

無機材研ニュース

第140号

平成5年7月

局所欠陥不純物解析装置の開発とその応用

近年の先端科学技術を支えるセラミックスや半導体などにおける製造技術は著しく進歩してきており、これは基盤技術である材料の評価・分析技術の向上によるところが大きい。材料の持つ組織や構造は材料の機能や特性に大きな影響を及ぼし、粒界や界面などのいわゆる局所欠陥の不純物分布等の解析が最近極めて重要になってきている。一般にこのような、局所欠陥はナノメートルオーダーの超微細な領域からなり、しかも複雑な組織をしているため、顕微鏡観察をしながらの高精度な解析が必要であり、このためには高性能な局所分析装置の開発が強く求められている。これまでの分析電子顕微鏡は局所分析装置として微細域の組成や構造を解析するのに広く利用されているが、電子源として輝度の低いホウ化ランタン (LaB₆) 電子銃を用いている為、分析感度や分析領域などの点で、超微細領域の高精度な分析には不十分であった。

今回開発した局所欠陥不純物解析装置は、300kVの高電圧を有する高輝度な電子銃を搭載した新型の電界放射形分析電子顕微鏡で、電子ビームの直径を0.4ナノメートルにまで細く収束でき、原子の配列を直視しながら視野に対応した粒界・界面などの超微細域での元素分析や構造解析が高精度に行える、世界一の感度と性能を有するものである。

本稿では開発した装置の特徴と窒化ケイ素の粒界分析などの応用例について述べる。

図1に局所欠陥不純物解析装置の外観写真を示す。装置は電界放射形電子銃からなるTEM本体に、半導体X線検出器とパラレル電子エネルギー損失分光器の構成から成る。

装置の基本仕様と主な特徴を列記すると、

①長時間の使用に安定でしかも操作性の良いエミッ

第3研究グループ 主任研究官 板東 義雄
研究支援室 北見 喜三

ジョン電流が利用できるW(100)をエミッターとした熱電界放射型電子銃を採用している。

②10段加速で加速電圧発生部と電子銃電源を1つのタンクにしたワンタンクの耐震方式を採用している。

③独立の引き出し電極の組み込みにより、電子ビーム径を一定にしたままビーム電流を変化させる事ができる。

④電子ビーム径が0.5ナノメートルでプローブ電流が約0.1ナノアンペアの使用が常時可能である。

⑤試料2軸傾斜(±30度)で点分解能0.195ナノメートルが実現できる。

⑥X線立体角を0.20スラジアンと大きくした超高感度のX線検出方式を採用している。

⑦X線の取出し角度が26度で、ピークとバックグラ

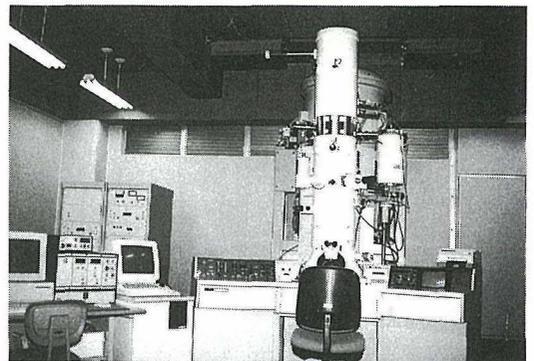


図1. 今回開発した局所欠陥不純物解析装置の外観写真。本装置は300kVの加圧電圧をもつ新型の電界放射形分析電子顕微鏡で、電子ビームを0.4ナノメートルにまで収束して、超微細領域での元素分析や構造解析を行う機能をもつ。

ンド比(P/B)を3500以上の高精度型。また、Be付試料ホルダーの特殊設計仕様。

⑧パラレルEELSの測定分解能が0.9eV以下。

⑨ヘリウムホルダー使用による極低温の分析、STEM像観察などの多岐な使用が可能。

である。

以下に、超微細領域の分析例として、1)窒化ケイ素の粒界層の分析と、2)層状物質の原子層レベル分析、について紹介する。

1) 窒化ケイ素 (Si₃N₄) の粒界層の分析

窒化ケイ素は自動車エンジン部品への応用が期待される構造用セラミックスであるが、1200°C以上での高温強度の低下が実用化への大きな障害になっており、この原因の解明が待たれている。この原因として、焼結助剤として添加した微量な不純物の粒界への偏析によるものと推定されているが、粒界層の厚みが約1ナノメートルと極めて薄い為、従来型の分析電子顕微鏡ではその成分を明らかにすることが困難であった。図2は今回観察に供した試料で1モル%のY₂O₃とNd₂O₃を添加した窒化ケイ素焼結体の粒界組織である。2粒子粒界の粒界層の厚みは約1ナノメートル、3重点は約100ナノメートルの大きさを持っている。図3は図2の2粒子粒界層の拡大像(a)とその特性X線スペクトル(EDS)(b)である。黒いコントラストをしたのがアモルファス状の粒界層である。この領域に0.5ナノメートル直径の電子ビームを約30秒間照射すると、粒界層に存在するYとNdの微弱なX線信号がはっきりと観測される。これらのX線信号は従来型の装置では検出されなかったものであり、今回開発された装置により初めて測定された。

さて、2粒子粒界と3重点の粒界組成を調べてみ

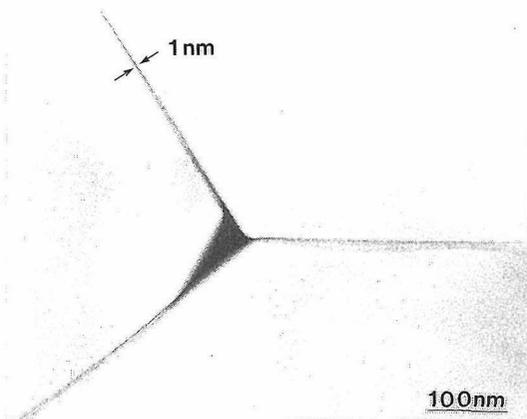


図2. 1モル%の(Y₂O₃とNd₂O₃)を添加した窒化ケイ素焼結体の粒界組織。2粒子粒界の粒界層の厚みは約1ナノメートル、3重点は約100ナノメートル。

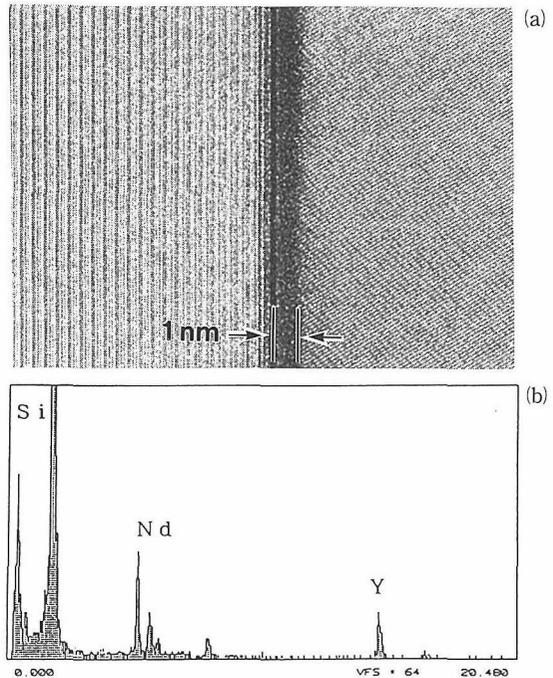


図3. 図2の2粒子粒界の粒界層の拡大像(a)とその元素分析例(b)。粒界層はSiの他に、YとNdのX線信号がはっきりと検出されている。

ると、両者の粒界組成は一定ではなく著しく異なることもまた明らかとなった。即ち、2粒子の粒界はSiO₂量が多く、添加剤であるY₂O₃やNd₂O₃が比較的少ないのに対して、逆に3重点の粒界層はSiO₂量が少なく、Y₂O₃とNd₂O₃が多い事が判明した。このように、2粒子の粒界層の精密な分析が構造用セラミックスの高温強度特性の解明に極めて重要であり、本装置の開発によりこの分野の研究が今後大いに進展するものと期待される。

2) 層状物質の原子層レベルの分析

電子顕微鏡像のコントラストからは一般に原子の種類を判別することは容易ではない。しかし、電子線を原子の大きさ近くまで細く収束し、各原子層列を1層1層分析できると、原子種の識別も可能となる。図4は最近当研究所の君塚らが合成したInFeO₃(ZnO)₁₃の層状構造をもつ新化合物の格子像(a)である。写真中、黒い点列が金属原子であり、In、Fe、Znの識別はできない。図4の(b)と(c)は最小電子ビームを図中のIn層と(Zn、Fe)層に約30秒間照射して観測したEDSスペクトルである。電子線が試料内で約1~2ナノメートルにまで拡散するが、各原子層列からの微弱なX線信号を十分に検出することができる。従って、データ処理技術をうまく組み合わせると、原子列が1~2層域での元素分析が行える

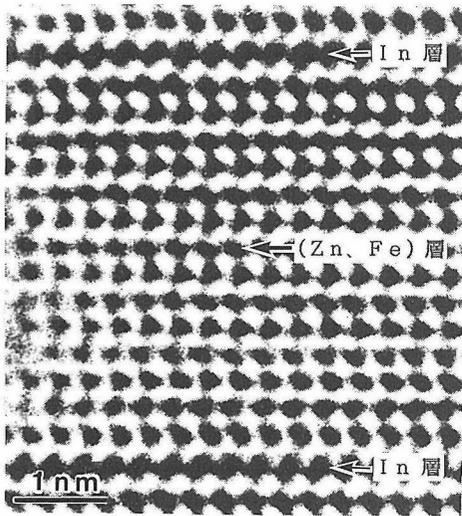
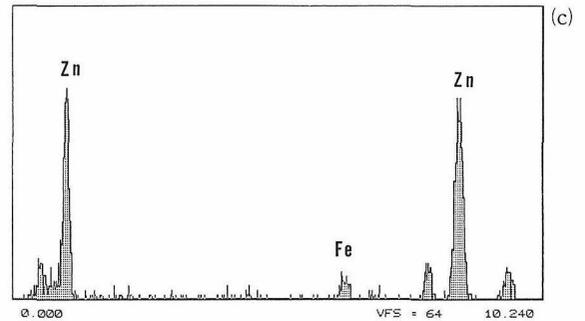
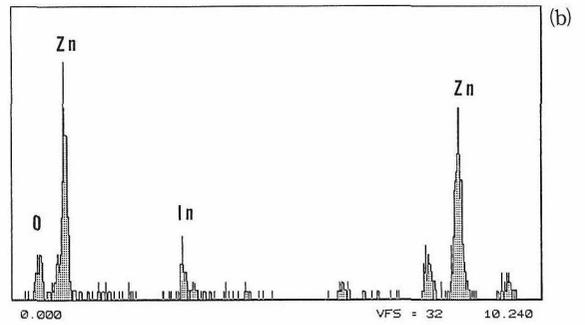


図4. $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_{13}$ の格子像(a)とその分析。(a)における黒い点列は金属原子の配列を示す原子像。In層及び(Zn, Fe)層に最小ビームを約30秒照射して観測したスペクトル(b), (c)。(b)では数十ケのInの原子が十分に検出できている。



ことを示唆している。

今回開発した新型の分析電子顕微鏡は従来型の装置と比較して、X線分析の感度が約100倍以上に向上している。この為、高温超電導の粒界分析から半導体デバイスの界面分析など幅広い材料研究分野における超微細域分析に適用されることが期待される。

また、本装置は電子ビームを原子のサイズ近くまでに収束できるので、分析装置としてでなく原子レベルでの電子ビーム描画装置としての応用も期待される。

なお、本装置の開発は日本電子㈱の協力により行なわれたものである。

光科学の魅惑

特別研究官 江良 皓

光そのものと光と物質が相互に関わる研究領域を「光科学」としておこう。これは光学、量子光学、光による分光学、光物性(一物理学)、光化学、光とりわけレーザー技術、光学的材料の科学が渾然と関与する科学と考えてもよかろう。これは広大な領域となるが、「光の時代」を作っている研究もこうした認識で展開しているように思う。その技術指向領域は光工学となる。この分野にとどまらず、ほかの領域でも「 \cdot 科学」とする領域の捉え方の変化は大学の学部名にも多く見られるようになってきている。

材質、材料の光物性を研究していて直面する問題、使っている研究の道具を元に発想する問題は材料科学の光関連というべきものとなる。「光・材料科学」か「材料光科学」だろうか。本稿では筆者が関与した研究を紹介しながらその一端を記してみたい。

光科学実験の道具立て…魅惑を産んで来たもの

一般的には、光源、分光器、光信号検出器、信号増幅処理器、信号や情報の表示出力器から成る。これらの過去数十年の進化は正に隔世の感を深くするものがある。レーザーと固体素子、コンピューターの効果であるが、特にレーザーは自己増殖的にこの分野を進化させて来た。四半世紀ほど前から研究用レーザーは著しく進歩した。特にありがたいのは波長域、その可変域が広がり、レーザーの独断場である短時間のパルスとそれに伴う高い尖頭パワーあるいは一定空間への大きなエネルギーの集中が可能になったことである。そして何より、安定して使い易くなった。実験室で比較的容易に実現出来る量の桁範囲としてレーザーパルスの時間幅とエネルギー密度のそれは最大の部類に属する。多くの新しい現象を産み、新しい知識をもたらして来ている。

分光器の進歩は華々しいものではないが、プリズ

ムが珍しくなって回折格子が一般化し、良くなり、フォトマルチプライヤーの普及でモノクロメーターが一般化して、明るくなった。近年は検出器が線化、面化するとか短パルス光観測に依じての変化がある。

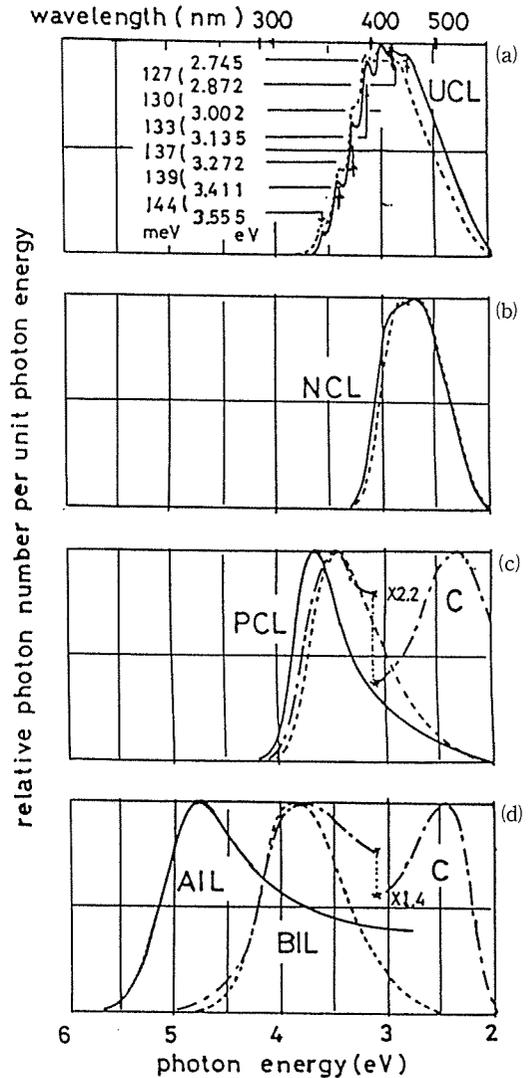
検出器の進歩と多様化は著るしい。40年ほど前にRCAのフォトマルが珍しい貴重品であったのが信じられるだろうか。その光電流を測るのに検流計から直流増幅器へ、そして四半世紀前にはロックイン増幅器が変調分光法を産み、多少遅れてボクサー増幅器はパルスレーザーとの組み合わせで時間分解分光を容易にした。マルチチャンネル検出器、特に時間分解分光でのストリークカメラの登場で測定効率の著しく上がった。こうした検出、信号処理法の進歩は新現象を作りはしないものの、それを幾つも見出して来た。光音響分光法は光の吸収で生ずる熱過程の観測を可能にした¹⁾。X線組成分析像、発光の分光像の観測可能な走査電子顕微鏡は材料研究では大変有効である。

例えばオーディオの世界には手作りから、コンポ、システムコンポまでである。光科学で展開する手法ごとにシステムコンポを求めていたら資金はいくらでも要る。逆にコンポの組み方に知恵をしぼり、今やむしろ得難い小額の資金を工面して手作りを加えれば大抵のことが出来る、新しい手法もそうして産まれる。これはこの世界に魅せられた者の大きな楽しみである。我々の装置系はこの意味で大したものと思う。組み合わせと言えばESRとのそれ等は機器設置の際の配慮で可能にしてあるのが望ましい。

対象とする「試料」を上記の道具で試す対象としてではなく、あえて大切な道具の一つと考えたい。試料との関係は多様である。与えられた物の性質を調べる、その材料評価をする等々。材料光科学の先端を拓くにはマイクロエレクトロニクス様試料作製陣容が身近にあるとよい。人工的微小構造を素子としてだけ見ることはない。またそれは典型半導体だけの問題ではない。むしろ光学材料ならば酸化物等にも新しい発想で取り組みたいものである。筆者等も、酸化物ではないが遅ればせながらこの線の努力をしている。

cBNの現在、材料を産む、エネルギー準位を求め、材料を評価する pn接合のLED作用を示して以来、昨年度まで3年間、当所の特別研究としてオプトエレクトロニクス材料を志向する基礎研究を実行し、現在もその延長の研究を行なっている。

第1図はここで見出した発光帯群である²⁾。バンドギャップが大きなこの材質で可視短波からギャップに至る紫外領域でスペクトルが記録された最初の



第1図

ものである。(d)はLED発光、(a)、(b)、(c)は電子線励起によるものである。いずれも欠陥によるものである。(a)はcBNに広く見られ、生じ易い欠陥によるものと考えた。短波側の構造は基底電子状態に結合している顕著な非調和振動によるものと考えられるが、このように明瞭に出ている例を知らない。この発光はUS-1と改名することにした。(b)、(c)はそれぞれn、p型だけに見られたものである。これらの機構の解明は特別研究の重要な課題であった。とりわけUS-1はcBNに広く見られ、特徴あるスペクトルを持ち、ほかの発光も、この欠陥によることと理解出来ることが多いところから、重要な欠陥による重要な発光と考えて解明を進めている。発光の励起スペクトル、温度変化の観測から欠陥に局在

する基底、励起状態のバンドに対する位置を求めた。こうした試みはcBNでは最初のものである。実は並の発光材料では特に困難ではない励起スペクトルの測定が大変である。現在の結晶は多量の未解明の欠陥を含みそれによって発光効率が極めて低いからである。元来無色透明であるべき結晶はかなりの着色している。前号にダイヤモンドについて紹介があった色中心の様々なものが生じているからである。大掛かりなエキシマー・レーザーとそれで励起する色素レーザー光の第二高調波を用いた。これは大変にエネルギー密度が高いものであり一つ間違えると結晶が破壊する。減光すれば測定出来ない。その狭間を選びながら測定しなければならなかった。低温では、光、電子線励起の場合、発光が突然消失すると言う珍現象が見出されているが、これも多くの欠陥の存在とp、n発光のモデルとで理解出来る。

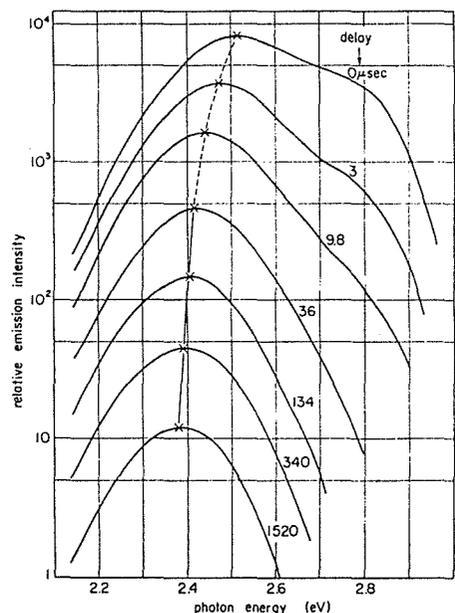
cBNのドナー、アクセプター濃度の制御を高圧力下の結晶作製時にするのは現在殆ど不可能である。そこで東京農工大、須田研究室との共同でイオン注入を試みている。直接の証明はまだ得られていないがp、n発光のモデルを援用すればそれが出来たと考えられる。これも須田研究室との共同でp、n型それぞれについてオーム性の電極を見出し、ホール効果の測定を行なった。

ここでこの材料の可能性について考えてみよう。機能性材料としては半導体としてのものとなろう。ほかにライバルを見出しがたいのが200nm台のpn型LEDである。いわゆる高温半導体も候補であるがこれにはライバルがいる。時に言われるcBNそのものによる青のLEDは総合的にみて他の材料に勝ち目はありそうもない。短波レーザーに至ってはどんな型式にしる殆ど夢物語と思う。余程の完全化、低抵抗化、そしてある種の人工構造化が出来れば電気励起で（それ以外には特段の効用がありそうにないが）そんなことが出来る様になるかも知れない。現在の高圧結晶は多くの欠陥を含むほかその分布の不均在が甚だしい。これを制御する方法を見出さなくてはならない。気相法にしるこのことは大変興味のある問題、そして容易でない問題に見える。基本的特性の解明に必要な光物性研究を行ない、それにより試料の質を評価しつつ、とにかく特徴が生きる材料を目指すと言うのが特研の意図であったが、材料改質に重点をおいてこの路線をたどるのが機能材料化の正道であろう。

材料の系図からすると、cBNはいわゆる化合物半導体であり、その性質はよく調べられている物質の例からかなり予想出来る。材料の完全度が上がり、ドナーやアクセプターが発光に寄与出来るようにな

ると（現在は直接に寄与出来る状態ではないと考えている）、まずはドナーとUS-1やP発光中心との次項に示す様なドナー・アクセプター（DA）ペア型発光が、それらの欠陥を無くせるなら後に示す浅いD、A間のそれ（これは「エッジエミッション」と呼ばれる、ダイヤモンドの慣用は違う）とそのゼロフォノン線群や束縛励起子発光が観測されるようになるはずである。更にはダイヤモンドの様にフォノンに助けられた自由励起子発光も観測されるだろう（現在の結晶について、予測される波長域を探ったがこうした発光は観測されない）。そうするとLEDの効率は今のものに比べ何桁も上がり、半導体素子としても使えるものになるだろう。LEDとしての発光も現在のものより短波に生ずると考えられる。LEDには様々な活用が出て来るだろう。そうした素子が膜として得られれば通常蛍光体と組み合わせる現在とは異なる型のEL板が実現する。はたしてまた何時こんなことが可能になるのであろうか。

励起電子、励起状態の動きを見る 第2図はcBNの先祖格、ZnSの有名な緑の発光をパルス光で励起した場合の残光のスペクトルの時間変化を観測したものである³⁾。いわゆる時間分解スペクトルである。少なくとも固体に関しては我が国で最初のものと思う。この時の装置は手作りのものである。ヒントを得て回転円盤チョッパーの速さを変えての観測に次いで



The time-resolved emission spectra for the G-Cu luminescence of ZnS:Cu,Al at 4.2°K. The times delayed from flash excitation are shown in the figure.

第2図

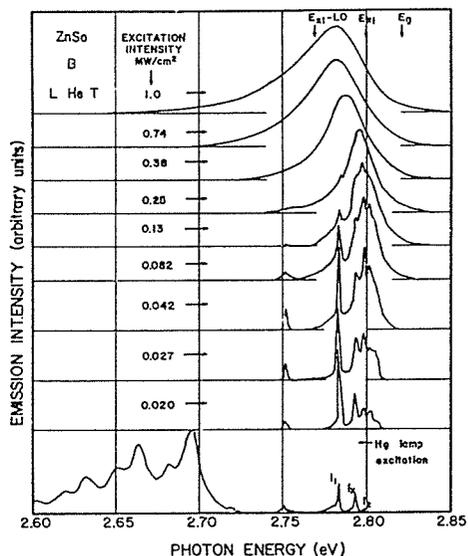
本格的な装置を作った。フラッシュランプを点灯、設定した時間を遅らせて特殊真空管で高圧パルスを作りそれでフォトマルをたき、その出力電流を単にCR回路で積算して記録する方法であった。この発光は二葉より芳しい類いで、古くから知られ今もその類縁がカラーブラウン管の緑ほかに使われている。発光機構は長年解明されなかった。この観測は、当時までに理論的に予測され、GaP、CdSで実験的に示されていたDAペア型と言われたものであることを示すきっかけになった。名の通りドナーからアクセプターへの電子遷移で起こるものである。両者の波動関数の重なりでそれが起こる。両者の距離が近ければ高い確率で、また遷移の結果両者はイオン化するののでそれに必要なクーロンエネルギーの分、近いペアが出す光子エネルギーは大きい。従ってパルス励起後の残光中にスペクトルが動く様に観測されるのである。スペクトルの移動を見たのは興奮させられる体験であった。二種の欠陥の少なくとも片方の電子の波動関数がかなり広がっており、D、A関係があれば一般的なものである。実はダイヤモンドの緑の発光にもこれより前の研究でこの機構が推定されていたが、ZnSで行なわれた上記とそれを確認する幾つかの実験のようなものがいまだにないようである。

時間分解分光は固体内で不純物等の欠陥の間の電気的多重相互作用で起こるエネルギーの共鳴移動等の励起の移動やラマンで化学種の変化を追うとかについて今や当り前の手法になっている。後に示す様に時間分解能は上記から6から8桁も上がった。機器の進歩がそれらを可能にまた容易にしている。

高密度に励起状態を作る 第3図は加圧溶融から育成したZnSeをパルス窒素レーザーで励起した場合に生じた発光スペクトルの励起密度変化である⁴⁾。

これは当時筆者のいた研究室で導入されたばかりのレーザーで束縛励起子の振動子強度増大でも調べようか(この問題は後に当所でCdSeについてすることになるが)との課題のついでに、全くの好奇心でしたと思う。最初は写真甲板に妙なスペクトルとして捉え新発見と思った。後にボックス積分器が入って精度良く測定出来た。この組み合わせの時間分解能は前項の3桁上である。

実はこの種の研究はCdSでなされていた。さらにGe等でもあった。それに照らして自由励起子が強いレーザーで高密度に作られ、それが光電子と欠陥の電子と衝突して生じたものと考えた。あえて言えばZnSeで最初、欠陥電子との衝突について最初の考察かも知れない。スペクトルの変化としては印象的な強い励起下の山型のスペクトルはその寄与と考え



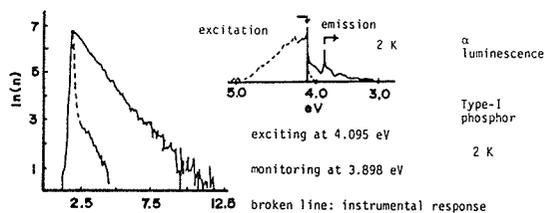
Emission spectra of crystal B taken at LHeT for various levels of laser excitation and for mercury lamp excitation. Band gap energy (E_g), energy of $n = 1$, A exciton (E_{x1}), and its LO phonon replica (E_{x1} -LO) are indicated.

第3図

られる。溶融育成のこの種結晶の完全度は低い。こうした問題はこの道具立てによるものから、モードロックレーザーによる半導体研究まで盛んに行なわれることになる。そして最近ZnSeの注入型青色レーザーの実現でその機構の研究に復活している。

図の最下段は通常の水銀灯励起の場合で、前期のエッジエミッションが2.7eV辺から低エネルギーに、束縛励起子線が2.8eV辺に出ている。結晶がより完全になれば、後者の高エネルギー側に強く自由励起子線が現われる。これ等はいわば将来の完全度の高いcBNの6eV付近より高いエネルギー域のスペクトルの模型である。

高速度の励起状態の変化を見る、道具の新しい組み合わせ 第4図はc-ならぬhBNの発光である⁵⁾。C等がドーブされて生ずる一番短波のバンドでこれはN置換のCによると考えている。この系の発光



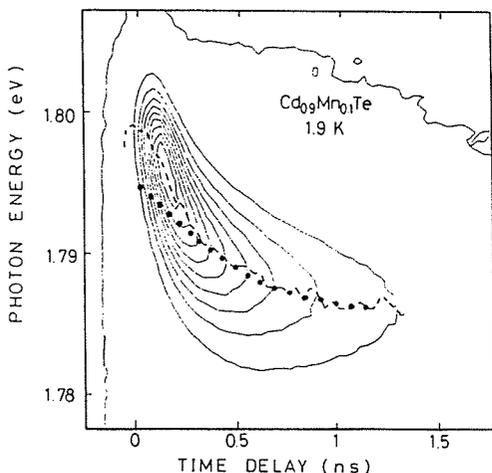
第4図

は消光温度が最高である等の特色を有する。そのスペクトルの不思議な挙動とか色中心の光化学反応あるいはBNへのCの固溶問題に関係してなお究明点を残しているのが残念である。これらの問題性解決は当時は珍しかった選択をして、超短パルス分光系を導入するきっかけとなった。前記のような高密度現象を起こしたり物を壊したりしないで精度よく観測出来ることを意図した⁶⁾。それでCWモードロック色素レーザーと観測信号処理に微弱光に向いている時相関単光子計数法を採用した。実際にはそれでも高密度効果を起こし得る。この例ではモードロック色素レーザーの第二高調波を使ったのと、フォトマルに学会の展示場で知ったマイクロチャンネルプレートフォトマルを時相関光子計数に使ったのが新機軸であった。そのデータが第4図である。光パルスの幅は約 10^{-11} 秒(10ピコ秒)である。

このフォトマルの件はその得失を把握しながら、また浜松ホトニクスとの協力を得ながら、詰めで宣伝が十分でなかったのが残念であった。分子研で発展させられた。通常フォトマルでは光電子の初速分布故に短波長時間分解能が悪くなり、図のような観測は困難である。

なおこのシステムを所固有の問題、例えば微粒子の計測等に適用すべく議論をしたが無勢もあって実行に至っていない。これも残念なことである。

超短時間現象を見る、新しい評価手段とデータ第5図は前項の光源に観測系としてストリークカメラを導入してなされた結果で、半磁性半導体の励起子による発光である。⁷⁾



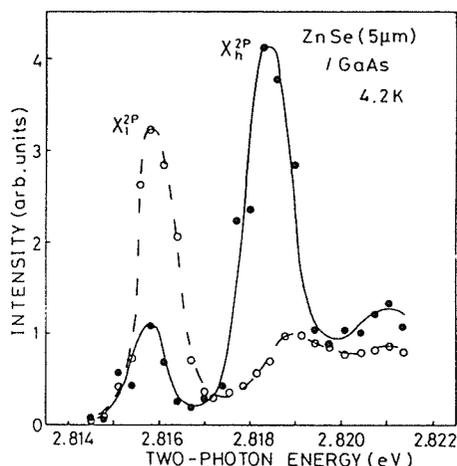
Contour map of time- and energy-resolved luminescence intensity of excitons in $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ at 1.9 K. Dashed line represents energy position of the instantaneous luminescence peak. The calculated peak positions are shown as filled circles.

第5図

この例ではストリークカメラが現象の全体像を明瞭に見せてくれている。貝殻図形はそれぞれの軸についてそれらと面の手前に向う発光強度の等高線を示すものである。ほぼ前項と同じ時間幅の光パルスで励起子が出来その幅以内の時間でそれはこの固溶系のバンドギャップのゆらぎが作っているポテンシャルに捕捉され、ほぼ200ピコ秒内にMnと励起子のスピン交換で磁性ポラロンが形成され、それ以後それが音響フォノンを放出してより低い局在状態へ移りながら消失してゆくと解釈している。材料評価に利用する立場から見ると、この例のような限られた条件が必要ではあるが、組成や界面の出来の「むら」を見る手段になるはずである。

近年時間分解測光の時間分解能はその限界の 10^{-15} 秒台になっている。

多光子過程、評価手段と成るべき手法とデータ第6図はGaAs上にMOCVD法でエピ成長させたZnSe薄膜(東工大、柗元研究室製)の二光子吸収スペクトルである⁸⁾。



Two-photon absorption spectra of the $5\ \mu\text{m}$ thick ZnSe film for the $E \perp z$ (●) and $E \parallel z$ (○) configurations.

第6図

これと次の例は北大の井上、南研究室でYAG励起のTiドーブ・サファイヤレーザーの幅約30nsのパルスを用い、マルチチャンネル分光系で前項同様その利点に助けられて得られたものである。二光子吸収では二つの光子が一度に吸収される。前記の高密度励起発光と同じで強い光の照射下で起こる非線形現象の一種である。

吸収を励起子発光の励起スペクトルで代用することで基板の吸収による観測が出来ている。実際入射している光は横軸の半分の光子である。二光子吸

収はその選択則から期待される2P状態の励起子を作る遷移で起っている。二つの山は、膜に生じている二軸性の圧縮歪みで価電子帯頂の縮退が解けて二種の励起子が出来るためである。山の間隔から歪みを見積れる。その歪みの検出感度はX線やラマンよりずっとよいものになっている。

こうした方法も材料評価に応用出来る。二光子遷移を使うと強い基礎吸収内の高い準位を見たり、吸収の強い試料内部の観測が可能になる。二つのビームの重ね方で深さを指定する事も出来る。光源波長の光子の倍のエネルギー状態が観測出来るのもcBNやダイヤモンドには有り難いことである。

まだ新しい現象が見付かる 前項の観測を励起子位置の光を受ける形で行なって第二高調波発生が普通の位相整合条件外で起こることが見出された⁹⁾。励起子への二光子共鳴の効果によるものと考えられる。この方法も材料評価に利用出来るだろう。この研究の延長として、現在ダイヤモンド、cBNについて研究している。

まだまだしなければならぬ身近な問題、広がり続ける可能性 以上のほかに何とか手を染めたかったのは光を材料作製に利用することである。我々の道具のよい活用をとの意図もあり、少しばかり計画している。所として大きな動きはcBN等の気相合成への活用の意図であろう。これには精密な光化学的手法が必須だろう。cBNについてはエキシマーレーザーによるアブレーションで膜を作る試みがあったり、焼結体に穴を開ける試みもある。強い短パルスレーザー光は現存最高速の加熱手段でもある。

懐古の効用、物理か材料科学か この分野で死角の存在に気付かされることがしばしばある。例えば前記のダイヤモンドのペア発光である。あるいは最近話題があるらしいフォトリフラクティブ結晶である。この場合、効率と応答性の向上に関する材料研究上の重要なポイントは光キャリアーのトラップの問題と考えるが、どうやらまともにそれが研究されていない。これは蛍光体の問題として膨大な研究があった。その測定法には最近の進歩もある¹⁰⁾。因にフォトクロミズムも本質はこれである。富士のイ

メージングプレートもトラップとそれが示す輝尽なる古典的な現象を応用した大発明である。

死角が生ずるのは世代や急激に細分化した分野間の断絶、研究の先端への自然な偏りや急な効率追及によるのであろうか。上記は問題や発想はそこらにもある例であろう。こうしたことを扱うはずの光物性研究の先端の関心は何世代か進んでしまっている。道具は新しいものが必要でもcBNの場合も然り。材料の物理あるいは光科学として構えを変えてまともに取り組む必要があると思う。

以上、光科学に魅惑されてさまよった顛末を書いた。魅惑があまねく及んでいるのは間違いなく、当所にも沢山の計画があるように聞く。それ等が動き始めればこの分野の魅惑はいやますことであろう。高密度励起状態の相互作用よろしく、触発し合っそうなって欲しいものである。

引用文献

- 1) 江良皓、応用物理、48, 985 (1979).
- 2) K. Era and O. Mishima, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 162, 555 (1990)
- 3) K. Era, S. Shionoya, Y. Washizawa and H. Ohmatsu, J. Phys. Chem. Solids, 29, 1843 (1968).
- 4) K. Era and D.W. Langer, J. Lumin., 1/2, 514 (1970).
- 5) K. Era, F. Minami, and T. Kuzuba, J. Lumin., 24/25, 71 (1981).
- 6) 無機材質研究所、解散報告書第27号、p. 70 (1981)
- 7) F. Minami and K. Era, J. Lumin., 38, 84 (1987).
- 8) F. Minami, Y. Kato, K. Yoshida, K. Inoue, K. Era, Appl. Phys. Letters, 59, 712 (1991).
- 9) F. Minami, K. Inoue, Y. Kato, Y. Yoshida and K. Era, Phys. Rev. Letters, 67, 3708 (1991).
- 10) E. Nakazawa, Jpn. J. Appl. Phys., 23, L755 (1984).

マールブルク大学に滞在して

第6研究グループ 主任研究官 和田 芳樹

1992年3月より1年間、つくば科学万博記念財団の海外派遣研究者助成により、ドイツ連邦共和国マールブルク大学にて、研究する機会を得た。

旧西独のほぼ中心に位置するマールブルクは、山

上の中世の城から下を流れるラーン川までの旧市街に、ドイツ最古のゴシック建築の聖エリザベート教会や後期ゴシック様式の旧市庁舎その他の歴史的な建造物、中部ドイツ特有の木組の家が立ち並ぶ大変

美しい町である。人口10万程度の小さな大学町であったせいか治安が大変良く、どんな時間帯でも全く不安無しに町を歩くことができた。

私の滞在したマールブルク大学は、宗教改革の時代に新教の支持者でルターを一時期保護していたヘッセン方伯フィリップによって設立された（1527年）、古い歴史を持つ由緒ある大学である。物理学科は城の直下に位置しており、上には美しい城が見え、下には美しい町中が見渡せる素晴らしい環境にある。

私が在籍した物理学科のゲーベル教授の研究室は、固体の超高速分光、半導体レーザー、GaAsを中心とした半導体物理の三つのグループに分かれ、総勢20数名のスタッフにより構成されている。このうち約10名が固体の超高速分光のグループに属している。このグループは、新しいオプトエレクトロニクス材料開発を念頭におき、低次元系や乱れた系における、ピコ秒、フェムト秒時間領域での励起子の位相緩和、エネルギー緩和、再結合等の研究を縮退4光波混合、時間分解発光測定、ポンププローブ法等により行っている。対象の物質はGaAs系量子井戸、化合物半導体混晶、磁性半導体、アモルファスシリコン、高分子、 C_{60} 等、多岐に及んでいる。

同じ物理学科には、光物理理論のグループがあり、非常に緊密な議論や情報交換が行われていた。この関係は、非常にうまくいっているようであった。実験サイドからすると実験結果の解析の掘り下げの深さ、解釈の信頼性、新しいアイデア等を得るのに大変役立っているようであった。ここにはロシアから6～7人の理論家が長期滞在しており、最近の世界情勢の変化を感じさせられた。

私の研究テーマは、一次元白金錯体、ポリパラフェ

ニレンビニレン、ポリチオフェンなどの一次元半導体の励起子の超高速動的挙動の研究であった。一次元白金錯体においては、乱れた構造中での一次元自己束縛励起子の緩和機構を時間分解発光測定により調べ、自己束縛励起子のサイト選択生成とホッピング緩和による波動関数の収縮が起こっている事を明らかにできた。ポリパラフェニレンビニレン、ポリチオフェンにおいては、時間分解発光測定、ポンププローブ法等により、励起子の緩和の励起エネルギー依存性を調べ、乱れた高分子膜中において励起子がホッピングを繰り返しながら次第に局在していく過程をとらえる事ができた。さらに高分子膜における光の局在化にも実験的検討を加えた。

物理学科の裏門を出るとそこには、木組の家に囲まれた路地があり、その先には、16世紀に建造された市庁舎に面した、旧市街の中心に位置する広場がある。その広場では、四季折々の行事が行われ、ドイツの伝統文化の一端を堪能する事ができた。市内から車をとばすと、すぐ中部ドイツのなだらかな丘陵の続く田園風景が目の前に広がってくる。周囲には小さな村や集落が散在していた。どの家もきれいに手入れされ、窓には花が飾られていた。畑では、春には菜の花が咲き乱れ、夏には牛や羊ののんびり草を食べており、冬には一面に霧氷に覆われた白い世界が広がった。どんなに疲れた時でも、この美しい風景を見ると不思議とまた活力が湧いてきた。

最後に、お世話になったつくば科学万博記念財団の皆様、科学技術庁の皆様、無機材質研究所の皆様、そのほかお世話になった数々の皆様に心から御礼申し上げます。



右からゲーベル教授、筆者、大学院生のレーマー氏



木組の家

外部発表

投稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
3054	Novel etching method for MgO {100} by using a combustion-flame	岡田 勝行・小松正二郎 石垣 隆正・松本精一郎 守吉 佑介	Journal of Crystal Growth 121, 250~253, 1992
3055	Structural Study on Fluorine Doped Bi (Pb)-Sr-Ca-Cu-O Superconductors	李 寿永・小須田幸助 堤 正章・三橋 武文 野崎 浩司・堀内 繁雄 北口 仁・戸叶 一正 松井 良夫・柳澤佳寿美	Journal of the Ceramic Society of Japan 100, 7, 882~887, 1992
3056	HIGH-RESOLUTION TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPE STUDY OF ELECTRON-BEAM INDUCED DAMAGE IN SOME OXIDE SUPERCONDUCTORS		Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 235, 635~646, 1992
3057	Surface and step reconstructions on {100} and {111} planes of diamonds prepared by combustion-flame deposition	岡田 勝行・小松正二郎 石垣 隆正・松本精一郎 守吉 佑介	J. Appl. Phys. 71, 10, 4920~4924, 1992
3058	The structure of conducting and non-conducting homoepitaxial diamond films	H.G. Maguire 加茂 睦和 H.P. Lang・E. Meyer K. Weissendanger H.J. Guntherodt	Diamond and Related Materials 1, 634~638, 1992
3059	Crystal synthesis of smectite applying very high pressure and temperature	中沢 弘基・山田 裕久	Applied clay Science 6, 395~401, 1992
3060	電子顕微鏡—最先端の世界	藤田 武敏 堀内 繁雄	TECHNO NEWS TSU-KUBA (つくば研究支援センター会報) 18, 2~6, 1992
3061	Crystal Structures of the two dimensional antiferromagnets RFe ₂ O ₄ (R=Y, Er) and their magnetic properties under pressure	松本 武彦・毛利 信男 飯田 潤三・田中 翠 白鳥 紀一・泉 富士夫 浅野 肇	Physica B 180 & 181, 603~605, 1992
3062	Pressure-induced Structural changes and charge transfer in Ti ₂ Ba ₂ CuO _{6+z}	泉 富士夫 J.D. Jorgensen 島川 祐一・久保 佳美 真子 隆志・Shiyou Pei 松本 武彦 R.L. Hitterman 菅家 康	Physica C 193, 426~436, 1992
3063	Superconductivity in Pb-Based "1222" Copper Oxides	坂井 直道・前田 敏彦 泉 富士夫・浅野 肇 山内 尚雄	Advances in Superconductivity IV (Proc. ISS '91) 217~220, 1992
3064	Effects of plasma and/or 193 nm excimer-laser irradiation in chemical-vapor deposition of boron films from B ₂ H ₆ +He	小松正二郎・笠松 充男 山田家和勝・守吉 佑介	J. Appl. Phys. 71, 11, 5654~5664, 1992
3065	変調構造を有するピスマス系複合酸化物の表面構造の高分解能電顕観察	柳澤佳寿美・松井 良夫 正田 薫・室町 英治 堀内 繁雄	表面科学 13, 5, 275~278, 1992
3066	Surface phonon and electronic structure of a graphite monolayer formed on ZrC (111) and (001) surfaces	黄 濱・相沢 俊 速水 涉・大谷 茂樹 石沢 芳夫・林 順子	Surface Science 271, 299-307, 1992
3067	Flux growth of Mg- or Rb- doped K _x [Ga _x Ga _{8+x} Ti _{16-x} O ₅₆] single crystals	藤木 良規・渡辺 遵 小野田義人・吉門 進一郎 大鉢 忠・谷口 一郎 泉 富士夫・木下 恭一	Solid State Ionics 52, 347-351, 1992
3068	The crystal structure of the superconducting Copper oxide carbonate (Ba _{1-x} Sr _x) ₂ Cu _{1+y} O _{2+2y+z} (CO ₃) _{1-y} Defects in charge reservoirs and superconductivity	松井 良夫・柳澤佳寿美 石垣 徹・神山 栄 山田 智秋・浅野 肇	Physica C 196, 227-235, 1992
3069	EQUATION OF STATE OF HEATED GLASSY CARBON	関根 利守 T.J. AHRENS	SHOCK COMPRES-SION OF CONDENSED MATER 57, ~60, 1991
3070	Chemical effects in low-energy D ⁺ scattering from oxides	左右田龍太郎・速水 涉 相沢 俊・大谷 茂樹 石沢 芳夫	PHYSICAL-REVIEW 45, 24, 14 358~14 363, 1992

3071	<総論> 最近の顕微法と物質開発	堀内 繁雄	金属 8, 2-5, 1992
3072	Floating Zone Crystal Growth and Phase Equilibria: A Review	木村 茂行・北村 建二	J. Am. Ceram. Soc. 75, 6, 1440~1446, 1992
3073	Protonated Pentatitanate: Preparation, Characterizations, and Cation Intercalation	佐々木高義・小松 優 藤木 良規	Chem. Mater. 4, 894-899, 1992
3074	Charge State of Potassium on Metal and Semiconductor Surfaces Studied by Low-Energy D ⁺ Scattering	左右田龍太郎・速水 涉 相沢 俊・大谷 茂樹	PHYSICAL REVIEW LETTERS 69, 1, 192~195, 1992
3075	Sintering and microstructure of silicon nitride prepared by plasma CVD	石沢 芳夫・二木 昌次 守吉 佑介・仲田 俊夫 浴永 直孝	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 27, 4477~4482, 1992
3076	Systematics of the Lattice Constants in the Homologous Compounds, (RMO ₃)(M'O)m' by the "Extended Vegard's Law"	白鳥 紀一・君塚 昇	JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY 99, 243~257, 1992
3077	Electron Microscopy Study of Twins in Martensite in a Ti-50.0 at % Ni Alloy	音田 哲彦・板東 義雄 大場 隆・大塚 和弘	Materials Transactions, JIM 33, 4, 354~359, 1992
3078	「Mac Tempas」マッキントッシュ用高分解能電顕像シミュレーションプログラム	松井 良夫	日本結晶学会誌 34, 260~263, 1992
3079	マイクロ波プラズマ法によるダイヤモンドの気相合成	加茂 睦和	核融合研究 68, 2, 131~139, 1992
3080	High-pressure synthesis of perovskite-derived compounds in the Sr-Y-Cu-O system	小野 晃	Physica C 198, 287~292, 1992
3081	Synthesis of Sintered Diamond with Calcium Carbonate and its Physical Properties	赤石 實・神田 久生 山岡 信夫	Journal of Hard Materials 3, 2, 75~82, 1992
3082	相転移	貫井 昭彦	21世紀へ羽ばたくセラミックス 131~135, 1991
3083	Angle-resolved photoemission Study of the Surface State on TiC(111)	枝元 一之・穴沢 俊久 持田 篤志・板倉 時生 宮崎 栄三・加藤 博生 大谷 刺激	Physical Review B 46, 7, 4192~4197, 1992
3084	Unified Setting and Symbols of Superspace Groups for Composite Crystals	山本 昭二	Acta Cryst. A48, 476~483, 1992
3085	Applications of high-resolution and high-voltage electron microscopy to high-Tc Superconductors	松井 良夫・柳澤佳寿美 堀内 繁雄	Electron Microscopy 92 EUREM 92 2, 11~15, 1992
3086	酸化物超伝導体の構造崩壊過程を高分解能電顕で観る	松井 良夫・柳澤佳寿美	表面科学 13, 7, 436~440, 1992
3087	8GPa常用ベルト型超高压合成装置の開発	山岡 信夫・赤石 實 神田 久生・大沢 俊一 谷口 尚・清 晴彦 福長 脩	圧力技術 30, 5, 249~258, 1992
3088	Distribution of Oxygen Atoms in a YBa ₂ Cu ₃ O _{6.4} Superconductor Visualized by Ultra-High-Resolution Electron Microscopy	堀内 繁雄	Jpn. J. Appl. Phys. 31, 9B, L1335~L1338, 1992
3089	Zero-Bias Resistance Peak in Oxide-Semiconductor Junctions	田村 和明・宮川 宣明 嶋田 大介・赤羽 隆史 津田 惟雄	Jpn. J. Appl. Phys. 31, 9B, L1322~L1324, 1992
3090	Electron emission from He ⁺ interacting with a Cs overlayer on W (110)	左右田龍太郎・速水 涉 相沢 俊・大谷 茂樹	PHYSICAL REVIEW B 46, 11, 7315~7318, 1992
3091	Electronic structure of the (1×1) oxygen overlayer on TiC (111): Angle-resolved photoemission Study	石沢 芳夫・村田 篤志 林元 一之・板倉 時生 穴沢 俊久・加藤 博雄 宮崎 栄三・加藤 克夫	PHYSICAL REVIEW B 46, 11, 7127~7131, 1992
3092	Structures of SrV ₆ O ₁₁ and NaV ₆ O ₁₁	菅家 康・加藤 克夫 室町 英治	Acta Cryst. C48, 1376~1380, 1992
3093	サイアロン	三友 護	構造用セラミックスの進展 展開(関東レリサーチセンター・TRC R&D LIBRALY) 172~184, 1992

運営会議

(以上、平成5年6月22日付)

6月14日、第125回運営会議が、
1) 平成6年度重要施策について
2) 無機材質研究所長期計画について
の議題で開催された。

研究会

5月12日、第60回結晶成長研究会が「光誘起屈折性結晶に関する研究動向について」の議題で開催された。

5月13日、第1回先端材料研究会が「熱プラズマの最近の進展」の演題で開催された。

5月21日、第2回先端材料研究会が「熱プラズマCVD法によるダイヤモンド合成」の演題で開催された。

5月26日、第6回金属硫化物研究会が「低次元固体の設計」の演題で開催された。

人事異動

富田千秋 (管理部会計課長)

辞職

広瀬博 (金属材料技術研究所管理部企画課専門職) 管理部会計課長に昇任

(以上、平成5年5月17日付)

小見南正隆 (防災科学技術研究所先端解析技術研究部情報解析室長)

管理部技術課長に昇任

植田秀史 (管理部長)

管理部技術課長の併任を解除

受賞

外国人の来所

1. 来訪日時 平成5年4月12日
来訪者名 南アフリカ共和国 Mr. Christo C. Prins他1名 駐日南アフリカ共和国大使
2. 来訪日時 平成5年5月21日
来訪者名 Prof. P. Baumard
フランス

海外出張

未知物質探索センター主任研究官小玉博志は、「第3回イオン交換プロセスに関する国際会議に参加・発表及び大学訪問」のため平成5年4月2日から平成5年4月11日まで連合王国へ出張した。

第1研究グループ主任研究官渡辺明男は、「第4回HIP国際会議に出席・発表及び研究所・大学訪問」のため平成5年4月18日から平成5年4月26日までドイツ連邦共和国及びベルギー王国へ出張した。

第8研究グループ主任研究官加茂睦和は、「第4回ダイヤモンド・ダイヤモンド状及び関連物質に関するヨーロッパ会議組織委員会出席及び大学訪問」のため平成5年4月27日から平成5年5月4日まで連合王国へ出張した。

第4グループ主任研究官泉富士夫は、「米国結晶学会'93年会出席・講演及び研究所訪問」のため平成5年5月23日から平成5年6月3日までアメリカ合衆国へ出張した。

表彰者名	表彰名	表彰の内容	表彰年月日
佐伯 正宣	科学技術庁長官賞 (業績表彰)	硫化物の合成に関する研究において、硫黄分圧制御法を用いて遷移金属の三元系硫化物合成を可能とするなど、基礎的な硫化物研究の進展に貢献した。	平成5年5月19日
左右田龍太郎	〃	低エネルギーイオンを用い固体表面における電子遷移機構の解明を行い、表面原子の結合状態を解析する新たな手法を確立し、表面科学分野の発展に貢献した。	〃
宮沢 靖人	〃	単結晶引上装置に新たな制御手法を導入することにより、高品質酸化物単結晶の育成法を確立し、材料開発の進展に貢献した。	〃
増田 安次	〃	加圧雰囲気単結晶合成炉に関し優れた改良を行い、高融点物質・高蒸気圧物質の単結晶の安定育成を可能とし、研究業務の進展に貢献した。	〃

発行日 平成5年7月1日 第140号

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN INORGANIC MATERIALS

〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番

電話 0298-51-3351