

マテリアルサイエンス分野

櫻井 吉晴

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の技術」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。2000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

2000年度は、姫路工業大学、理学部、小泉昭久氏との協力により、高分解能コンプトン散乱実験用の7T超伝導電磁石を導入し、またJASRIが用意した10K試料冷凍機と組み合わせ、高分解能磁気コンプトン散乱実験ができるようになり、また東京理科大学、理工学部、浜田典昭氏との協力により、「バンド計算プログラム及びコンプトン・プロファイル計算プログラム」を導入したため、実験者自身で理論計算を行い実験結果の一部と直接比較ができるようになった。この研究環境整備と並行して実施した研究内容を項目ごとに以下にまとめる。

(a) 115keVを入射X線とした高分解能スペクトロメータの高度化

SPring-8に設置されたCauchois型高分解能コンプトン・スペクトロメータは世界最高の115keV入射X線で世界最高レベルの0.10auの運動量分解能を達成し、かつ115keV入射X線の利用により初めてウラン化合物まで測定対象となった実験装置である。本装置の高度化の一環として多素子ゲルマニウム位置敏感検出器(Ge-PSD)の開発を行っており、5素子プロトタイプの評価の後、現在128素子Ge-PSDの開発を行った。128素子Ge-PSDでは、VA-TAデータ収集系をGe検出器としては始めて採用している。Al、Pdなどで予備的な実験を行い、期待どおりの基本的動作を確認した。

(b) Sr_2RuO_4 のフェルミ面形状

Sr_2RuO_4 は高温超伝導物質(La,Sr) $_2\text{CuO}_4$ と同じ層状ペロフスカイト構造を有し、約1.5Kで超伝導に転移する物質である。NMR、 μSR 、中性子散乱などにより、 Sr_2RuO_4 は銅酸化物高温超伝導物質とは異なるp波超伝導状態を実現し、また常伝導状態では反強磁性ゆらぎと強磁性ゆらぎが共存していると指摘されている。これらの特異な物理現象

の発現にはそのフェルミ面形状が重要な役割を果たしていると考えられる。 Sr_2RuO_4 のフェルミ面に関して、dHvA測定やARPES測定が行われているが、未だに確定していない。そこで、SPring-8の高分解能スペクトロメータで Sr_2RuO_4 のコンプトン・プロファイルを室温で測定し、FLAPW-LDAバンド理論計算と比較することでフェルミ面形状について議論した。コンプトン・プロファイルにおいて、[100]、[110]方位とも、0.4au近傍(X点及びM点の射影位置)の微細構造は実験と理論の両者でよい一致を示し、また結晶異方性でもよい一致を示した。また、この計算のE-k曲線は2つの電子面(X点)と1つのホール面(X点)の存在を示している。さらに、バンド計算において、フェルミ準位を恣意的に上げて、1つの電子面、2つのホール面の状態を模擬したが、実験との一致は悪化した。したがって、 Sr_2RuO_4 に関する高分解能コンプトン散乱実験の結果は、dHvA測定と同様に、2つの電子面と1つのホール面を有するフェルミ面形状を支持しているという結果を得た。

(c) Heusler磁性合金の伝導電子スピン分極

X_2YZ の組成もつHeusler合金は豊富な電気、磁気的特性や輸送現象を示す物質である。構成元素や組成を変えることで磁気特性や電気伝導特性を変えることができるため、電子デバイス材料として注目されている合金系である。先年度に行った Cu_2MnAl と Co_2FeGa に加えて、新たに Ni_2MnAl の磁気コンプトン散乱実験とFLAPW-GGAバンド理論計算を行った。実験結果とバンド計算結果は良い一致を示し、E-k曲線からMn-3dあるいはFe-3dのスピンバンドはフェルミ準位より上へ押し上げられ、殆ど電子が詰まっていない状態になっていることがわかった。また、Hartree-Fock近似で計算された自由原子3dプロファイルを用いて、実験で得られた磁気コンプトンプロファイルをフィッティングした結果、上記3つのHeusler合金において伝導電子はMn-3d、Fe-3dの局在スピン磁気モーメントと逆方向にスピン分極していることが判明した。

(d) FeCr_2S_4 、 $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の局在スピンモーメント

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マンガン・ペロフスカイト酸化物は2重交換相互作用によってスピン整列すると説明されている。ところが、最近、Ramirezらによって見出されたCr基スピネル硫化物、 FeCr_2S_4 、 $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ の巨大磁気抵抗効果は、マンガン・ペロフスカイト酸化物とは異なる機構で磁気秩序を示すと考えられている。これらの物質の磁気秩序機構を解明

するために、磁気コンプトン散乱実験を行った。現在、定量的なプロファイル・フィッティングを行っている。また、温度依存性や磁場依存性の実験が進行中であり、LDA+U近似に基づくバンド理論計算も開始している。

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

2000年度は、BL10XUおよびBL04B2実験ハッチ内にDAC直下流用ダイレクトビームストッパーシステムを開発、導入した。これにより、従来のイメージングプレート(IP)直上流にビームストッパーを配置する方式よりも、試料を透過したダイレクトビームの空気散乱を飛躍的に抑えることができ、特に低角のX線回折プロファイルのバックグラウンドを低減することが可能となった。また、JASRI 依田氏およびProf. R. Coussement, Dr. R. CallensをはじめとするLeuven Univ.のグループと共にBL09XUにおいてエネルギー分散法による核共鳴前方散乱の測定系を整備した。具体的には、エネルギーおよび時間スペクトルを同時にデータ収集することを可能にしたことで、測定後に任意のTime Windowでのスペクトルを取り出し、解析ができるようになった。以下に、2000年度に実施した研究内容を項目ごとにまとめる。

(a) 高压下X線回折実験による圧力誘起構造相転移の観察

(a-1) $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の圧力誘起構造相転移

$\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は工業的には磁性材料の重要な原料として、また地球科学的にも重要な鉱物としてよく知られている鉄酸化物である。このカチオン欠損型スピネル構造をもつ $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が、室温約15GPaよりコランダム構造の $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への圧力誘起構造相転移を起こしはじめることを明らかにし、その詳細を観察した。低温18Kにおいても同様の転移が観察され、その転移圧が室温のそれよりも5GPa高いことを見出し、(- , -) Fe_2O_3 の圧力-温度相図を明らかにした。(- , -) Fe_2O_3 の構造を比較することで、転移のメカニズムが大規模なイオンの再配列ではなく、物理的なストレスからくる層間の剪断変形で起き、圧力下ではより密度の高い構造をとるものと説明した。

(a-2) $\text{Sr}_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{FeO}_3$ の高压下X線回折実験

$\text{Sr}_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{FeO}_3$ は磁気秩序と共に電荷分離を起こす特異な物性を示す鉄酸化物として知られている。この磁気秩序温度は圧力増加とともに下がっていくが、23GPa付近で極小値をとった後、40GPaでは室温付近まで上昇することが高压下のメスパワー測定で分かった。高压下X線回折実験の結果、晶系が変わるような明確な構造相転移は確認されなかったものの、体積の圧縮曲線には約30GPa付近で明らかな異常が見られ、高压下での磁気秩序温度の異常な振る舞いは、その圧縮曲線の変化に強く関係したものであることを確認した。

(a-3) スピン梯子格子化合物 SrCu_2O_3 、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の高压下構造解析

SrCu_2O_3 、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ は4GPa程度の高压下で合成される化合物で、2、3本足のスピン梯子化合物の典型物質として注目を集めている。キュービックアンビルプレスを用いた実験では、室温4GPaで高压相に転移することが示唆されていたが、固体圧縮であるためのピークのブロードニング、白色光モードであるための強度比の不確実性、限られたd値範囲などが障害となり、構造解析までにはいたっていなかった。DACを用いて、単色、静水圧性の高い回折実験を行い、それらの構造解析の結果、両者共に構造相転移が確認された。解析の結果、特に SrCu_2O_3 は3.5GPaにおいてCu-Oはしご層が折れ曲がった CaCu_2O_3 と同様な構造であることが分かった。減圧過程においてもほぼ同じ圧力で低压相に戻ることも明らかになった。

(b) エネルギー分散法によるDACを用いた超高压下核共鳴散乱実験

核共鳴前方散乱は通常、時間微分スペクトルにあらわれる量子ビートから超微細相互作用を明らかにする必要があることから、少数バンチモードでの測定が不可欠であった。本研究では試料を内蔵したDACと検出器の間にドップラー速度で相対エネルギー変調させた標準物質を挿入することにより、核共鳴前方散乱強度をドップラー速度の関数として計数する測定を試み、十分な強度を得ることができた。これにより、多数バンチモードにおけるエネルギー分散法が、DACを用いた超高压下核共鳴前方散乱の測定に有効であることが証明できた。専用のマグネットを用いることで試料に磁場を印加しながら測定できる利点があり、今後、高压力下での磁気秩序状態を明らかにする手法として、多くの鉄酸化物について同測定を行っていく予定である。

(c) 高压下核共鳴非弾性散乱測定の試み

BL09XU、BL11XUにおいて高压下での核共鳴非弾性散乱実験を試み、その結果の評価を行い、改良すべき点を検討した。測定の結果はelasticなシグナルは得られたものの、そのカウントレートは低く、非弾性散乱のシグナルを得るには至らなかった。これより、まず検出器と試料までの距離が重要な課題であることが判明した。その課題を克服すべく二つの手法を検討した。一つは超小型のDACを使用することである。そのDACの形状は約9mmの円筒であり、検出器をDACに近接させることで試料と検出器の距離を5mm以下にできる。測定に最適化した設計を行い、今四半期末に入荷することができた。もう一つの対策としてDAC内に検出器を挿入し、高压を発生している試料部まで近接させる方法を検討した。それには広窓をもち、アンビルをのせるための台座を細い円柱状にした、極限まで試料に近接可能なDACおよび挿入用小型検出器が必要であると考え、その設計を行った。来四半期にそれらを共同開発していく予定である。

3. 内殻電子励起に基づく物質構造変化の機構解析

(a) 内殻励起によるダイヤモンドの原子移動機構

ダイヤモンド等の軽元素からなる物質では格子緩和のスピードに比較して内殻電子励起によって作られる励起子の寿命が長く、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。

ダイヤモンドの内殻電子 1s 軌道を励起した系の電子状態と原子移動の様子を第一原理的にしらべた。結果、内殻が励起された炭素原子とその最近接原子(4つのうち1つ)が結合を切る方向にそれぞれ、結合距離の14%だけオフセンター緩和した配置が最安定となった。この配置に対して励起子束縛エネルギーの計算を行い、実験と比較したところ、格子緩和をまったく考えない場合の0.4eVに対して格子緩和の存在により1.3eVになり、実験結果である1.5eVと矛盾しない結果が得られた。通常、内殻準位(特に1s)を励起した系を取り扱う場合に、原子核の電荷が+1増えたものとして取り扱う近似がよく用いられる。この近似の妥当性を調べるため、窒素不純物を含む系の計算を同様の方法で行い、内殻が励起された系との比較を試みたところ、窒素不純物を含む系の格子緩和量は結合距離の11%にとどまり、また格子緩和エネルギーも内殻が励起された系の約0.8eVに対して、窒素不純物を含む系では約0.3eVとかなりの差があることがわかった。

(b) 内殻電子励起によるアモルファスシリコンの大面積結晶化促進反応(高効率太陽電池材料への応用)

第一原理計算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の結晶化促進反応の微視的機構を明らかにした。擬ヤンテラー効果により、アモルファスシリコン中のダングリングボンドに双安定性が生じ、内殻電子励起によりこれらの準安定位置を経由したシリコン原子の大きな原子移動により、大量の原子空孔が生じることが明らかになった。これにより、内殻励起によって発生した原子空孔が比較的低温で動く機構によって、低温でアモルファスから結晶への固相反応で結晶化が起きる。また、結晶成長中に放射光を1mm×1mm程度に絞ることにより、放射光ネッキングが起こる。この特性に注目し、高効率太陽電池材料として用いられる大面積シリコン単結晶や多結晶を創製するための機構を提案した。また、副産物として、アモルファスシリコンの光劣化機構が明らかになり、これを防止するための新しい方法も提案した。また、これらをカーボン系にも適用し、ほとんど縮退しているsp²構造とsp³構造との双安定性を利用したナノ構造ダイヤモンドや結晶ダイヤモンドの放射光内殻励起による創製法を提案した。

(c) 内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GaNや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ピング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。GaNや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た。また内殻励起によって作ったドナーと結晶成長中にドーピングするアクセプターを1:1で補償させるという内殻励起同時ドーピング法の物質設計を行った。