課題名:超重力場下における固体の原子制御と構造変化 課題番号:2006A1591(BL13XU)

熊本大学大学院自然科学研究科博士後期課程 複合新領域科学専攻衝撃エネルギー科学講座 D1 井口 裕介

§1. はじめに

近年、微小重力を用いた研究が盛んに行われているにもかかわ らず、100万Gレベルの高加速度場(超重力)を用いた物質プ ロセスの研究は未踏の分野として残っている。しかし、熊本大学 では、100万G以上の超高加速度場を高温下で、数日間発生す ることのできる超重力場発生装置(高温・超遠心機)を開発し[1]、 合金系物質において世界で初めて置換型溶質原子の沈降を実現 している。[2.3]また、最近重力場下で結晶微細化することを見 出した[4]。

本研究では"傾斜構造の形成・分解"と"超伝導物性評価"を 目的とした。金属間化合物の Bi₃Pb₇ についての薄板円筒形試料 を用い、Fig.1 に示す日本原子力研究機構(以下 JAEA)にある超 重力装置を使って超重力場実験を行い、その後、回収試料の分 析・観察を光学顕微鏡,EPMA,TEM,SQUID 顕微鏡,PPMS,そし て Spring-8(BL-13XU)による X 線回折法を用いて構造評価、物 性評価を行った。



Fig.1 超重力場発生装置(JAEA)

§2. これまでの研究成果

§ 2−1. 超重力実験

半固溶系で金属間化合物を作る系である Bi-Pb 系合金は古 くより超伝導を示す合金系して知られ、第2種超伝導体であ り、Bi3Pb7 で金属間化合物(ϵ)相をつくる。[5,6]本報告は JAEA にある超重力場発生装置を用い、出発原料は Bi:Pb=30:70(at.%)の金属間化合物 Bi3Pb7 で試料形状 0.7 mm t、 ϕ 5 mm、最大重力 102 万 G、130°C、100 h の実験条 件で実験を行った。Fig.2 に遠心ローター内の試料状態を示 す。

実験後、試料が入ったカプセルを取り出し、重力方向の試 料断面が観察できるように樹脂埋込した。



Fig.2 遠心ローターの断面図

Fig.3にBi3Pb7金属間化合物で試料厚さが0.7mmの光学顕微 鏡写真と EPMA 組成分析結果を示す。光学顕微鏡写鏡写真か ら明らかに可視的に3層に分かれている。高重力側から第1層、 第2層…とする。EPMA 組成分析結果から、低重力側には Bi が析出しほぼ Bi100%の第4層目が確認でき、第2,3層では Pb 濃度がなだらかに傾斜し、Bi と Pb の比が約 50:50at%のとこ ろで第2層と第3層の境界となっている。高重力側の第1層は 組成均一な相になっていることが分かった。



§2-3.透過電子顕微鏡による明視野像観察

東北大金研ナノ支援の協力のもとで観察用に作成した試料を TEM で観察した。[8] 試料作成は FIB を用いて薄膜試料の第 2,3 層の境界部を切り出し、TEM による明視野像の観察を行ったところ 10μ m サイズの結晶粒を見ることができた。さらに拡大観察をしてみると、粒内に部分的に乱れた所が確認され、そこには数~数十 nm サイズの微結晶の集合体が見られた。この試料は融点が低く、この構造がどの段階でできたのか、FIB による構造変化の可能性が課題として残る。

§ 2 − 4. 超伝導物性

BiPb系の合金は古くからその超伝導性について研究されており、Fig.4 に示すように組成比によって 超伝導転移温度(Tc)は 7~9K の値を示し、この試料の組成比範囲の場合、おおよそ 7.8~8.8K である。 合金系は第2種超伝導、Pb単体は第1種超伝導、Bi単体では超伝導を示さない事が知られている。ま た、第1種超伝導体は単原子金属のみにおいて見られ、完全反磁性(マイスナー効果)を示す。第2種超 伝導体はその他の超伝導材料において、条件により部分的に磁束を通す。

そこで、Fig.3 で示した重力場処理した BiPb 組成傾斜材料の超伝導特性を調べるために SQUID 顕微 鏡像を用いて観察した。試料は 4K まで冷却され、FC(Field cooling)10 µ T,FC5 µ T, FC2 µ T, Z(Zero)FC10 µ T,における試料中での磁束状態を観察したところ、いずれの観察条件においても、Fig.3 で示している第2層において明らかに磁束量子が存在しておらず、強い反磁性を示した。これは、条件 によって部分的に磁束量子が存在する第2種超伝導材料である2元系(BiPb)合金において、通常単原子 金属でしか現れない第1種超伝導的な現象で、非常に興味深い現象である。



§3. Spring-8 による放射光 X 線回折法

上記の試料において構造解析を行うために Spring-8 BL13XU 表面構 造解析ビームライン[7]にて放射光 X 線回折パターン測定を行った。前章 までは4層構造として取り扱ってきたが、第4層は非常に薄い領域しか 存在せず、実験上3、4層を区別して測定する事ができなかったため、本 章はこれらの層を第3層として扱う。

測定条件は Table.1 に示すように、 θ =15°、2 θ =16~66 の 2 θ 法で 測定した。2θ法を選択したのは、被測定物が最小100μmの小さな領域 のみのX線照射と十分なX線侵入深さを必要としたためで、X線照射位 置が常に同位置を保つために照射ビーム形状の変化しない 2θ 法を選択 した。ビーム径は試料の各層にX線が収まるように25~50µmに変え、 0.02deg/step、ビーム径(Photon flux の量)によって 3~10sec/step で回折

パターンを測定した。 また、今までの経験より、長時間の重力処理を行った試料には結 晶がある規則を持って重力方向にそろう現象が起こる事がわかって いたため、Fig.5 で示すようにそれぞれ3つの層において放射光入射 方向を変え、微小領域の回折パターンを測定した。第 1,3 層は試料 幅が十分なため重力垂直方向(以下 G⊥)と重力方向(以下 G//)からの 測定ができたが、第2層は約100µmと試料幅が不十分なためG⊥ とG⊥より±60°からの回折パターンを測定した。

Fig.6 は得られた回折パターンから格子定数を導出したグラフで ある。横軸は最大半径点からの距離(um)である。

G⊥<青点>の回折パターンにおいては、ε相の格子定数が、aは重 力方向に進むにつれ膨張し、c はその逆の傾向を示した。この格子定 数の変化は組成比の変化によるものと考えられるが、重力方向に進 む(Pb 比の増加)につれ a,c 共に小さくならず、一般的な現象とは異 なる。

G// (第2層ではG⊥±60°)<赤(緑)点>の入射回折パターンにおい ては第1層において大きい格子歪が確認できた。第1層は組成の傾斜が起こっていないので重力もしく は遠心による負荷で重力方向に格子歪が大きく、逆に第2.3層では原子が動いている事により格子歪が 緩和され、文献値と大差ない格子定数が得られたと予想される。



Wave Length	0.9982Å
Photon	19 49 to V
Energy	12.42KeV
Beam Diameter	$25\sim\!50~\mu$
	m
	by slit
θ	15°
2θ	$16{\sim}66^{\circ}$
Atten Length	3μ m

Table.1 X 線回折測定条件



Fig.5 X 線回折測定方向について

Fig.7 は試料の第2層と標準試料 Bi、標準試料 Bi₃Pb7の回折パターンである。第1層では一般的な回 折パターンであったが、第2、3層、特に顕著に第一種的超伝導を示した第2層で重力垂直方向からの 回折パターンにハローを含むブロードな回折パターンが得られた。このブロードピークについて Scherre の式より結晶子サイズを推定したところ、約 1nm という非常に小さい値となった。また、この ピークは Bi₃Pb7金属間化合物の ϵ 相に非常に近いが面間隔で 0.04Å小さい。

また、53°付近に ε 相と思われる異常に強いピークが確認できた。ブロードに見えるが強度が強いた め半値は他のシャープなピークとほぼ同等である。これは第2層領域のほかの場所でも確認でき、この ピークについて今後解明する必要がある課題である。



Fig.7 第2層のX線回折パターン

結晶方位については Fig.8 で示すように G \perp 入射回折パターンからのみ ϵ (n 0 0)が確認できた。これ は六方晶である Bi₃Pb7 金属間化合物の ϵ 相が G//方向に c 軸が 1 次元的にそろっている事を示し、Fig.8 で示したように重力起因の格子歪により格子定数 c が全体的に小さくなっているものと考えられる。

また、第1層のG⊥ではaが縮み、cが膨張している。これは第1層がBiPbの比が一定で、組成傾斜がまだ起こっておらず、より長時間実験を行えば傾斜が予想される領域であり、組成傾斜が起こっていない場所は重力場を除去した後でも原子スケールの大きな格子歪が残るということが分かった。

これらの結果は今まで我々が利用していた汎用 X 線回折装置では解明できなかったもので、本実験により有用なデータが得られた。



§4. まとめ

超重力場処理した Bi₃Pb₇ 試料の SPring-8 X 線回折パターンより、特に 2 番目の層はアモルファス 的なパターンや配向性を示唆するピークが観察できた。TEM 観察よりナノサイズの微結晶集合構造、 放射光 X 線回折ブロードパターンよりアモルファスライクで、かつ異方性を持つ特徴的なナノ結晶構造 が確認でき、これにより第 2 層のみ第 1 種的な超伝導性が現れたと考えられる。また、組成傾斜が小さ い第 1 層では格子の歪みが示唆されており、結晶に対する重力場の効果を探る手がかりになると考えら れる。

参考文献

[1] T. Mashimo, S. Okazaki, and S. Shibazaki: Rev. Sci. Instr, 67, p3170 (1996). [2] T. Mashimo, S.Okazaki, and S. Tashiro, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 36, p498 (1997). [3] T. Mashimo, T. Ikeda, and I. Minato, J. Appl. Phys. 90, p741 (2001). [4] X.S. Huang, T. Mashimo, M. Ono, T. Tomita, T. Sawai, T. Osakabe; J. Appl. Phys., 96, p1336 (2004). [5] W.Meissner, H.Franz and H.Westerhoff, Ann. Physik. 13, p979 (1932). [6] YE.G.Ponyatovskiy and A.G.Rabin'kin, Phys. Metal. Metallo. 30, 158-164 (1970).
[7] Spring-8 Beamline Handbook, Surface and Interface Structures, 16 版 48-50 (2003). [8] 文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト ナノ物質材料微細構造解析支援 実績報告書 東北大学金 研 p122 (H17 年度)