

Advanced Materials ~夢をかたちに~

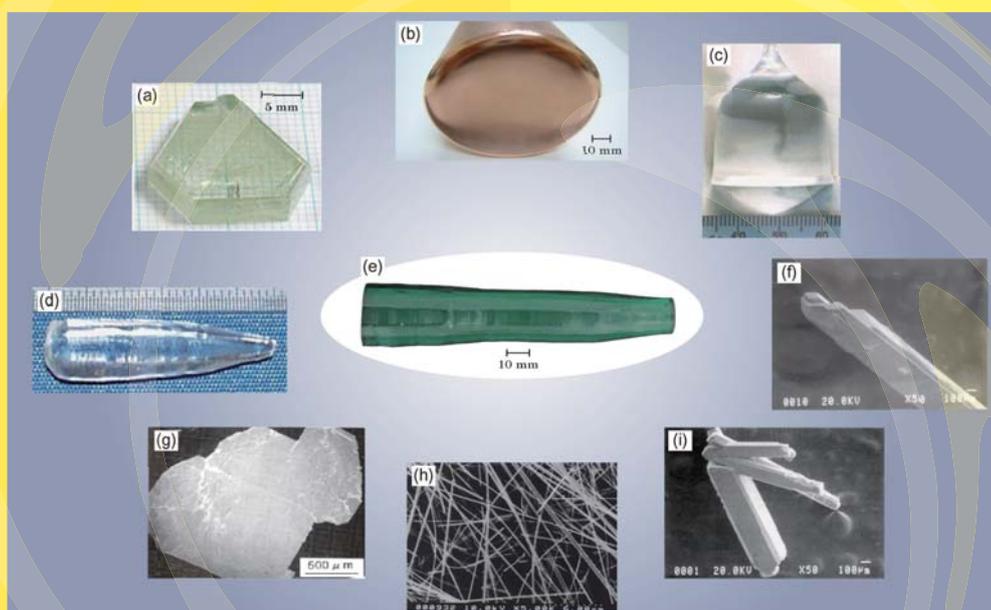
# 金属ガラス ニュース

ARC MG Newsletter

## 総合研究センター

vol. 9

2010. 5



育成単結晶群:

(a) ZnO, (b) Cu, (c) CaF<sub>2</sub>, (d) Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (e) Cr/ Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, (f) ErRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub>

(g) Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, (h) Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> whiskers, (i) Nb<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>Ga

## CONTENTS

- 受賞: “Acta Materialia Gold Medal” 受賞  
第4回共同利用研究課題最優秀賞表彰
- 活動報告: Wojciech Dmowski先生による講演会の開催
- 退任のご挨拶: 宍戸 統悦・大久保 昭
- 異動のご挨拶: 高橋 まさえ
- 就任のご挨拶: Sharma Parmanand・李 相旻・李 雪
- H21年度後期客員研究員 研究成果報告: 羽賀 浩一
- 各種受賞・表彰
- 展示室見学・視察 一覧

## 受賞

### ◆ “Acta Materialia Gold Medal” 受賞

金属ガラス総合研究センター初代センター長である東北大学総長の井上明久先生が、2010年の“Acta Materialia Gold Medal”を受賞されました。

井上先生は、金属ガラスに関する材料研究の開拓者として、長年この分野を牽引し、バルク金属ガラスに関する材料科学の発展に多くの優れた業績を挙げられ、このことが評価されての受賞となりました。過去の受賞者には世界中の著名な材料研究者が名を連ねており、日本での受賞者は、近藤淳東邦大学名誉教授、増本健本学名誉教授に続いて三人目という大変名誉ある賞です。

本賞の授賞式は去る平成22年3月26日に仙台国際センターで開催されたThe WPI-AIMR Annual Workshopにおいて執り行われ、Acta Materialia Executive Secretary でありカーネギー・メロン大学の教授であるTed B. Massalski 博士より記念のメダルが授与されました。



(文責：横山 嘉彦)

### ◆ 金属ガラス総合研究センター第4回共同利用研究課題最優秀賞表彰

平成22年5月21日、金属ガラス総合研究センター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及び顕著な成果を上げた採択課題を候補とし、その中から2件程度を東北大学金属材料研究所附属金属ガラス総合研究センター共同利用研究課題最優秀賞として表彰をしたもので、平成21年度は下記の2名が受賞されました。

「新規なホウ素クラスター系高温熱電材料の開発」

独立行政法人 物質・材料研究機構 森 孝雄

(共同研究対応教員 穴戸 統悦)

「金属ガラスナノワイヤーの創製」

東北大学原子分子材料科学高等研究機構 中山 幸仁

(共同研究対応教員 横山 嘉彦)

(文責：横山 嘉彦)

## 活動報告

### テネシー大学 Wojciech Dmowski先生による講演会の開催

平成21年11月9日、東北大学金属材料研究所 COE 棟セミナー室において、テネシー大学准教授 Wojciech Dmowski 先生による講演会が開催されました。先生は同大学の江上毅教授とアモルファス合金および金属ガラスの研究をされてきました。

今回は、巨大歪加工に伴うガラス構造の若返り“rejuvenation”のX線構造解析結果についてご講演いただきました。

(文責：横山 嘉彦)



講演中のWojciech Dmowski先生

## 異動者挨拶

### ◆ 結晶育成に没頭した日々

金属ガラス総合研究センター准教授 宋戸統悦

私は1967年に稀有金属学研究部門に入り、材料照射工学、結晶材料化学の各研究部門に在籍した後、結晶育成の施設であるクリスタルサイエンスコアの設立に加わり、同コアが新設されると同時にその職員となりました。その後、同コアが新素材設計開発施設に編入されることとなり、私は組織表の「結晶作製研究ステーション」の専任となりました。同施設は後に改称されて金属ガラス総合研究センターとなり、現在に至っております。気づくと、42年の長きにわたり金研に勤務させていただいたこととなります。

私は入所以来、ほとんどの時間を単結晶の育成に費やしてきました。ご承知のように、化合物はきちんとした融点をもつもの、分解溶融型のもの、加熱時に蒸発しやすいもの、昇華性のもの、非化学量論組成幅の広いもの、相転移するものと多様です。それぞれの化合物の個性(属性)を正確に知ることに努め、単結晶化の方策を練り、育成実験に取り組む毎日でした。

入所後、最初に手がけたのは核燃料  $\text{UO}_2$ 、 $\text{UC}$  の単結晶育成です。高周波加熱方式で加圧も可能な最新の単結晶作製装置を導入し、更に当時の動力炉核燃料開発事業団の研究者の参入も得て研究を進めました。次いで、光材料の  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) や  $\text{CaF}_2$  の単結晶の育成に打ち込みました。その後、耐熱材料の  $\text{SiC}$  (含む連続繊維) や  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、磁性超伝導体の  $\text{RRh}_4\text{B}_4$  ( $\text{R}$  = 希土類元素)、超硬材料用三元系ボライド、薄膜成長用の基板材料などへの応用を目指したペロブスカイト型酸化物  $\text{RAIO}_3$  や  $\text{RGaO}_3$ 、 $\text{Bi}$  系を中心にした酸化物超伝導体など様々な化合物の結晶育成を行い、更に、5族元素を基調とする新しい三元系超伝導化合物の探索へと研究を進めました。

施設、センターに移動してからは、共同利用研究の受け入れ教員としての研究活動に専念しました。国公立大、高専、国公研および所内の先生方の要請に応え、結晶づくりに明け暮れ、手がける化合物の種類や数が飛躍的に増加していきました。部門時代はほとん

ど個人での研究の日々でしたが、施設・センターに移動してからは、結晶作製研究ステーションの野村明子、菅原孝昌、戸澤慎一郎、小原和夫の四名の技術職員の方々と協力して、良質なバルク単結晶を育成することに精力的に取り組みました。対象は金属、半導体、酸化物、カルコゲナイド、ハライドと広範囲でした。回転引き上げ法、ブリッジマン法、フローティングゾーン法、フラックス法、水熱合成法などの単結晶育成法から最適と考えられる手法を選択し、単結晶育成実験に入り、条件を最適化して、高品位単結晶の獲得に努めました。

後年、「バルク結晶構造制御材料研究部」が新設され、その専任となりました。この研究部に託された使命は、“所内外の研究者との緊密な協力に基づいて、現代の高度情報化社会を支える光電子、光磁気機能の発現に欠かせない化合物や、クリーンエネルギーの開発に不可欠な結晶材料に焦点を合わせて、それらのバルク結晶材料の創製と結晶成長技術の革新を目指して研究、開発を進める” というものです。以来、バルク結晶構造制御材料研究部と結晶作製研究ステーションの懸け橋役を自任し、(1)全国共同利用研究の推進：15～25件/年、(2)所内およびセンター内研究者との共同利用研究の推進：～10件/年、(3)バルク結晶構造制御材料研究部・結晶作製研究ステーション自らの研究発信、(4)結晶育成技術の継承と創造、の活動を展開してまいりました。

ところで、結晶“育成”はその言葉が物語りますように、正しい観察眼、忍耐力、愛情が求められる仕事です。子供を育てる過程で親もまた成長することに似て、結晶育成の修行の日々を通じて私自身も多少なりとも成長し、研究者にとって必要とされる条件が徐々に備わっていったように思います。結晶育成の過程で様々な現象に遭遇しましたが、その度に、科学の神秘性と奥深さに驚かされました。新鮮で印象深い日々でした。単結晶は真物性の把握や材料の最高性能を引き

出すことにとって不可欠ですが、基礎と応用の両面に深く関わる単結晶育成の研究に一貫して携わってこれたのはこの上なく幸福でありました。

私が在籍しておりました期間に、トップが福田承生施設長、花田修治施設長、井上明久センター長、後藤孝センター長へと替わりました。まず、これらの先生方にお世話になりましたこと、厚くお礼申し上げます。特に、後藤孝先生には2007年に「バルク結晶構造制御材料研究部」を創設していただき、心より

感謝いたしております。この事を深く受け止め、研究と業務に邁進しました。中嶋一雄、宇田聡、米永一郎、杉山和正、宇佐美徳隆、川添良幸の各先生にご指導、ご協力いただきました。牧野彰宏先生には終始暖かいご配慮をいただきました。准教授、助教の先生方、技術職員の皆様、シニアの諸兄、秘書の皆様、大変お世話になりました。本センターの共同利用研究が一層花開くことを願い、文章を締め括ります。



## 異動のご挨拶

金属ガラス総合研究センター准教授 高橋 まさえ

私は、平成15年11月に、東北大学金属材料研究所計算材料学研究部門助手に採用になり、平成18年5月に、附属金属ガラス総合研究センター助教授に昇任いたしました。東北大着任前は、理化学研究所で研究員をしていました。この度は、縁があって、3月1日付けで本学農学研究科に准教授で配置換えとなりました。

金研では、理化学研究所時代の継続である有機ケイ素化合物の光反応の研究と理化学研究所から移るころに始めたテラヘルツ分光スペクトルの理論解析に加え、金研着任後の新規テーマとして、高機能性 $\pi$ 電子ナノ材料の理論設計の研究を行ってきました。ガラスセンターでは、金属ガラス生成機構の第一原理計算による解明に新しく着手し、4つのテーマをかかえて研究を推進してまいりました。平成20年度には、理化学研究所時代から行っていたテラヘルツ分光スペクトルの理論解析の内容で、倍率20倍の中、資生堂女性研究者サイエンスグラントを受賞いたしました。本受賞が農学研究科の目にとまり、准教授として招かれることとなりました。

ガラスセンターでの4年間、様々のことがありました。中でも着任の年の2つの出来事が特に思い出に残っています。

ひとつは、トラブルがあって不登校になった修士2年の学生の修士論文指導を教授に頼まれたことでした。学生は少し神経質になっていましたが、不登校による遅れをとりもどそうと、懸命に努力しました。感慨深かったのは、同期の学生達が一丸となって彼をサポートしてくれたことでした。学生は就職も決まり、修士論文を完成し、無事卒業

していきました。「感謝しています。」との学生からのお礼の言葉は、教員としての宝物となりました。

もうひとつは、横山嘉彦先生と秘書の宍戸千可さんと3人で金属ガラスセンターのホームページ刷新作業を担当したことでした。関係する先生方への資料や写真提供のお願い、井上総長と後藤センター長のビデオ収録、研究室風景の写真撮影など、大変ではありましたが、この仕事を通し、センターの方々の名前と顔を覚え、その研究の一端を知ることができた貴重な体験でした。

4年間はあっという間でした。温泉で行われた忘年会や、秋の芋煮会などに参加させていただいたことが、懐かしく思い出されます。センター着任の年に韓国済州島行われた日韓ワークショップに参加し、金属ガラス分野の研究者の方々とふれあうことができたのも良い思い出です。

農学研究科では、4月から配属される4年生がすでに決まっており、また、学生実験(笑)と講義を4月から担当するなど、新しい生活が待っています。金属ガラスに関する研究も軌道に乗り、興味深いデータが出始めた今、このガラスセンターを去ることになったことは、少し心残りですが、新たな気持ちで一歩を踏み出す所存です。大変お世話になりました。



## 放電プラズマ焼結(SPS)装置とともにお世話になりました

金属ガラス総合研究センター技術職員 大久保 昭

私は、本間研究室、平井研究室そして新素材設計開発施設(現金属ガラス総合研究センター)と移り金研に41年3ヶ月間勤めました。施設に移動したのは1998年6月で平井敏雄先生が施設長の時

でした。

1992年に平井研究室にSPS装置が入り、それ以来、担当の大森守先生の下で保守



管理、操作を行ってきました。当時、SPS 装置は、よく知られてなく大学で導入したのは初めてのようでした。金研内、さらに共同利用を通して多数の研究者に利用して頂きました。その結果、1996 年 9 月に金研共同利用ワークショップ「放電プラズマ焼結」の研究会を開催できました。その後、この会は SPS 研究会として毎年続けられています。SPS 焼結の先駆的な役割を担ってきたものと思っています。

施設に移動してからは、セラミックス粉末、金属粉末、複合材料粉末に金属ガラス粉末の焼結、あるいは接合の実験に学内外の先生方々に企業からの研究者も加わり多忙になりました。直径 10mm~50mm の焼結成形体、その焼結温度は 500°C以下の低温から 2200°Cの超高温域まで、焼結圧力については 5MPa から 600MPa と様々な条件で一年間に 700 余回の実験を行いました。実験の待ち時間が長くなったこともあり、2005 年、三研究所連帯プロジェクトの予算で新しい SPS 装置を購入することになりました。主に低温、高圧力下での金属ガラスの固化成形と異種物質の接合の

ためでした。

私はこれらの研究支援を通して多数の大学の先生方、企業からの研究者方、学生さんに出会う機会に恵まれ、色々教えられ学ぶことができました。忙しかったけれど非常に充実した時を過ごせました。今年で SPS 装置の使用は 18 年目になります。2004 年に大森守先生が定年退官された後、木村久道先生のお世話になりました。毎年、小さな故障が発生するようになりました。冷却水配管のつまり、加熱部の O リング損傷による水漏れ、油圧ラム可動部からの真空漏れ、加熱部と接触する耐熱盤の変形、遮蔽板の損傷、コンピューターソフトの故障等があり、その都度修理して頂きました。アンチエイジングのため定期的な「SPS ドッグ」?が必要になったと感じています。現在のところ大きな故障箇所はなく元気で動いております。まだ頑張れそうです。

施設では約 12 年間お世話になりました。歴代の施設長はじめ教職員の皆様、技術室の方々に心よりのお礼を申しあげます。ありがとうございます。

.....● 就任のご挨拶

金属ガラス総合研究センター 助教 Parmanand Sharma

First of all, I am very obliged to the members of the Advanced Research Center of Metallic glasses (ARCMG) at Institute for Materials Research (IMR), Tohoku University, for accepting me as a member of their group. It is a great honor for me to be appointed as an Assistant Professor. I am basically from Delhi, India, and all of my education starting from undergraduate to PhD in Physics is from the University of Delhi. After finishing PhD, I joined

the Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden as a post-doctoral researcher, and then moved to Japan. IMR, Tohoku



University was the first place, where I was appointed as a researcher with the Japan Science and Technology Agency (JST) in 2003. After working for 4 years in JST, I joined IMR,

Tohoku University in April 2007, as an Assistant Professor in the project “Research and Development Project on Advanced Metallic glasses, Inorganic Materials and Joining Technologies”.

I am basically an experimentalist and my research work focuses on thin films of oxides, semiconductors and metallic glasses. As an example, of my previous research, I gained understanding on basic properties of ZnO based materials, and be able to produced thin films exhibiting good piezoelectric and photo-conducting properties. These films were used for the fabrication of surface acoustic wave (SAW) filters and UV photo-detectors. The fabricated photo-detectors exhibit very high sensitivity with an ability to operate wirelessly (Appl. Phys. Letts. Vol. 83, 3617, year 2003). In addition to piezoelectricity and photoconductivity, we have also introduced magnetism in ZnO (Nature Materials, Vol 2, page 673, year 2003). In addition I have also worked on magnetic nano-particles and

nano-composite hard magnets in bulk and thin film forms. Presently, I am focusing on the fabrication and characterization of metallic glass thin films. The aim of this study is to explore the suitability of metallic glasses in the fabrication of future micro/nano-devices. Our recent work demonstrated the excellent micro/nano-patterning ability of metallic glass thin films (Nanotechnology, Vol.18, 035302, year 2007). In addition to applications of metallic glass thin films in the electronic industry, research work is also focused on understanding



and solving fundamental problems in metallic glasses (Phys. Rev. B Vol. 80, 024106, year 2009). The emphasis is on finding new functionalities in metallic glasses. For example, we have demonstrated the existence of a very interesting phenomenon known as spin reorientation transition (SRT) in metallic glass thin films (Phys. Rev. B, Vol . 73, 052401, year 2006).

I am hoping to bridge metallic glasses with nano-crystalline metallic and semiconductor materials to fabricate new kinds of functional micro/nano-electromechanical devices and gain an insight into some of the fundamental issues related to these materials. I believe ARCMG is the right place to achieve my goals because this center is open to all researchers, and we can collaborate with researchers working in different areas. I hope that my research activities in this center will be fruitful not only to me but to everyone.

● 就任のご挨拶

金属ガラス総合研究センター 教育研究支援者 李 相旻



4年前まで韓国の母校で物理学の講師を務めていましたが、当時、日本が世界をリードしている材料科学で、井上明久先生が金属ガラス分野のフロンティアとして世界的な評価を得ていることを知りました。私は修士時代、アモルファス半導体が専門でしたので、非晶質（アモルファス）材料にはある程度知識が有ったつもりでしたが、金属でバルクのアモルファス材料が作れる事をその時に初めて知りました。学部では機械、修士では半導体材料を専攻していましたが、井上先生の研究成果に感銘を受け、博士課程では迷わず金属材料に挑戦することにしました。2007年の4月から3年間牧野彰宏先生のご指導の下、鉄基金属ガラスの研究をしてきました。博士論文の題目は「Fabrication and Characteristics of Fe-B-Nb-RE (Rare Earth) Bulk Metallic Glasses Having Large Glass Forming Ability and High Viscous Workability」です。最初の年は背景知識や実験の方法などが全く分からなかったもので、既に開発されている金属ガラスの合金を選んで同じ方法で実験を繰り返し、より大きなバルク金属ガラ

スが出来るまでやり続けました。その結果、既知の金属ガラスに関する作製ノウハウが身に付きました。この経験で鉄基金属ガラスの研究を遂行する自信が持てるようになり、2年目以降は、鑄造や液体急冷に加え、薄膜や粉末 Spark Plasma Sintering (SPS)にも挑戦しながら様々な応用を考えるに至りました。加えて、スウェーデン王立工科大学のラオ研究室や東北大学機械系の研究室との共同研究を遂行できたことは、自分の研究が卒業と共に終わるのではなく、金属ガラス応用の新たな展開につながったと自負しています。今年4月からは金属ガラス総合研究センターの一員になり、学生の指導と企業との共同研究が主な仕事になりますが、今まで習得した全てのノウハウと研究成果を生かせるように頑張りたいと思います。

● 就任のご挨拶

金属ガラス総合研究センター 研究支援者 李 雪



4月1日付けで金属ガラス総合研究センターの研究支援者として着任致しました。ご採用頂くに当たり、牧野先生には御尽力いただきました。また、学生時代には沢山の先生方に助けて頂きました。

金研は学生として過ごした場所で、先生方、事務の方々、そして仲間の学生達も皆とても親切で、充実した研究生活を送ることができました。改めてお礼申し上げます。博士課程では、主に Fe 基バルク金属ガラスの研究をし、その本質的な性質の一端を明らかにする目的で、ガラス相内に構造的不均質性を誘発させる事による塑性変形能の改善効果を予想しました。実際の実験により  $Fe_{76}P_{4.8}Si_{9.6}B_{9.6}$  に対して 0.1%の Cu を添加したガラス合金の塑性変形能は 3.1%、圧縮破壊強度とヤング率は 3300 MPa と 163.3 GPa に拡大することを実証しました。このようにガラス相内に構造的

不均質性を誘発して強靭化を図るといった改質法は、金属ガラスの更なる工業的な応用分野の拡大に大変有望であります。これからは、これまでの実験経験や知見を生かして、金属ガラス相におけるナノクラスターの生成機構に着目し、より一層優れた性質を有するバルク金属ガラス材料を開発していきたいと考えています。

金属ガラス、アモルファス合金の研究者が結集しているこの金研において、金属ガラスに関する理論研究を展開できますことは、私にとりまして大変幸運なことです。これまで多くの諸先生たちが築いて来られた歴史と伝統に恥じぬよう、また、自

分らしさを忘れない志を持って、当センターの発展に貢献できるよう努力いたす所存です。

どうかご指導のほどよろしくお願い申し上げます。

## H21 年度後期客員研究員 研究成果報告

### .....◆ アセチルアセトナート亜鉛錯体を用いた可視光動作酸化亜鉛光触媒

仙台高等専門学校 地域イノベーションセンター  
教授 羽賀 浩一



平成21年10月から平成22年3月までの6ヶ月間、金属ガラス総合研究センターの客員教授を務めさせて頂きました。このような機会を設けてくださいました金属ガラス総合研究センター長の後藤孝教授、客員教授の招聘から共同研究に至るまでのお世話を頂いた宍戸統悦准教授、湯蓋邦夫助教には厚くお礼申し上げます。

金属ガラス総合研究センターニュースへの寄稿に当たり、少し紙面を割いても構わないというお話しがございましたので、金属材料研究所（金研）との交流から宍戸准教授との可視光動作酸化亜鉛光触媒の共同研究に至る経緯を少し詳しく述べさせていただきます。

金研とは共同研究も含めて20年以上の交流があります。仙台高専の教員として勤務する前には仙台近郊の民間企業で働いていましたが、当時も金研の分析装置や図書館を利用しておりました。その頃はインターネットが普及していなかった時代でしたので、金研の豊富な蔵書は研究の推進に非常に役立つことを覚えております。14年前に仙台高専(旧仙台電波高専)の教員となり、酸化亜鉛(ZnO)薄膜の研究をスタートしました。ZnO薄膜は禁制帯幅が3.2eVと大きく、可視光で透明であったことから、ITOに代わる透明導電膜として検討されていました。しかし、湿気に弱く、周囲環境の影響を受けやすいことから、学会でもあまり注目されておりました。

ZnO薄膜に注目が集まったのは、金研の川崎雅司教授が発案した「コンビナトリアル製法」を駆使して作製されたZnO発光素子の成功でした。この研究を皮切りにZnOの研究が進展し、多くの研究者が参入してきたことを覚えております。

その当時のZnO薄膜はスパッタリングや真空蒸着などの旧来の製法が主流でありましたが、金研ではすでにMBEやレーザーアブレーション等の最先端の製法を駆使して高品質なZnO薄膜の研究を進めておりました。高専ではそのような高価な装置を導入することは不可能に近く、青色発光ダイオードの製法として一躍有名になった有機金属気相成長(MO-CVD)法を用いることになりました。以前勤めていた企業で私自身

がMO-CVD法の製法を経験しており、そこで多くの実験装置の試作を経験してきたことから、比較的容易にMO-CVD法を用いたZnO薄膜の作製に取り組むことが出来ました。しかし、金研の多くの先生方がご存じのよう

に、MO-CVD原料は表1に示すように酸素ガスと爆発的に反応しやすく、さらに毒性も高いことから、わずかなミスが甚大な被害に繋がることを私自身も経験しておりました。

このような原料を大学2年生と同じ年齢である高専の学生に卒業研究で取り扱わせることは非常に高いリスクが伴います。それでも、安価に高品質なZnO薄膜を準備するにはこの製法の選択しかなく、研究当初は比較的安全とされていたアルキル化合物の亜鉛原料を使用してきました。半導体用の高純度原料は1万円/gと高価であり、さらに液体原料であることから減圧では有機金属容器の圧力制御が非常に難しく、圧力制御を誤ると液体原料が沸騰し、高価な数十gの原料が何度も蒸発してしまい研究費を圧迫し続けました。また、表1に示すように爆発性は低いものの、空気と触れると白煙を上げて燃焼してしまうことから、学生に扱わせるには非常に難しい原料でした。

表1 MO-CVD原料とそれらの諸特性

原料	形態	大気中での安定性	毒性 (許容濃度)	工業的利用
水素化合物 (M-H <sub>n</sub> )	気体	Si, Ge (爆発的な分解)	B, P, As, S, Se (0.05-10ppm)	LSI, Laser, LED
アルキル化合物 (M-R)	液体	Ga, Sn, In, Zn, Al (燃焼反応)	As, Pb, Te, Cd (0.001-0.1mg/m <sup>3</sup> )	LSI, Laser, LED
塩化物 (M-Cl)	液体	Si, Ge, Al (白煙を上げて反応)	B, P, As, S, Se (0.05-0.2ppm) 腐食性も有り	現在はあまり使われていない
アルコキッド (M-OC <sub>n</sub> H <sub>m</sub> )	固体	安定	開示されていない	超伝導
アセチルアセトナート (M-O <sub>2</sub> C <sub>n</sub> H <sub>3</sub> )	固体	安定	試薬の記載レベルでは無い	塗料等の添加剤として多量に使用

アルキル化合物の亜鉛原料を用いた研究は、高品質な薄膜も得られず、さらに研究費が逼迫したことから

2年で終止符を打ち、安全・安価・高品質を実現できる材料探しが始まりました。研究の頓挫と同時期に偶然アセチルアセトナート亜鉛錯体原料に出会いました。この原料は合成ゴムの柔軟性を向上させる添加剤として利用され、工業生産性の優れた安価な原料でした。また、大気中で安定であり、毒性もなく、形状が粉体であることから真空中での利用にも適しており、100gで1万円程度と高専で研究するには最適な材料でした。しかし、購入して実際に利用してみると購入したロット毎に融点、昇華特性がばらつき、化合物半導体で最も大事な化学量論比を制御することが極めて困難な材料であることが判明いたしました。数年の歳月をかけて多くの問題点を克服し、MBEには及ばないものの、量産性の高いMO-CVDの分野では高品質なZnO薄膜の試作に成功しました。その後、この研究は透明導電膜、光センサ、薄膜トランジスタなどの応用デバイスに繋がりました。

ナノ単結晶がファイバー状に結合した可視光動作ZnO光触媒は、ZnO薄膜の作製中に学生の操作ミスから偶然得られた産物でした。ガラス容器に導入されたアセチルアセトナート亜鉛 ( $Zn(C_5H_7O_2)_2$ ) 原料は120℃に加熱され、窒素あるいはアルゴン等の不活性キャリアガスでCVD反応容器に送られます。キャリアガスのバルブ切り替え操作ミスによりArガスの代わりにO<sub>2</sub>ガスを導入してしまったことから、装置内部に大量のファイバー状  $Zn(C_5H_7O_2)_2$  が充満してしまいました。この事件と前後して台湾の研究者からZnOナノベルトの論文が送られてきたことが光触媒研究の発端となりました。その論文が引き金となり、ファイバー状  $Zn(C_5H_7O_2)_2$  をZnOファイバーに構造変化させる有機・無機変換の研究がスタートしたわけです。

宍戸准教授とは6年前に共同研究を開始して現在に至っておりますが、この研究の創生期に会えば研究が少なくとも2年は短縮していたかもしれません。有機から無機への変換が酸化還元を伴わない分解反応であると宍戸准教授から指摘されるまでは酸化反応と勝手に解釈し、2年間酸化反応の実験を繰り返していました。

$Zn(C_5H_7O_2)_2$  は130℃以上の温度で急激に昇華し、減圧下ではその温度がさらに低下します。従って、有機から無機への変換もそれ以下の温度で反応を促進させなければならないという難しい課題に取り組みました。低温反応の有効な手段としてプラズマ酸化がありますが、強烈なプラズマのエネルギーで原料は変質してしまい、無駄な歳月のみが過ぎていきました。転機が訪れたのは、純水を介した単純な湿式分解の実験を進めている時でした。湿式分解後のファイバー状

$Zn(C_5H_7O_2)_2$  は400℃の加熱処理でも昇華せず、構造

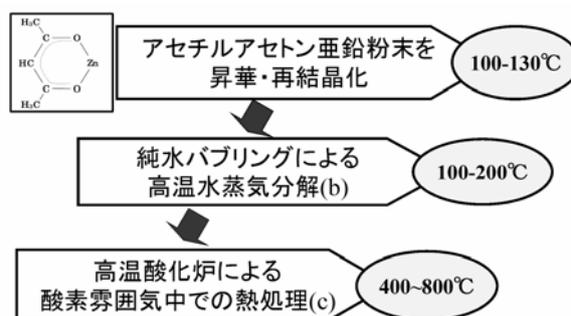


図1 ナノ単結晶 ZnO 光触媒の作製工程

が変化したことを示唆しておりました。更なる1000℃の高温加熱でも殆ど変化せず、X線回折スペクトル測定からZnOの構造が得られていることが判明しました。図1に示すような一連の作製工程が現在のナノ単結晶ZnO光触媒の実現に繋がっております。

半年間の客員教授の在職中には有機・無機変換を研究課題として掲げ、「アセチルアセトナート亜鉛ファイバーの形成メカニズムの究明と可視光動作酸化亜鉛光触媒への応用」と題して研究をスタートしました。

図2は高温水蒸気分解装置に導入する純水の温度を変化させ、分解前後のファイバー試料のZn、O、C、

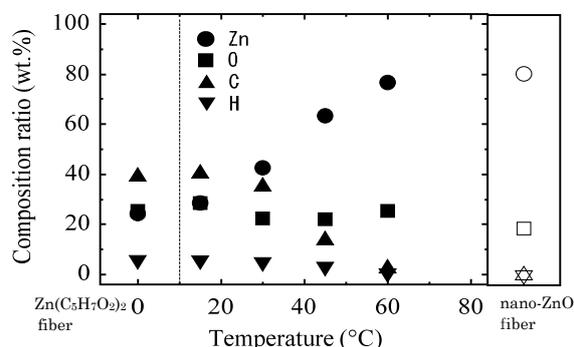


図2 純水温度とZnOファイバーの組成比との関係

Hの組成変化を分析したものです。

比較として、左端に昇華・再結晶化後のファイバー状  $Zn(C_5H_7O_2)_2$  及び右端に熱処理を行ったナノ単結晶ZnOファイバーの結果も示します。Znの組成は純水温度が上昇するに従い単調に増加し、60℃でナノ単結晶ZnOファイバーと同程度の組成となります。これに反してOの組成は殆ど変化せず、CとHは温度上昇に従い徐々に減少し、ZnOファイバーと同様に分析限界の濃度まで低下します。これらの結果は、高温水蒸気分解工程の純水温度が、原料となる  $Zn(C_5H_7O_2)_2$  のZnOへの構造変化に多大な影響を与えていることを示唆しております。即ち、純水温度60℃以下で作製したZnOファイバーは  $Zn(C_5H_7O_2)_2$  とZnOが混在した

状態で最終工程の熱処理が加えられる事になります。

酸素雰囲気中での 800°Cの熱処理は、 $Zn(C_5H_7O_2)_2$  と  $ZnO$  が混在した  $ZnO$  ファイバー試料の有機物を爆発的に酸化分解します。また、酸化分解せずに再蒸発した  $Zn(C_5H_7O_2)_2$  は熱処理装置の雰囲気に混在し、装置の冷却に伴い  $ZnO$  ファイバー表面に再付着します。これは、 $ZnO$  ファイバーの光触媒特性の評価において、光触媒自体に付着した  $Zn(C_5H_7O_2)_2$  を自己分解してし

まい、導入した有害物質に対して十分な光触媒評価が得られないという結果をもたらしました。

半年間という短い期間ではありましたが、当研究センターに滞在して宍戸准教授や湯蓋助教と十分な議論をする機会に恵まれ、金属ガラス総合研究センターが有する高度な分析手法により多くの知見が得られました。また、牧野彰宏教授および事務室の皆様には非常に親切にして頂き、この場を借りてお礼申し上げます。

## 各種受賞・表彰

### ●2009年6月8日

社団法人溶接学会高エネルギービーム加工研究委員会 優秀講演賞

横山 嘉彦

### ●2009年9月8日

応用物理学会 第31回論文賞(解説論文賞)

高梨 弘毅

### ●2009年10月27日

日本粉末冶金工業会 第7回PM研究促進奨励賞

大森 守、山本 剛、橋田俊之、大久保 昭、木村久道

### ●2009年11月13日

The 19th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-19)

Best paper award

Impact of growth temperature on microstructures in polycrystalline Si thin film grown by Al-induced layer exchange process

N.Usami, D.Tsukada, Y.Matsumoto, A.Nomura, T.Shishido, T.Suemasu

### ●2009年11月13日

International Green Energy Conference Poster Award

Spatially-resolved observation of glow discharge plasma by using a two-dimensionally imaging spectrograph

M. Matsuura, K. Wagatsuma

### ●2009年12月4日

KINKEN-WAKATE 2009 6th Materials Science School for Young Scientists

Stabilization of Lithium Super-Ionic Conduction Phase of  $LiBH_4$  by Lithium Halide Addition

松尾元彰(指導教員:折茂 慎一)

### ●2010年1月13日

The Fourth General Meeting of ACCMS-VO(Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization)

Best Poster

Presenter Award

Ab initio Simulation of Chemical  $CO_2$  Adsorption Process 計算科学による  $CO_2$  固体化学吸収のシミュレーション

和久田康司(指導教員:川添良幸、B.V.ロディオ、有山達郎、井上亮、植田滋)

### ●2010年2月8日

東北大学研究所連携プロジェクト報告会 優秀ポスター賞

中間相の生成を伴う  $Mg(BH_4)_2$  の脱水素化および再水素化特性

兵藤義浩(指導教員:折茂 慎一)

### ●2010年3月23日

第35回日本セラミックス協会学術写真賞 優秀賞

$PbTiO_3$  薄膜における  $90^\circ$  ドメイン\_転位間の弾性相互作用の視覚化

木口賢紀、青柳健大、今野豊彦、宇津木悟、山田智明、舟窪浩

### ●2010年3月23日

第35回日本セラミックス協会学術写真賞 特別賞

$PbTiO_3$  薄膜の  $90^\circ$  ドメイン構造における原子変位の直視観察

木口賢紀、青柳健大、今野豊彦、宇津木悟、山田智明、舟窪浩

## 展示室見学・視察 一覧

- 2009 11/4 文部科学省 高等教育局 専門教育課 1名
- 11/18 弘前大学理事他 3名
- 12/4 東アジア研究型大学協会 22名
- 12/9 ㈱アロン社取締役他 1名
- 2010 1/22 仙台市荒町市民センター 30名
- 2/12 ㈱本田技研研究所 2名
- 2/26 日本信号㈱ 7名／文部科学省研究振興局 2名
- 3/3 中国科学院副総裁他 5名
- 3/15 大阪大学産業科学研究所 7名
- 3/24 中島特殊鋼㈱社長 1名／シーツ・ニーズの会事務局長 1名
- 4/5 アイ・アンド・ピー㈱東北工場 1名／北見工業大学技術部係長 1名
- 4/13 中国蘭州大学学長他 7名／国際ロータリークラブ 10名
- 4/21 WILEY社Senior Commissioning Editor Dr. Esther Levy氏
- 5/14 金属ガラスNEDO特別講座 参加者 23名
- 5/20 ミシュラン・リサーチ・アジア材料研究部他 5名

金属ガラス総合研究センターニュース vol.9  
2010年5月25日 発行

東北大学 金属材料研究所  
附属金属ガラス総合研究センター

〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1  
TEL 022-215-2371 / FAX 022-215-2137  
E-mail [arcmg@imr.tohoku.ac.jp](mailto:arcmg@imr.tohoku.ac.jp)  
URL <http://www.arcmg.imr.tohoku.ac.jp/>