

【研究活動報告】 組成評価研究分野 (2000. 1~2000. 12)

教授 : 早稲田嘉夫
 助 教 授 : 井上博文*
 助 手 : 齋藤正敏*, 柴田浩幸, 高橋英志*
 大学院生 : 津 宇一*, 鈴木 淳*, 武山昭徳*, 宮下正己*
 大久保和也, 中村貴宏, 西 剛史
 研究留学生 : Shinchul Kang*, Pavlin D. Mitev, Bingyi Zhou*
 Armando H. Shinohara*

本研究グループ員の主な移動は、以下の通りである。井上博文助教授は国際協力事業団専門家としてパプアニューギニア工科大学に赴任中であつたが、2年間の役目を終えて8月末に帰国した。齋藤正敏助手は1月1日付で講師に昇任、さらに4月1日付で新潟大学助教授として昇任転出、教務職員として在職した高橋英志は10月1日付で金属材料研究所の助手として昇任転出した。一方、津宇一は博士課程後期3年の課程を3月に単位取得退学し就職、鈴木淳、武山昭徳、宮下正己の3人は大学院前期2年の課程を3月末に修了、就職あるいは博士過程後期3年の課程に進学した。金属学特別コースの留学生のKang Shinchulは10月に学位を取得し、韓国に帰国した。なお、Bingyi Zhou (中国)は、自己都合により途中帰国した。また、Professor A.H. Shinohara (ブラジル)が国際事業団交換プログラムによって3ヶ月滞在し、共同研究を展開した。

本研究分野における2000年の活動を概括すると以下の通りである。

1. 全反射現象を利用する各種無機素材の表面構造評価法の開発

本年度は、水溶液によるX線の吸収に伴う支障をエネルギー分散型測定法を導入することで回避し、液体の表面あるいは水溶液などと接触する金属界面における原子レベルの情報を得ることを目的に、Ag/AgCl電極を基準に-0.7あるいは-1.5VのポテンシャルをかけたKCl溶液/液体水銀界面、ニッケル電解メッキ浴に相当するNiSO₄/固体鉄界面におけるX線反射曲線を系統的にその場測定した。その結果、水溶液と水銀界面の遷移ゾーンの厚さは0.5nm程度であること、水銀にポテンシャルをかけても遷移ゾーンの厚さは大きく変化しないこと、一方エネルギー分散型X線表面回折法によって電解メッキの進行とともに表面密度が変化する様子を明瞭に捉えることが出来ることなどを確認し、これらの結果を公表した。なお、本プロジェクトは初期の目的を達したので本年度をもって終了予定である。

2. 高温融体系における各種物性評価に関する理論的検討

半導体産業の最も基本的な素材であるシリコン単結晶は主として、シリカ坩堝中でシリコンを溶解し、その融液からの引き上げ(Czochoralski法)によって製造しているが、近年生産性の向上に向けて単結晶の大型化が図られている。しかしこの単結晶の大型化を実現するには、熔融シリコンの諸物性を現在以上に正確にコントロールすることが不可欠であり、そのため、例えば熔融シリコンの粘性、表面張力、熱伝導率、シリカ坩堝からの酸素の溶解、微量不純物元素の拡散係数などの正確な値が求められている。しかし、1500度の高温における実験は必ずしも容易ではなく、計算機シミュレーションに必要な値も不十分な現状である。そこで、原子のサイズなどの物理的基礎パラメーターのみで熔融シリコンの諸物性を予測する理論的検討を試みた。本年度は、液体の統計力学で利用されているscaled particle theoryにより酸素溶解度の算出、Enskog theoryにより自己拡散係数ならびに微量に含まれる酸素、アルミニウム、ボロン、りんなどの拡散係数の算出を試み、報告されている実験値をほぼ説明できることを確認した。

3. 超イオン導伝性ガラスの構造と物性評価

本年度は、酸化ゲルマニウムをネットワーク基本構造要素、AgCl, AgBr, AgIをドーピング要素とする超イオン

導伝体ガラスを中心に系統的な研究を展開した。X線構造解析によりネットワークの基本は GeO_4 四面体であること、ハライドイオン周りの銀イオンの数は、結晶 AgBr などの局所構造と類似すること、ハライドイオンに囲まれた一部の銀イオンがこのガラスの伝導特性を担っていると考えられることを明らかにした。一方、Wagner polarization 法あるいは transient ionic current 法などによる電気伝導特性の系統的な測定を実施し、本ガラスの電気伝導に対する電子伝導の寄与は無視できる程度に小さく、輸率がほぼ1であることから伝導性を担うのは主として可動性の銀イオンであること、イオン伝導度はドーピングハライドの種類に依存し、 $\text{AgCl} < \text{AgBr} < \text{AgI}$ の順に増加すること、本ガラスのイオン伝導特性は可動イオン濃度より、むしろイオン自身の移動度に依存することなどを明らかにした。なお、本プロジェクトは初期の目的を達したので本年度をもって終了予定である。

4. X線異常散乱による各種無機物質の構造評価

本年度は、Fe-M-B 系 (M=Hf, Zr, Nb, W, Cr) を例に、金属ガラスの本質に密接に関わると予想されるガラス遷移温度が「現れる場合」と「現れない場合」について構造的な相違点は何かを解明する構造解析を試みた。また、デバイ・シェラー型のジオメトリーと湾曲 PSPC 検出器を組み合わせることで、極めて短時間に広い角度範囲の同時測定を可能にする新しいX線散乱強度測定法を開発し、PdあるいはZr基の合金系について、過冷却液体領域の構造の「その場測定」を実施した。なお、X線異常散乱を利用して2成分系の部分構造を分離導出するプロジェクトは、主としてCuI, AgBrなどの熔融塩系について系統的な研究を行い、得られた部分構造の実験データを基に積分方程式を解いて、物性の議論に欠かせないペアポテンシャルを導出する研究を継続している。

5. レーザーフラッシュ法による融体を含む各種素材の高温における熱物性評価

1000°Cを越える高温における熱拡散率・熱伝導率等の熱物性値は、鋼の連続鋳造プロセス、各種ガラスの製造プロセス等の精密解析に不可欠であるが、熱力学的物性値に比べデータが不足している。この要因の一つは高温における測定自身の難しさ、放射に伴う熱移動の影響を除去する難しさ等に起因している。本研究グループでは、測定時間が1, 2秒という迅速測定が可能なレーザーフラッシュ法の特徴に着目し、高温セルやデータ解析法の開発を含む系統的な試みを続け、とくに高温融体あるいは高温ガラスを対象に、2層あるいは3層試料法をベースにプロジェクトを推進している。これまでの実績を基礎に、試料の上部加熱/上部測温; 試料下部加熱/下部測温という異なる基本概念に基づく新しい2台の装置を作製した。

本年度は、この2台の新しい装置を利用して、ガラス融体や金属融体などを例に高温における測定実験を行い、新規に開発したレーザーフラッシュ法の有効性を確認した。同時に伝導に伴う熱移動現象を把握するため、高温測定では不可避な放射や対流の影響について検討し、データ解析の高精度化を試みた。また、英国のNational Physical Laboratoryとの共同研究を実施し、純銅の融体の熱拡散率測定を行った。高粘性のガラス融体についても国際共同研究を実施した。

一方、光の反射率が温度によって非常に敏感に変化する特徴を利用し、フェムト秒パルスのレーザー源を用いて薄膜を加熱、その後の熱移動現象をピコ秒の温度応答で捉えるという基本原理に基づいて、基板上に成長させた薄膜(厚さ: ナノメートルオーダー)の熱拡散率を測定する新しい手法の開発にも取り組み、Mo等の金属薄膜を例に測定を行い、熱反射信号の検出に成功した。一連の研究で特異な熱反射信号が得られ、新規現象のデータ解析の研究を継続している。

6. その他

本研究グループとしては、これまで同様に研究所の内外を問わず他の研究グループとの共同研究にも積極的に取り組み、2000年は、広い過冷却液体領域を示す3元系、4元系合金の液体あるいはアモルファスにおける構造ならびに構造不均一性の解明、多成分系酸化物の相平衡、ナイトライド系の熱力学的研究などを実施した。さらに、本研究所全体の研究支援として、多機能型素材分析装置など表面分析機器の整備、熱量計などの熱分析装置の性能評価などを継続的に担当した。