

## マテリアルサイエンス分野

### 極端条件下における物性変化及び構造変化の機能解析とその利用技術研究

マテリアルサイエンス分野では、「極端条件下における物性変化及び構造変化の機能解析とその利用技術研究」の課題名で共同研究を実施している。この課題はさらに、(1)「遷移金属等における強相関電子系の電子状態の解析」、(2)「超高压下での構造相転移、磁性、原子価状態等の機構解析」、(3)「内殻電子励起に基づく物質構造変化の機構解析」の3サブ・テーマに分かれ、それぞれのグループで共同研究を推進している。2001年度の活動をサブ・テーマごとにまとめる。

#### 1. 遷移金属等における強相関電子系の電子状態の解析

昨年度導入した「バンド計算プログラム及びコンプトン・プログラム」に、軌道量子数別状態密度プロット、バンド別コンプトンプロファイルの計算など、実験結果から物理現象を議論するうえで手助けとなる新たな機能を追加した。この研究環境整備と並行して実施した研究内容の要約を項目ごとにまとめる。

(a)磁気記録デバイスへの応用で注目される巨大磁気抵抗効果を示す物質のひとつであるCr基スピネル硫化物、 $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ 、 $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 、 $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ の磁気コンプトン散乱実験を系統的に行った。それと並行して、GGA-FLAPWバンド理論計算を行い、同物質群の電子構造、磁気構造、及び磁気コンプトン・プロファイルを求めた。データ解析により、Fe、Crサイト及びインターstitialサイトのスピンモーメントを検討した。

(b) $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の測定データ結果に対して、新たにRigid Band Modelに基づいた理論解析を行った。その結果、フェルミ準位を0.06eVだけ下げた電子状態のフェルミ面形状がもっとも実験結果を再現した。この結果に基づき、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ のフェルミ面は2個の電子面と1個のホール面からなると結論した。

(c)Al基準結晶合金について、高分解能コンプトン散乱実験を行った。すべての試料において、自由電子的な成分の存在を確認した。この結果から、Al基準結晶合金における3d、4d元素の価数とフェルミ運動量について解析を行っている。

(d)Cd基準結晶、CdYbについて、高分解能コンプトン散乱測定を行った。電子運動量密度分布を解析し、価電子の一部がYb-5d状態にあることが判明した。これは、Ishiiらが計算により予測したYb-5dとCd-5pの混成状態を実験的に証明している。

(e) $\text{CeRh}_3\text{B}_2$ の磁気コンプトン散乱測定を行った。この結果、スピンモーメントは、Ce-4fに $-0.7\mu_B$ 、Ce-5dに $-0.4$

$\mu_B$ あることが判明した。Rhのスピンモーメントはほとんどない。スピンモーメントが負であることから、軌道モーメントが優勢であり、磁化測定の結果と比較して、軌道成分は $+1.6\mu_B$ であることが実験的に明らかになった。

#### 2. 超高压下での構造相転移、磁性、原子価状態等の機構解析

2001年度は特に、高压下での核共鳴非弾性散乱測定の成功を目指し、非弾性散乱測定用の特別仕様ダイヤモンド・アンビル・セルを作製した。また、マルチバンチモードでの核共鳴前方散乱測定を目指したヘテロダイン方式での核共鳴散乱実験は高压下 $^{57}\text{Fe}$ 核に続いて高压下 $^{151}\text{Eu}$ 核についてその測定を試み、その測定に不可欠な $^{151}\text{Eu}$ 核用の超高分解結晶モノクロメータの開発に成功した。 $^{181}\text{Ta}$ 核についても準備中である。放射光を用いた超高压下核共鳴散乱測定は放射光の持つ、指向性・細いビーム・直線偏光などの特性によって、今まで放射性同位元素を用いた測定では不可能あるいは困難であった測定が、次々と成功している。核種の増大は $^{57}\text{Fe}$ から $^{119}\text{Sn}$ ・ $^{151}\text{Eu}$ ・ $^{181}\text{Ta}$ さらに $^{67}\text{Zn}$ や $^{73}\text{Ge}$ などと広がろうとしているが、そのために不可欠な開発事項は高分解結晶モノクロメータの開発であり、現在、 $^{151}\text{Eu}$ および $^{181}\text{Ta}$ 用のモノクロメータの開発に成功している。以下に、研究項目ごとにまとめる。

(a)ヘマタイト $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ を試料としてSPring-8において初めて高压下核共鳴非弾性散乱の観測に成功し、得られた実験データの解析を進め、 $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中のFeのpartial phonon densityを求めることができた。得られた成果は日本物理学会で発表した。今回の成功は、ダイヤモンドアンビルと台座との接着部を極限まで簡略化し、ダイヤモンドを透過してくるシグナルをより多く検出できたためである。その結果、約20時間の測定時間で精度のよいデータを得ることに成功した。また、ヘマタイト高压相すなわちより高压下(60GPa)での測定にも成功した。今回の実験で、鉄化合物の高压下非弾性散乱観測に関しては集光光学系の導入とともに本格的な定常測定が可能なハード面が整ったと考えることができる。

(b)放射光施設での超微細相互作用測定は核共鳴前方散乱による時間スペクトルから明らかにするため、運転モードは少数バンチモードが不可欠であった。今回行った $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ や $\text{FeBO}_3$ 核共鳴ブラッグ散乱線を用いたメスパウアー分光実験は、核共鳴ブラッグ散乱線素子( $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ や $\text{FeBO}_3$ )とヘテロダイン測定法を組み合わせることでマルチバンチ運転下での超微細相互作用測定を可能にするという意欲

的な実験である。実験の結果、 $\text{FeBO}_3$  素子の核共鳴ブラッグ散乱線のシングレット化が温度敏感ため、素子の温度コントロールに若干の課題を残すものの、ダイヤモンドアンビルセル中における極微量試料 ( $^{57}\text{Fe}$ ) の超微細相互作用測定に成功しており、今後における定常測定化への成果を十分得ることができた。

(c)ベルギー・ルーバン大学と共同で行っているヘテロダイン方式による核共鳴散乱実験は、 $^{57}\text{Fe}$  を核種とした高圧下測定の前回の成功をふまえて、核種を  $^{151}\text{Eu}$  にまで広げ、その高圧下測定に挑んだ。結果、 $^{151}\text{Eu}$  においてもヘテロダイン方式による測定が可能であることを明らかにすることができた。今後、 $^{181}\text{Ta}$  など多くの核種で少数バンチモード以外での核共鳴散乱観測が可能であるという長所を持つヘテロダイン方式での測定を試みていく。

### 3. 内殻電子励起に基づく物質構造変化の機構解析の研究 2001年度に実施した研究内容を項目ごとにまとめる。

#### (a)内殻電子励起によるグラファイトのダイヤモンド化の研究

ダイヤモンド等の軽元素からなる系では格子緩和のスピードに比較して内殻励起状態の寿命が長く、内殻電子励起によって大きな原子の移動が引き起こされることが知られている。内殻の電子励起を利用して原子を移動させ、基底状態から別の（準）安定な状態に遷移させることで、アモルファス物質の結晶化、グラファイトのダイヤモンド化等、従来のやりかたでは作ることのできない新物質が創製できる可能性がある。FLAPW 法を用いて内殻電子 1 s 軌道を励起した菱面晶ダイヤモンドの第一原理計算を行うことで、グラファイト構造からダイヤモンド構造へ至る断熱ポテンシャルを計算し、グラファイトとダイヤモンドの構造安定性を調べた。結果、基底状態ではグラファイトからダイヤモンドへ構造変化する際のポテンシャル障壁として 0.32eV が得られ、圧力印加と共に減少してゆくことが分かった。内殻励起状態においてはグラファイトの反結合軌道に内殻電子を選択的に励起してやることで、動力学的にダイヤモンドへの構造変化が誘起される可能性があることが分かった。他の励起条件としては低温高圧で励起するのが効果的であることを提案した。

#### (b)電子励起による磁性半導体のスピン制御と物質設計

ワイドバンドギャップ半導体中 ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{GaN}$ ) に溶かし込んだ 3 d 遷移金属の磁性体の強磁性体出現機構と強磁性状態やスピングラス状態の電子化学ポテンシャルの変化による安定化依存性を第一原理計算により探索した。これらに基づいて、母体半導体の酸素や窒素の内殻励起による磁性状態のスウィッチングを明らかにした。 $\text{ZnO}:\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  では酸素原子の内殻励起により、スピングラス状態から強磁性状態への転移や強磁性状態の安定化が得られ、また

$\text{ZnO}:\text{V}$ ,  $\text{Cr}$  や  $\text{GaN}:\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$  では、強磁性状態が内殻励起により不安定化し、強磁性状態がスピングラス状態に転移することを明らかにした。これらの予測を受けて、実験的には、 $\text{GaN}:\text{Mn}$ ,  $\text{Cr}$  の強磁性や  $\text{ZnO}:\text{V}$ ,  $\text{Co}$  の強磁性が確認された。

#### (c)アモルファスシリコン高効率太陽電池材料への応用

第一原理分子動力学法によるシミュレーションに基づいてアモルファスシリコン太陽電池の高効率化のため負の電子相関エネルギーをもつダングリングボンドの双安定性がアモルファスシリコンの光劣化機構であることを明らかにした。また、これを防止するため CN と内殻励起の併用により三重結合の CN によるダングリングボンドの不活性化、二重結合の CN によるダングリングボンドの不活性化、および一重結合の CN による連続ネットワークの形成による 4.5 - 5.5eV のエネルギーの安定化が得られ、完全に光劣化の反応を制御できる新しい方法も提案した。

#### (d)殻電子励起によるワイドギャップ半導体の価電子制御法（内殻励起同時ドーピング法）

MBE, MOCVD, UHV - CVD 法などの非平衡半導体結晶成長法と内殻電子励起による瞬時の原子種改変を利用して、低抵抗 p 型化の難しい  $\text{GaN}$  や  $\text{ZnO}$  などの単極性をもつワイドギャップ半導体のアクセプターと内殻励起によって瞬時にドーブするドナーとの同時ドーピング法による放射光内殻励起を用いた新しい価電子制御法を提案した。 $\text{GaN}$  や  $\text{ZnO}$  の N 原子や Zn 原子の内殻電子を放射光により励起するとこれらは O ドナーや Ga ドナーに瞬時に変わることを明らかにし、これらの内殻励起によって作ったドナーと結晶成長中にドーブするアクセプターを 1 : 1 で補償させることによりアクセプター濃度を大きく上昇させるための放射光照射と結晶成長を併用した内殻励起同時ドーピング法の提案を行った。

利用研究促進部門 櫻井 吉晴