリ磁性があり、さらにA-O-B間で超交換相互作用が存在することが強く示唆される。

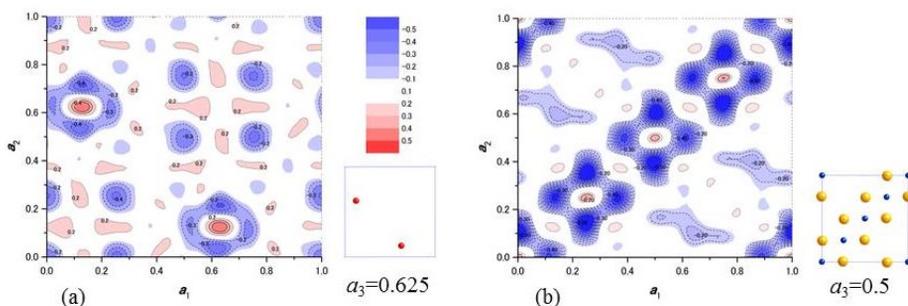


図3 (a) Aサイトと (b) Bサイトでの共鳴磁気散乱電子の密度分布 ($E = 7.1094 \text{ keV}$)

以上、X線共鳴磁気散乱法により、フェリ磁性結晶で遷移金属イオンのスピン状態が求まり、磁性電子の空間密度分布を観測することに成功した。本研究では、共鳴磁気散乱解析に左右円偏光での回折強度の差を利用する。そのため、左右円偏光での強度測定時に入り込む系統誤差が互いに打ち消され、精密解析が可能となっていることを強調したい。電気・磁氣的に興味のある多くの無機化合物に本解析法が適用されることを望む。

最後に、客員研究員として貴重な機会を与えていただいた金属材料研究所新素材共同研究開発センターおよび杉山和正教授に深く感謝申し上げます。また、共同研究者の奥部真樹博士をはじめ関係する研究室の皆さんに深く感謝いたします。

参考文献

- [1] "Fe²⁺ and Fe³⁺ ions distinguishable by X-ray anomalous scattering: method and its application to magnetite", S. Sasaki, *Rev. Sci. Instrum.* **66** (1995) 1573-1576.
- [2] "Site-specific electronic structures of ferrimagnetic Fe₃O₄ measured by resonant X-ray magnetic scattering", M. Okube and S. Sasaki, *J. Appl. Cryst.* **47** (2014) 1387-1394.
- [3] "Site-selective determination of magnetic helices in BaTiCoFe₁₀O₁₉ by resonant magnetic scattering", M. Okube, Y. Kaneko, S. Ohsawa, T. Toyoda, T. Mori and S. Sasaki, *AIP Conf. Proc.* **1234** (2010) 871-874.
- [4] "X-ray resonance exchange scattering", J. P. Hannon, G. T. Trammell, M. Blume and D. Gibbs, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 1245-1248.
- [5] "Charge-ordered insulating state of Fe₃O₄ from first-principles electronic structure calculations", V. I. Anisimov, I. S. Elfimov, N. Hamada and K. Terakura, *Phys. Rev.* **54** (1996) 4387-4390.

----- ◆ -----
-アモルファスGeSn薄膜の熱処理に伴う構造変化-

九州工業大学大学院工学研究院

教授 石丸 学

GeSnは高いキャリア移動度を有するとともに、Sn濃度を変化させることによりバンドギャップを制御することが出来るため、既存のシリコンテクノロジー分野の適用範囲を拡大することが期待されている[1]。更に、Sn添加に伴う格子定数の変化を利用して、任意の歪みを与えるストレッサーとしても応用することが出来る[2]。しかしながら、バルクGe中のSnの固溶度は400℃で1at%程度と極めて小さい。所望の材料特性を得る上で、Geマトリックスに高濃度のSnを固溶する手法の確立が求められている。アモルファスからの結晶化はSn濃度を高める1つの手法であり、



実際、固溶限以上のSnを含むGe薄膜が実現されている[3-5]。固溶するSn濃度を上げるには、熱処理に伴う構造変化に関する情報の取得が必要不可欠である。本研究では、アモルファスGeSnに対して熱処理を施し、結晶化過程ならびにSnの挙動について調べた。

分子ビーム蒸着法によりSiO₂/Si基板上にアモルファスGeSn薄膜を堆積した。成膜時の基板温度は約10℃とし、Sn濃度の異なる2種類の試料を準備した。ラザフォード後方散乱分光法の結果、Snの濃度は5.5at%および13.8at%であることが確認された。蒸着試料に対して、窒素雰囲気中でハロゲンランプを用いて350℃～500℃で30分間の熱処理を施した。試料の評価には、X線光電子分光法(XPS)、薄膜X線回折法(GIXRD)を用いた。

図1は、13.6at%Snを含む蒸着試料および500℃熱処理試料から得られた(a)Ge-3dおよび(b)Sn-3dのXPSプロファイルである。Ge-3dが29.2eV、Sn-3d_{5/2}は484.9eVに存在しており、酸化によるシグナル(例えば、SnO₂: 486.7 eV、GeO₂: 32.5 eV)は殆ど見られない。このことは、良好な薄膜が得られていることを示している。今回はGe-Sn2元系合金の共晶温度より高い温度で熱処理を行っているが、XPSの組成分析の結果、Sn濃度は熱処理に伴い僅かに減少するものの、大部分は薄膜中に残っていることが確認された。

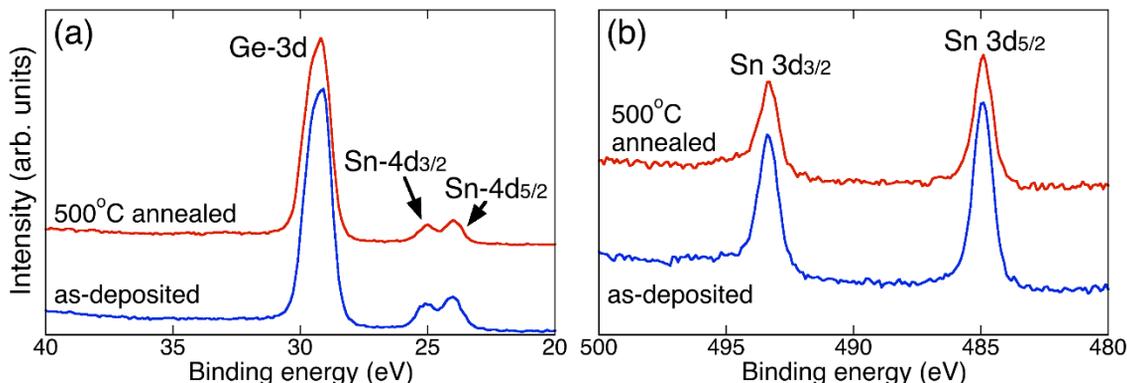


図1. 蒸着試料（青）および500°C熱処理試料（赤）から得られた(a)Ge-3dおよび(b)Sn-3dコアレベルXPSスペクトル。

図2は、13.8at%試料の熱処理に伴うGIXRDプロファイルの変化を示したものである。X線の入射角度は $\omega=0.5^\circ$ である。蒸着試料ではブロードなピークが見られ、アモルファス構造を有していることが分かる。350°Cにおいても同様なプロファイルが得られ、大部分はアモルファス構造を保っていることが示唆される。一方、400°C熱処理試料では結晶による明瞭なピークが出現している。これらのピークはダイヤモンド型構造を有するGeSnの111 ($2\theta = \sim 27^\circ$)、220 ($\sim 45^\circ$)、311 ($\sim 53^\circ$) 反射に相当している。これらのピークは熱処理温度の上昇に伴い強度が大きくなるとともに、半値幅が狭くなる。このことは結晶粒が大きくなっていることを示唆している。111ピークに着目すると、高角側に移動しており、熱処理により格子定数が小さくなっている。これはGeマトリックスからSnが排出されていることを示唆している。実際、500°C熱処理試料のGIXRDプロファイルにはb-Snによるピークが $2\theta \sim 31^\circ$ および $\sim 32^\circ$ に出現している。透過電子顕微鏡観察および走査型透過電子顕微鏡観察の結果においても、500°C熱処理試料において顕著なSnの析出が確認された。一方、5.5at%の試料ではSnの析出は確認されず、ブラッグ反射の位置も殆ど変化しなかった。このことは、本試料では5at%程度のSnがGeマトリックス中に固溶していることを示唆している。

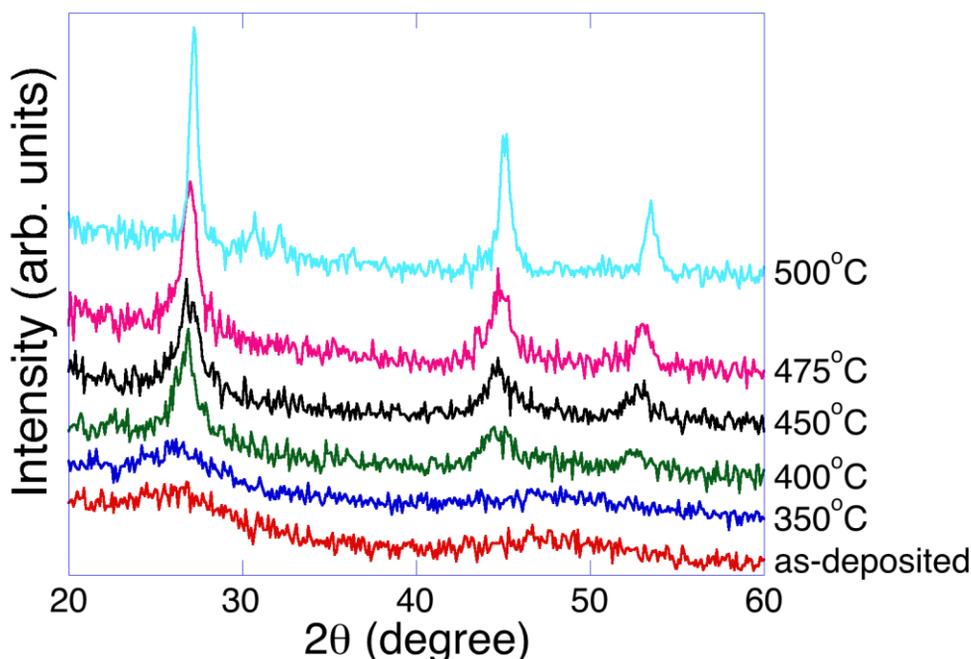


図2 熱処理に伴うGIXRDプロファイルの変化。

ここでは、XPSおよびGIXRDの結果を基にアモルファスGeSnの結晶化過程およびSnの挙動について述べたが、この他に電子線動径分布解析および環状明視野像観察の結果から、結晶化前にアモルファス中での相分離やSnの融解に伴うアモルファス構造の変化なども見出されている。

最後に、本研究に至った経緯について簡単に説明する。当初は、筆者が専門とする透過電子顕微鏡を利用して研究を推進する予定であったが、装置のオペレーションを担当する佐藤和久先生が、2015年10月に大阪大学超高压電子顕微鏡センターに異動となり、筆者の客員期間(2015年10月～2016年3月)と入れ違いになってしまった。そこで、これまで使用したことがないXPSを用いて実験を行った次第である。今回はGeSnのみの結果を報告したが、この他にイオン照射 Al_2O_3 についても結合状態の解析を行い、期待以上の成果を得ることが出来た。また、XRDに関しては筆者が使用している装置に較べると、短時間でプロファイルを得ることが出来、多くの試料を高精度で評価することが出来た。本研究の遂行に当たり、XRD測定には村上義弘氏、XPS測定には大村和世氏から多大なる支援を頂いた。高橋 えりこ氏、本多 香奈子氏には、事務手続きで色々とお世話になった。試料は内田紀行博士（産業総合技術研究所）よりご提供頂いた。最後に、客員教授として貴重な機会を与えていただいた金属材料研究所 新素材センターおよび佐藤和久先生（現：大阪大学超高压電子顕微鏡センター）に深く感謝する。

参考文献

- [1] S. Zaima, O. Nakatsuka, N. Taoka, M. Kurosawa, W. Takeuchi, and M. Sakashita, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **16** (2015) 043502.
- [2] R. Roucka, J. Tolle, C. Cook, A. V. G. Chizmeshya, J. Kouvetakis, V. D'Costa, J. Menendez, Z. D. Chen, and S. Zollner, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 191912.
- [3] K. Toko, N. Oya, N. Saitoh, N. Yoshizawa, and T. Suemasu, *Appl. Phys. Lett.* **106** (2015) 082109.
- [4] W. Takeuchi, N. Taoka, M. Kurosawa, M. Sakashita, O. Nakatsuka, and S. Zaima, *Appl. Phys. Lett.* **107** (2015) 022103.
- [5] M. Kurosawa, N. Taoka, M. Sakashita, O. Nakatsuka, M. Miyao, and S. Zaima, *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013) 101904.

2016 1/18 民間企業様 5名

新素材共同研究開発センターニュースvol.7
2016年6月15日

東北大学 金属材料研究所
附属新素材共同研究開発センター

〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1
TEL 022-215-2371/FAX 022-215-2137
E-Mail crdam@imr.tohoku.ac.jp
URL <http://www.crdam.imr.tohoku.ac.jp>