

金属典型元素カルコゲナイド に関する研究

1991

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第66号

金属典型元素カルコゲナイドに関する研究 報告書 正誤表

場所	誤	正
目次の2ページ目、 5. 4 7. 3	2光子過程分光・・・ ・・・作製・・・	2光子共鳴過程分光・・・ ・・・作成・・・
p. 3、表2の 数値、 今後の測定で、 書き換えられる ものもあろう	3 3 5 1 0. 1 5 4 7 7 4 6 4 2. 8 2 4 6 4 6 1 1 6 2 0 0と4 1 3 3は入れ替え 5 4 9 8 6 1	4 3 5 1 0. 1 6 5 4 5 9 5 4 5 7 / 2. 8 2 / 4 5 7 5 8 2 5 6 4 8 1 1
p. 31、左欄、 下方二個所の ()の中	縦点線	縦線
p. 32 5. 4節の題目	二光子過程分光・・・	二光子共鳴過程分光・・・
p. 38、右欄下 方のp. 39の図 6. 7についての 議論と図6. 7	低温と室温の、スペクトルの位置関係と第一ピークの強度関係について、最近のフォトルミネッセンスではこのとは異なる結果を得ている。この結果は再検討の要あり。	
p. 39 図6. 8	縦軸の "potential" をとる。 excited state の曲率を ground state より大きく書いてあるが、むしろ逆であるべきもの。これは模式的なものではあるが。その後の研究によると両状態の関係はこのように単純ではなさそうである。	
p. 43左欄	・・・勢力的・・・	・・・精力的・・・
p. 60左欄	・・・初期・・・	・・・所期・・・
p. 62左欄	・・・したについて・・・	・・・した物について・・・
p. 63左欄	格子で定数	格子定数

誤りなど、お教えいただければ幸いです。

phone:0298-51-3351-ext.413、fax:0298-52-7449、江良。

目 次

1. 研究概要および構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 報告書の概要（研究概要）	1
1.3 研究グループ員構成	1
1.4 研究会	2
1.5 執筆分担	2
1.6 謝 辞	2
2. 課題の意図と経緯	3
3. IIA-IVB-VIB族固溶系薄膜の研究	7
3.1 序論	7
3.2 2-4-6族固溶系薄膜	7
3.3 2-4-6族固溶系薄膜作製装置	8
4. 化合物半導体の結晶不完全性が関与する励起子の緩和 超短パルスレーザー分光系による研究, その1.	11
4.1 序 論	11
4.2 実験装置	11
4.3 不規則性の効果	12
4.3.1 層状化合物GaSeの積層不整の場合	13
4.3.2 GaAs/AlAs短周期超格子の界面揺動の場合	14
4.3.3 半磁性半導体 $Cd_xMn_{1-x}Te$ 中の組成変動の場合	15
4.4 CdSe励起子系の高密度化初段状態が現われた束縛励起子発光の時間応答	16
4.5 一次元白金錯体の励起子緩和	20

5. ZnSe薄膜の新しい非線形分光	
超短パルスレーザー分光系による研究, その2	28
5.1 序 論	28
5.2 2光子励起スペクトル法によるZnSe薄膜の内部歪みの高精度測定	28
5.3 ZnSe薄膜中の励起子共鳴SHG	31
5.4 2光子過程分光による材料評価法	32
6. cBNの光物性に関する研究	34
6.1 序 論	34
6.2 pn接合の注入発光	34
6.3 cBNのカソードルミネッセンス	37
6.4 発光機構についての考察	39
6.5 発光材料としての特徴, 見通し, 今後の課題	41
7. BN系材質に関する研究	43
7.1 炭窒化ほう素 (BC _x N) の研究	43
7.2 菱面体窒化ほう素 (rBN) の合成と高圧相転移	48
7.3 BN薄膜の作製に関する研究	54
8. 酸化物超伝導体に関する研究	61
9. 今後に残された問題	66
10. 研究成果	68
10.1 発表論文	68
10.2 試料提供	70
10.3 特許出願	70
10.4 受賞・表彰	71

1. 研究概要および構成

1.1 はじめに

この報告書は無機材質研究所第6研究グループが「金属典型元素カルコゲナイド」を材質課題として昭和61年4月から平成3年3月まで5年間にわたって行なった研究を報告するものである。

研究の主眼は電子的励起状態がもたらす機能を活用する多くの有用材質を含むこの材質群について重要な問題を研究することにより新しい光材料の創製に寄与することであった。

非常に限られた陣容で進めざるを得ない事情に加え予期しない出来事と資金事情もあって、当初に想定した実行課題に比べると僅かしか達成出来なかった。しかし反面、予期しなかった成果も上ったと考えている。扱っている課題には本来のグループ課題との関連を素直には付け難いものもある。これも所の研究活動の運用上、グループ課題への寄与を念頭におくものの、他日を期して個人の意向を尊重して新しいテーマを探索、育成する慣行によるものと了解されたい。本課題はその意図からすれば続いて大きく育成されるべきものと考えが諸般の事情から区切りを付けざるを得なかった。意図と経緯については2.に、残された問題については9.に更に記す。

ここに報告する事の多くはすでに論文等として発表したものあるいは投稿済みあるいは予定のものであるが、それ以外の説明、議論も書いた。これはこうした報告としては妥当であろう。

1.2 報告の概要（研究概要）

グループ課題に即した研究を2.から5.に記す。

2.では課題の意図を、背景と展望と分野の状況に照らして述べる。更に研究の経緯を記す。

3.では課題の中心にしたいと意図しながら、この期間には材料作製装置の作成と素子案の検討で終わらざるを得なかったが、IIA-VIB族化合物関連で独自の着想に基づいて進めている2-4-6族固溶体系薄膜の研究について記す。

4.と5.では本課題の一つの足場となった超短パルスレーザー分光実験装置による研究について記

す。

4.では半導体結晶の不完全性が励起子の輻射、無輻射過程を動的に、すなわち時間経過としてどう支配しているかを調べた。積層、ヘテロ界面、組成の不規則性が同じ形式の動的過程をもたらしている。束縛励起子の動的過程については新発見を得た。こうした結果は不完全性のキャラクタリゼーションに適用出来る。特定な関心から一次元白金錯体の光励起状態の動的過程を調べた。それと併せてその関連の光物性の研究について記す。

5.では、試料提供を受けながら当所で実行出来ず、客員の南助教授の研究室に依頼して行なわれた研究である。励起子分光学の新規な成果を得た。それとその活用として薄膜評価法について記す。

6.では幾つもの点でグループ課題に深い関連を有するcBNの発光ダイオード動作の実証で始まる研究を扱う。これは予期しなかったものではあるが、専門柄、超高压力ステーションに協力する形で取り組み、課題材質研究の目的の一つに関係がある波及効果の大きな成果を得ることになった。

7.では当課題の下地をなし、当グループ員が長年の蓄積を持つBN系、そしてCとの固溶系あるいは複合系の主として合成についての研究を扱う。当課題に続くグループ課題の素地を成す興味ある結果を得た。

8.は当課題実行中の高温超伝導の発見に即応し、担当者の得意を生かして行なわれた研究である。問題発生後早い時期に単結晶育成、相と特性の相関について成果を得た。

9.今後に残された諸々の問題についての筆者の考えを記す。

10.には諸成果について記録する。

1.3 研究グループ員構成

第6研究グループ

(昭和61年4月～平成3年3月)

総合研究官

江良 皓 (昭和61年4月～平成3年3月)

主任研究官	2. 江良 皓
石井 敏彦 (昭和61年4月～平成3年3月)	3. 江良 皓
佐藤 忠夫 (昭和61年4月～平成3年3月)	4.1 江良 皓
南 不二雄 (昭和61年4月～昭和62年1月, 北大へ転出)	4.2 江良 皓
田中 耕二 (昭和63年7月から, 昭和61年 4月より当グループ研究員～平 成3年3月)	4.3 南 不二雄
竹川 俊二 (昭和63年1月から, 昭和61年 4月から当グループ研究員～平 成2年3月)	4.4 江良 皓
和田 芳樹 (平成2年7月から, 昭和62年 4月採用, 当グループ研究員 ～平成3年3月)	4.5 和田 芳樹
	5.1 江良 皓
	5.2 南 不二雄
	5.3 南 不二雄
	5.4 江良 皓
	6. 江良 皓
	7.1 石井 敏彦
	7.2 佐藤 忠夫
	7.3 田中 耕二
客員研究官	8. 竹川 俊二
八百 隆文 (昭和61年4月～平成2年3月)	9. 江良 皓
舛本 泰章 (昭和61年5月～平成3年3月)	10. 江良 皓
南 不二雄 (昭和62年4月～平成3年3月)	
中沢叡一郎 (平成2年4月～平成3年3月)	

1.4 研究会

光科学研究会

- 1) 昭和61年5月26日
“人工超格子関連の課題を探る”
- 2) 昭和62年3月2日
“半磁性半導体の励起緩和”
- 3) 昭和63年3月28日
“化合物半導体・不完全中心の関与する励起
子ダイナミックス”

1.5 執筆分担

1. 江良 皓

1.6 謝 辞

この課題研究の実行に当たり多くの方々の協力を得た。客員研究官には文字通り準職員として実質的な協力をいただいた。八百 隆文 現広島大学教授にはMBE結晶を提供していただき度々討論に参加していただいた。舛本 泰章 筑波大学助教授には結晶をいただき、討論や実験への助言をたまわった。南 不二雄 現北海道大学助教授には転出後も実験の実行を初め、度々の討論、助言を得た。中沢 叡一郎 工学院大学教授には3.の研究において度々の討論のほか、装置の設計、作製を一緒にしていただいた。皆様に深く御礼申しあげる。

2. 研究の意図と経緯

物質名としてあまりなじみのない「金属典型元素カルコゲナイト」なる名称でくくった材質を課題としたのは以下の理由からである。第一に光機能材質研究を主題とする研究の舞台として意味のある一群と考えたからである。物質が電子的な励起状態になることによって生ずる機能を活用する材料としていわば古典的な一群である。第二にすでに遷移金属カルコゲナイトを対象とするグループがあったからである。主成分、母体は金属典型元素のカルコゲナイトであるが、ドーパントとして遷移金属を含むものは重要な対象材質である。第三に研究所発足当初は容易に可能だったように特定材質を中心にかなりの的をしぼることは構成員の研究の現状と導入出来る装置の見通しから不可能と考えたからである。所にはこの種の計画はなかったために、しぼるべき課題や方向はもしあるならば次の段階のこととして、まずは活動をするのが先決と考えたのである。

テーマ提案書から表2.1に対象化合物の一覧を、表2.2にその特徴、現状、研究点の一覧を転載する。蛍光体としてのZnSはすでに1866年にその発光性が研究されており、その系統は今もTVの表示の青、緑成分用の最良の材質である。CaSの系統は近代的発光材料研究の最初の対象と言ってよく、

これについても今EL蛍光体の可能性が探求されている。光伝導体としてCdS, PbSは代表物質である。PbSの系統は赤外長波のレーザーダイオード材料でもある。GaSeは早い時期から二次元的電子状態の研究対象であった。これらが多彩な光機能を顕著に示すのは興味ある処である。結晶中のカルコゲン元素によるのであろうか。応用面だけでなく課題材質は固体物理、あるいは固体素子工学涵養の優良地であったのであり、今ではその王座を占める、Si, III-V化合物に先だってそれらの物性理解の基礎をなす概念、作製法、キャラクターゼーション法の開拓が行なわれた。そしてさらに今もIIB-VIB化合物でp, n両伝導型の実現、様々な量子工学材料の研究等で新展開を見せている。

この材質群についてはもう一つの認識がある。それは、酸化物が主力のセラミックスと半導体らしい半導体の境界にある材質と見なせると言うことである。この中でもすでにIIA化合物はイオン結合的で酸化物に近く、IIB化合物は共有結合的で半導体に近い。そしてセラミックス超伝導体の開発にこの観点は関連して来るだろう。

今、光技術は隆盛であり、多くの技術分野で不可欠のものとなっている。ある技術の中での材料の役割の重さを見ると光技術ではそれが極めて高

表2.1

Vib	IIA			IVB		IIB			IIIB	
	Ca	Sr	Ba	Sn	Pb	Zn	Cd	Hg	Ga	In
S	4.41 281	4.30 288	3.78 328		0.29 3351	3.91/ 3.83 326/ 350	2.58/ 515/	496		
Se		3.80 326	3.39 366		0.15 477	2.82 464	1.84/ 713/	-0.242	2.13 611	
Te				0.3 6200	0.19 4133	2.39 549	1.60 861	-0.303		

各欄の数値、上はバンドギャップ (eV at 0K) 下はその波長換算 (nm, IIB-VIBは300Kの値をとる)。IIB-VIBでは、wurtz/zincblende。これより短波は吸収する、発光は長波に出る。

表2.2

	II A-VIB, IV B-VIB		II B-VIB	III B-VIB
結晶型	NaCl型		w/z.b.型	層状
結合型	イオン<共有		ion<共有	共有, van der Waals
現行	電子線刺激蛍光体	光伝導体, 長波赤 外レーザーダイ オード	電子線刺激蛍光体[Zn(Cd)S: Ag], EL材(ZnS:Mn), 光伝導 体(CdS), 光検出材(CdHgTe)	
主要(発)光中心	Pb, Bi, Cu, R.E. (Ce, Eu, Sm...) T.M. (Cu, Mn, ...)		T.M. (Cu, Ag, Mn,), Cl, Al, V _M -Cl R.E. (Tb, ... F化物よし)	
単結晶作製法	光加熱f.z. 真空蒸着	ブリッジマン MBE	加圧下ブリッジマン 昇華再結晶 自己成分溶媒から析出 MBE, MOCVD	ブリッジマン
未知基本知識とパ ラメーター	表2.1の数値の欠落部分 melting point いわゆるバンドパラメーター 殆どのバンド計算 native defect			
目下の光材料問題 と(研究の傾向, 解決のポイント)	基本解明: II B-VIB並に ELカラー化材(良質膜の作 製)	人工超格子の性質	T.M.とR.E.の準位と励起機 構(模索, 新実験, 新理論) 両伝導型は出来るか(精密な 欠陥物理化学的検討<実験, 理論>) 光触媒機構(界面反応の電子 イオン機構<実験, 理論>) 人工超格子作製, 性質解明と 応用 blue LED III-Vより短波のLD ELカラー化(励起機構解明, 製法上の工夫) 高輝度電子線発光材(発光利 得の活用?)	バンド端付近の電子 構造(多形を制 御した高完全度結 晶の作製)
本課題の目標(そ れへの方策, 提案 時)	<ul style="list-style-type: none"> ・単結晶種を増す ・m.p.測定(方法確立) ・基本物性解明(逐次) ・波長可変レーザー(案の 吟味<計算, 実験>) ・光記憶材(案のテスト) 	固溶体成分として	<ul style="list-style-type: none"> ・高純度バルク結晶育成法 (炉の開発) ・単結晶膜の作製(方法の選 択<光(MO)CVD?, 人 工材への方途重視>, Mn入 り良質膜) ・新材料案(利得発光材, 光 高速過程利用材へ) 	異方性が強い参考 材料として
	<ul style="list-style-type: none"> ・無ふく射励起緩和機構の解明 ・T.M., R.E.の準位と励起機構(半磁性半導体問題とZnS:Mn問題との関連づけを探ることから) ・パルスレーザー系の拡充と材料関連計測への活用 			
	<p>固溶体について</p> <p>それぞれのMS内の固溶体は大巾な固溶域で古くから存在が知られ実用もされている。TV用蛍光体 ZnCdS:Ag, IVB-VIB LDが代表例である。物質パラメーターを端組成間で連続的に変えられるのは材料設計上非常な利点であり, 人工超格子では必須の素材である。この関連で最近研究されているのは, 種の異なるMS間の固溶体で, 例えばPbSrSではE_gを0.4eVから4.6eV(波長で3100nmから270nm)と変えられる。またMS以外との固溶体として旧知のMn-chalcogenideとのものが物理と応用両面で注目されている。</p> <p>Mn系は上記のとうり重点課題であり, 他は随時問題にする。</p> <p>M酸化物について:</p> <p>MSとは等電子的故に類似点はあるが, 顕著に相違する問題が興味深いCaO, ZnOの光物性のMSとの違いには理解出来てない部分がある。</p> <p>主要課題解決上必要となるときは検討する。</p>			

いように思う。また分光学的研究は、狭義に文字どおり光を用いるものに限っても、材質を微視的水準から理解するための最重要手段である。そしてその応用として分光学的キャラクタリゼーションは材料の品質の評価に最重要な手段の一つである。無機材質研究においてこれらが渾然として新しい材料、現象、手法の開拓を目標に研究活動が行なわれるのは望ましく必要と言ってもよいであろう。実際この課題はそれの定着を狙いとしたつもりであった。しかし、結果は成功であったとは言えない。目標にふさわしい芽は出たものの力のある組織体が形成されるに至らなかったからである。

さて、以上のような意図と展望で出発した。所としても異色の課題故、人の厚味がいかにも薄く補充を意図したものの転出、超伝導への傾斜、課題転換の不調等で、予期の何分の一しか達成出来なかった。

まず、超短パルスレーザー分光はグループ発足以前から順調に進んでいたので一つの柱とすることとした。ただし、励起子問題から新しい問題の開拓への展開が計りたかった。高温計測法、粉体計測法、表面での光成長とその過程の観測、そしてドーパ遷移金属の準位と光電子過程の問題等である。この最後の項の展開が4.3のCdMnTeの延長にあったかも知れないが担当者の転出でひとまずの幕となった。遺憾ながらこのパルスレーザー関係の研究は転出先で行なわれることになる。その結果は5.に記す様に当初の期待に応えるものである。一次元の錯体に関する時間分光は担当者の装置への習熟をかねて行なわれた。それからの展開の成果そのものはその分野に大きく貢献するものであり、併せて報告する。ただしそれへの傾倒の何分の一かは正真に課題の軸に沿って為されるべきであった。対象は沃野であり、想像力をはばたかすに不足はなかった。低次元を目指す指向もあり、着手されたのである。材料学は言わば個性の探索と実現であって、物質名課題はまさにその探求を局限までしようということと理解している。安易な一般化は力の分散化となる。

材料研究にあっては新しい目標をたてて材料を作りながらするのでなければ本格的なものとは言えない。材料作製としてここで新たに取り組む意味、上記レーザー分光を含む物理研究の対象とし

ても不足のないものは何か。その未踏性からしてIIA-VIBと考えた。当初材質データが少なく、ある応用も想定してTe化物を考えた。方法はXeランプ光源の浮遊帯溶融である。幸い当所得意のものであり、改造可能の保証もあった。実際何度か試みた。しかし、よい原料の入手あるいは調整が困難であり担当者の都合もあって挫折した。そこで当初から人を得たら着手すべく考えていたホットウォールエピタキシー法(H.E.法)を用いることを計画した。少なくとも原料の壁がなくなる。更に新規な膜を作り得て、新しい物理の課題も生まれよう、また中古蒸着器を改造すれば資金の壁もなくなる。その設計を始めた段階でcBN問題にぶつかり、これが長く滞ることになる。そして土壇場でcBNがまずまず軌道に乗った状態でTe化物を切替えて、(これは全く突然の着想と言うしかない)3.に記すことを進めた。グループ終結までには最初の日論見の膜が出来ている筈であったが、客員の真摯な協力にもかかわらず、書くとおりの状況である。しかし今後の展開には大いに期待しており、期せずして課題の目標を集約する問題に最後たどりついたと感ずる。

cBNへの参入も予期しなかったものである。pn接合が出来たことを知り、光物性の専門として基本的な光物性を調べることに協力すべきだろうと考えた。今は意識されていないようだが専門は横組織との了解がある。ものは試しと観測してみた注入発光が出てしまい、それからは手を抜けなくなった。

cBNは結晶構造、電子構造共に課題のIIB-VIB化合物と同類であり、後者の最大の目標の一つがpn接合の実現、短波LED、LDの実現であってみれば、正真の関連物質と考えてよい。pn問題を考えればIIB-VIBに還元出来るはずでもある。とはいえ、中心にする予定の固溶体膜が期間内に実現出来なかったのはいかにも残念で、運用の失敗と言わざるを得ない。

グループ長年の課題とは言えBNの合成が半数以上のグループ員により行なわれたのは奇妙に映るであろう。これはしかし恣意ではなく慣行によるものである。

超伝導への取り組みは国策への対処である。それ故の課題に対する優先であって筆者の判断を越えている。これはその範囲で順調に展開した、と

理解している。ゆとりがあったら当課題関連の展 開もあり得ただろう。

3. IIA-IVB-VIB族固溶体系薄膜に関する研究

3.1 序 論

II-VI族とIV-VI族カルコゲナイドの固溶系の研究はII族をB族としたもので1970年代に発表がある¹⁾。しかしIIB族カルコゲナイドは通常共有結合性が半分程混ざった4配位の結合によるzincblendeかwurtzite型結晶であるのに、PbS等は6配位の食塩型結晶構造なので同じ結晶構造をとるIIA族カルコゲナイドの方が広い範囲の固溶体を作り易いと考えられる。(以後、簡単のためにこのIIA-IVB-VIBを2-4-6と記す。) 実際この期待を理由の一つとして1980年代からこの系の研究が発表されている。提案時にこの系に関心を持ち、最後になって着手することになった事情は2.に記したが、要するに様々な考えがそこになってまとまったからである。専念まなならず作製装置の設計に半年、その後半年、作製組み立てが完成しないうちに課題は終了せざるを得なくなった。この計画の成否について一抹の不安があるものの、課題継続の如何によらずそれを見届ける価値があると考えるのでここにそれらを記録することにする。

3.2 2-4-6族薄膜

図3.1は $Pb_{1-x}Sr_xS$, $Pb_{1-x}Ca_xS$ の組成と光吸収から求めたバンドギャップの関係である²⁾。この系を初めから進めているH. Holloway等の研究の引用に光の領域別と彼等のデータからp, n両伝

導型の得られる領域(網かけ)を書き加えた。図3.2は同じく彼等からの引用で組成と格子常数の関係である²⁾。彼等は太陽電池材としての期待から研究を始めている。

我々がこの系に手を付けることにした理由は以下の通りである。

- 一つの固溶系でこれだけの、エネルギー範囲を変えられる系はほかにないだろう。その幅は一桁余に亘る。3成分に限定すれば間違いなく最大であろう。4成分にすればIIB-VIB族化合物、あるいはIII-V族化合物であるかも知れない。
- そしてそれが紫外から赤外におよび、光材料の要求される重要領域をカバーしてる。
- しかもSrによる系ではPbとSrのイオン半径が近いことから組成変化、したがってバンドギャップ変化に対して格子常数の変化が少ない。端と端で1%程度である。ヘテロ接合、多層の膜構造の作製に好都合である。結晶化容易なPbSを基板に出来る。
- 実際多層膜による量子構造材料には様々な新規な有用性が期待出来る。
- 片方の成分であるCaとSrのカルコゲナイドは良い発光中心となる稀土類元素を良く光らせる母体として知られている。こうした性質が量子工学的に作る母体との関係で変調設計出来る

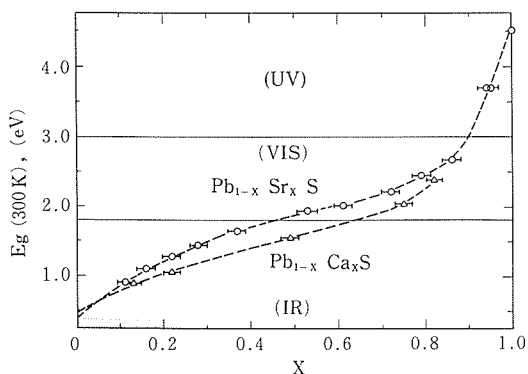


図3.1 文献2)から、Ca, Sr系2-4-6固溶系の組成に対するバンドギャップ。

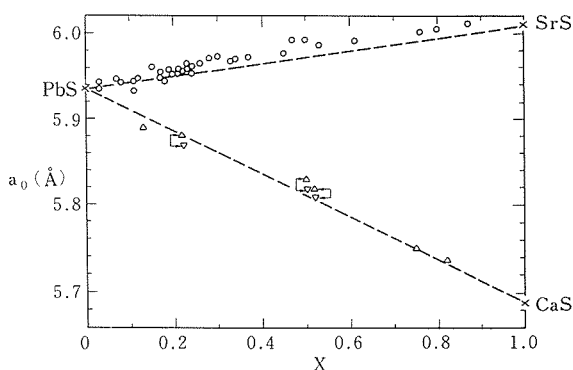


図3.2 文献2)から、Ca, Sr系2-4-6固溶系の組成に対する格子常数。

だろうことは極めて魅力的である。稀土類ドーブについてはIIB-VIB族化合物等ほかの系では色々問題がある。

- f) 稀土類, d遷移元素のf, d電子の半導体的結晶の中での準位とそれと結晶状態の間の電子遷移の問題は長年の光材料の問題であると共に今改めて物理の問題になっている。前項に記した事は素子としてのほかにこの問題の実験変量域を用意することになると考える。
- g) Ca, Srのカルコゲナイドは古来多彩な発光性で有名であり, 有力なEL青材料候補でもある。前々項の問題と重複する部分もあるが, これらへのPbSの固溶, 多層膜化の効果も興味深い。

当初の実験はSr, CaのカルコゲナイドとPbSとの固溶系に限る予定であるがBa, Sn, Se, Teは当然含めての系と考えてよい。ただし, Ca, SrとPbSの組み合わせはバンドギャップを出来るだけ大きくとることと, 材料としての化学的安定性から一番価値があるように考える。この二つについてのちがいはCa系では端組成間の格子常数の幅がSr系の5倍近いことである。

この系による素子としては系の特色を生かして前記の様なドーブを量子工学的な発光素子のほか傾斜バンドギャップによる光記憶素子等の実現を目標にしている。

3.3 2-4-6族薄膜作製装置

この膜の作成法として, 「ホットウォール・エピタキシー」法^{3,4)}を用いることにした。2.に記したようにIIA-VIB族化合物を作る唯一の実行可能な方法と考えて装置設計をし始めていたのがきっかけであるが, この材質のこの段階の実験に向いていると考える。

IIA-VIB族研究ですでに59年に成分元素の蒸着化合による膜作製と分光測定を見事に組み合わせた報告がある⁵⁾。他方PbS系について我が国のホットウォールエピタキシー法を先導している静岡大藤安教授のグループが多くの報告をしている。最近 $Pb_{1-x}Sr_xS$ 系の二重ヘテロ構造レーザーも作製している⁶⁾。ただしp, n両型が可能な赤外領域のものである。

ホットウォール・エピタキシー法は実行形態を見ると明確な規定が困難になるのであるが, 作製

物の平衡蒸気に近い状態を作ることを目指して基板上にホットウォールに囲まれた空間を設けて蒸着をする方法と言えようか。多くの場合MBEの様に成分を各々別の蒸発源から供給する。また, 基板を二系統以上の蒸発系の間を移動させて超格子等の多層膜を作っている。作製装置は簡単ではないが古い蒸着器があり, 工場の助力があれば製作可能であり, 我々もそうした。ただし人手がない状況では, また荒唐無形の妙な超格子案ではないのであるから課題柄当然の資金さえあれば外注すべきものであったろう。

装置設計上留意したこと, その対策は次の通りである。

- a) 超格子等のヘテロ多層膜, 傾斜バンドギャップを作れること。・・・二系統の蒸発源を持ち, 基板をその間に移動出来る回転機構を設ける。組成を傾斜させるためには蒸発温度を走査させる。
- b) 各蒸発源に必要な成分の原料容器とその加熱部を設けるが各々を交換容易で安価に作ること。・・・CaまたはSr, S, PbS, ドープを別の簡単な容器とし, 温度を独立に制御する。
- c) 各成分の平衡蒸気圧は 10^{-4} mmHgで温度を設定する。・・・上記成分いずれも可能な温度である。
- d) CaS, SrSの蒸気圧は石英の使える温度では非常に低い。PbSの加わったもののデータはない。そこでホットウォール温度は石英の使える $1000^{\circ}C$ 付近とする。
- e) 作製条件探索の効率を上げるため, 基板はその保持移動機構に可能な限り多く設置することとし8個とした。
- f) 作製した試料が湿気に弱いことがありうるので, 真空容器内で封入する機構を設ける。以下に写真について装置を説明する。

図3.3 容器とヒーター, 石英とMo線。後段右からS用容器, ほかの成分の容器, ホットウォール, S容器用ヒーター, ほかの成分用ヒーター, ホットウォール用ヒーター。前段右から, ホットウォールの蓋, ホットウォール底, 成分容器保持板を兼ねる。

図3.4 組み上げた蒸発源。

図3.5 ホットウォールをはずしたところ。

図3.6 蒸発源, 回転基板保持盤等を真空容器に据

え付けたところ。成分容器，ヒーター等は熱遮蔽のためのステンレス塔内にある。その手前のパイプはやぐらの底板の冷却水用。円盤はコンピューター駆動のパルスモーターに

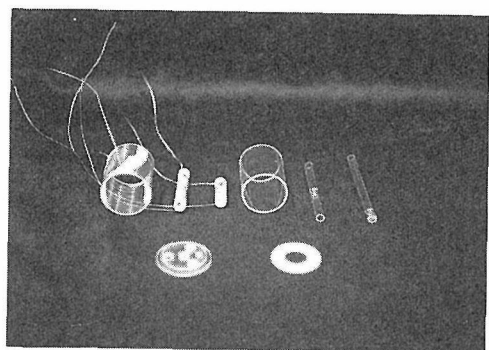


図3.3 成分容器とそのヒーター。

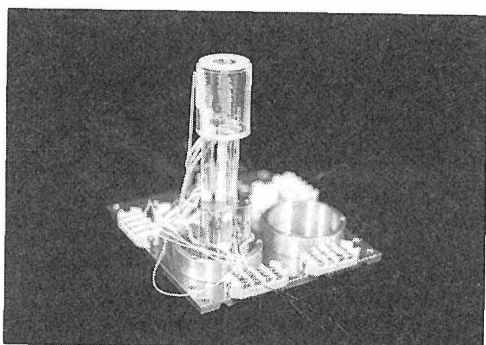


図3.4 組み上げた蒸発源。

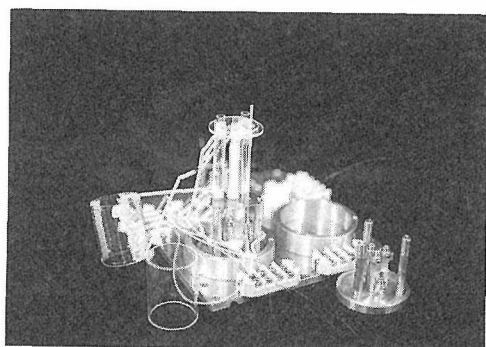


図3.5 ホットウォールをはずしたところ。

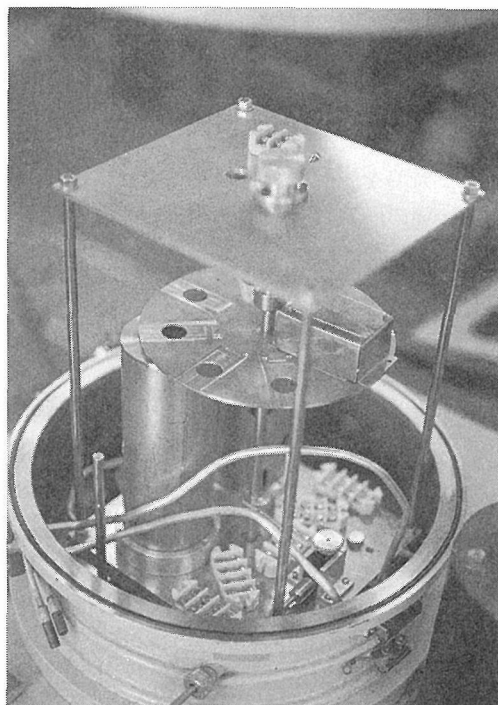


図3.6 装置の中心部



図3.7 装置の全容

より回転，往復運動。

図3.7 装置の全容。右にヒーターのコントローラー，プログラマーのコンソール。真空は液体窒素トラップ付きの拡散ポンプ。

前節で概略を説明した材料を逐次作製する計画である。膜の同定はX線構造解析と発光スペクトルによって行なうことにしている。

この章の研究は客員研究官の中沢叡一郎工学院大学教授と共同で進めているものである。

参考文献

- 1) 例えば，B.J. Sealy and A.J. Crocker, J. Mater. Sci. 8, 1247 (1973), A.R. Calawa, J.A. Mroczkowski, and T.C. Harman, J. Electron. Mater. 1, 191 (1972).
- 2) H. Holloway and G. Jesion, Phys. Rev. B 26, 5617 (1982).
- 3) A. Lopez-Otero, Thin Solid Films, 49, 3 (1978).
- 4) 藤安 洋, 邑瀬 和生, 固体物理, 21, 469 (1986).
- 5) G.A. Saum and E.B. Hensley, Phys. Rev. 113, 1019 (1959).
- 6) A. Ishida, K. Muramatsu, H. Takashiba, and H. Fujiyasu, Appl. Phys. Lett. 55, 430 (1989).

4. 化合物半導体の結晶不完全性が関与する励起子の緩和 超短パルス・レーザー分光系による研究, その1.

4.1 序 論

本章と次の章で扱う研究は標記の分光系によって行なったものである。分光系については次節で説明する。こうした装置系の導入と研究の当初の意図については文献1)に記したように、一言で言えば測定の範囲を広げれば必ず新しいものもたらされるだろうとの期待からであり、筆者が μs から10nsほどまでの時間分解分光を当初から手掛ておりこの次元拡大に格別の関心があったからである。実行の直接のきっかけはhBN:C系のルミネッセンスの高速性を見出したことである。当初の意図には、hBNの高速発光性解明にとどまらず、(a)発光材料の励起後、発光準位に至る機構を解明すること、(b)新しい光と物質の高速現象、高速過程を、(c)またそれを示す材質を見出すこと、(d)以上に加え、距離を時間で計れることを生かして新しい材料計測あるいは材料キャラクタリゼーション法を開発すること等があった。

実際、市販最初期のアルゴンイオンレーザーによる同期励起によるcwモードロック色素レーザーを光源としたが、hBNに必要な波長を得るため多くの光学部品を特別に作る必要があった。時相関単光子計数法による測定記録系による観測系を組み上げたが、それはまだまれな時期であった。

当初の成果の主なもの上げると、(i)hBN:C系の4種のルミネッセンスが高い光遷移確率を持つことを示した²⁾、(ii)その測定に当たり、色素レーザーの第二高調波光を使用し²⁾、(iii)MCPフォトマルをこの方式で用いたこと²⁾ (共に最初の例と思う)、(iv)色素レーザーのタンデム励起により700fsのパルスを発生させ³⁾、(v)その発生機構について理論計算を発表した³⁾、等々を上げることが出来る。これらは前記の(b)、(c)、そして装置開発の研究である。ただし、それとして本格的なものとは言えない。(d)がらみでは粉体による光の捕獲や粒度計測等が興味ある問題と考えたが扱うに至っていない。(a)がらみではIIB-VIB化合物半導体等の励起子の問題を扱った。この章で扱う研究はその延長

線にある問題である。半導体の励起子関連のこうした研究は即キャラクタリゼーションに応用出来る。

モードロックパルスレーザー光の特徴としてそのパルス尖頭出力が非常に大きなことを上げることが出来る。それにより広い意味の光学的非線型現象を調べることが可能になる。実際、高密度励起可能性と現象の高速性とから半導体の高密度励起子の現象の研究が一時期隆盛であった。本章4節の問題はこのことに関係する。そして次章5.では正真の新種の非線型効果の問題あるいはそのキャラクタリゼーションへの利用を扱う。

こうした光源による非線型光学効果の測定は材質への入力を低く出来、高密度電子励起状態、熱等による材料の変質、破壊をさけられるのが利点である。とくにcwモードロック光源によるとその特徴を大きく生かして且つ測定精度も高く出来る。

この10余年にこの分野も定着し、パルス幅も殆ど限界のfs台に達し、その時間分解能を生かした実験も普通に行なわれる様になっている。そもそも必要な実験装置が市販され普及するに至っている。次章では最新の有望な波長可変レーザー光源であるTiドープ・サファイア・レーザーを用いている。

4.2 実験装置

当初のものは、前記の通り時相関単光子計数法による測定系であった。その時間分解能は当所のものではMCPを用いてもほぼ100psであった。電子回路のジッターが原因と考えられる。

本章の研究に用いたものは、同期走査型の流しカメラを観測系にして図4.1に示すように構成したものである。この観測系の時間分解能はほぼ10~30ps、スペクトルが観測出来る波長範囲はストリーク管としてN1643を用いて、ほぼ220から820nmである。この観測系の利点は、スペクトルの時間変化が直接画像として得られること、そしてあるスペクトル点の時間変化あるいは、ある瞬間

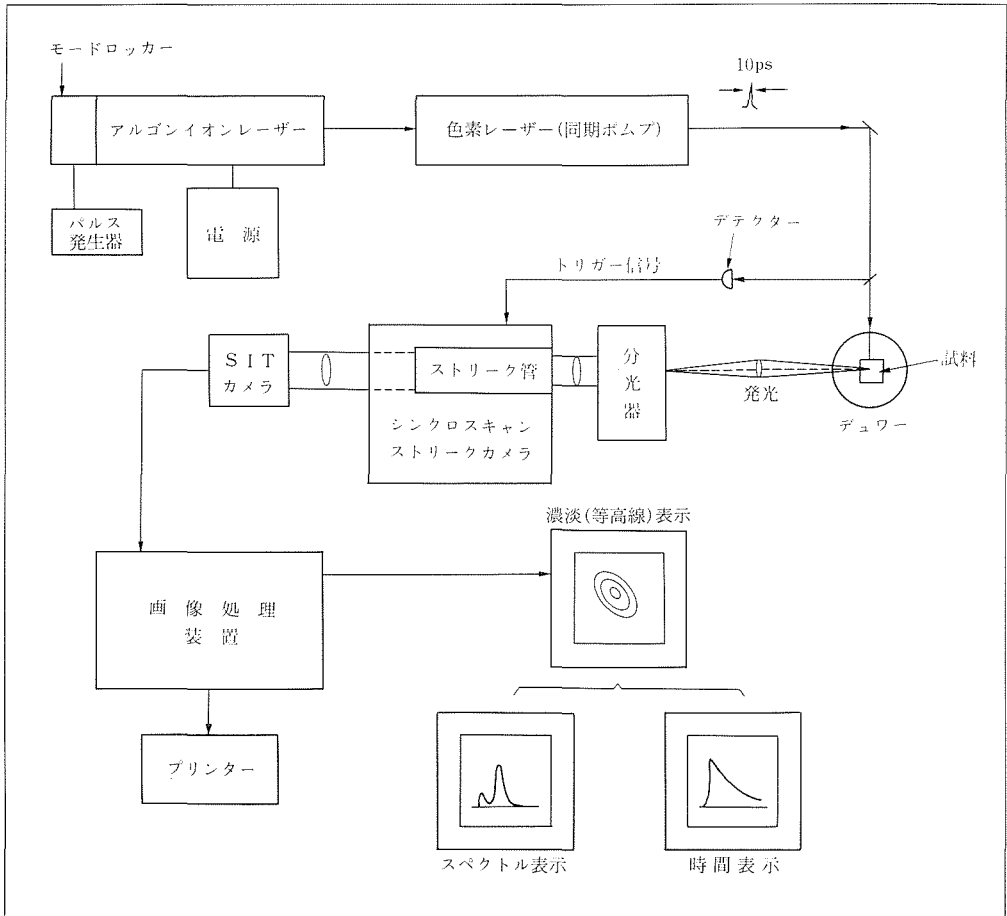


図4.1 超短パルス・レーザー分光装置。

のスペクトルが記憶蓄積されたデータから任意に取り出せることである。スペクトルの画像が直接見れる効用は大きく、観測対象の相互に関連のあるスペクトルの時間変化の全体が見渡せることから、問題に気付かされることが度々あった。本章の研究でもしばしばこの効用のおかげをこうむった。

4.3 励起子の緩和現象で見る結晶の不規則性

良質と思われている結晶にも、詳しく調べるといろいろな不完全性が存在する。結晶の電気、及び光学的性質はたとえ微量であってもこの不完全性に大きな影響を受ける(構造敏感性)。したがって、結晶中の不完全性の研究は非常に重要である。ここでは結晶中の不完全性を光学的方法、特に時間情報を加味した方法で調べた例を示したい。こ

の方法によると不完全性のエネルギー状態だけではなく励起された電子の緩和過程に不完全性がどのように関与するかも同時に判明するので、機能性材料開発の為の重要情報が自然に取得できるということにも注目すべきである。材料の機能はその外からの作用に対する応答、即ち励起と緩和の現象に他ならないからである。

不完全性として、まず、結晶中に存在する不規則性に注目して行った研究から報告することしよう。ここでは、不規則性の代表として、層状化合物の積層不整、短周期超格子中の界面揺動、半磁性半導体中の組成変動の3種類を取り上げ、励起子状態を通して調べた結果を述べる。不規則性が存在する系における電子、特に励起子の動的振舞いには不規則性の種類によらず共通性が存在することを示す。

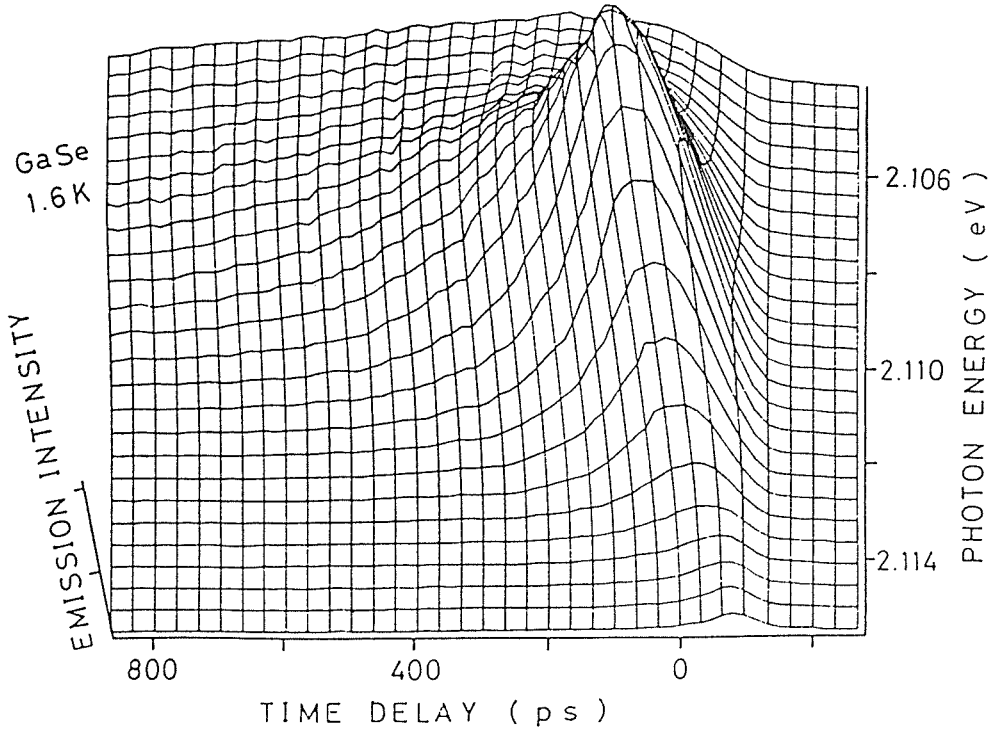


図4.2 GaSeの1.6Kにおける $n=1$ 励起子の時間分解スペクトル。横軸：励起レーザーパルスからの時間経過（単位：ピコ秒），縦軸：光子エネルギー（単位：eV），高さ：発光強度。

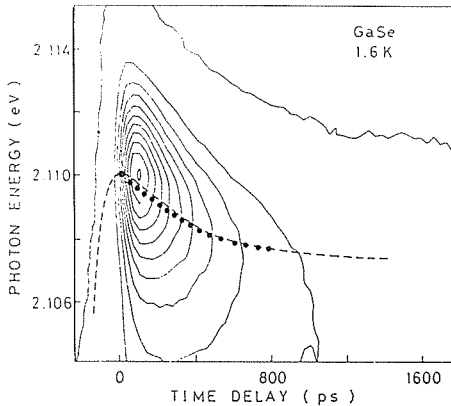


図4.3 図4.2を等高線化したもの。破線は励起子の平均エネルギー $\langle E(t) \rangle$ ，黒点は $\langle E(t) \rangle$ の計算値。

4.3.1 層状化合物GaSeの積層不整の場合^{4,5)}

GaSeのような層状化合物においては、層間の結合力は弱く、積層の不整が起き易い。積層不整が存在する場合には、積層方向の並進対象性はくずれており、励起子は層に垂直な方向には移動でき

なくなる。したがって、このような系では励起子の層内の2次元運動は自由であるが、層に垂直な方向には局在化して、ある層を中心にして数層にしかその波動関数は広がらないと考えられる。このような特異な局在励起子状態のダイナミクスを高速時間分解分光法を用いて調べた。

図4.2, 4.3にGaSeの $n=1$ 励起子からの発光強度の時間・エネルギー変化を示す。 $n=1$ の自由励起子線のピークは約2.11eVにあり、スペクトル幅は約5 meVと他の物質に比べて広いことが分かる。この広がり積層不整により励起子の感じるポテンシャルに広がりがあがるための「不均一広がり」によると考えられる。高エネルギー側では、測定系の時間分解能（約10ps）で立ちあがり、約100ピコ秒で減衰している。従って立ち上がりの時間は ~ 10 ps以下である。低エネルギー側では立ち上がりは観測でき、減衰時間も長くなっている。

時間分解発光スペクトルの重心のエネルギー一位置の時間変化を図4.3中に点線で示してある。重心は初期には 4×10^6 eV/sで、最終段階では 0.7×10^6

eV/sの変化率で低エネルギー側に移動している。このような振舞いは励起子が不均一に広がった線幅内を低エネルギー側に向かって移動していると考えようまく説明できる。励起子がある層に局在し、層に垂直方向の運動が制限されている場合を考える。層の面内方向の運動は自由であるので、このような系での励起子のエネルギー緩和過程としては、次の二つの過程を考えなければならない。即ち、層内と層間のエネルギー緩和過程の二つである。層内の緩和の速さは二次元励起子のエネルギー緩和時間から推定でき、この緩和過程は実験の分解能以下の時間で終了していることが分かった。従って、図4.2、図4.3で示されている数百ピコ秒の程度のエネルギー緩和過程としては層間の緩和過程を考えなければならない。

ここでは層間の緩和過程として、空間的に近傍の、よりエネルギーの低い局在状態にフォノンを放出して励起子が層間を遷移する過程を考えてみた。励起子が、エネルギーが E_b の局在状態から E_a の局在状態へ遷移する確率 $W(E_b, E_a)$ を用いて、 E_a の状態にある励起子の分布数 $n(E_a, t)$ の時間変化は

$$\begin{aligned} \frac{dn(E_a, t)}{dt} = & -n(E_a, t)/\tau \\ & - \int dE_b D(E_b) n(E_a, t) W(E_b, E_a) \\ & + \int dE_b D(E_b) n(E_b, t) W(E_a, E_b) \end{aligned} \quad (1)$$

と記述される。ここで τ は励起子の寿命、 $D(E)$ はエネルギー E の局在励起子の状態密度である。 $W(E_b, E_a)$ の具体的表式は文献4に載せてあるのでここでは省略して、計算結果だけを示すことにする。図4.3中の黒点が理論値である。理論と実験の一致はよい。このことは我々が観測した発光の時間変化はフォノンを放出して局在励起子が層間を移動する過程によってうまく説明できることを意味する。

4.3.2 GaAs/AlAs短周期超格子の界面揺動の場合^{5,6)}

2種類の半導体薄膜を交互に重ねたものを半導体ヘテロ構造超格子という。超格子に於ける不規則性の一つとしては1層程度の界面の揺らぎが考えられる。この界面揺動が作り出すポテンシャル

の変動も励起子状態およびその動的振舞いに大きな影響を及ぼす。ここでは、GaAsが14.7Å、AlAsが20.4Åよりなる層を250周期積層した短周期超格子を用いて励起子の状態及び緩和過程を調べた結果を述べる。

4.2Kに於ける吸収端近傍の発光、吸収及び励起スペクトルをを図4.4に示す。発光のピークのエネルギー位置と励起スペクトルのピーク的位置が大きくずれている。このことは、この物質が間接遷移型であることを意味している。これは吸収スペクトルが1.975eV程度から低エネルギー側に裾を引いていることから確認される。

発光強度の時間変化を示したのが図4.5である。発光強度は時間と共に非指数関数的にマイクロ秒程度で減衰している。このような振舞いは不規則性に束縛された間接励起子からの発光特有のものである。実際この減衰曲線は間接励起子が界面の不均一性によって局在化したとして理論的に予測される時間依存性

$$I(t) \propto e^{-w_r t} / (1 + 2w_r t)^{3/2} \quad (2)$$

でうまく記述できる。ただし、 w_r はランダムポテ

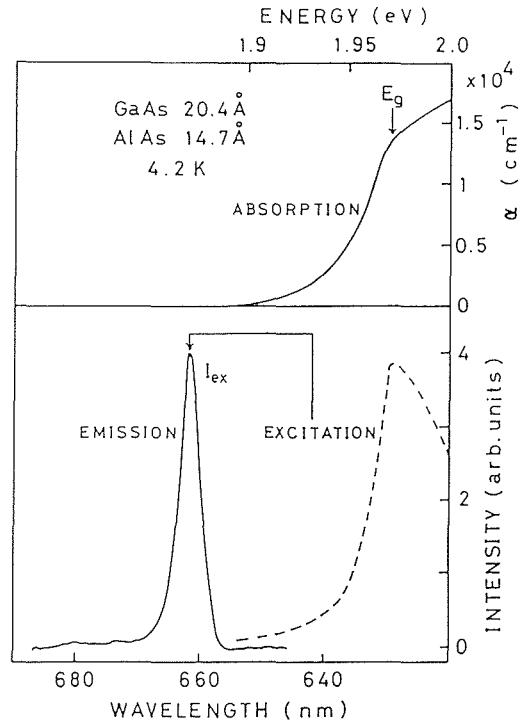


図4.4 GaAs/AlAs短周期超格子の吸収(上)、定常(非パルス)発光、その I_{ex} でモニターした励起スペクトル(下)。直接ギャップを E_g で示す。

ンシャルのために部分的に許容となる輻射減衰率, w_n はその他の過程による減衰率を表す。(図4.5に $w_r = 8 \times 10^6$ /秒、 $w_n = 0.2 \times 10^6$ /秒の時の理論曲線が示してある。)

界面の揺らぎの程度は場所によって異なるので、励起子線はやはり不均一に広がっている。この励起子発光線内の時間・スペクトル分解曲線の15Kにおける結果を図4.6に示す。時間スケールを別にするるとGaSeの場合と形状はよく似ている。時間分解発光スペクトルの重心の位置の時間変化を点線で示した。やはり重心は時間とともに低エネルギー側に移動している。超格子系に於ける励起子発光のこのような振舞いは次のようなモデルで説明できる。

励起子はAlAsに局在したX点電子とGaAsに局在したΓ点正孔よりなる間接励起子であり、低温では界面の揺動に捕えられている。励起子が感じるポテンシャルは界面の揺動の大きさによるので励起子の束縛エネルギーは場所によって異なる。従って励起子線は「不均一広がり」を持つことになる。ある場所に束縛されている励起子がより低いエネルギーの場所にフォノンを放出して移動していく。この過程を仮定すると発光スペクトルの重心は図4.6に示した様に時間と共に変化する。ただし場所の移動はトンネル過程によるとした。この場合も理論と実験の一致はよい。従って上に述べたモデルの正当性が証明されたと考えてよい。

このモデルの正当性は励起子寿命の温度変化によっても確かめられる。格子の温度が上昇するとフォノンの吸収、放出の確率が高まるので、局在していた励起子は他の場所に動き易くなる。その結果無輻射センターに捕獲される確率が高まり、励起子の寿命は短くなるはずである。実験結果も確かにその様になっている。(図4.7)。

4.3.3 半磁性半導体 $Cd_xMn_{(1-x)}Te$ 中の組成変動^{5,7,8)}

半磁性半導体 $Cd_xMn_{1-x}Te$ 中の励起子の緩和過程は磁性イオン (Mn^{2+}) を含まない通常の半導体混晶系中の励起子緩和と多くの点で似かよっている。励起子は組成変動に伴うポテンシャル揺らぎに捕まり局在化する。組成変動量は場所によって異なるので、励起子が感じるポテンシャルも場所によって異なり、それを反映して励起子線のスペ

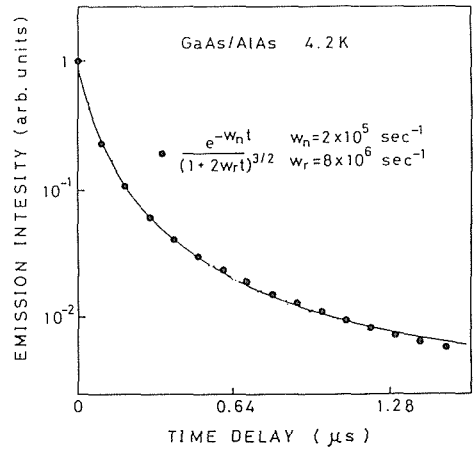


図4.5 I_{ex} 発光の時間変化, 4.2K. 実線は実験, 黒点は挿入式による計算値。

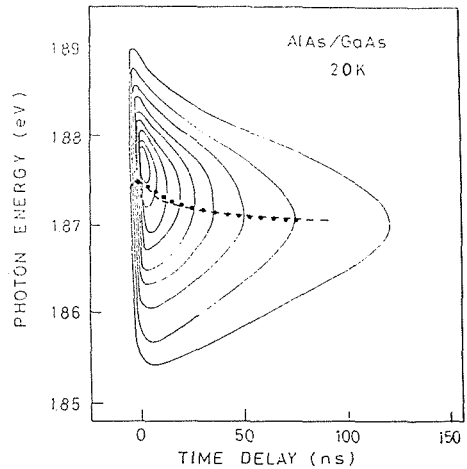


図4.6 GaAs/AlAs短周期超格子の励起子の等高線表示した時間分解発光スペクトル, 20K. 点線は励起子の平均エネルギーの測定値, 黒点はその計算値。

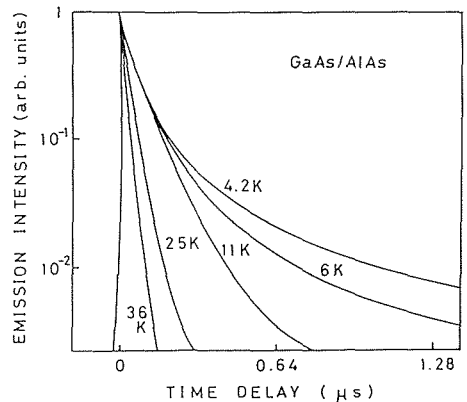


図4.7 温度を変えて観測した, I_{ex} の発光減衰曲線。

クトル幅も「不均一広がり」を持つ。ある場所に束縛されている励起子はよりエネルギーの低い場所へフォノンを放出して移動していく。実験的には不均一幅内を励起子がスペクトル拡散して行くように見える。この振舞いは前二項の場合の振舞いとよく似ている。

更に、半磁性半導体では磁性イオンが存在するため他の半導体混晶中とは異なった効果が期待できる。即ち励起子のスピンと磁性イオンとの相互作用によって励起子のボーア半径内の磁性イオンのスピンの揺らぎ効果である。このような状態は磁気ポーラロン状態と呼ばれている。磁気ポーラロン形成に伴うエネルギーの安定化過程も励起子緩和過程に大きな影響を及ぼすことが期待される。

ここでは $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ の試料1.9Kにおける時間・エネルギー分解発光強度の等高線図を図4.8に示してある。発光スペクトルのピークが時間と共にどのように変化しているかも図中に示してある(点線)。200ピコ秒以内で発光のピークは急速に低エネルギー側に移動している。その後は200ピコ秒以内の変化よりはゆっくりとではあるが更に低エネルギー側に移動している。全体の移動量は12meVに達している。200ピコ秒内の変化は温度、磁場に非常に敏感であるので、この部分が磁気ポーラロン生成に伴う変化であると考えられる。

この系の励起子緩和過程は次のように理解できる。光励起された高エネルギーの励起子は時間分解能以内で運動エネルギーを失い励起子の基底状態に緩和してくる。運動エネルギーが減少するに

つれポテンシャルの揺らぎを感じて局在化する(<10ps)。局在化した励起子と近傍のMnイオンが相互作用して磁気ポーラロンを形成する(<200ps)。この時の安定化エネルギーは初期に局在することにより得た安定化エネルギーよりも大きい。この後励起子は他のよりエネルギーの低い状態へフォノンを放出して移動していく(>200ps)。

200ピコ秒以降の過程を前二項の場合に行ったのと同じ方法で解析してみた。時間分解発光スペクトルのピーク位置に対する計算結果を図4.8に黒丸で示した。励起子の移動はトンネル過程によって起こっていると仮定した。理論と実験の一致はよい。このことは上で考えたモデルが妥当であったことを示している。発光寿命の温度変化は(4.3.2)の場合の変化とよく似ている。即ち、温度の上昇と共に励起子は自由に動けるようになり、その寿命は短くなっていく。また温度の上昇と共にMnスピンの揺らぎのため磁気ポーラロン効果も高温では顕著でなくなっていく。

この研究に使用した結晶は竹川によブリッジマン法で作製されたものである。ここに謝意を表わす。

この頃の実験は琉球大学からの研究生平田和美の協力を得た。ここに感謝する。

4.4 CdSeの励起子系の高密度化初段状態を束縛励起子の発光時間応答で見る

4.4.1 序論

半導体の束縛励起子とは伝導帯の電子と価電子帯の正孔が水素原子様に結合した自由励起子と例えば同じく水素原子様の中性ドナーとが電子対形成を媒介にして異核の分子様のものを形成したものを言う。この例は I_2 線と通称される。この例と正孔を媒介にアクセプターとで形成されるもの(通称 I_1)あるいはそれ等のイオン化状態は半導体からむしろ絶縁体と考えてよい結晶に互り観測されている。エネルギー尺度で自由励起子線の直下に、吸収あるいは発光として観測され基礎吸収端のスペクトルの顕著な部分を形成している。ただし結晶が高い完全度で十分低温の下である。大雑把に言って励起子半径内に不完全性があれば状態は存在しない、また以下のように温度が十分低くな

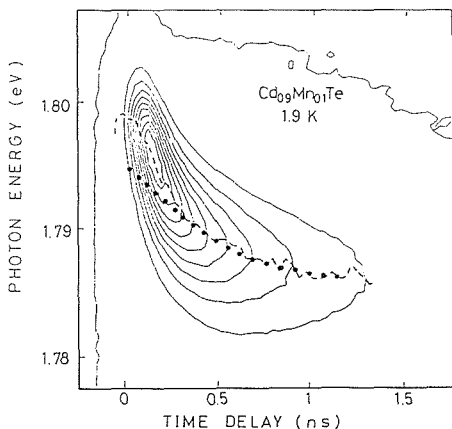


図4.8 $\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ の励起子の等高線表示した時間分解発光スペクトル, 1.9K。点線は発光のピーク, 黒点は計算した発光のピーク。

いと「束縛」状態が存在しない。ここで扱う化合物を含む半導体性が強い物質群では分子様のものの形成エネルギーはドナーあるいはアクセプターの結合エネルギーに対して、中性ドナーで二割ほど、中性アクセプターで一割程でありこれは理論と実験で確立している。それはCdSe等IIB-VIB化合物では数度Kに相当する。

束縛励起子状態の顕著な性質として光との相互作用が強いことが上げられる。一つの束縛励起子当たりの吸収が強いし、その輻射寿命は短い。これは「束縛励起子の巨大振動子効果」として知られるものである。

輻射寿命の理論が幾つか提出され、その測定も行われて来た。Rashbaの簡明な理論⁹⁾、Sanders等の理論¹⁰⁾等がある。両者のいずれが実験に相応するか、装置にとって格好の問題であったので実験し、簡明なRashba計算がむしろ妥当なことを示した¹¹⁾。他方、前記のパルスレーザーの特性を利用して高密度に作った励起子の示す性質が調べられ、多くの興味深い現象が見出されて来た¹²⁾。例えば励起子の濃度が上がると、それらが水素分子様の励起子分子を作りその消滅時の発光とされるM線や、励起子の間の非弾性散乱により自由励起子線からその結合エネルギー分低エネルギーに通称P線と呼ぶ発光線が出現したりする。あるいは励起子と自由電子やドナー等の局在電子との衝突による幅の広い発光帯が出現する¹³⁾。さらに高密度になると励起子はモット転移を起こして電子と正孔のプラズマが出現する。

光コンピューター技術の要素素子として、束縛励起子状態がその巨大振動子特性による短寿命性により高速の光スイッチングを可能にするのではないかと注目された。

前置きが長くなったが、CdSeの束縛励起子の光応答に関する実験中に見出した現象がこの節の主題である。

4.4.2 実験結果とその解釈

図4.9に以前の結果¹¹⁾を引用して示す。これは十分低い励起密度を実現して時相関単光子計数法で測定したものである。図の下の方に二つの計算法による結果と比較して、図の曲線から求めた寿命が示してある。

図4.10に励起遷移が発光状態としての束縛励起

子の上の状態に起こり、そこから発光状態へ遷移する過程が観測される発光の時間変化にどう出るかを示してある。上側は自由励起子を直接励起した場合はそれより下、I₂線のフォノン翼に当たる辺りを励起しており、束縛励起子が直接に作られている。

一つの状態(この場合I₂状態)の濃度が二つの速度過程によって決まっている場合、その濃度の時間変化曲線は現象生起の時間経過の前後関係によらず、速い速度の過程が立ち上がり、遅い速度

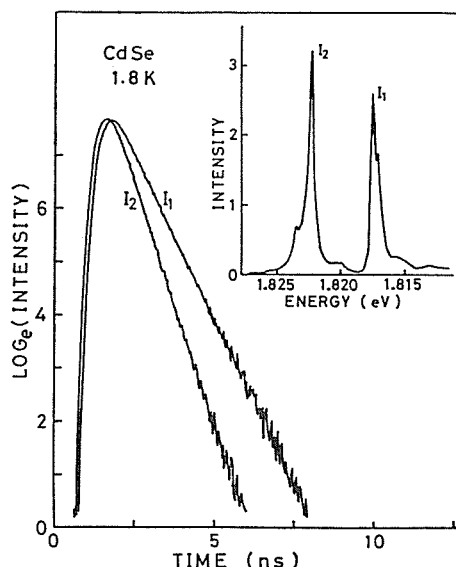


図4.9 (文献11より)。CdSeの束縛励起子発光I₂, I₁の時間変化。励起は1.848eV。挿入は発光スペクトル。これの試料の純度は図4.10のものより劣る(スペクトルを比較されたい)ので時間発展曲線の減衰は発光寿命で決まっている。下に、求めた寿命を理論による計算と比較してある。

Table I. Comparison between the observed lifetimes and the theoretical ones for the I₂ and I₁ bound excitons in CdSe.

	exp.	theor.	SC ^b
	nsec	RG ^a nsec	
I ₂	0.50 ± 0.05		
	0.51 ± 0.05	0.2 ^c , 0.4 ^d	0.03
I ₁	0.80 ± 0.05	0.7 ^c , 1.4 ^d	0.4

^aRashba and Gurgenishevili (文献9)

^bSanders and Chang (文献10)

^cobtained for M=0.59m.

^dobtained for M=0.96m.

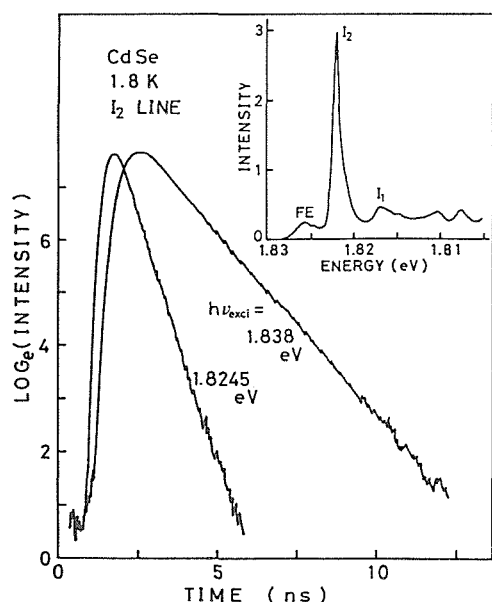


図4.10 (文献11より)。CdSeの I_2 発光の時間変化。挿入の光子エネルギーで励起。上側は自由励起子を、下側は直接束縛励起子を励起している。前図より純度が高い試料のもの(挿入スペクトル参照)。

の過程が減衰に現われる。図4.10の自由励起子励起の場合は I_2 の減衰過程はその立ち上がりに出ている。そしてこの減衰曲線は I_2 が生成する時間経過を示している。ここには示していないが、自由励起子の減衰曲線はこれと一致する。それは束縛励起子が自由励起子から生成しているためと解釈する。図4.9では不純物濃度が高く、自由励起子を作る励起をしているのがその寿命が短く、束縛励起子の寿命より速くなっている。

図4.11に三桁に互り励起密度を変えた場合の I_2 励起子と自由励起子発光の時間展開を示す。励起はバンド間遷移で行なっている。それ故に、時間変化の減衰曲線は自由励起子についてはその消滅過程を束縛励起子については生成過程を表わしている。強度1の場合は図4.9, 10とほぼ同じ水準の励起である。強度を増加するとスペクトルに変化

がないにもかかわらず、高密度の効果であるM線やP線が生じていないのに束縛励起子の時間展開には変化が生じている。低励起下での自由、束縛励起子の時間展開を比較し、前記の説明を参照すると分かるように時間発展の減衰成分は束縛励起子については生成過程を反映している。

これは束縛励起子と自由励起子の衝突によるものとして理解出来る。図4.12に考えられる代表的な過程を示した。励起強度が増すと自由励起子の濃度と温度が上がり、格子温度にある束縛励起子に衝突して解離させる様になる。他方格子温度にいる束縛励起子の生成過程もあつて「両者の間の平衡の時間発展」が束縛励起子の時間発展となっている。他方、自由励起子も衝突解離により急な濃度減少を受けているのが曲線に出ている。非弾性散乱であり、図4.12(b)で点線や、過程の途中で線の太さを変えて表わした様なことが起こっているはずであるが捉えられていない。僅かなエネルギー差を見る必要がある。(c)はここでは見えていないが、より高密度に励起してP線が出る場合である。

観測し解釈したような現象は起こっていて不思議はないが、明瞭に捉えられたのは初めてである。自由励起子と格子欠陥との衝突過程は高密度励起子現象観測の初期から認められてはいた¹³⁾。格子欠陥励起子の特性そのものとしては観測されていなかった。示した様にこうした段階は数桁の励起強度にわたっている。これはもっと一般に半導体であれば起っているはずである。定量的な解析と詳細な実験をすれば励起子物理とそれによる材料キャラクタリゼーションに有効であろう。また束縛励起子の寿命測定に当たっては、励起密度に注意すべきことを示しており、前記の光子子への応用に当たっても注意すべき点を示し得たことになる。今後、説明したモデルについて計算した結果との比較、図4.12(b)に示した過程の観測等が残されている。

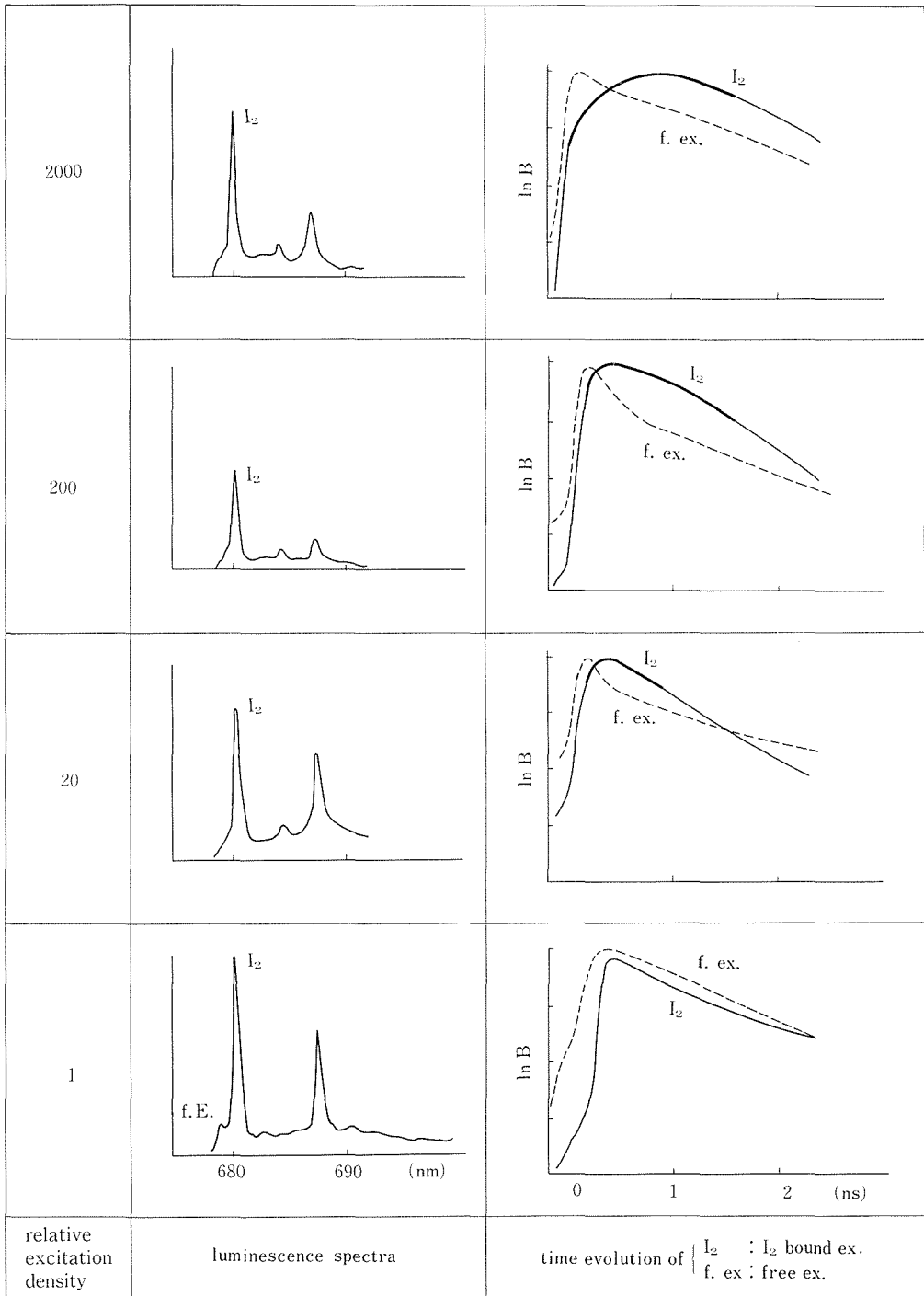


図4.11 励起密度増大に伴う励起子系の時間変化。束縛励起子発光の時間発展曲線で太線部分が高密度効果による部分。

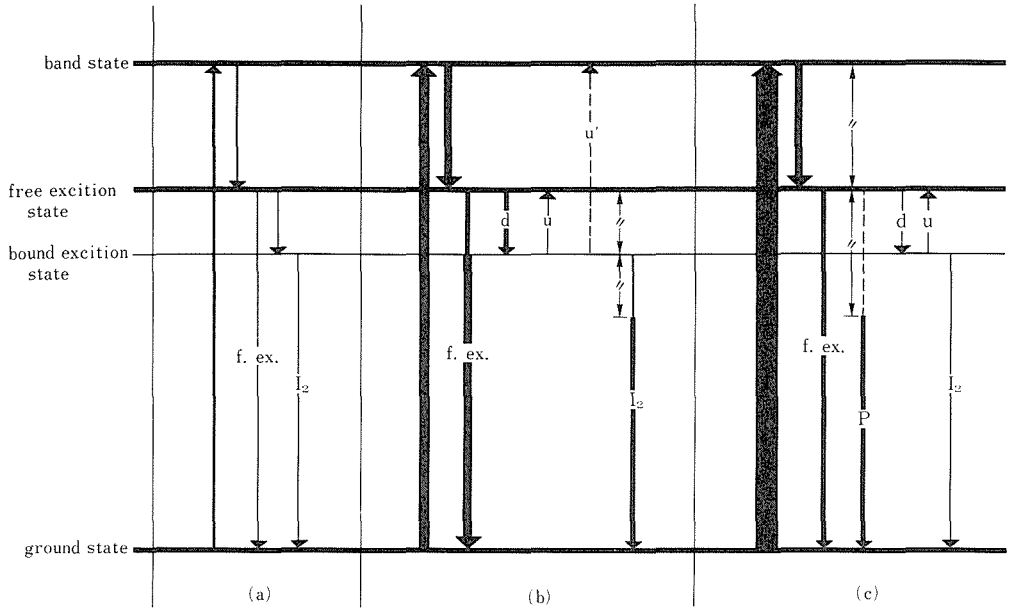


図4.12 励起密度を高くした場合の励起子系の諸過程。
 (a)は通常励起密度，図4.9, 10の場合に相当。
 (b)は密度増加で励起子衝突が起っている場合。
 (本文参照)。
 (c)はP線（ここでは見ていない）が出る高密度の場合。

4.5 一次元白金錯体の励起子緩和

4.5.1 序論

近年半導体加工技術の発展から，一次元的構造を持つ量子細線が作られるようになった。電子系の量子閉じ込め効果を利用した新しい光演算，記憶材料としての応用の可能性のため，量子細線の研究が盛んに行われている。そこで金属典型元素カルコゲナイドの将来の量子細線化を念頭におい

て，一次元電子系の物性の詳細を明らかにするために，一次元物質であるハロゲン架橋混合原子価金属錯体をモデル物質として，その光励起状態と緩和過程の性質を調べた。

ハロゲン架橋混合原子価金属錯体は、図4.13に示すように白金族イオン (Pt, Pd, Ni) ハロゲンイオン (Cl, Br, I) が交互に直鎖状に配列した主鎖を配位子が側鎖として取り囲んだ構造を有している¹⁴⁾。さらに鎖間には，カウンターイオンが存在し主鎖の電荷を補っている。この錯体において金属イオンは，平均すれば3価でd_{z²}軌道に1個の電子を持つ。ハロゲンイオンの歪や電子間のクーロン反発が無い仮想的な場合には，金属のd_{z²}軌道の電子は，ハロゲンイオンのp_z軌道を介して鎖軸方向に広がった半分まで詰まった伝導帯を形成する。隣あう主鎖間が配位子により大きく隔てられているため，この伝導帯は理想的な一次元電子系を形成している。実際には，Pt, Pd錯体及びNi錯体の一部では，ハロゲンイオンが金属イオンの中心から格子の2倍周期でずれ（パイエルス歪）伝導帯

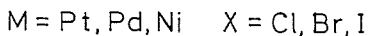
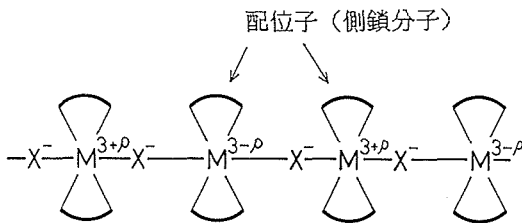


図4.13 ハロゲン架橋混合原子価金属錯体の構造。

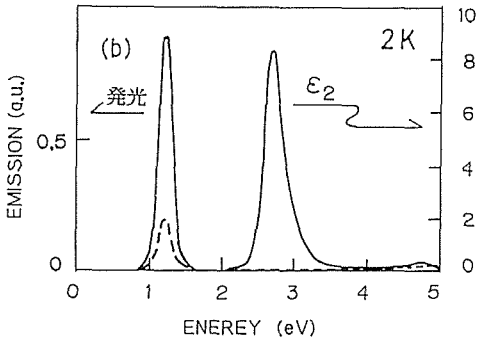


図4.14 [Pt(en)₂][Pt(en)₂Cl₂](ClO₄)₄の誘電率の虚部と発光スペクトル (実線—鎖軸に平行偏光, 破線—鎖軸に垂直偏光)。

の一次元物質では、一般に単結晶を得ることが困難なため精密な光物性測定が困難で、光励起状態についての詳細な情報があまり得られていなかった。この点、単結晶が容易に得られるためハロゲン架橋混合原子価金属錯体は、一次元電子系の光励起状態の詳細な情報を得るのに非常に適した物質であると考えられる^{21,22,23})。本研究を通じてハロゲン架橋混合原子価金属錯体が大きな三次の非線形光学効果を示すことがわかった²⁴)。さらに最近では一次元鎖軸の方位のそろった多結晶薄膜の作成法が東大のグループにより開発された²⁵)。この様なことからこの錯体は、基礎的研究の対象であるだけでなく非線形光学材料としても大きな可能性があることがわかってきた。

ここでは、ハロゲン架橋混合原子価金属錯体の自己束縛励起子の寿命、光吸収に対する電場効果と三次の非線形光学効果の大きさの評価について述べる。

4.5.2 自己束縛励起子発光の寿命²⁶⁾

4.5.2.1 はじめに

一次元電子系を持つ物質では、一般に大きな電子格子相互作用が存在する。特にCDW状態を基底状態とする場合、光によって生成された励起子は、周囲の格子を大きく歪め、自己束縛励起子状態^{17,27})、ポーラロン対、ソリトン対等に緩和する^{28,29,30})。いずれの状態も励起子状態に対し大きな格子緩和エネルギーを持っている。この様に大きな格子緩和の起こるのは、CDWにおいて格子変形、電荷分布、バンドギャップが連動しているからである。すなわち、励起子が生成すると局所的にCDWが解消する程の大きな電荷分布の変化が起こるため、格子は新しい安定点へ向かって大きく変形する。新しい安定点である自己束縛励起子状態、ポーラロン対、ソリトン対等は、大きな格子変形を起こした分、励起子に対し大きなエネルギー低下を起こす。この様な格子緩和状態は、励起子エネルギーの半分ものストークスシフトを起こした発光帯やギャップ内の光誘起吸収帯(フォトクロミズム)として観測される。

電荷移動励起子吸収帯より大きなエネルギーをもつ光を結晶に照射すると、励起子エネルギーの半分程度のエネルギーまでストークスシフトした、主として鎖軸方向に偏光した発光帯が観測され

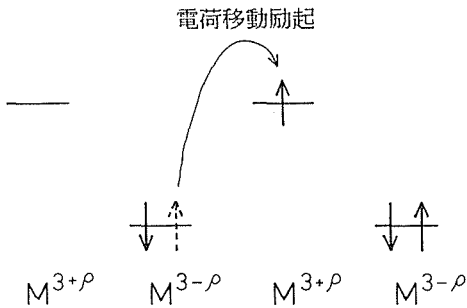


図4.15 電荷移動励起。

が二つに分裂し、バンドギャップ(パイエルスギャップ, 0.5~3.5eV)が生じている¹⁵)。この結果金属イオンは3価からずれ、交互に3+ρ価3-ρ価(0<ρ<1)となりCDWが生じている¹⁶)。

ハロゲン架橋混合原子価金属錯体には、図4.14に示す様に鎖軸方向に偏光した非常に強度の大きな(化学式あたりの振動子強度が3~6)、幅の広い光吸収帯が存在する^{17,18,19,20})。鎖軸に垂直な偏光では、このエネルギー領域に強い光吸収は観測されない。この吸収帯は、エネルギーの低い3-ρ価の金属イオンのd_{z²}軌道からエネルギーの高い3+ρ価の金属イオンのd_{z²}軌道への電荷移動励起(図4.15)によるものであり、言い替えればパイエルスギャップ間の電子励起によるものである。後で述べるが、この吸収帯はバンド間遷移によるものではなく、励起子遷移によるものである。

ハロゲン架橋混合原子価金属錯体は、良質の単結晶が容易に得られるという特徴を持っている。可視領域にバンドギャップを有する有機高分子等

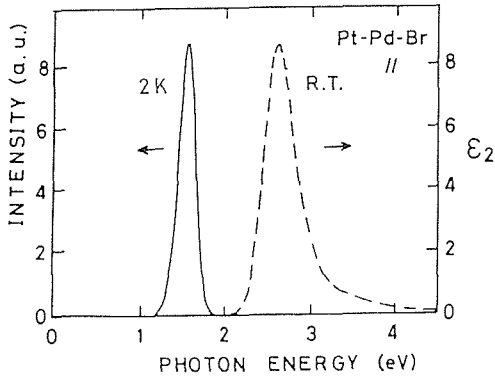


図4.16 鎖軸方向偏光での $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_4$ の発光スペクトル(実線)と誘電率の虚部。

る^{17,27)}。(図4.14)これは自己束縛励起子からの発光である。発光帯の半値幅は電荷移動励起子吸収帯の半値幅より狭い。これは、自己束縛励起子の安定点近傍でポテンシャル面が非調和的になっていることを示唆している。一次元電子系では、自由励起子と自己束縛励起子の間にポテンシャル障壁が無いので、光生成された励起子は、大きな効率で速やかに自己束縛励起子状態へ緩和する。従って自己束縛励起子を経由する緩和過程を明らかにすることは、一次元電子系の緩和過程の全体を理解するために必要不可欠であると考えられる。

4.5.2.2. 実験方法

測定に用いた単結晶は、粉末試料を1~3 wt%の過塩素酸を加えた蒸留水に溶かし、一定温度(23°C)に保ちながら徐々に水分を蒸発させ再結晶させることにより得た。励起光源には、cwモードロックArイオンレーザーで同期励起した色素レーザー光(時間幅2~5 psec)、またはその第二高調波を用いた。発光の時間変化は、分光器を通して同期掃引形ストリークカメラを用い測定した。観測系の時間分解能は、条件によるが10~20 psecである。

4.5.2.3 結果

$[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Br}_2](\text{ClO}_4)_4$ の発光スペクトル(2K)を図4.16に、発光の時間変化(2K)を図4.17に示す。図4.17(a)に示した、1.91eVでの発光は、観測系の時間分解能以下の速さで消滅する。この様な発光は、測定したいずれの物質において

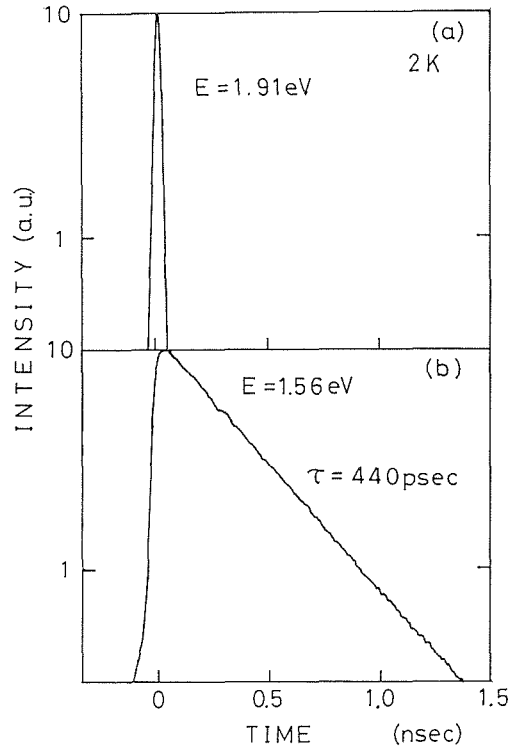


図4.17 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_4$ の発光の時間変化(2K)。(a)1.91eVで観測。(b)1.56eVで観測。

も、幅広い発光帯より高エネルギー側に観測される。これは、電荷移動励起子がポテンシャル面上を自己束縛状態へ転げ落ちている途中からの発光(ホットルミネッセンス)である。この様な発光は定常発光測定により谷野らにより発見されていたが²⁷⁾、本研究で実際に非常に短い時間で消滅しているのを確認した。

図4.17(b)示した発光ピーク(1.56eV)での発光は、単一成分の指数関数型の減衰を示す($\tau = 440 \text{ psec}$)。この様な時間変化は、自己束縛励起子発光帯全体にわたって観測される。他の測定を行った物質でも、同様な時間変化が観測される。発光帯中で減衰の時定数のエネルギー依存性を調べたが明瞭なエネルギー依存性は、観測されなかった。さらに偏光方向による寿命の変化も観測されなかった。これは発光帯が一成分の発光からできていることを示している。減衰の時定数の値を表4.1にまとめた。

図4.18は、 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_4$ の自己束縛励起子の発光寿命の温度依存性である。図

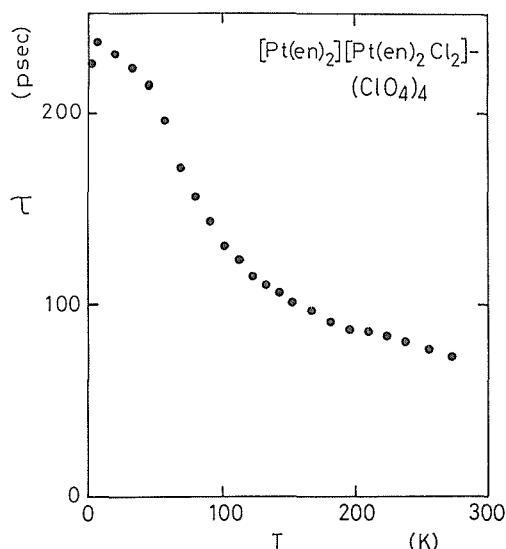


図4.18 [Pt(en)₂][Pt(en)₂Cl₂](ClO₄)₄の自己束縛励起子発光の寿命の温度依存性。

表4.1 自己束縛励起子の寿命, 活性化エネルギー

	E ₀ (eV)	E _{st} (eV)	τ (psec)	ε (meV)	二重 縮退
[Pd(en) ₂]- [Pt(en) ₂ Cl ₂](ClO ₄) ₄	3.22	1.65	45	43	×
[Pt(chxn) ₂]- [Pt(chxn) ₂ Cl ₂](ClO ₄) ₄	3.2	1.49	65	17	○
[Pt(pn) ₂]- [Pt(pn) ₂ Cl ₂](ClO ₄) ₄	2.85	1.26	230	28	○
[Pt(en) ₂]- [Pt(en) ₂ Cl ₂](ClO ₄) ₄	2.72	1.22	230	16	○
[Pd(chxn) ₂]- [Pt(chxn) ₂ Cl ₂](Cl ₄)	2.65	1.55	280	32	×
[Pd(en) ₂]- [Pt(en) ₂ Br ₂](ClO ₄) ₄	2.59	1.56	440	46	×

E₀は, 電荷移動励起子のエネルギー

E_{st}は, 自己束縛励起子のエネルギー。τは, 2 Kでの寿命。

εは, 活性化エネルギー。

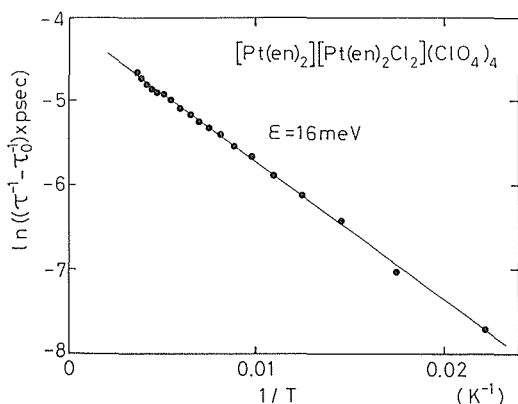


図4.19 [Pt(en)₂][Pt(en)₂Cl₂](ClO₄)₄における, τ⁻¹ - τ₀⁻¹と 1/Tの関係。(τ₀ = 237 psec)

4.18からわかるように発光寿命は, 低温ではほぼ一定であるが, 温度が数十度になると温度上昇と共に減少する。この事は, 自己束縛励起子の消滅過程に温度依存性に乏しい過程と, 熱活性により何等かのポテンシャル障壁を乗り越えて消滅する過程があることを示していると考えられる。そこで発光寿命(τ)が

$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + A \exp(-\epsilon/KT)$ という温度依存性を持っていると仮定し, τ₀を変数とし, 高温側のデータに対しフィットした。ここでεは, 活性化エネルギー, Tは, 温度, τ₀は, 温度変化しない消滅過程のみによって自己束縛励起子が消滅すると仮定

した場合の寿命である。1/Tに対しτ⁻¹ - τ₀⁻¹をプロットしたのが図4.19である。実験値はよく直線に乗る, 高温側の寿命の減少が, 熱活性化によることがわかる。他の物質についても同様な温度依存性が観測される。表4.1に活性化エネルギーの値をまとめた。

4.5.2.4 議論

自己束縛励起子発光の値は, 低温(2K)で45~400psecの範囲にある。この値は, アルカリハライドの自己束縛励起子の寿命が10nsec程度であるのと較べると大変短い値である。自己束縛励起子の振動子強度(f_{st})と電荷移動励起子の振動子強度(f₀)が等しいと仮定すると, 自己束縛励起子の輻射寿命(τ_r)は, 以下の式を用いて計算できる。

$$\tau_r = \frac{3c^3 m_e \hbar^2}{2e^2 E_{st}^2 n^2 f_{st}} \quad (4.5.1)$$

ここでcは光速, E_{st}は自己束縛励起子発光のピークエネルギー, nは屈折率である。一例として[Pd(en)₂][Pt(en)₂Br₂](ClO₄)₄についてすでに得られている値(f₀ = f_{st} = 3.7, n ~ 2, E_{st} = 1.56eV)を用いて輻射寿命を計算するとτ_r ~ 4nsecとなる。この値は, 実験値と比較して10倍程度長い値である。他の錯体においては, これより長い値となっている。この様な実験値と計算値の不一致の原因には, 以下の二つの可能性がある。すなわち無輻

射過程によって寿命が決まっているか、振動子強度の増大から輻射寿命が短くなっているか、いずれかが原因であると考えられる。

もし自己束縛励起子の寿命が輻射寿命によると仮定すれば、式4.5.1を逆に用いて実験値から振動子強度を見積ることができる。すると振動子強度は、 $f_{st}=35\sim 200$ となる。この値は大きすぎ、自己束縛励起子の描像では説明できない。さらに自己束縛励起子発光は、鎖軸方向成分に対し20%程度の垂直方向成分をもつ。この結果、振動子強度の鎖軸に垂直方向の成分は、 $f_{st}=7\sim 40$ となる。吸収スペクトルの垂直方向成分には、 $0\sim 4\text{ eV}$ の範囲で強い吸収は見られない。よって振動子強度の垂直方向成分がこの様に大きな値を持つとは考えられない。この様なことから考えて自己束縛励起子の寿命をきめているのは、無輻射過程であると考えられる。

自己束縛励起子は局在状態であるので、運動効果による不純物や欠陥を通じての無輻射過程による消滅が支配的であるとは考えられない。よって自己束縛励起子の安定点の近傍のポテンシャル面の異常による無輻射過程が、寿命を決めていると考えられる。最近三嶋、那須によって一次元電子系における自己束縛状態、ポーロン対、ソリトン対のポテンシャル面が計算された^{31,32)}。この結果によれば自己束縛励起子の極小近傍に基底状態のポテンシャル面があり、さらに自己束縛励起子は低いポテンシャル障壁を介してソリトン対へ緩和できる。この様に一次元電子系の性質から考えて、無輻射過程による消滅が容易に起こっても不思議はないと考えられる。

表4.5.1からわかるように励起子エネルギーが大きくなると2Kにおける寿命は、短くなる。これは、自己束縛励起子の波動関数の広がりに関係すると推測される。測定した物質には、基底状態に二重縮退のあるものと二重縮退の無いものがある。表4.5.1をみると二重縮退のある物質の活性化エネルギーが、二重縮退の無い物質と較べ小さくなっている。二重縮退の有無による活性化エネルギーの違いはソリトン対生成との関連を強く示唆している。

4.5.3 光吸収に対する電場効果³³⁾

4.5.3.1 光吸収スペクトル

ハロゲン架橋混合原子価金属錯体は図4.14に示すような幅広く非常に強い吸収帯を持つ。このような非常に強く幅広い吸収帯は、一次元電子系を有する物質一般に観測されている。しかしながらこのような吸収帯の実体、すなわち励起子遷移、バンド間遷移のいずれによるものなのかは、ポリジアセチレンを除き、明らかになっていなかった。吸収帯の帰属の問題は、言い替えれば電子—正孔間の長距離クーロン引力の大小の問題である³⁴⁾。電子—正孔間長距離クーロン引力は光励起状態や緩和過程の性質を決めている非常に重要な要素の一つである。このため一次元電子系を有する物質の光物性を理解するためには、吸収帯の帰属を明確にすることが不可欠である。

微細構造に乏しい吸収スペクトルからさらに情報を引き出すためには、外場によるスペクトルの変化を調べるのが一つの有効な手段であると考えられる。そこでハロゲン架橋混合原子価金属錯体結晶の電場による吸収変化を電場変調分光法により観測した。測定を行った物質は、 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{X}_2](\text{ClO}_4)_4$ 、 $(\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{en}=\text{ethylenediamine})$ の三種類である。以下簡単のためにPt—Xと略記する。

4.5.3.2 結果及び議論

Pt—Brの誘電率の虚部を図4.20(a)に示す。図4.20(b)の実線 ($F=138\text{ kV/cm}$)及び破線 ($F=69\text{ kV/cm}$)は、異なる印加電場強度 (F) に対する誘電率の虚部の変調スペクトルである。もし電荷移動励起による吸収帯がバンド間遷移によるものであれば、Franz—Keldysh効果により、変調スペクトルの構造は、電場に依存した大きなエネルギーシフトを起こすはずである。ところが、図から明らかな様に変調スペクトルの構造には、電場強度に依存した大きなエネルギーシフトが観測されない。したがって電荷移動吸収帯がバンド間遷移によるとは考えることはできない。

図4.20(b)の点線は、図4.20(a)に示した誘電率の虚部のスペクトルをエネルギーで微分したものである。これを変調スペクトルと比較すると図上にAで示した構造を除き両者がよく一致していることがわかる。これは、変調スペクトルが、吸収帯

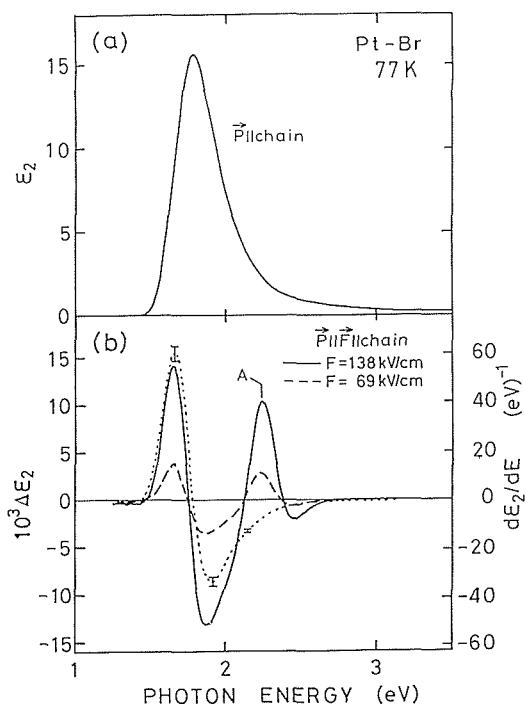


図4.20 (a)Pt-Brの誘電率の虚部(鎖軸に平行な偏光)。(b)誘電率の虚部の電場変調スペクトル(実線 $F=138\text{ kV/cm}$), (破線 $F=69\text{ kV/cm}$) と誘電率の虚部のエネルギー微分(点線)

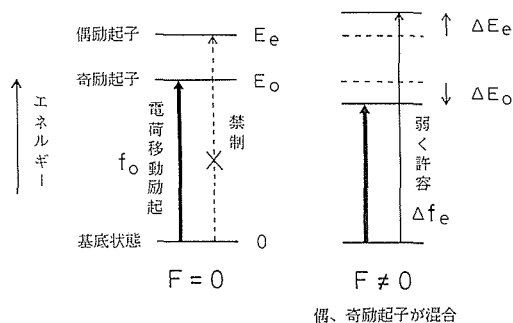


図4.21 電荷移動励起子の構造と電場効果。

の低エネルギー側へのシフトと、Aで示したエネルギー位置での電場誘起吸収帯の発生によるものであることを示している。さらに変調信号の大きさは、電場強度の2乗に比例している。これらのことから、電荷移動吸収帯は奇のパリティを持った励起子、電場誘起吸収帯は偶のパリティを持った励起子に起因し、電場効果のメカニズムは、図4.21に示した様な電場による両準位の混合によると考えられる。Pt-Cl, Pt-Iについても

表4.2 励起子エネルギーと遷移双極子モーメント

	E_o (eV)	E_e (eV)	$E_e - E_o$ (eV)	r_s (Å)	r_t (Å)
Pt-Cl	2.74	3.28	0.54	6.3	5.9
Pt-Br	1.77	2.23	0.46	9.5	8.9
Pt-I	1.22	1.46	0.24	12.9	12.3

E_o (E_e) は、奇 (偶) 励起子のエネルギー。 r_s (r_t) は、エネルギーシフト ΔE_o (ΔE_e) から求めた遷移双極子モーメント。

まったく同様な変調スペクトルが得られた。

電荷移動励起吸収帯のエネルギー近傍には、他に強い光学許容遷移が存在しないので、電場効果を定量的に解析するためには、図4.21の様に奇、偶それぞれ一つずつの電荷移動励起子だけを考慮すれば充分であると考えられる。摂動による取扱によれば奇 (偶) 励起子のエネルギー E_o (E_e) のシフト量 ΔE_o (ΔE_e) は、 $\Delta E_o = -\Delta E_e = e^2 F^2 r^2 / (E_o - E_e)$ 、偶励起子の得た振動子強度 Δf_e は、 $\Delta f_e / f_o = E_e e^2 F^2 r^2 / E_o (E_o - E_e)^2$ と表せる。ここで、 r は奇-励起子と偶-励起子の間の遷移双極子モーメント、 e は電子の電荷、 f_o は奇励起子の振動子強度である。

図4.20から得た ΔE_o 、 Δf_e の値から上の二つの式を用い、それぞれ独立に r の値が得られる。結果を表4.2にまとめた。両者は良く一致し、変調スペクトルは、奇、偶のパリティを持つ励起子の間の電場による混合効果により定量的に説明されることがわかった。

表4.2からわかるように偶-奇励起子間のエネルギー間隔は、 $X=Cl, Br, I$ の順に減少する。これは、同じ順で金属イオンの d_{z^2} 軌道の電子の共鳴移動エネルギーが増加しているために^{17,21,22,23)}、励起子の束縛エネルギーが減少しているためであると考えられる。奇-偶励起子間のエネルギー間隔は、奇励起子の束縛エネルギーの値の下限と考えられる。この値は、一般の三次元的無機化合物とくらべて非常に大きく、ハロゲン架橋混合原子価金属錯体では電子-正孔間に大きな長距離クーロン引力が働いていることを示している。 r の値から奇励起子から偶励起子への光学遷移の振動子強度 f_{eo} を求めることができ、値は $X=Cl, Br, I$ の順に 5.3, 10.2, 10.0 と非常に大きな値となっている。

4.5.4 三次の非線形光学効果の評価²⁴⁾

一次元電子系を有する物質が大きな三次の非線形光学効果を示すことは、良く知られている。ハロゲン架橋混合原子価金属錯体は、非常に強い電荷移動励起子による光吸収帯を有している。さらに電場効果からわかったように奇-偶励起子間の遷移も非常に大きな振動子強度を有する (表 4.3)。これらは、この錯体には光と電子系の強い相互作用が存在することを示している。よってこの錯体も大きな三次の非線形光学効果を示すことが期待される。吸収の電場効果から励起状態についての情報が得られたので、これを用いて第三高調波発生に関する三次の非線形感受率 $\chi_{zzzz}^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$ を計算した。ここでz軸は、鎖軸方向である。

電場変調分光の結果から非共鳴の三次の非線形感受率を計算するには、基底状態と奇、偶励起子の三準位のみを考えるだけでも、良い近似であると考えられる。同一サイトを複数の励起子が占有することを禁じる以外以外の励起子間相互作用を無視し、簡単のために縦、横緩和、線幅を無視すれば、摂動により三次の非線形感受率は、以下のように表せる³⁵⁾。

$$\begin{aligned} \chi_{zzzz}^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega) &= N e^4 \hbar^{-3} \sum_{i=g,e} A_i \{ [\omega_0 - 3\omega] (\omega_i - 2\omega) (\omega_0 - \omega)]^{-1} \\ &+ [(\omega_0 + \omega) (\omega_i - 2\omega) (\omega_0 - \omega)]^{-1} \\ &+ [(\omega_0 + \omega) (\omega_i + 2\omega) (\omega_0 - \omega)]^{-1} \\ &+ [(\omega_0 + 3\omega) (\omega_i + 2\omega) (\omega_0 + \omega)]^{-1} \} \end{aligned} \quad (4.5.2)$$

$$A_g = \hbar^2 f_o^2 (4m_e^2 \omega_o^2)^{-1} \quad (4.5.3)$$

$$A_e = \hbar f_o f_{eo} [4m_e^2 \omega_o (\omega_e - \omega_o)]^{-1} \quad (4.5.4)$$

ここで、Nは単位体積中の”MXMX”ユニットの数、 m_e は電子の質量、 $\hbar\omega_o$, $\hbar\omega_e$, $\hbar\omega_g$ ($\hbar\omega_g = 0$)は奇、偶励起子、基底状態のエネルギー、 f_{eo} は奇

表4.3 1ユニットの体積、励起子、振動子強度

	V (Å ³)	E _o (eV)	E _e (eV)	f _o	f _{eo}
Pt-Cl	705	2.74	3.28	3.0	5.3
Pt-Br	716	1.77	2.23	4.0	10.2
Pt-I	723	1.22	1.46	6.4	10.0

Vは、1ユニットの体積。f_o(f_{eo})は、基底状態から奇励起子(奇励起子から偶励起子)への振動子強度。

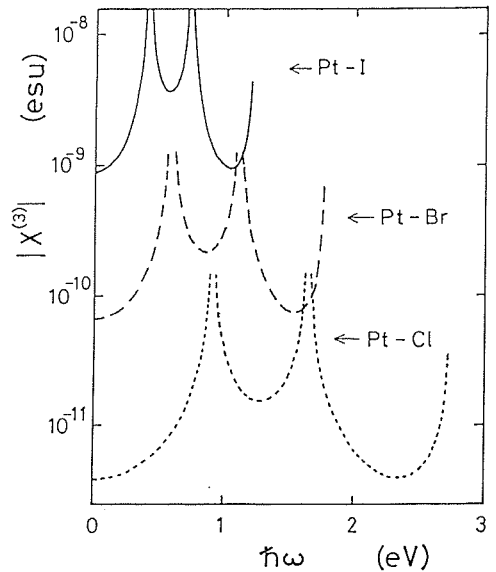


図4.22 三次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ 。

の電荷移動励起子から偶の電荷移動励起子への振動子強度である。

表4.3にまとめた値を式4.2~4に代入し非線形感受率をもとめた。結果を図4.22に示す。X=Cl, Br, Iの順で値が大きくなっているのは、振動子強度が増大し、励起子のエネルギーが減少しているためである。感受率が発散しているのは、縦、横緩和や線幅を無視しているためである。図4.22から感受率の値が $10^{-12} \sim 10^{-8}$ esuの範囲であることがわかる。この値は大きな三次の非線形光学効果を示すために最近大きな関心を集め盛んに研究されているポリジアセチレンの実測値 ($10^{-11} \sim 10^{-9}$ esu.)^{36,37)}と較べ勝とも劣らない値である。この事は、ハロゲン架橋混合原子価金属錯体の優れた非線形光学材料としての可能性を示唆している。最近、Pt-Clについて東大の岩佐²⁵⁾らにより非線形感受率の測定が行われた。その結果は、本計算値と非常に良く一致している。

参考文献

- 1) 科学技術庁解散報告書第27号, 7章
- 2) Koh Era, Fujio Minami, and Takashi Kuzuba, J. Lumin. 24/25, 71 (1981).
- 3) F. Minami and K. Era, Opt. Commun. 35, 393 (1980); *ibid* 56, 46 (1985).
- 4) F. Minami and K. Era, Phys. Rev. B 35, 2509 (1987).

- 5) F. Minami and K. Era, *J. Lumin.* **38**, 84 (1987).
- 6) F. Minami, K. Hirata, K. Era, T. Yoa and Y. Masumoto, *Phys. Rev. B* **36**, 2875 (1987).
- 7) J. Nakahara, S. Minomura, H. Kukimoto, F. Minami and K. Era, *J. Phys. Soc. Japan* **56**, 2252 (1987).
- 8) J. Nakahara, S. Minomura, H. Kukimoto, F. Minami and K. Era, *J. Lumin.* **38**, 275 (1987).
- 9) E. I. Rashba and Gurgenishvili, *Sov. Phys. -Solid State*, **4**, 759 (1962).
- 10) G. D. Sanders and Yia-Chung Chang, *Phys. Rev. B* **28**, 5887 (1983).
- 11) F. Minami and K. Era, *Solid State Commun.* **53**, 187 (1985).
- 12) 「光物性ハンドブック」(朝倉書店, 1984), 468.
- 13) K. Era and D. W. Langer, *J. Lumin.* **1/2**, 514 (1970).
- 14) B. M. Carven and D. Hall, *Acta Cryst.*, **14**, 475 (1961).
- 15) M. H. Whangbo and M. J. Foshee, *Inorg. Chem.*, **20**, 113 (1981).
- 16) M. Yamashita, N. Matsumoto and S. Kida, *Inorg. Chim. Acta*, **31**, L381 (1978).
- 17) Y. Wada, T. Mitani, M. Yamashita and T. Koda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **54**, 3143 (1985).
- 18) Y. Wada, T. Mitani, M. Yamashitsa and K. Toriumi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **58**, 3013 (1989).
- 19) S. Yamada and R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **29**, 421 (1956).
- 20) S. Yamada and R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **29**, 894 (1956).
- 21) K. Nasu, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **52**, 3865 (1983).
- 22) K. Nasu, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53**, 302 (1984).
- 23) K. Nasu, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53**, 427 (1984).
- 24) Y. Wada and M. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 2744, (1990).
- 25) Y. Iwasa, E. Funatsu, T. Koda and M. Yamashita, *Appl. Phys. Lett.*, in press.
- 26) Y. Wada, K. Era and M. Yamashita, *Sol. State Comm.*, **67**, 953 (1988).
- 27) H. Tanino and K. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **52**, 1446 (1983).
- 28) A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer and W-P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, **60**, 781 (1988).
- 29) N. Matsushita, N. Kojima, T. Ban and I. Tujikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **56**, 3808 (1987).
- 30) S. Kurita, M. Haruki and K. Miyagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **57**, 1789 (1988).
- 31) A. Mishima and K. Nasu, *Phys. Rev. B* **39**, 5758 (1989).
- 32) A. Mishma and K. Nasu, *Phys. Rev. B* **39**, 5763 (1989).
- 33) Y. Wada and M. Yamashita, *Phys. Rev.*, **B 42**, 7398 (1990).
- 34) S. Abe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **58**, 62 (1989).
- 35) Y. R. Shen, "The Principles of Nonlinear Optics" Chap. 2 (John Wiley & Sons, 1984).
- 36) C. Sautret, J. -P. Hermann, R. Frey, F. Paradere, J. Ducuing, R. H. Baugman and R. R. Chance, *Phys. Rev. Lett.*, **36**, 956 (1976).
- 37) "Nonlinear Optoical Properties of Organic Molecules and Crystals", eds. J. Zyss and D. S. Chemla, Vol. 1 and 2 (Academic, Orlando 1987).

5. ZnSe薄膜の新しい非線型分光, 超短パルス・レーザー分光系による研究, その2.

5.1 序 論

ZnSeはII B-VI B族化合物中のワイド・バンドギャップ半導体として目下最も注目されているものの一つである。それはバンドギャップが丁度青領域にあり、発光ダイオードのフルカラー化を目指す青成分素子用あるいはレーザーダイオードの短波化のための素材としての可能性が期待されているからである。更には超格子等量子光学材料としてそうした素子を初め新しい光技術材料を指向する研究も活発である。殆んど素子は薄膜として作られる。従ってその特性、機能、あるいは評価の問題は重要である。

短パルスレーザーの特徴の一つは平均出力に比べパルス尖頭値が非常に高くなっていることである。それを活用すると、強度の大きな光により顕著に出る現象を調べることが出来る。いわゆる光学的非線型現象である。

ここではそれを二例扱う。対象材質の物理あるいは機能と材料評価の問題がからみ合ったものである。「二光子励起スペクトル法によるZnSe薄膜の内部歪の測定」は従来にない高精度の測定法を提供するものと考えられる。「ZnSe薄膜中の共鳴SHG」は類似の材質の電子状態観測の新しい方法と考えてよく、評価法としての活用もあり得るかと思う。

本章の測定に用いた試料は東京工業大学、像情報工学研究施設 柁元宏教授、三石巖さんから提供されたものでMOCVD法で作成された。両氏に深く感謝する。

5.2 二光子励起スペクトル法による ZnSe薄膜の内部歪の高精度測定^{1,2)}

ZnSeとGaAsでは、小さい格子不整合があるため、GaAs基板上にZnSeをエピタキシャル成長させるのは困難であった。そのための多くの試みがなされ、近年、良質の試料が得られるようになった。しかしながら、そうしたZnSe薄膜にも、X線回折、発光、反射スペクトル等の研究により、小

さな歪みがある事が示された。2つの物質の格子不整合や熱膨張係数の違いのためである。この不整合による格子の歪みは、ZnSe層のバンド構造、電気的、光学的特性に大きく影響する。この歪みの大きさを見積るため、いろいろな測定がなされたが、それ等の測定にはそれぞれ限界がある。例えば、ラマン散乱の測定では、歪みによるラマンシフトは小さすぎる。また、一光子過程のデータから情報を得るにあたってはポラリトン効果を考慮に入れるなど、多くの修正を加えなければならない。

二光子励起スペクトル法は、遷移の選択則の違いから一光子禁制な励起状態の情報が得られる。閃亜鉛鉱構造の半導体では、P励起子が二光子許容であり、そのP励起子は励起子-光子相互作用が無い。したがって、ポラリトン効果を考える必要がないため、分光データの解析が容易になる。さらに、この方法では、周波数、偏光、kベクトルの選択が可能であり、それによって、励起子の対称性や初期状態及び最終状態について明確な情報を得ることが出来る。実際、この方法によってGaAs基板上にエピタキシャル成長させたZnSe薄膜の2P励起子準位の分裂を観測解析し、残留歪みを求めた。示す様に他の方法よりほぼ一桁精度がよく歪みが求まる。更に励起子を含む結晶電子状態による強い吸収のため一光子法では試料奥を調べることが不可能であっても二光子法では透明領域の光を使えること、更に2本の光を交叉させて深さの位置走査がビーム径の分解能で可能なこと、更に吸収スペクトルでなく発光をモニターする励起スペクトルを測定することから、基板上の膜であっても測定出来且つ緩和過程を含む情報が得られる等がこの方法の特徴である。それはこの二光子励起スペクトル法がヘテロエピタキシャル半導体薄膜の不整合による歪みを調べる事に適した実験手段であることを意味している。

ただし、励起子を見る限り試料を低温にする必要があるのが、実用素子の歪を見る観点からは欠

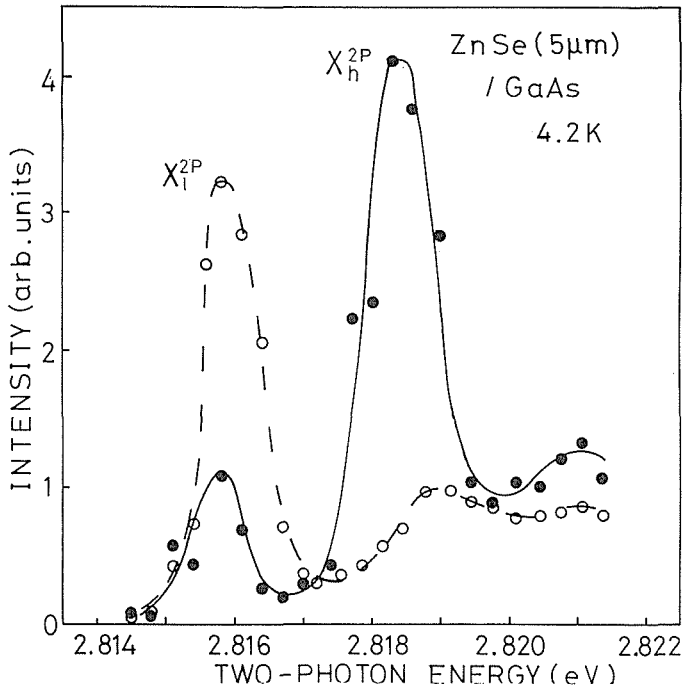


図5.1 発光励起スペクトルとして観測した二光子吸収スペクトル, 厚さ $5\mu\text{m}$ の ZnSe 膜, 黒点曲線は $E \perp z$, 白抜き点曲線は $E // z$

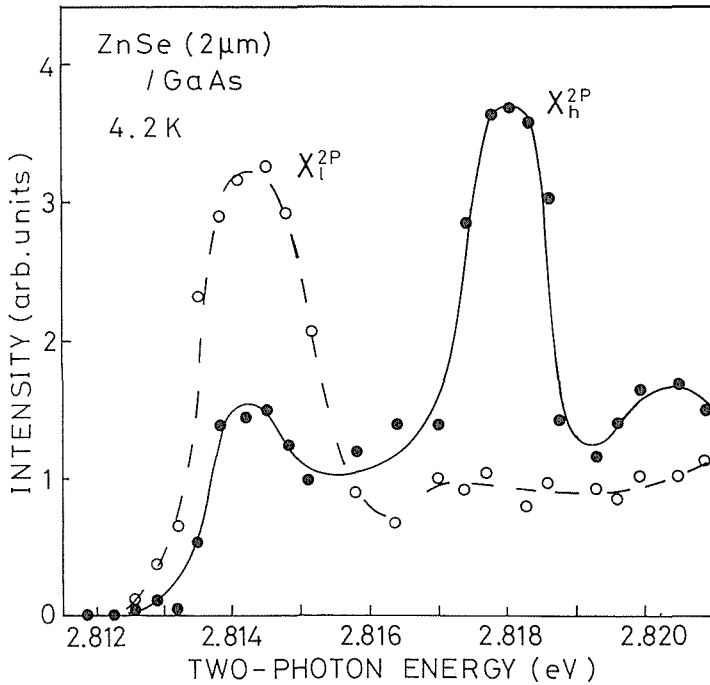


図5.2 図5.1同様のスペクトル, 厚さ $2\mu\text{m}$ の膜。

点と考えられる。

ZnSe 薄膜は, MOCVD 法により GaAs 基板 (001) 面上に成長させたものであり, この実験では, 厚さ $5\mu\text{m}$ と $2\mu\text{m}$ の試料を用いた。実験は, 励起光

源として, cw Q-スイッチ Nd:YAG レーザーの 2 倍波で励起した自作の Ti:サファイアレーザーを用いた。このレーザーは 700nm から 1000nm の広い発振波長範囲を持つ。またパルス幅は

～30ns, 平均パワーは～100mWである。レーザーのスペクトル幅は約0.1nmで、これは二光子エネルギーでは、～0.3meVに相当する。このビームを層に対して平行に入射させることにより、相互作用長を長くし、また層に平行な偏光 ($E \perp Z$: Z は膜の成長方向)と層に垂直な偏光 ($E \parallel Z$)の測定も行った。スペクトルの分解能は、Ti:サファイアレーザーのスペクトル幅により決まっている。また試料は、液体ヘリウム中 (4.2K) に置き測定を行った。

5 μm の試料に対する結果が図5.1に示してある。2P励起子準位近傍の二光子励起スペクトルを層に平行な偏光 ($E \perp Z$)と層に垂直な偏光 ($E \parallel Z$)で測定した。2つのピーク (2.8183eV, 2.8158eV)が観測された。これ等のピークは歪みの無い場合の2P励起子準位 (2.8185eV)に近い値である。また、3P励起子と考えられるピークが高エネルギー側で観測された。なおバルクのZnSeで観測されている励起子包絡関数とホールの結合(L-Jカップリング)による微細構造は、実験精度の不足で、分解することができなかった。2つのピークのうち、高エネルギー側のピークは、 $E \perp Z$ の偏光で最も強く吸収を示し、 $E \parallel Z$ の偏光では、ほとんど吸収が無いことを示している。一方低エネルギー側のピークは、 $E \parallel Z$ の偏光で強い吸収の存在を示し、また $E \perp Z$ の偏光でも弱い吸収が在ることを示している。この2つのピークのエネルギー分裂は2.5meVであった。また同様の結果が2 μm の試料からも得られ、この試料では3.7meVの分裂が観測された(図5.2)。この分裂は、ZnSe層がGaAs上で面内に二次元的な応力をうけている為と考える事によりうまく説明することができる。ZnSeの様な閃亜鉛鉱型の半導体(点群 T_d)では価電子帯の上端はブリリアン・ゾーンの中心(Γ 点)にあり、 Γ_8 ($J=3/2$)で表される。一方伝導帯の下端も同じく Γ 点にあり、こちらは、 Γ_6 ($J=1/2$)で表される。GaAs基板上に成長させたエピ層では、4重縮退の Γ_8 価電子帯は、面内二次元応力の為、ヘビーホール ($J_z=\pm 3/2$)とライトホール ($J_z=\pm 1/2$)のそれぞれ2重縮退のバンドに分裂している。その結果、2P励起子遷移は、ヘビーホールによるものと、ライトホールによるものの2つの遷移が起こる。ヘビーホールとライトホールの2つの準位のエネルギー差、 $\Delta E_{hl}=E_{hh}-E_{lh}$

は、歪みの大きさを ϵ とすると、

$$\Delta E_{hl} = -2b(1 + 2C_{12}/C_{11})\epsilon \quad (1)$$

ここで C_{ij} はZnSeの弾性定数、 b はせん断デフォーメーションポテンシャルで正方晶の歪みに適用される。ライトホール励起子、ヘビーホール励起子の束縛エネルギーが同じだとみなし、バルクのZnSeの物性定数^{3,4)} ($b=-1.2\text{eV}$, $C_{12}/C_{11}=0.60$)を代入すると(1)式は、

$$\Delta E_{hl} = 5.2\epsilon(\text{eV}) \quad (2)$$

となる。ここで ϵ は引っ張り歪みの時、 $\epsilon > 0$ (圧縮歪みの時は $\epsilon < 0$)であり、この時、ヘビーホール2P励起子はライトホール2P励起子より高エネルギー側にある。また、この実験の分解能は0.3 meVであり0.3meVの違いは、 6×10^{-5} の歪みに対応する。

バルクZnSeの二光子吸収は、2バンドモデルに基づく遷移の式で書き表される。このモデルでは、許容な二光子遷移は、中間状態としてS励起子準位を通して、終状態のP励起子準位へ遷移する。ここで説明している様な歪みのあるZnSeでは、選択則が等方的なバルクの場合とは異なり、 $E \parallel Z$ の偏光と $E \perp Z$ の偏光とでは光遷移が大きく異なる。すなわち、ヘビーホール励起子は $E \perp Z$ の偏光でのみ許容、ライトホールは $E \perp Z$, $E \parallel Z$ 両方の偏光で許容である。このことを考えて実験結果を見ると、高エネルギー側のピークはヘビーホール、低エネルギー側のピークはライトホールの励起子に相当していることがわかる。また、これよりZnSe層は面内に引っ張り応力をうけている事が分かる。そしてそれは、ZnSeとGaAsの熱膨張係数の違い ($\text{GaAs}, 5.8 \times 10^{-6} K^{-1}$, $\text{ZnSe}, 7.3 \times 10^{-6} K^{-1}$)によるものと理解する事ができる。式(2)を使う事により、歪みの大きさを見積ると2 μm の試料では、 7.5×10^{-4} 、5 μm の試料では、 4.8×10^{-4} である。この結果は、X線回折の実験で得られた結果とよく合っている。

観測された励起子の遷移エネルギーはバルクに比べて低エネルギー側にシフトしている。このシフトは歪み ϵ の等方的成分による。2P励起子の重心のシフトは、

$$\Delta E^{2p} = 2a(1 - C_{12}/C_{11})\epsilon \quad (3)$$

で表される。ここで a は等方的デフォーメーションポテンシャルである。 ΔE^{2p} と ϵ の実験から得られた結果から、 a の値は $-4.3 \pm 0.2\text{eV}$ と見積るこ

とができる。またこの値は、バルクZnSeで得られた値^{4,5)}と一致する。

我々は2つの2P励起子の束縛エネルギーが同じであるとみなしていたが、ライトホール励起子とヘビーホール励起子は、有効質量が違う為、わずかに異なる束縛エネルギーを持っている。これらの束縛エネルギーを見積る為に、2P励起子と3P励起子のエネルギー差をチェックした。その結果、2P励起子の束縛エネルギーの差は、我々のシステムの分解能の限界より小さい事が分かった。励起子の換算質量は、ほとんど軽い電子の有効質量によって決まり、ホールの平均の質量は分離したバンドで違いがほとんど無いことから、我々の仮定は妥当であるといえる。

以上、二光子励起スペクトル法によってヘテロエピタキシャル薄膜の電子状態の詳細な情報を得ることが出来、それがそうした薄膜の内部歪みの大きさの正確な測定になることを示した。この方法は、色々と課題の多いZnSe/ZnS歪み超格子等の電子状態の解明にも有効な手段となると期待出来る。

5.3 ZnSe薄膜中の励起子共鳴SHG^{6,7)}

結晶に光を入射させ、その光の周波数の2倍の光(第2高調波光SH光と略す)を発生させる過程はSHG(第2高調波発生)過程と呼ばれている。中心対称のない結晶中でのみSHG過程は可能であり、応用上の重要性からいろいろな物質でこの過程は調べられている。しかし、SH光のエネルギーがバンドギャップ等に共鳴した際にSHG常数がどの程度増大するという研究はほとんどなされていなかった。ここではSH光が励起子の2P状態に共鳴した時に著しい増大効果が起こるといふ新しい現象を報告する。試料は2光子吸収の実験で使ったものと同じ試料である。5 μm のZnSe膜に対して励起レーザー光のエネルギー $\hbar\omega$ を2P励起子の励起エネルギーの半分の付近で変化させたときに(図左の各スペクトル上の数字は $2\hbar\omega$ を示す)どのような光放射が励起子エネルギー(図の縦点線の位置)近傍で起こっているかを示したのが図5.3である。励起エネルギーの2倍のエネルギー位置(図の縦点線)にある鋭いピーク(SH)がSHG光である。低エネルギー側にあるその他のピーク(L_{ex})は1S自由および束縛励起子による発光線

である。 $2\hbar\omega$ が2.818および \sim 2.816eVのときに大きなSHG信号が観測されている。そしてSH光はこの2つのエネルギー以外ではほとんど観測できなかった。

5 μm のZnSe膜に対してSH光の強度が励起エネルギーの2倍に対してどのように変化しているかを示しているのが図5.4である。 $2\hbar\omega=2.8178, 2.8156\text{eV}$ のときにSHG信号が最大になっている。このエネルギー位置は前章で説明した2光子吸収の測定で示したように残留歪により2つの分裂した2P励起子の共鳴エネルギーと完全に一致している。SH光の入射光の偏光に対する依存性も2光子吸収の依存性と一致している。これらのことからSHGが2P励起子状態で共鳴していること及びSHGと2光子吸収の2つの非線形光学過程が中間状態として同じ状態を使っているということが分かる。2 μm の厚さのZnSeに対してもほぼ同様の結果が得られた(図5.5)。この場合はSHG信号が最大になる2つのエネルギー位置の差は3.

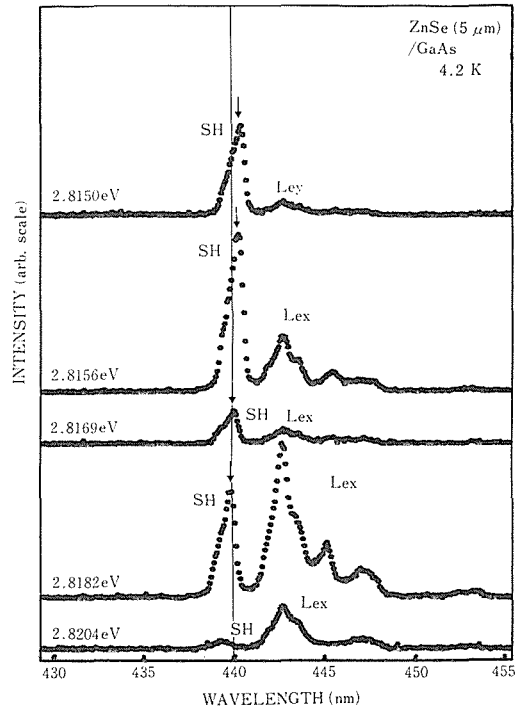


図5.3 第二高調波光発生の際、各スペクトルの左上の数字の1/2の光子エネルギーの $E_{\perp z}$ 入射光に対する、厚さ5 μm のZnSe膜からの放射光のスペクトル、本文の説明参照。SHが第二高調波光、 L_{ex} は励起子の発光、縦点線は2P励起子の位置。

7meVになっている。この結果もSH光強度が2P励起子の位置で著しく増大することを示している。

閃亜鉛鉱型の半導体中ではSHGテンソルの零でない成分は次の非対角要素のみである。即ち $d_{xyz} = d_{yzx} = d_{zxy}$ である。従って、一本の光線中の2光子による、いわゆる縮退形で実験を行っている今の配置 (d_{*yz} あるいは d_{*zz} しか使えない配置) ではSH光は出ないはずである。SHGの禁制の配置でなぜSHGが観測できるのかを考察してみよう。そのためにはSHG過程をミクロな立場から議論する必要がある。時間に依存した摂導論を用いると2P励起子状態が関与するSHGテンソルは次のような式で書ける。

$$d_{jim} = \sum_I \frac{P_{g,2p} P_{2p,1} P_{1,g}}{(E_{2p} - 2\hbar\omega)(E_1 - \hbar\omega)} \quad (4)$$

ここで $P_{i,j}$ は運動量行列要素、 I はエネルギー E_1 を持つ中間状態を表している。2P励起子状態から基底状態への遷移は弱く、通常の変極子許容遷移の行列要素に比較すると約3桁ほどその遷移の行列要素は小さい。しかし $2\hbar\omega$ が2P励起子の励起エネルギーに近い場合には式の分母 $(E_{2p} - 2\hbar\omega)$ の項によるSHG確率の増大効果がある。この項は2光子吸収のスペクトル幅から判断すると約1 meV程度となり、共鳴効果が無い場合と比較すると

SHGテンソルは3桁程度大きくなることが分かる。従ってこの共鳴効果のために $P_{2p,g}$ の行列要素の小ささはほぼ補償されていることになり、禁制SHGが変極子許容の場合程度に大きくなり、実際に観測できる程度になっているのである。

この現象は新しい分光的方法として利用出来る可能性がある。即ち、容易に励起子の2P状態が調べられるので、薄膜などの通常の分光が適用が困難な物質の評価に対して有効な方法になるものと期待される。

5.4 二光子過程分光による材料評価法

前二節に説明した事柄は半導体材料、特にその薄膜あるいはより広い材料についての有力な計測評価法を提供するものと考えるのでこの観点から問題を検討しておきたい。

前二節で半導体の線幅のせまい励起子線が、歪みをもたらす対称性の低下で分裂するのを二光子分光で捉えることを扱った。分裂した準位を、それによる二光子吸収を発光の励起で観測するのと、それによる第二高調波発生効率の共鳴増大で捉えた。薄膜材料の内部歪みの計測の立場から見たこれ等二つの方法の得失を見てみよう。

材料に歪みで分裂する十分に狭い準位がなくて

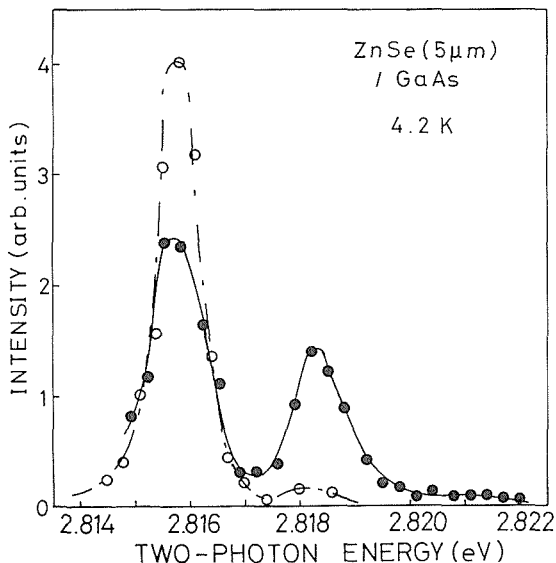


図5.4 励起(入射)光の光子エネルギー(その二倍、即共鳴するエネルギー準位間隔で表わす〔横軸〕)に対し発生する第二高調波光の強さ、厚さ $5\mu\text{m}$ のZnSe膜。白抜き点曲線は $E_i // z$ 、黒点曲線は $E_i \perp z$

はならない。この例ではワニヤ励起子線が好適な資格を備えている。欠陥準位であってもよい。観測系の分解能は光の場合は極めて高い。特にレーザーそのものを走査に使えばそうなる。準位の分裂と線幅と観測系の分解能について、X線回折、ラマン分光と、より詳細に比較検討することは宿題である。分光的手法はスペクトルの温度による広がり、あるいは観測する状態の温度による消失のために一般には常温よりかなり下で適用不能となるだろう。極低温が必要ないし好ましい。これはこの方法の大きな欠点である。

二光子分光であることは、歪みに敏感な基礎吸収端の状態を観測、利用するのに好都合である。強い吸収の影響なしに材料深部、エピタキシャル界面等を観測計測出来るからである。

二つの光子を前記実験のように1本の光線からとる必要はない。2本に分け、あるいは異なる光子エネルギーの2本でもよい。こうするとその交差点を走査することで面内と深さ方向の歪み分布図を得ることが出来る。ただしレーザービームの空間分解能は精々 $10\mu\text{m}$ である。

二光子吸収法では吸収を測定せず、それで起こる発光の励起スペクトルで代えている。これが薄膜測定にとって大きな利点である。薄膜は必ず基板上に作製する。この方法はその基板によらず、たとえそれが不透明であっても適用出来る。二光子共鳴法でも基板があることは測定上問題にはならない。

吸収、共鳴の二つの方法を比較してみよう。発光の利点はモニターする発光が吸収域より長波になるので吸収に関与する状態の密度をそのまま計れることである。ただし分裂線から発光準位に至る過程の確率が同じとしてである。発光は常に無輻射過程と競争している。従ってそれ次第で、例えば温度消光のために準位があっても観測出来なくなることになる。共鳴法ではその場合でも観測可能である。このことは方法の有効さに関係する。また共鳴線幅の温度特性の物理のためにも今後更に吟味する必要がある。

今後、物理の吟味、一般化と共に、簡便な測定装置の実現が課題である。

参考文献

- 1) F. Minami, Y. Kato, K. Yoshida, K. Inoue and K. Era, Appl. Phys. Lett. 59, 712 (1991).
- 2) F. Minami, Y. Kato, K. Yoshida, K. Inoue and K. Era, to be published in J. Crystal Growth.
- 3) C.G. Hodgins, and J.C. Irwin, phys. stat. sol (a) 28, 647 (1975).
- 4) D.W. Langer, R.N. Euema, K. Era and T. Koda, Phys. Rev. B 2, 4005 (1970).
- 5) Y.F. Tsay, S.S. Mitra and B. Bendow, Phys. Rev. B 10, 1476 (1979).
- 6) K. Inoue, F. Minami, Y. Kato, K. Yoshida and K. Era, to be published in J. Crystal Growth.
- 7) F. Minami, Y. Kato, K. Yoshida, K. Inoue and K. Era, submitted to Phys. Rev. Lett.

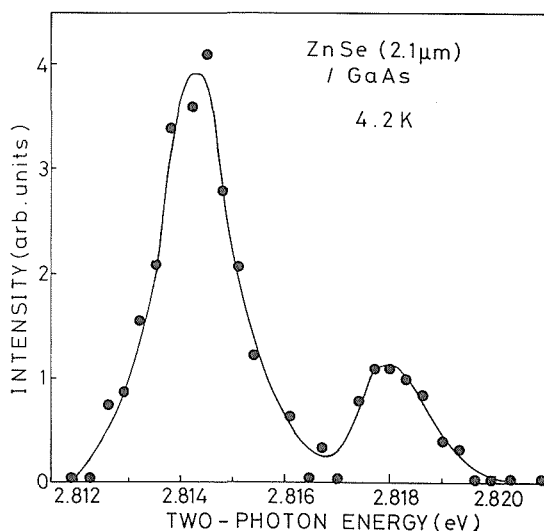


図5.5 図5.4の黒点曲線相当の第二高調波光強度スペクトル、厚さ $2\mu\text{m}$ のZnSeの場合。

6. cBNの光物性に関する研究

6.1 序 論

1章にも記したように、pn接合が出来、順当な整流性が観測されたことに関心を持ったのがこの章の仕事の発端である。オプトエレクトロニクスの新領域を開く可能性が示されると受け止め、まずは格子欠陥の光物性から調べ始めるべきだろうと考えた。注入発光(IL)、いわゆる発光ダイオード(LED)作用が直ちに観測されるとは予測しなかった。結晶は強く着色しており、不純物や欠損の濃度が高く完全度が低く、それらが無輻射遷移を媒介しているに違いないと考えたからである。また仮に光ってもバンドギャップよりずっと低エネルギーに光るのではないかと予想した。しかしとにかくそのことを確認しておくために実験した結果は予測ははずれた。後に記す様に結晶の素性としてはむしろ光りにくく、観測出来たのは接合の特別な電子構造による可能性と最初の二つの試料について多少の倖倖があったとも言える。こうしたLED作用の問題以前にこんなギャップの大きな材質でp, n両伝導型が出来ることがそもそも不思議であった。

この材質の半導体的性質に関しては殆ど研究されていない¹⁾。この主題に近いものとしてはショットキー障壁注入による発光を観測しているもの²⁾くらいである。

青色発光ダイオードの実現についての強い要求があることはよく知られていよう。本課題材質中のIIB-VI族化合物はそのための最有力材質である。BNを含むIII-V族化合物ではGaNがそうである。これらとcBNは化学結合と結晶構造が類似しておりその結果として電子構造も似ている。これらからグループ課題の関連材質と位置付けた。cBNについての結果も青色LED材質としての期待で迎えられた。しかし色々な条件を考える時、これは妥当な期待ではないと考えている。

cBN・LEDの発光スペクトルは2種が観測されたがcBNでは最初の紫外域の発光スペクトルである。

注入発光の機構とcBNの発光性解明のために

カソードルミネッセンス(CL)の研究を行った。その結果cBNでは最初の紫外領域の電子線励起発光スペクトルを少なくとも3種類見出した。特にその一つは顕著な振動構造を伴っている。cBNに固有な重要な発光種と考えられる。これらと注入発光との相関、発光機構について検討した。

6.2 pn接合の注入発光

暗箱にpn接合結晶と、光が出れば最大限集光すべく明るいレンズと感度の良いフォトマル・・EMI:6256S・・をセットしpn接合に通電した。順方向印加電圧を高くするにつれ光強度を示すピコアンメーターが振れその注入電流依存性はpn接合での「注入発光」を示唆していた。ただしスペクトルがとれるほどには光らなかつたし、視認も出来なかつた。

別のpn接合結晶では発光が青白く見え、スペクトルが測定出来た。多くの測定をその試料について行なった。この二例がすでに示す様に結晶の発光性には大きなばらつきがある。これら二つの差は数桁である。一つの結晶内でもそうであり、そして次節のカソードルミネッセンスによると、より微小な領域に不均一性があるのがはっきりと分かる。

試料は当所の三島によりpn接合作製とその高温整流性の実証に使われたもの³⁾と同様のものである。LiCaBN₂フラックスから5.5万気圧、1700°Cで十数時間かけて育成された。p型はBeを、n型はSiを溶媒に入れて育成した。その際p型の種結晶にn型を育成して接合を作製した。大きさは長い辺で0.5mmほどである。これらについて比抵抗が測定されていてp型で1~100Ω・cm、n型でその一桁上である。また整流性も調べられており650°Cまでそれが観測されている。整流の向きはドーパントと着色の対応と最初に熱起電力から伝導型を推定したデータ⁴⁾と矛盾しない。伝導度の温度変化から出したアクセプターとドナーの伝導の活性化エネルギーはそれぞれ0.23, 0.24eVと求められていた。これ等はそれぞれの深さに相当する。両

者はほぼ同じだが伝導度に一桁程の差が有るのは、ドーパントの溶解度差によるか、あるいはSiでは何かの機構でコンペーンションが起っているためかあるいは易動度の差のためと考えられる。

P型は黒に近い青色をし、n型は褐色をしている。これらの着色はそれぞれのドーパントに起因するレベル、おそらく、それぞれアクセプター、ドナー状態固有の吸収によると考えられる。興味深いのはダイヤモンドのPも青い着色をしていることで、価電子帯とそれで構成するアクセプターの電子構造の類似を示唆しているものと考えられる。

電極は銀ペーストの塗布によっている。これはオーム性ではなく、電流を増加させると容易に破壊し、しばしば修復する必要があった。

スペクトルの測定は有り合わせのスペックス1402モノクロメーターにEMI-6256Sを装着して行なった。接合部を分光器が見るような配置とし、結晶による自己吸収を蒙らぬ様にした。この分光系の分光感度の補正をほどこさない元のスペクトルの例を図6.1に示す⁵⁾。

まず注目すべきは発光の短波限界である。cBNの推定されているバンドギャップ、6.2~6.5 eV⁶⁾からすると190nm台までの発光が観測されてよい可能性を持っているが、この注入発光では215nmまでの発光を確認した。より短波について

このスペクトルを観測する感度の数値上の感度で発光を探った。200nmより短波については光学系をArガスで置換して測定した。電極の破壊する前の最強の励起に対しても185nmまで発光は観測されなかった。215nmは今のところcBN自身を含むpn接合による最短波の注入発光である。

図6.1のデータ等を観測系の分光感度によって補正した、真のスペクトルを図6.2に示す。分光感度は250nmまでウシオ電気製の標準電球により求

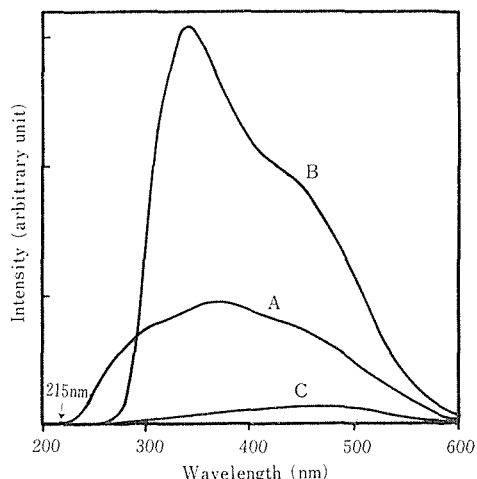


図6.1 cBN LEDの最初のスペクトル、分光系の分光感度を補正せず。A, Bは順方向バイアス、Cは逆方向バイアス。何れも0.5mA。A, Bの違いは図2.の説明参照。発光の短波限界は215nm (矢印)。

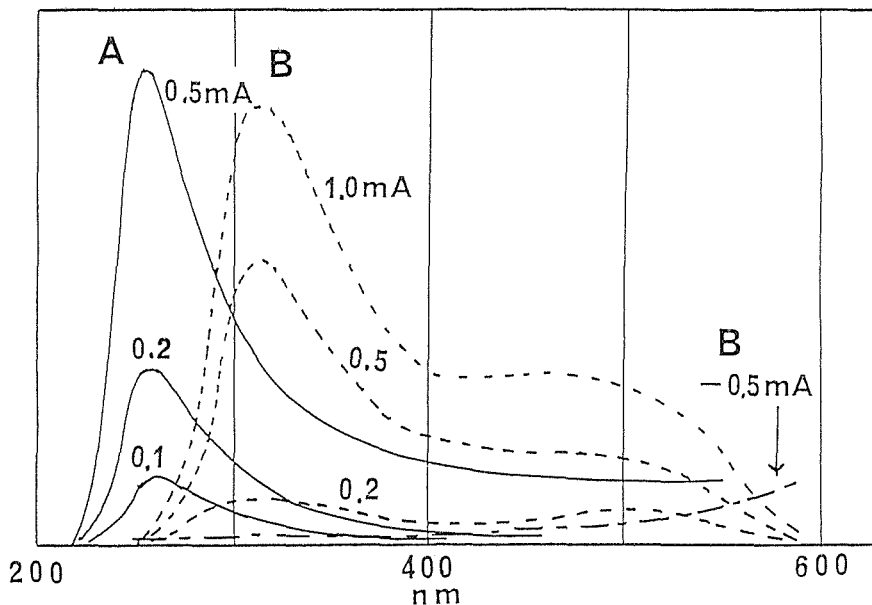


図6.2 cBN LEDの代表的なスペクトル。測定系の分光感度を補正したもの。A, Bは順バイアス、-0.5mAは逆バイアス。A, Bは電極破壊の度に補修し測定を繰り返して得られた2種類。

めた。銀ペーストによる電極はバイアスを高くすると破壊する。その度に補修して測定した。その結果、A、Bの二種類が観測された。Aのピークは260nm、Bのそれは310nmである。多くの場合Bとなったが、何例かがAであった。なお、ほかの数種類の接合についての測定ではB型が観測された。スペクトルの形状と位置には図に示す例の辺りではらつきがあった。それと後でふれるCとの強度比にも大きなばらつきがあった。これも結晶の不均一性を示している。ただし大きく異なるものは観測されていない。従って関与する欠陥種はかなり限られているようである。

A、B二種類が出現するのは電極補修毎に光る接合部位が違うためと解釈した。即ち、スペクトルの異なる部位が二種類ある、そしてBを示す部位の方が多く存在する、既に記したように結晶は不均一である、また接合面は湾曲しており、電極面の形もきれいでなく、更に電極は接合に対し面

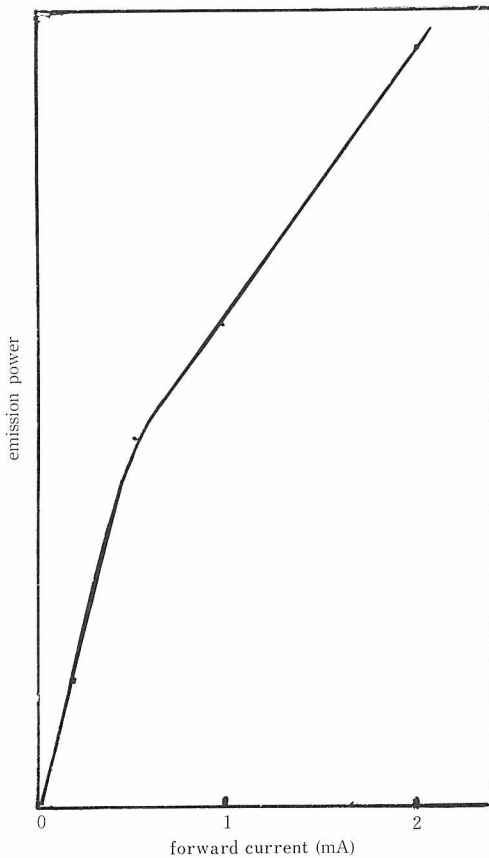


図6.3 光出力の順方向電流依存、Aスペクトルの場合。

的に対称でもない、従って電流経路も補修の度に違うであろう、これらの結果二種のスペクトルが現われると考える。

順方向バイアスではA、B共に電流に伴って発光が増大しているが、逆バイアスでは発光強度は順方向に比べはるかに弱く、またスペクトルは順方向とは全く異なる。補正前のスペクトルについてはあるがスペクトルの面積を電流に対してプロットしたのが図6.3である。発光の出現について

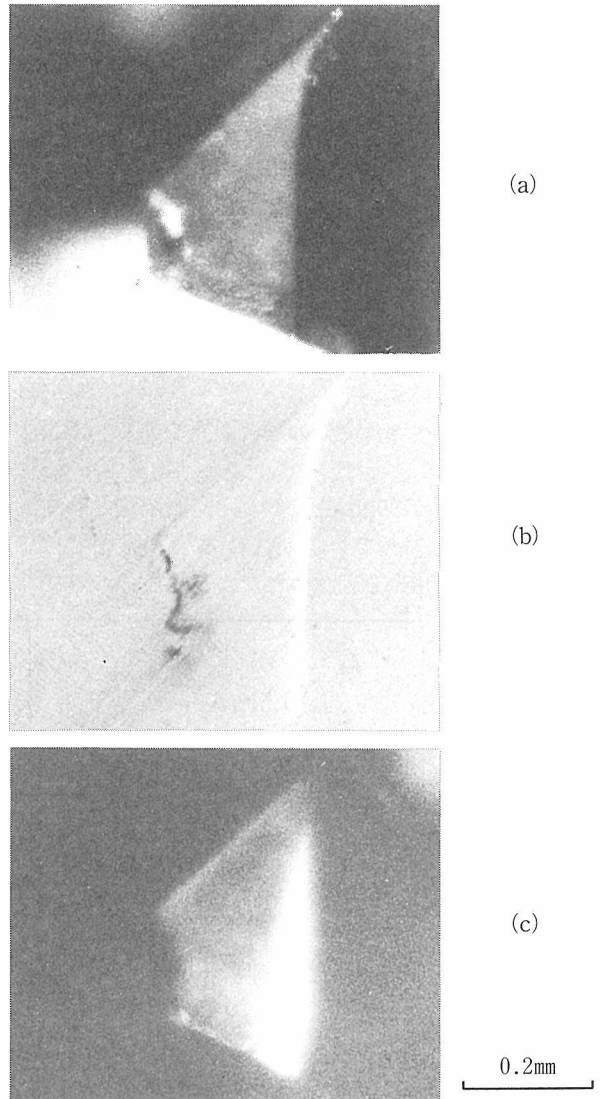


図6.4 pn接合とそこでの光、電子現象、三枚共同部分(a)実物、左がn領域、右がp領域。(b)EBIC像、p、nの境の電場で電子線で生じた電子、正孔は分離し、外部へ電流として出てこの白い像を与える。(c)順バイアス下の発光像。

閾値はない。これらを総合すると観測しているものは確かに通常の注入発光と言える。

発光像を接合の実像、EBIC像(電子線誘起電流像)と共に示したのが、図6.4の写真である。斯様に発光は明瞭に接合部で起っている。n部に向けてかなりに広がって見えるのは一次の発光がそこで起っているのではなく、その拡散と結晶内での散乱と、それに一部は一次光によるフォトルミネッセンスであろう。発光部位については後節で検討する。

発光の波長範囲は広く、ピークから長波に尾を引くかBでは500nm辺にピークのあるバンドがある。A、B共に短波のピークは一次の発光であるが、長波の発光は一次光によるフォトルミネッセンスを含む可能性を否定は出来ない。

A、B共に電流の増加によってピークの移動が観測されていない。これはドナーとアクセプターの距離が異なるペア間で起こる発光遷移の集合としての、いわゆるD-Aペア発光ではないことを示唆する。更にバンド状態が関与するフォトン・アシスト・トンネル発光でもない。

おおよその発光のエネルギー効率を見るために次の様な測定を行なった。接合面をフォトマルに向けて暗箱中に結晶をセットし、注入発光による光電流を読みフォトマルの公称陽極放射感度を使って光出力を見積もり立体角積分をし、その消費電力に対する比を求めた。 10^{-6} であった。これはゆうに上下一桁程の幅のある見積りではある。しかし結晶の抵抗が高いので接合部だけの消費電力に対する発光出力の割合はもっと高いはずである。既存のはるかに完全度の高い、材料制御が可能な材質と比べる時、異常によいと考えられるし、次節に説明するカソードルミネッセンスと比較しても注入発光が光り易い特別な機構を持っているのではあるまいか。4節で検討する。

6.3 cBNのカソードルミネッセンス

注入発光が生ずることを示すことが出来たが、それが稀有の発光ダイオードとしての価値を持つとの見通しに照らしてもその機構を解明し高性能化を計るべきであるし、そもそもこの材質の発光性を解明することは重要である。それはいかなる材料への利用にせよ、この材質の格子欠陥についての知識をもたらすからである。

発光性の全貌解明にはバンドギャップ以上の励起が必要であるが、それが6eVを越え且つ低い発光効率が予想される材質にはF₂レーザー、ArFレーザー、あるいは強力な(例えばエキシマー励起の)色素レーザーによる2光子吸収励起、そして電子線励起が考えられる。光励起法は「励起スペクトル」が測定出来て発光の逆過程の、吸収から発光に至る過程について知り得る、また各種摂動場下の測定が可能等の利点があるが、SEM(走査型電子顕微鏡)を利用するカソードルミネッセ

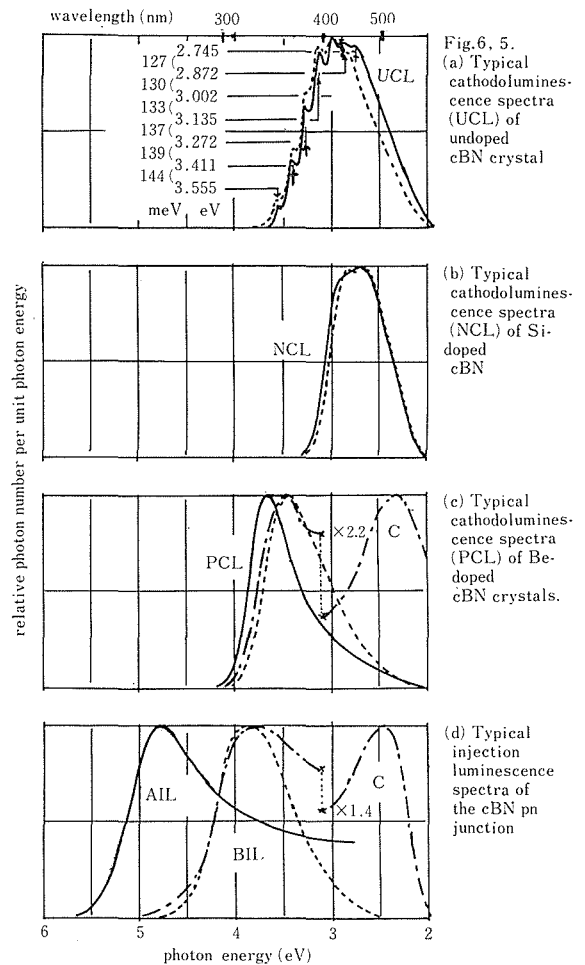


図6.5 カソードルミネッセンス・スペクトル。(a)ドーブしない結晶、実線は当所製、点線はG.E.ボラゾン・タイプI。(b)n型部分の典型、異なる2例。(c)p型の部分の典型、異なる3例。(d)注入発光、説明した殆どのデータを取った試料のもの。

ンス研究はcBNのような材質制御が殆ど出来ない未開材質について非常に重要な知識をもたらす。

ABT社のアルファ25型をスペクトルと低温測定に向くよう改造したSEMを用いた。分光系は前節と同じである。加速電圧は25KV、電流3nAで、ビームは多くの場合にスポット・モードで、時にラスター・モードで測定した。スポット径は10nmである。

測定は試料の劈開面か洗浄面について行なった。顕微鏡像、SEM像、SEMによるルミネッセンス像を比較しスペクトルを取る位置を選択した。約30箇の結晶子の120個所のスペクトルをとり比較検討した。その結果すべてのスペクトルは、図6.5⁹⁾の(a), (b), (c)に示す3種類を基本として、その混合として理解出来た。即ち(a)は故意にドーブしない結晶のスペクトル(UCLと呼んでおく)、(b)はn型に(c)はp型にドーブした結晶のスペクトル(それぞれNCL, PCLと呼んでおく)に現われると解釈した。

UCLは確実に当所製から、国内、G.E.の砥粒等の市販品に見られることから、こうした製法に共通した原因で生ずるcBNにとっていわば固有の格子欠陥による発光と考えられる。NCL, PCLについても格子欠陥によるものであるに違いない。ただし、それらの伝導型との対応は仮説というべきである。すなわちNCL, PCLを示した場所はそれぞれn型, p型のドーブをした場所であったが、そこが均一にそのスペクトルを示す訳ではないのである。上記のように混合型を示す場合があるのである。ただしp, n両スペクトル型の混合は接合部付近でのみである。

実際の不均一さをスケッチ⁹⁾で示そう。図6.6が代表的な例である。結晶はいずれも1mm以下の大きさのものである。(1)はドーブしない結晶の例である。スペクトルはUCLであるが、その強度は図のように不均一である。(2)はn型にするためSiをドーブした結晶である。こうしてドーブしたものはそもそも光りにくい。そしてスペクトルは図のように不均一である。nとあるのはNCL型のスペクトル、n+uとあるのはNCLとUCL型のスペクトルが混じったものである。(3)はp型の青黒い着色の結晶である。これは一体にn型以上に光らない。着色はほかと変わらないが、図の線上がPCLのスペクトルを示す。これらの観測を総合してn

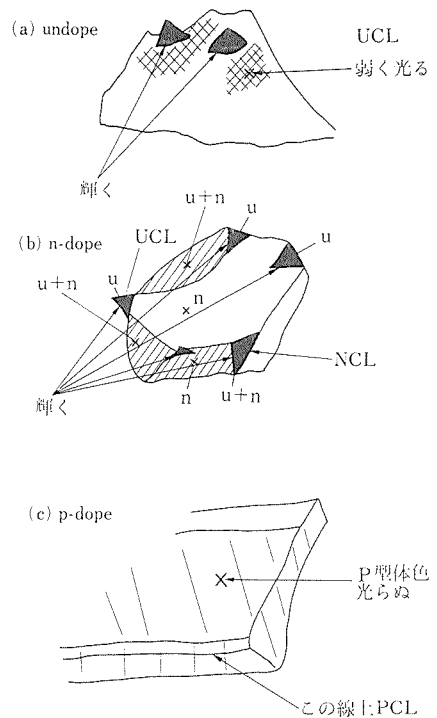


図6.6 顕微鏡的な発光模様、(a)ドーブしない結晶、(b) n型結晶、(c) p型結晶。結晶の大きさは0.1mmのオーダー。

型, p型はそれぞれNCL, PCLを示すと解釈した。この様に結晶中のドーパントや成分イオン欠損等の格子欠陥の分布が電子ビームのスポット、10nmの範囲でかなり不均一であると結論出来る。

UCLスペクトルは顕著な構造を持っている。各ピークのエネルギー間隔は、BN結晶の格子振動の光学モードLO_r: 161.6meV, TO_r: 130.9meVの中間の値をとることから、発光中心(発光の原因となっている格子欠陥)のイオン振動によるものと考えられる。ピークの間隔が等しくはない。これは基底状態の振動の非調和性のためと考えられる。等間隔に近い部分が殆ど無いがこれは大きなストークスシフトのためと考えられる。図6.7に図6.5(a)の室温のスペクトルと共に80°Kのスペクトルを示した。温度を下げたことによる各ピークの幅の減少は期待どおりである。全体として長波へシフトしている。そのほかに最短波のピークの相対強度が小さくなっている。これらを総合して図6.8のような発光機構を考えている。この発光中

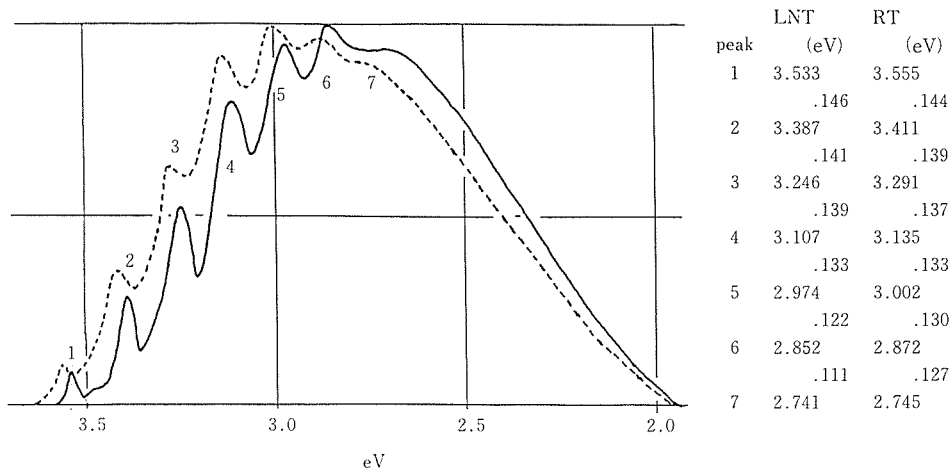


図6.7 80KのUCLスペクトル。比較のために300Kのスペクトルと共に。

心でのエネルギー最小の光遷移はいわゆる局在型であり、いわゆるO-O遷移は観測されぬ程に励起状態のイオンの緩和が大きい。発光中心のイオンの構成ほか詳細な説明は今後の課題であるが、製造環境を吟味すると、発光中心の構成要素イオンとしてMoとLiは含まれていないと考えられる。

UCLの解明は発光材料としてのcBNを問題にする多くの場合に重要となろう。次節にその一つの場合を説明する。UCLはまた超硬材料の機械的性質の問題にも関係して来るだろう。NCL, PCLについて仮説の確証は発光ダイオードの機構に関連しては勿論、材料作製の簡便且つ、微視的水準の指標としても使える意味でこれは大切である。

以上の様な発光の解明は結晶成長の微視的機構の解明とその応用としての結晶改良の基礎、指標としても大切と考える。この線での報告は一例だけがあるが¹⁰⁾、より踏み込んで発光機構の研究と合わせて総合的に進めることが両方の目的に有効と考える。

カソードルミネッセンスについてはキエフのグループの沢山の報告がある¹¹⁾。主に赤以長の発光を問題にしている。報告にはUCLの一部を捉えているように見えるものもある。将来ここに説明した発光との関連が見いだされることもあるだろう。

6.4 発光機構についての考察

cBNにふさわしい紫外領域の数種のスペクトルが初めて観測された訳であるがそれらに関連があると云う仮説を説明する。

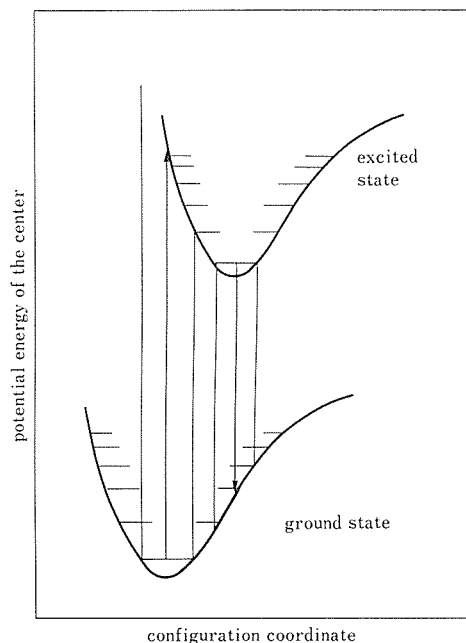


図6.8 UCLの配位座標モデル。

前二節の観測で不思議なことの一つは、p, nがCLで光り難いのになぜ注入発光が容易に現われるのか。これは定量性のない陳述であるが、基準化の一つの指標として励起の密度を見よう。極めて粗い見積しか出来ないが、励起のエネルギー密度が電子線の方が注入より高いはずだが不均一性を考慮しても注入発光の方がよく光る。順バイアス下の接合が特別に光り易いことを示唆するかのようである。2.節に記した可能性の内、正孔濃度は電子濃度に比べて一桁程高いとしてよいだろう。

う。すると順バイアスでは正孔注入が支配的で、発光はn領域で起こるものが主なはずである。前項の仮説を採ると、NCLを期待することになる。しかし実際の注入発光はずっと短波に生じている。他方注入発光のAピークはカソードルミネッセンスでは全く観測されていない。注入発光のBはカソードルミネッセンスのP型に近いが試料や観測の再現性のとぼしさを考慮しても同じと必ずしも見なせない。カソードルミネッセンスではP型で光る部分が限られていたが、注入の場合はBはよく現われるバンドであった。出現度から見てこれらはやはり同じと見なし難い。

ここでUCL中心はこの種cBNに普遍的なもの、その荷電がドーブにより変化してNCL, PCLの中心になるとする図6.9のモデルを仮定する。UCL中心がn型ではドナーから余分に電子を收容して浅くなり、pでは電子をアクセプターに放出して深くなる。発光準位として働くドナーより深い準位がありそれは共通とする。そこでの実、点線で示す遷移が図6.5のスペクトルに対応しているとする。注入発光は点線のように接合の空間電荷層で起こると考えるのである。勿論、ここの議論にはPCL, NCLはp, nの固有のものとする前提がある。

以下にこのモデルで観測を説明する。ドーブなし、p, nで観測された三種をその位置関係とともに説明出来る。接合部での発光としたのは次の考えによる。図6.10に模式的に示すように発光準位等の伝導帯に近いものはそこで電界でイオン化

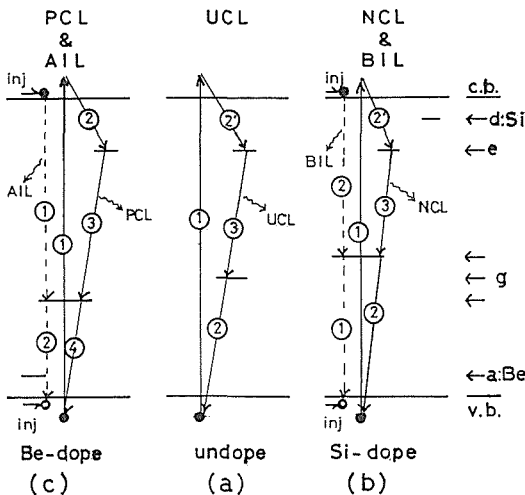


図6.9 (a)UCL, (b)NCL, (c)PCLのエネルギー準位と光学的電子的過程のモデル。

されトラップ機能を失い、伝導帯からの直接再結合が発光となりCLより短波に現われる。即ちPCLはAILにNCLはBILになる。夫々の間隔は約1.2eVで発光準位がその深さにあると考える。浅い準位は無輻射遷移の一環としても作用していると考えられるが、それが機能しなくなり発光効率が高まるだろう。空間電荷層内の再結合発光は発光ダイオードの初期に考えられ吟味されたが¹²⁾、明瞭に示された例はないようである。通常のLEDでは発光が長波になることから観測しがたいと指摘されている¹³⁾。普通のLEDでは拡散領域内の発光が十分に強く、空間電荷層での発光を検討するまでもないだろう。しかしcBNでは完全度からして拡散距離が十分とは考えられない。そしてCLで分かるようにドーブしたところはそもそも光り難い。推定されるキャリア濃度からはn側で光るはずだが注入発光はNCLではない。また殆どn側の片側段階接合のはずで、p側の空間電荷層は薄く、PCLの出現が希なのに対応している。この考えの難点の一つは高電場で速く移動する電子が発光に与り得るかという点である。次説に論ずる短波波に発光の遷移確率が大きい利点はあるが。こころを含め今後吟味の必要がある。

このモデルが正しいとなると、cBNの現実的な品質に照らして二重に好都合なことになる。品質の欠点を補償すると共に接合以外は構造保持の意味だけになるからである。

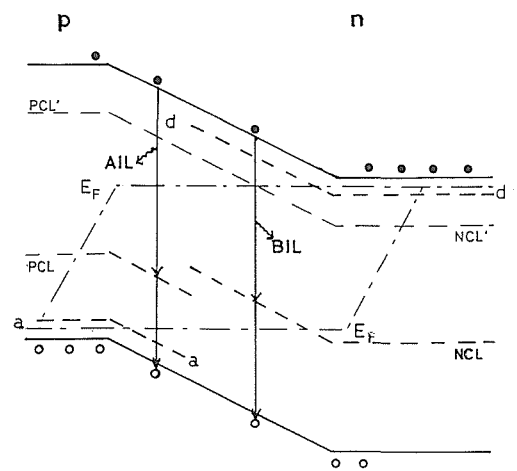


図6.10 pn接合部での注入発光のモデル。

6.5 発光材料としての特徴, 見通し, 今後の課題

cBNの品質をGaN, SiC, IIB-VIB等並に出来たとするとなかなか利用価値のある発光材料になるはずである。まず発光ダイオードとして200nm台を効率よく出しうる唯一の物質のはずである。現在のスペクトルA, Bはそれぞれ低圧, 高圧水銀燈のスペクトルに近い。それらが極めて小さく出来たとするとどんな効用があるか。これが用途へのヒントであろう。今の物はこの種材料に好ましくない条件で作られ, 一切組成等の制御をしてないのによく光るとの心証を与えることを記したが, 現在の結晶では蛍光体を目に見える程には光らせ得ない。作製上の工夫により改善を期待してよいだろう。注入発光に有利な機構をたまたま持っている可能性を論じたが, 発光遷移確率が波長の3乗に逆比例する効果はこの広ギャップ材質の利点と考えてよいだろう。

レーザー材料としての可能性はどうであろうか。これは数術の完全度, 均一性の向上が可能かと言うことと同じことになる。仮にそれが可能とすると, ダイヤモンドにおけるように格子欠陥, 例えばUCLによる波長可変レーザー作用が見出されるかも知れない。レーザーダイオード型はどうか, これは低抵抗化が問題だろう。仮にそれができたとすると, Dumkeが指摘した間接遷移型ギャップによる困難はないかもしれない。利得領域が深紫外, 自由担体による損失域が赤から赤外となるだろうからである。欠陥発光の注入励起による可能性もあるだろう。

青色LEDとしての可能性であるが, 薄膜を含め, 製法に革新的な展開がない限り, 検討されている他の材料に比べて有利な点は出て来ないように思う。

この材質の特長である化学的安定性, 高い熱伝導度は高密度電子線用蛍光体等として検討してよいだろう。この場合単結晶を必要としないので, 高完全化の手法もより広い範囲で考えられる。

成分に熱中性子線との反応(アルファ線を出す)確率が大きな¹⁰Bを持つことはその検出材料としての可能性につながる。

接合を利用した上記以外の既知の各種素子はcBNについてもとにかく検討に値しよう。これらは薄膜を含む材質制御に成否がかかっている。ア

モルファス材質はバンドギャップが7.4eV¹⁴⁾と見積られており, 大面積の実現ばかりでなく最大バンドギャップp, n両型材質としても挑戦に値する材質である。量子力学的な電子系の閉じ込め効果を利用する材質についても試行可能な段階に来ているように思う。

以上のような展望に立って高圧法による材質を主たる対象にして基礎物性, 材料改質あるいは素子化のための材料作製法の開拓, 必須な電極形成法の確立と半導体特性の解明を行なう特別研究がこの章の研究を引き継いで行われている。この類の研究の目標は深紫外の発光ダイオードの効率向上とすることで電子材料としてよいものを得るためばかりでなく切削材料としても新しい次元の材質をもたらすのに必要な研究要素はすべてをつくすことになると考えている。

本章の研究に関連して書いた解説を上げておく……15, 16, 17, 18, 19, 20。

参考文献

- 1) "Landolt-Boernstein, New Series Vol. 17", Springer-Verlag (1982).
- 2) A. Halperin and A. Katzir, J. Phys. Chem. Solids, 36, 89 (1975).
- 3) O. Mishima, J. Tanaka, S. Yamaoka and O. Fukunaga, Science, 238, 181 (1987).
- 4) R.H. Wentorf, Jr., J. Chem. Phys., 36, 1990 (1962).
- 5) O. Mishima, K. Era, J. Tanaka and S. Yamaoka, Appl. Phys. Lett., 53, 962 (1988).
- 6) 以下の文献内容を主たる材料とする総合判断: R.M. Chrenko, Solid State Comm., 14, 511 (1974); N. Miyata, K. Moriki, O. Mishima, M. Fujisawa, T. Hattori, Phys. Rev. B 40, 12028 (1989); M.P. Surh, S. G. Louie, and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 43, 9126 (1991).
- 7) K. Era, O. Mishima, Y. Wada, J. Tanaka and S. Yamaoka, "Proc. of 4th Intl. Workshop on EL, Tottori 1988", Springer-Verlag (1989), 386.
- 8) K. Era and O. Mishima, "MRS Symposium Proc. vol. 162", 555 (1991).
- 9) 江良 皓, 三島 修, 未発表
- 10) N.J. Pipkin, J. Mater. Sci. 15, 2651 (1980).
- 11) 新しいもので: E.M. Shishonik, V.B. Shipilo, A.I. Lukomskii, and T.K. Rapinchuk, phys. stat. sol. (a) 115, K237 (1989).
- 12) T.N. Morgan, Phys. Rev. 139, A294 (1965).
- 13) P.J. Dean, J. Lumin. 23, 17 (1981).
- 14) E. Yamaguchi, "Synthesis and Properties of Boron

- Nitride”, Materials Science Forum, Vol. 54 & 55
Trans Tech. Publications (1990), 329.
- 15) 三島 修, 江良 皓, 化学と工業, 42, 123 (1989)
- 16) 江良 皓, セラミックス24, 544 (1989).
- 17) O. Mishima, “MRS Symposium Proc. Vol. 162, 543
(1990).
- 18) O. Mishima, “Synthesis and Properties of Boron
Nitride; Materials Science Forum Vol. 54 & 55
(1990), Trans Tech. Publications, 313.
- 19) O. Mishima, S. Yamaoka, O. Fukunaga, J. Tana-
ka, and Koh Era, “Science and Technology of New
Diamond, KTK Scientific Publishers (1990), 297.
- 20) 江良 皓, “高輝度青色発光技術ハンドブック”サイ
エンスフォーラム (1991刊行予定).

7. BN系材質に関する研究

7.1 炭窒化ほう素 (BC_xN) の研究

7.1.1 緒言

炭窒化ほう素 (BC_xN) は図7.1の相図においてCとBNとを結ぶ線上の組成をもつ一連の化合物である。 BC_xN は1981年ポーランドのBadzian等によって初めて報告された物質であるが、その同定法はX線により格子定数を測定し、Vegardの法則に基づいた推定であったために BC_xN の存在には疑いがもたれた。その後、1986年以後米国カリフォルニア大のBartlett等のグループによって勢力的に研究が進められ、 BC_xN の存在は最早疑いないものとなった。

BC_xN はその構成元素から予想されるように炭素(C)と窒化ほう素(BN)との性質を合わせもつのみならず、炭素および窒化ほう素が持っていない新しい性質を持つものと期待されている。

即ち、低圧相として黒鉛、hBNに対応するものとして hBC_xB が、また、高圧相のダイヤモンド、cBNに対応するものとして cBC_xN の存在が知られている。

hBC_xN は耐薬品性、耐熱性等に優れている。組成によっては半導体としての性質を持っている。

しかし、 BC_xN についての研究は上記の二グループ以外には余り例がなく、試料の作製法、同定法、性質等について殆ど知られていない。特に、 BC_xN は軽元素からできており、また、黒鉛とhBN、ダイヤモンドとcBNとはそれぞれ結晶構造および格子定数が類似しているので黒鉛、hBN、 hBC_xN およびダイヤモンド、cBN、 cBC_xN の相互間の区別は難しい。

今回は、低圧相の hBC_xN の合成、同定法について報告する。従って以下本報告では BC_xN と記載する。但し、合成法について特許問題に関係するので詳細に述べることは出来ない。

7.1.2 合成実験と結果

BC_xN の合成法について現在まで知られているのは塩化ほう素および炭化水素とアンモニアを窒素雰囲気中で加熱反応させて合成するのが一般的

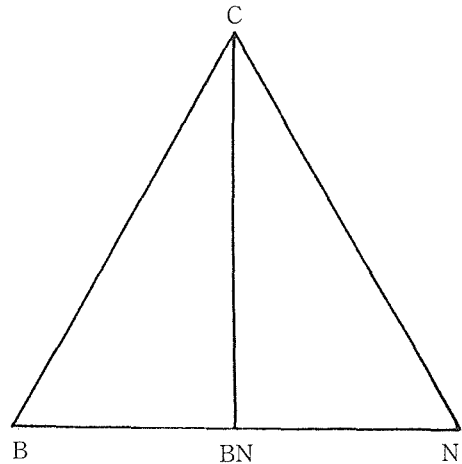


図7.1 B-C-Nの相図

であろう。今回はこれ以外の方法も試みた。

(1) ADL炉での実験

(1-1) 高圧窒素雰囲気下で B_4C の溶融による作製

ADL炉(高圧雰囲気炉)の中で黒鉛発熱体を高周波加熱により20気圧の窒素雰囲気下で B_4C の成型体(直径10mm)を直接溶融した。

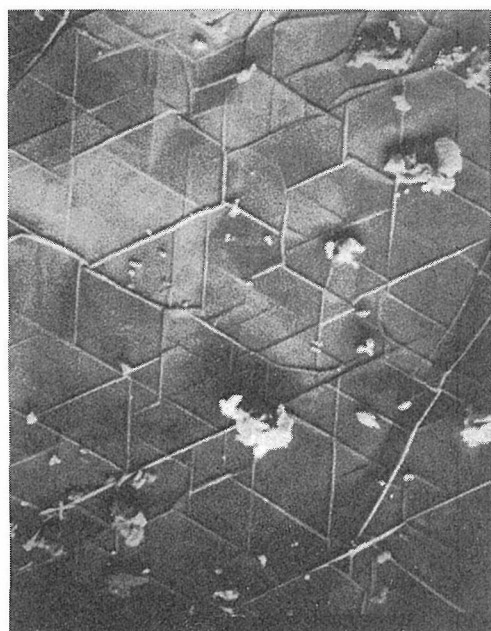
B_4C の丸棒の上に光沢のある黒色の球状に溶融したものの存在が、また、黒鉛発熱体の内部に黒色の微粉末の生成が観察された。

X線回折の結果この微粉末は黒鉛化度の低い炭素質の物質であった。球状に溶融したものはEPMAによる分析ではBNを主成分であるが、僅かにCの存在が認められた。しかし、赤外分光スペクトルはhBNのそれと一致しているのでCの固溶は少ないものと考えられる。

B_4C が溶融している状態ではCの蒸気圧が高くなり、ADL炉で得られる圧力下では B_4C が分解が早まり、 BC_xN の合成の目的を十分達成されなかったと考えられる。

(1-2) フラックスからの作製

ある種のフラックス(特許に係わるので詳細は現段階では記述出来ない。)にBとCとの原料を入れ、上記のADL炉(窒素圧20atm.)で2時間加熱反応させた。EPMAによる観察の結果ではフラッ



20 μ

図7.2 フラックスの表面に析出した BC_xN のEPMAによる写真(Xは非常に小さい)

クスの表面上に六角形の自形を示す結晶膜の生成が見られた。(図2)EPMAでの元素分析の結果はBNを主成分としながらもCの存在が確認された。

(2) HIPでの実験

ADL炉では合成時の圧力が不十分であると考えられるので(株)神戸製鋼所において熱間等方圧加圧法(HIP)を利用させてもらい上記試料を2000atm.の窒素圧力下で溶融した。溶融後固化したフラックスの表面をEPMAで観察した結果は表面に析出した結晶の成分はB, C, Nからなっていることが分かった。また、溶融後固化したフラックスを切断し、その断面をEPMAで観察した結果、その断面にはB, C, Nの存在は認められるが、化合物としての BC_xN の存在は確認出来なかった。

溶融固化フラックスの表面をas grownの状態です赤外分光スペクトルの測定は出来なかった。しかし、ラマン分光の測定をした結果は 1425cm^{-1} 付近にブロードなスペクトル(図7.3)を観測した。

現在までのところ赤外分光スペクトルと同様にラマンスペクトルについて比較参考出来る文献、

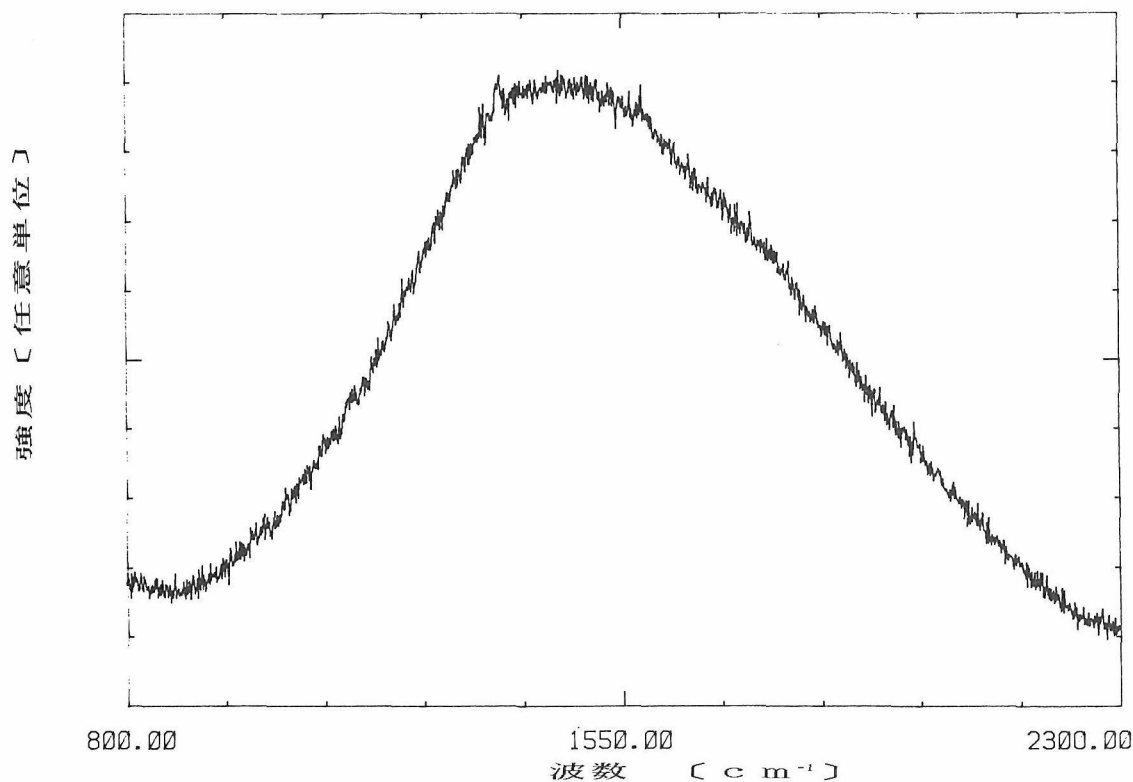


図7.3 HIPでフラックスの表面に析出した BC_xN のラマンスペクトル

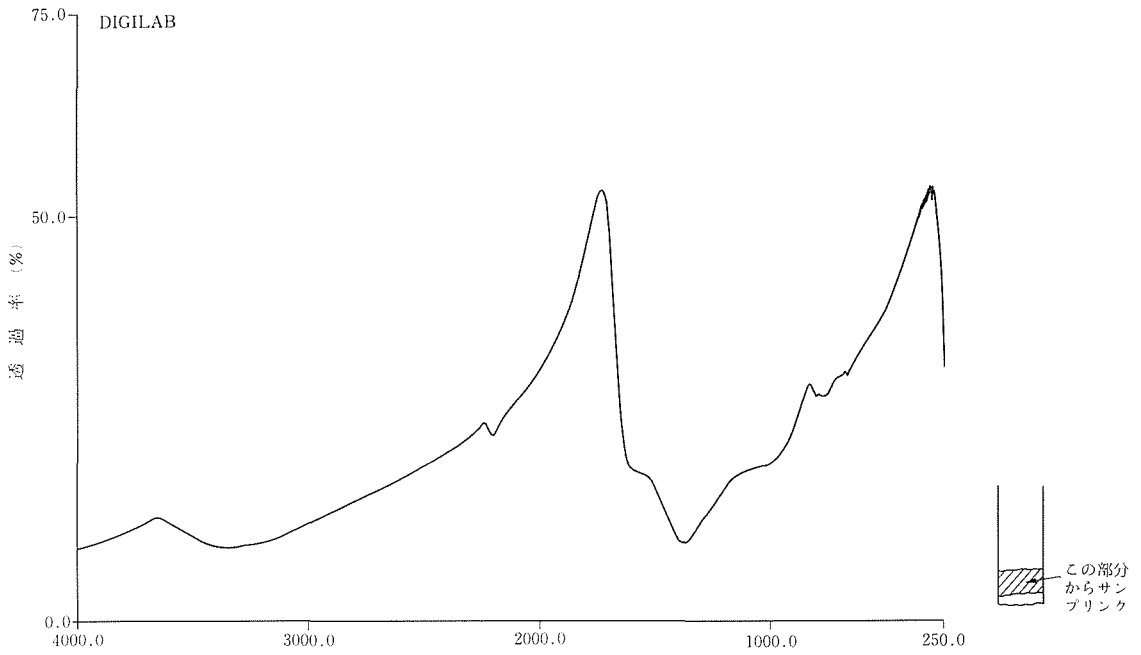


図7.4 無機化合物系から合成した BC_xN の赤外分光スペクトル

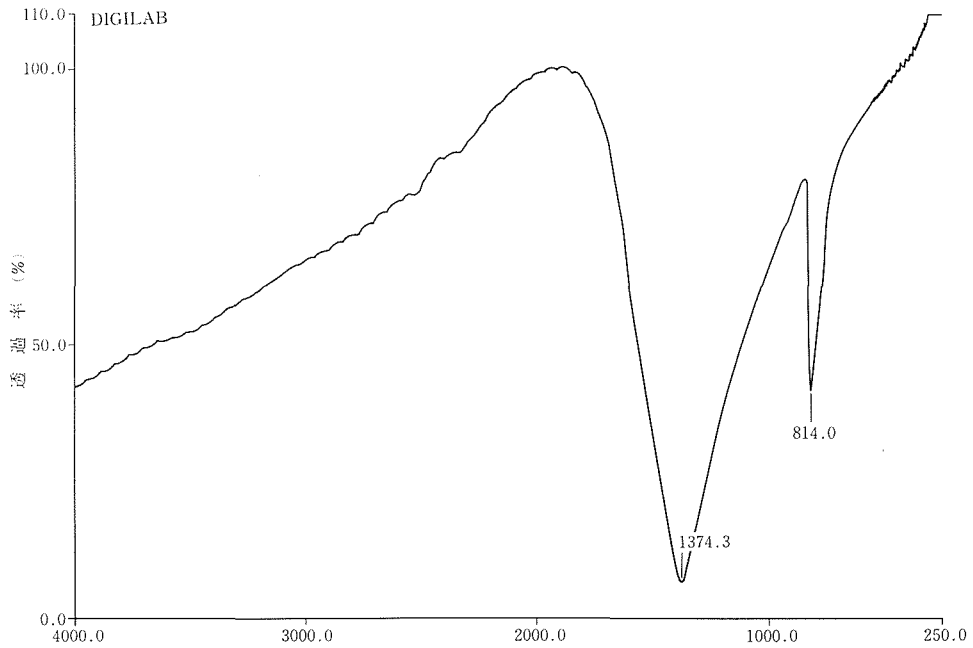


図7.5 hBNの赤外分光スペクトル

データは発表されていないので、以下、黒鉛及びhBNのスペクトルを比較参考にしてBC_xNのスペクトルを推定理解することにする。

hBNおよび黒鉛の面内伸縮ラマン活性モードのラマンスペクトルはそれぞれ1370cm⁻¹および1574cm⁻¹が報告されている。本実験での1425cm⁻¹はhBNと黒鉛の中間の値である。BC_xNがhBNと黒鉛の固溶体と考えられるならばこの波数のスペクトルはBC_xNに帰属するものと考えること合理的と思われる。

今回の実験ではフラックスに対して原料のBおよびCの量がやや多すぎたこと、反応温度がやや低すぎたことなどの合成上の知見を得た。

今後ともHIPでの実験を更につみ重ねてBC_xNの生成条件を確立する必要があると考えられ、準備中である。

(3) 気相からの反応合成

組成が均質のBC_xNを合成するためには気相化学蒸着 (CVD) による合成が好ましい。そこで今回は反応炉として高周波炉を使用して二種類の方法で行なった。化学種については現在は特許の関係で今回の報告では記載を差し控え結果だけを報告することにする。

(3-1) 無機化合物系

二種の無機化合物（その中にはB、C、Nの元素が含まれている。）を窒素雰囲気中で熱分解すると炉の内壁の低温部に微粉末が生成した。これを水洗いした後、X線回折を行なうとhBNおよび（黒鉛化度の低い炭素質の）黒鉛と類似したいわゆる(002)に相当する位置にブロードな回折図形が観測された。

この試料の赤外分光スペクトル(図7.4)を測定し、hBNの標準的なスペクトル(図7.5)と比較すると、第1に網面に垂直な振動スペクトル(814cm⁻¹)は非常に弱いか、観測されない。第2に網面内で面に平行に伸縮振動するスペクトル(1376cm⁻¹)は丸みを示し、構造をもっている。このスペクトルの特徴がBC_xNの構造とどう対応するのか現在のところまだ十分説明することは出来ないが、B-CおよびC-Nの伸縮振動のスペクトルの波数がB-Nの伸縮振動スペクトルの波数に近い値をもっているため、CがBNの面内に存在していることを示唆する一つの理由と考えることは合理的と思

われる。また、無機材質研究所の佐々木(高)がカリフォルニア大のBartlettの研究室で作製したBC_xN試料の赤外スペクトルと酷似している。

また、本試料のラマンスペクトルの測定を行なった結果1350cm⁻¹付近および1600cm⁻¹付近にブロードなスペクトル(図7.6)が観測された。これらのスペクトルは上述の佐々木のBC_xNのラマンスペクトルともほぼ一致する。

黒鉛のラマンスペクトルの文献に発表されているデータは1574cm⁻¹である。しかし、我々が今回同時に黒鉛についてラマンスペクトルを測定した際に1350cm⁻¹付近にもう一つのスペクトルが観測された。(このスペクトルはラマン不活性であるが、ある種の黒鉛の微結晶ではしばしば観測されると言われている。)

(3-2) 有機炭化水素系

有機炭化水素系化合物(組成元素としてB、C、Nを含んでいる。)を出発物質として上記合成法と同様に高周波炉で窒素雰囲気中で熱分解し、合成した。

この試料の赤外分光スペクトル(図7.7)は(3-2)の方法で合成した試料のスペクトルと同様な特徴をもち、むしろ、一層佐々木の合成したBC_xNに酷似している。

更に、本試料のラマンスペクトルの測定の結果(図7.8)は1350cm⁻¹付近および1500cm⁻¹付近にスペクトルが観測された。本試料のスペクトルの特徴は1350cm⁻¹の強度が1500cm⁻¹の強度よりも弱く、且つ、今回の実験に於ける他試料および佐々木の試料に比べて1500cm⁻¹付近のスペクトルは低波数側に約100cm⁻¹ずれていることになる。

7.1.3 終わりに

今回の実験に於いて、BC_xNの同定についてはX線回折、EPMAによるB、C、Nの元素の(定性)分析、赤外スペクトル、ラマンスペクトル等によった。BC_xNは新化合物であるため、特に後二者について比較参考出来る資料が殆どなかった。

今後試料の合成とこれらに対応する赤外分光スペクトル、ラマンスペクトルを始め、電子分光スペクトル、層間化合物の合成等各種の実験データの収集が必要である。

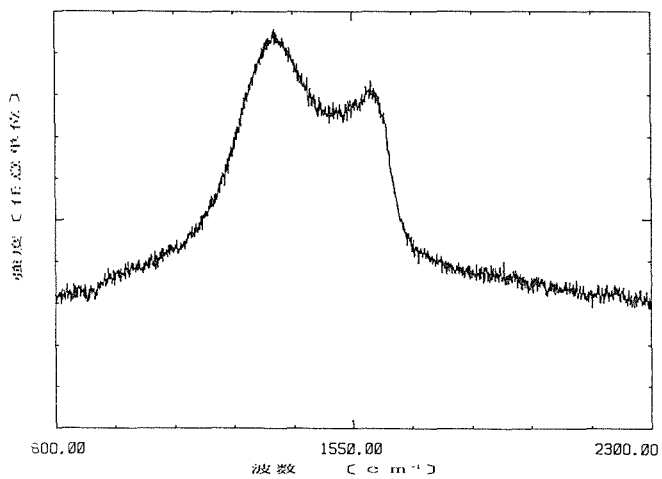


図7.6 無機化合物系から合成した BC_xN のラマンスペクトル

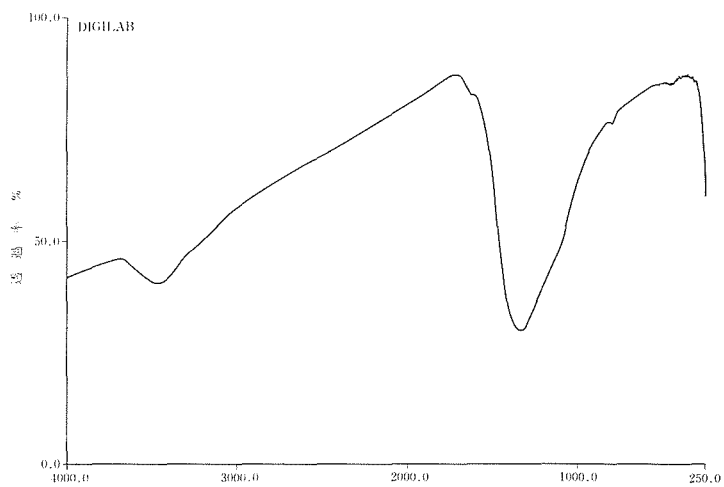


図7.7 有機化合物系からCVDで合成した BC_xN の赤外スペクトル

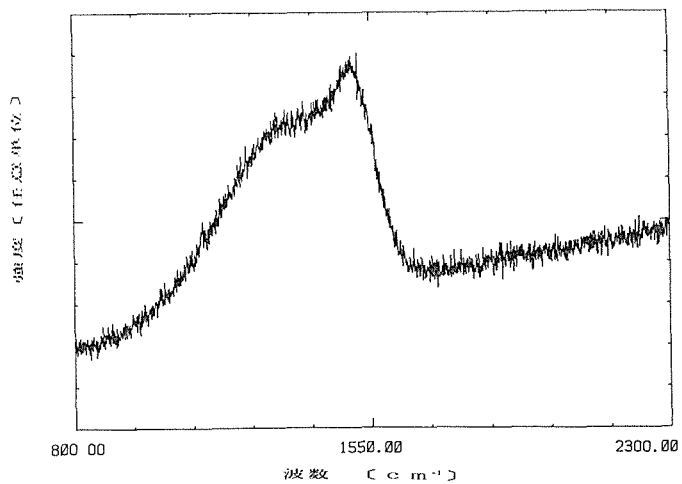


図7.8 有機化合物系からCVDで合成した BC_xN のラマンスペクトル

7.2 菱面体晶窒化ほう素 (rBN) の合成と高圧相転移

7.2.1 はじめに

常圧下で得られる窒化ほう素 (hBN, rBN) は sp^2 結合からなる黒鉛に似た最も単純な層状構造を持つため、層状化合物の研究に格好な物質である。応用面では、潤滑性や高温耐食性に優れることから、固体潤滑剤や半導体結晶育成用坩堝等の特異な用途を持つ。また、炭素を不純物として含むものは可視から紫外に渡る発光を示し、高温発光、高効率・高速応答性等の特徴を有する。さらに、層状BNを加圧して得られる高圧相BN (cBN, wBN) は sp^3 四面体結合の極めて硬い物質であり、鉄族材料に用いる研削剤としてダイヤモンドを凌ぐ性能を有する。

層状BNは、通常、hBNとして知られる二層周期の結晶構造を持つものが得られるが、同様の層からなり三層周期の構造を持つrBNの存在も知られている。両者は層内の性質は同じで層間の性質のみが異なるので、層間が関与する性質、例えば、層間化合物形成能、加圧相転移の挙動、光中心、格子振動等を解明する上で、両者の比較研究は興味深い。

これまでに、rBNの合成法を確立し⁴⁾、ほぼ純粋なrBNを合成、衝撃加圧によるcBNへの直接転移を実証した⁵⁾。本研究では、衝撃加圧によるcBN合成の実用化のうえで必要な、rBN原料の合成再現性の問題の解決を中心に、引続きrBN合成の研究を行った。また、cBNへの転換の挙動を衝撃加圧法および静的加圧法によって調べた。その過程で、rBNの合成工程の簡便化、衝撃加圧未転換原料の除去法等を検討した。以下に概略を記す。

7.2.2 hBNとrBN

図7.9に示すように、両構造は平坦なBN六角網面の層からなり、層面内の性質および層間距離は殆ど同じであるが、層の上下の環境が異なる。hBN(hexagonal, 六方晶)の構造は、各層の網面の穴同士が上下に垂直に重なり、窒素原子とほう素原子が交互に重なる二層周期の結晶構造を持つ。これに対し、rBN(rhombohedral, 菱面体晶)の構造は、網面の穴の真上に窒素原子、真下にB原子が位置する三層周期の結晶構造をもつ。層間力は主にファンデルワールス力であるが、若干の静

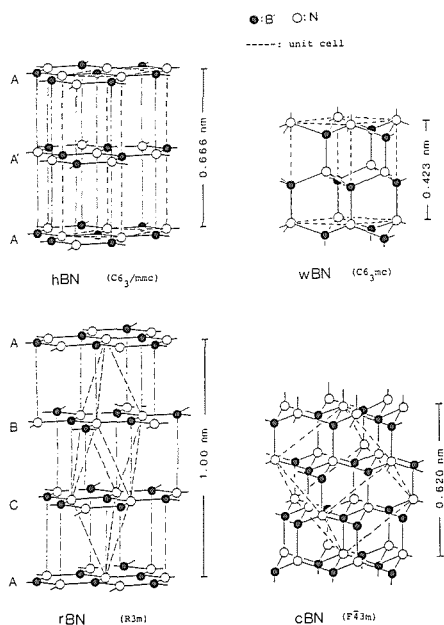


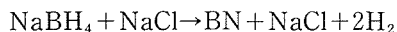
図7.9 窒化ほう素の結晶構造

電力の寄与があり、そのやや大きいhBNが安定である。したがって、通常の合成ではhBNが得られ、rBNの合成には特殊な条件が必要である。

2種の層状構造と高圧相BNの間には結晶構造上の密接な対応関係がある。hBNの構造は、層間を縮小して平面結合を sp^3 四面体結合に変えればウルツ鉱型構造 (wBN) に、同様にしてrBNは閃亜鉛鉱型立方晶構造 (cBN) に変わる。

7.2.3 rBNの合成

これまでに、rBNの生成条件を調べ、その生成は一価の陰イオンの触媒作用によるものと結論し、rBNの生成機構を説明した⁴⁾。一方、hBNの結晶化は酸化物によって促進されることはよく知られている。これらのことから、hBNの混入の少ないrBNの合成は、一価の陰イオンを含む非酸化物系に於いて可能と考え、ほう水素化ナトリウムとアンモニアの混合物からのrBNの合成法を確立した。



この反応は、温度の上昇に伴い、(1)水素化ほう素とアンモニアの付加化合物の生成、(2)引き続き脱水素重合、(3)複生成物である食塩の融解 (m.p. 800°C) と、その触媒作用によるrBNの生成の3段階に分けて考えることができる。結晶化促進のた

めに、(2)の後に、KCNを添加して(3)の反応を進める。本方法では結晶子径500nm程度の結晶性の良いrBN粉末が得られるが、シアン化物使用による煩雑さや、結晶化度が出発物質の調整や昇温過程の微妙な違いに影響される等の問題点がある。

ところで、衝撃加圧で得られるcBN結晶子は微細(例えば20nm)であるから、出発物質rBNの結晶粒径は、ある程度以上であれば、cBNの収率や品質にあまり影響しないことが考えられ、rBNの結晶化の工程の簡略化が期待できる。ここでは、従来の方法により高結晶質のrBNを合成するとともに、簡便化のため、KCNの代わりにNaClを添加補給する方法によりやや結晶性の劣るrBNの合成を試み、cBNへの転換率を比較した。

(イ) KCN添加によるBNの合成：水素化ほう素ナトリウムと塩化アンモニアを1：1.1モル%の割合で混合し、600°Cまで加熱後一旦冷却、KCNを添加して再び加熱、1000°Cにて24時間保持した後、放冷した。水洗してKCN、NaCl除去し、rBN粉末を得た。

(ロ) NaCl添加によるrBNの合成：(イ)と同様にして600°Cまで加熱、KCNの代わりにNaClを添加して再び加熱、900°Cで24時間保持した後、放冷、

水洗してrBN粉末を得た。2種の方法で得られたcBN試料は、hBN坩堝に入れ窒素雰囲気中で2100°Cで処理し、安定化した。

結果：得られたBN組成の白色粉末は、hBNと同様潤滑性を有するが、軽く団塊化する傾向がある。X線回折図を図7.10に示す。(イ)、(ロ)の試料は共に、rBN 0003回折線に加えてrBN 10 $\bar{1}$ 1および10 $\bar{1}$ 2回折線が明確に観測され、rBNが主成分であると結論される。(ロ)の回折線は(イ)に比べて幅広であり、半値幅から求めた平均結晶子径は(イ)は100nm以上、(ロ)は数10nm程度である。hBNの混在を示す10 $\bar{1}$ 0回折線は(イ)では観測されないか痕跡程度であるが、(ロ)では明確に認められ、回折線の強度比から見積られるhBNの混在量は、数10%程度である。これは、Cl⁻イオンがCN⁻イオンに較べて触媒能が劣

表7.1 rBNの合成方法

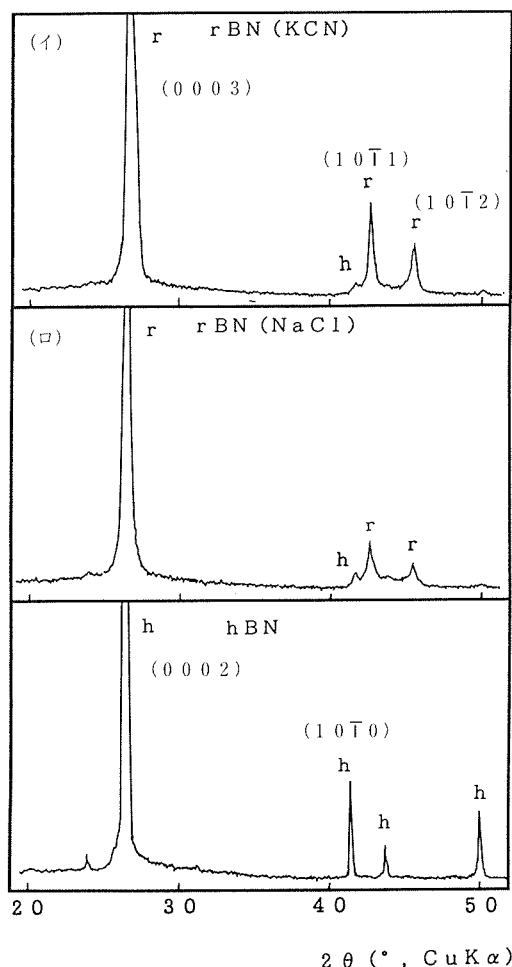
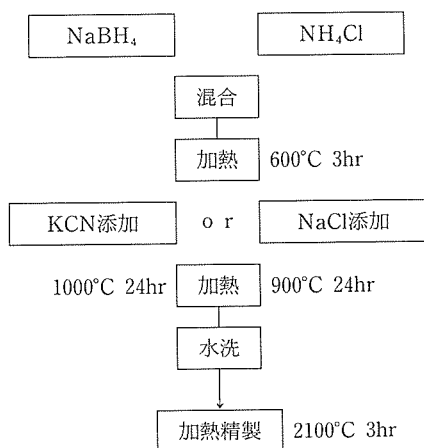


図7.10 衝撃加圧試験の出発原料

るために、安定相のhBNが共に生成するものと考えられる。

7.2.4 衝撃加圧によるcBNへの転換率。

これまでに衝撃加圧によりhBNはwBNに直接転移するのに対し、rBNはcBNに転換することを実証した⁹⁾。本研究では、これを実用化する上で重要な、出発物質rBNの結晶性、圧力媒体との混合比等と転換率との関係を調べた。また、衝撃加圧後の試料にはcBNに混じって未転換のrBN及び低結晶質のBN相が残存するため、それらの除去法を確立する必要がある。

なお、未転換相除去の研究は、住友石炭鉱業からの委託研究により行った。

衝撃加圧：出発物質には、前記の結晶性の異なる2種のrBN及び市販のhBNを精製して用い、銅粉と重量比で3%及び20%の割合で混合、ステンレスカプセルに詰め、加圧して充填率80%に揃えた。衝撃加圧はマウストラップ法によった。即ち、爆発により飛翔板を飛ばし、試料を充填したステンレスカプセルに衝突させることにより、到達圧力50GPaで加圧した。回収後、ステンレスカプセルを機械的に取り除いた後、逆王水で処理して銅を溶解、試料を回収した。

未転換BNの除去：水酸化アルカリに対するrBNとcBNの反応性の差を利用して、アルカリ溶融により未転換相を除去する方法を検討した。先ず比較的豊富に得られる円筒法衝撃加圧によるhBN転換試料を用いて溶融条件を調べ、その条件を目的のrBN転換試料に適用して、検討した。試料0.5gに水酸化ナトリウム2.5gを加えて混合し、アルミニウム坩堝に入れ340~380°C、5~60分の範囲で条件を変えて加熱した。放冷後、塩酸及び水で洗浄してBNを回収した。

結果：衝撃加圧して得られた試料は灰色の粉末

であった。出発物質に対する重量回収率は通常90%以上の高率であった。図7.11にCu97%混合の衝撃加圧試料及びそのアルカリ溶融処理後のX線回折図を示す。衝撃加圧後の試料は、cBN 111回折線が主であることから、殆どcBNに転換している。他に、wBN 10 $\bar{1}$ 0および未転換BNの0001線が混在している。KCN添加による高結晶性rBNが

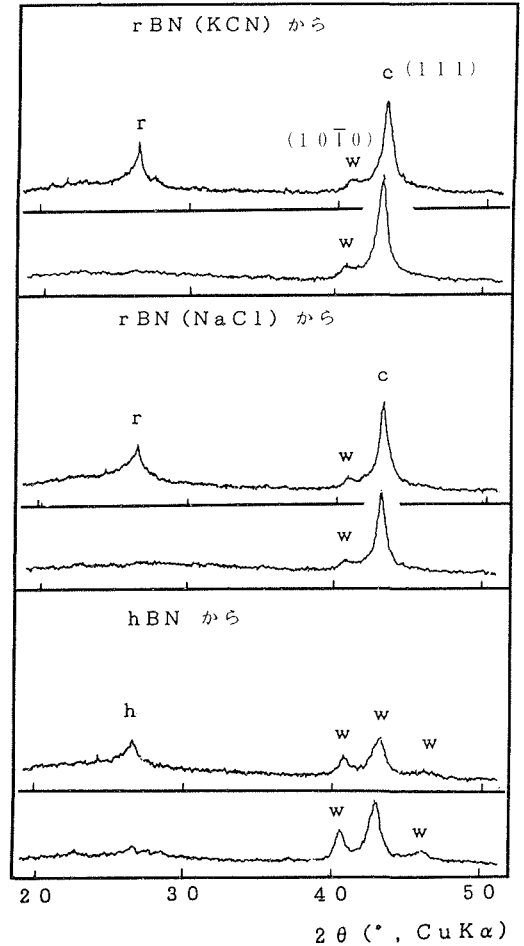
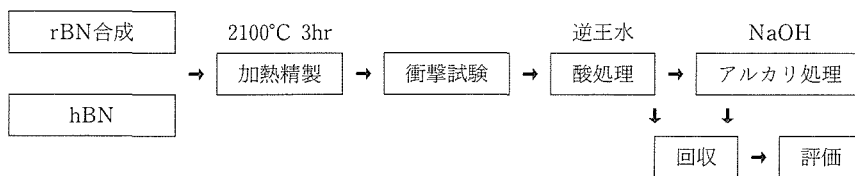


図7.11 衝撃加圧した試料(上側)と、そのアルカリ溶融処理後(下側)のX線回折図

表7.2 操作手順



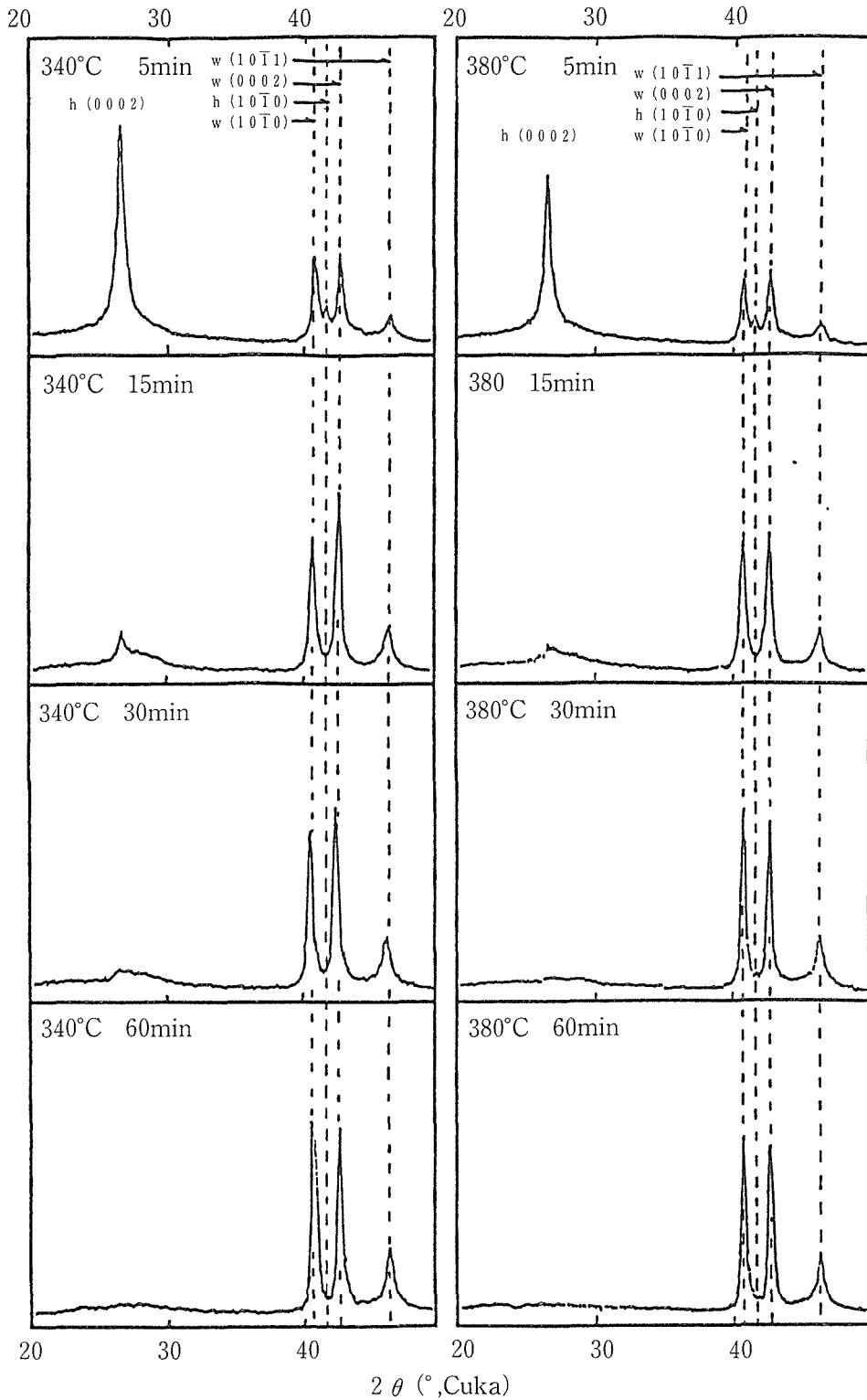


図7.12 hBN→wBN転換試料(円筒法)のアルカリ溶融条件とX線回折図

ら出発したものと、NaCl添加によるrBNから出発したものとで殆ど差がない。

円筒法衝撃加圧で得られたhBN→wBN転換試料をアルカリ溶融処理した結果を図7.12に示す。未転換BNの0001線は、所定の温度範囲では、処理温度によらず、15分までに急速に減衰、60分の処理で痕跡程度になった。この間の重量減少の様子を図7.13に示す。同様に、15分まで急激に減少した後、やや緩やかに一様に減少し続けた。これらのことから、15分までの処理で未転換相の融解がほぼ終了、以後高圧相の融解が続くものと考えられる。また、高温ほど重量減少が激しい。この結果から、処理条件を15分、340°Cに設定、Cu97%混合rBN転換試料を処理した。図7.11の下方はその結果であり、cBNおよび弱いwBNの回折線がみられ、未転換相は除去されていることがわかる。また、出発物質の2種のrBNによる差はない。cBNの総合収率は、一例として、アルカリ溶融処理によるcBNの回収率は約80%であり、衝撃加圧の回収率を約90%とすれば、約70%となる。また、Cu80%添加rBN試料の例では、それぞれ、90%、23%であり、cBNの総合収率は約20%となる。

以上のように、衝撃加圧によるcBN合成の出発物質として用いるrBNの合成法として、NaCl添加法は有効である。Cu混合比等の効率的な条件を検討するには、今後実験を重ねる必要がある。

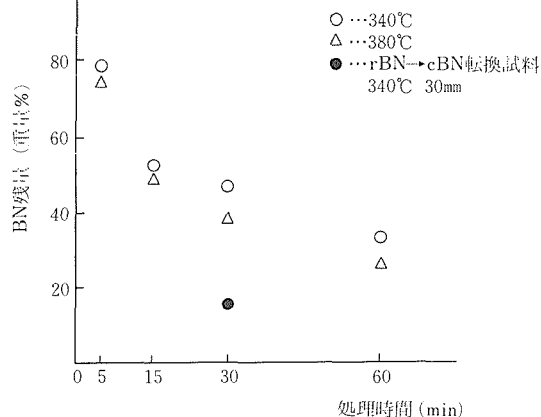


図7.13 hBN→wBN転換試料におけるアルカリ溶融処理後のBN残量と処理時間の関係

7.2.5 静的加圧によるrBNの高圧相転移⁶⁾

衝撃圧はマイクロ秒程度の短時間に終るため、転移過程の解析は困難である。本研究では、ペルト型高圧装置を用いた静的加圧による急冷実験及び、放射光を利用したX線回折その場観察により、hBNとrBNの転移の挙動の差を調べた。詳細は、後日の超高圧ステーション研究報告等に譲り、ここでは衝撃加圧実験との比較、及び、層間の性質を論じるために、結果の概略を記す。なお、出発物質の合成は第6グループ、加圧実験は超高圧力ステーションが担当した。

出発物質：前記のKCN添加法による高結晶質のrBN、及び、電化高結晶質hBN粉末GPを2100°Cで熱処理したものをを用いた。

加圧急冷実験：試料をタンタル箔に封入し、ペルト型高圧装置を用いて、5.5、6.5及び7.7GPa、室温～2100°Cの範囲で加圧加熱処理した。加圧後昇温し、所定の温度で15分保持した後急冷した。この際、rBNとhBN試料を発熱帯の中心に対称に配し、同時に処理することにより、同一条件での比較を実現した。

その場観察：高エネルギー研究所放射光施設に設置した焼結体ダイヤモンドアンビルを用いたキュービック型高圧装置により、9GPa、1600°Cま

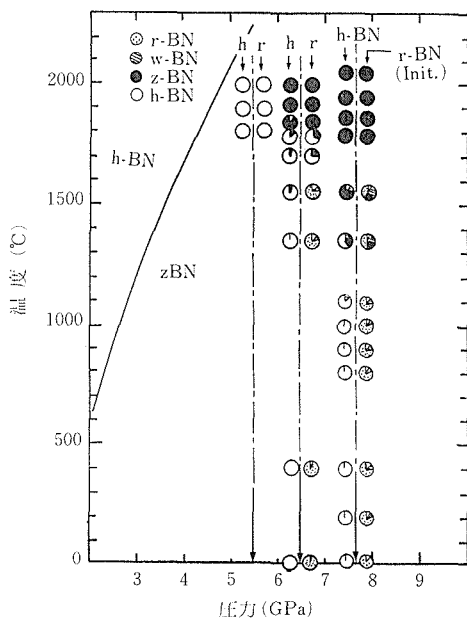


図7.14 急冷法により様々な温度圧力条件においてえられたhBNおよびrBNからの生成物

での範囲で加圧，加熱し，X線回折その場観察により同定した。

結果：急冷実験の結果を図7.14に示す。5.5GPaでは，hBNはそのままであるが，rBNは高温域でhBNに変換する。6.5GPaでは，hBNは低温ではあまり変化がなく1700°C付近でcBNに直接転換するが，rBNでは，400°CでwBNの生成が見られ，1700°CでhBNが優勢となり，1800°CでcBNに転換，cBN単一相となるのは1500°C以上である。7.7GPaでは，両試料とも，200°CからwBNの生成が見られ，1350°CでcBNに転換する。

rBN試料を用いたその場観察の結果を図7.15に示す。Aは室温での加圧変化である。2GPa程度の加圧で，既に，rBN10 $\bar{1}$ 1，10 $\bar{1}$ 2回折線はブロードになり，7GPaでwBN転移が始まり，8.7GPaにおいてもcBN生成の明確な兆候はない。Bは8GPaでの温度変化を示す。200°CでwBNピークが見られ，1400°CではcBNの生成が明確に観測される。

以上，加圧によりhBNは高温下で直接cBNに変化するのに対し，rBNは比較的低压低温で構造変

化し，やや高温でcBNへの転換する。このことは，hBNは安定相であるため変化しにくいのに対し，rBNは準安定相であるため変化を受けやすく，加圧により中間相に転換した後cBNに転換するものと考えられる。中間相はhBNおよびwBNに比定したが，中間相からのcBNへの転換がhBNからの転換に較べて困難であること等から，今後，層状構造の他の相を仮定することも必要と考えられる。

7.2.6 まとめ

衝撃加圧においては，hBNはwBNに，rBNはcBNに転換し，結晶構造の対応関係を直接反映した無拡散転移の様相を示した。これに対し，静的加圧における挙動は，rBNの準安定相としての性質を反映した。以上，rBNの二面性を示す結果は，応用上興味深い。

衝撃加圧実験をお願いした住友石炭鉱業北海道技術研究所及びrBN合成実験に御協力頂いた同社研究開発部対馬真一氏に謝意を表する。

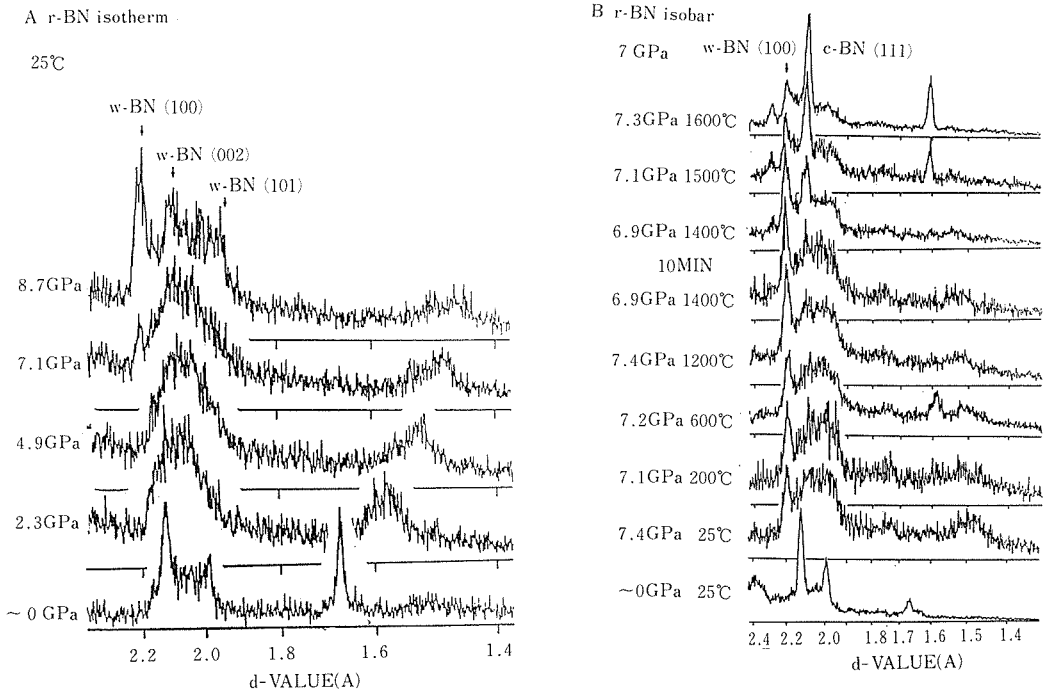


図7.15 種々の温度圧力条件においてrBNから生成した相のX線回折その場観察図。A：等温 B：等圧

7.3 BN薄膜の作成に関する研究

7.3.1 序 論

金属典型元素のカルコゲナイド (MS) が発光、光メモリー、光検出などの光関連機能材料として期待されていることは前章までに述べられているとおりである。光材料として有用なII-IV化合物を含む多くのMSのバンドギャップは、0.2~4.4eV程度で、波長としては紫外から近赤外領域である。このうち特に青から紫外領域に吸収端を持つワイドギャップの材料開発が望まれている。III-V化合物の幾つかはこの要請に答え得るが、なかでも立方晶窒化ほう素 (cBN) には 6.4 ± 0.5 eVのバンドギャップを有するとの報告⁷⁾があり、最も期待できる材料の一つであると言える。また、cBNはダイヤモンドに匹敵する硬度や熱伝導度を有することから研削・研磨・表面コーティング材や半導体の放熱基板などへの応用が考えられ、一部実用化されている。更に、最近ではcBNの半導体結晶が育成され⁸⁾、高温半導体等への応用の期待が高まっている。このような有用な特性とニーズがあるにもかかわらず、特に薄膜の分野においてはその研究が立ち遅れているのが現状である。

cBN薄膜の低圧合成法としては、これまでにジボラン-アンモニアの水素希釈ガス (B_2H_6 , NH_3 , H_2 系) を原料として高周波 (13.56MHz) によってプラズマ励起すると共に、熱フィラメントによって原料を更に高い励起状態にして、加熱した基板上に堆積させる熱活性型プラズマCVD法⁹⁾や、ほう素(B)を電子ビーム加熱によって蒸発させながら、同時に窒素イオンを30keVの高エネルギーで打ち込むダイナミックミキシング法¹⁰⁾、ホローカソード放電により蒸発Bを活性化しながら加熱した基板上に堆積させるHCD-ARE法¹¹⁾、電子銃により蒸発させたBを直流放電によりイオン化して基板上に堆積させるイオンプレーティング法¹²⁾、イオンを利用する他の方法^{13~16)}などが報告されている。

上述の如く、従来の低圧法によるcBN薄膜作成に関する研究の多くは、イオンの挙動を期待して行なわれている。これはまたcBNに限らず、低圧法による他の化合物薄膜を作成する場合にも同様である。しかし、これまでイオンを使った各種化合物の生成におけるイオンの寄与の詳細について

は、未だ明らかにされていない。

以下に、多岐に亘る応用が期待されるcBN薄膜の作成を指向しつつ、窒素イオンおよび励起された中性の窒素粒子による、窒化ほう素 (BN) 薄膜生成のメカニズムを明らかにすることを目的として行なった実験結果について述べる。

7.3.2 実験方法

BN薄膜を低圧条件下で合成しようとした場合、光、熱あるいは電子やイオンなどによりBおよび N_2 を高励起状態にしなければならない。ここでは、イオンまたは中性の活性窒素粒子を発生させ、基板に向かって照射することにより、E型電子銃で蒸発させたBもまた活性化する窒素粒子照射法と、窒素イオンビームによりBターゲットをスパッターして成膜するイオンビームスパッタリング法を採った。

図7.16に窒素粒子照射法におけるBN薄膜合成装置の概略を、そして表7.3に成膜条件を示す。BはE型電子銃を使って蒸発させ、試料表面活性化のための窒素粒子ソースとしては、サドルフィールド型のION TECH Ltd. FAB 110を使用した。また、イオンソースと基板の間にBNの生成に及ぼすイオンの影響を調べるためにイオン除去用として対向金属電極板 (電極長: 70mm, 電極間距離:

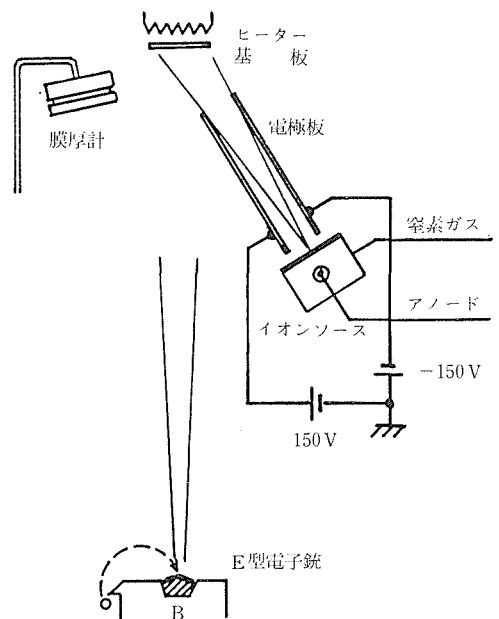


図7.16 窒素粒子照射法におけるBN成膜装置の概念図

表7.3 窒素粒子照射法における成膜の条件

放電電圧	870V
放電電流	80mA
イオンソース-基板間距離	100mm
イオン粒子/全窒素粒子	55%
イオン換算電流密度	2.5 μ A/cm ²
窒素ガス流量	8.35sccm
ベルジャー内圧力	2 \times 10 ⁻⁴ Torr
基板	Si(111), カーボン膜 パイレックスガラス
基板温度	RT~900°C
堆積速度	3~22Å/min

15mm) を設けた。通常はこの電極にはバイアスは印加せず、電気的にはフロートの状態で成膜した。

試料作成は、以下の手順により行なった。まず、ベルジャーのベーキングを十分に行なったあと、広領域ターボ分子ポンプとチタンサブリーメーションポンプを使ってベルジャー内を約 2 \times 10⁻⁹ Torr程度の圧力まで排気した。不十分なベーキングによるアウトガスあるいは窒素配管系などからの僅かのリークによる酸素および水蒸気分圧の上昇は、酸化物生成の原因となるため、四重極質量分析計を使って残留ガスの分析を行ない、これらのガスの分圧が十分低いことを常に監視した。次に、ターボ分子ポンプによる排気を行ないながら、マスフローコントローラーをとおして8.35sccmの流量の高純度窒素ガスをベルジャー内に導入した。この結果ベルジャー内の圧力は2 \times 10⁻⁴Torrに上昇した。ここでFAB110を作動させ、基板に向かって窒素粒子を照射した。FAB110の放電電圧は870V、同電流80mAであった。この時、イオンソースから100mm離れた基板面におけるイオン電流密度は、1.4 μ A/cm²であった。しかし、FAB110から照射される窒素粒子の中には加速された中性窒素粒子のみならずイオンも含まれており、それらは共にBNの生成に寄与しているものと考えて全てをイオン電流に換算することとした。中性の窒素粒子は電流として直接測定することができないので、以下の方法により中性窒素粒子をイオン電流に換算した。即ち、イオン換算電流密度=イオン電流密度 \times (全窒素粒子によるスパッタリングレイト/イオンによるスパッタリングレイト)により算出した。それぞれのスパッタリングレイト

は、Si基板上に堆積させた約1000ÅのB膜を適当なマスクを通して、成膜時と同じ放電電圧・電流で5時間スパッタリングし、生じた窪みの深さをタリステップ(Rank Taylor-Hobson Ltd.)で計測することにより求めた。全窒素粒子でスパッターした時の値は、20Å/hrであり、イオンを除いた中性粒子のみの場合は、9Å/hrであった。中性粒子のみのスパッタリングレイトは、イオンパスを挟むように配置した対向金属電極板に \pm 150Vを印加してイオンを除去することにより求めた。この結果から、イオンによるスパッタリングレイトは11Å/hrを得、イオン換算電流密度は2.5 μ A/cm²、また全窒素粒子に占める中性粒子の割合は約45%であることが分かった。基板表面に向かって照射している窒素粒子は、基板上に堆積させているBN膜を約20Å/hrの割合で常にスパッターしていることを意味している。このようにイオンソースで発生した加速された窒素粒子はイオンと中性の窒素粒子がほぼ1/2であることを利用して、イオンまたは高励起状態にある中性窒素粒子によるBNの生成に及ぼす影響について調べることとした。中性窒素粒子のみによる成膜を行なう場合には、イオン除去用の電極板に \pm 150Vのバイアスを印加することを除いて、他の条件は全て同じとした。

成膜用基板には主にBドープのp-type Si (111)を使用し、基板温度は室温(RT)、300、600および900°Cにそれぞれ設定した。基板温度と窒素粒子照射が定常状態に達したあと、E型電子銃による粒状B(99.5%)の蒸発を開始した。成膜速度は、主にBの蒸発速度に依存する。当初、3~22Å/minの堆積速度で成膜を試みたが、10Å/min以上の堆積速度ではB過剰となったことから、成膜したBNの結晶性や化学量論的組成比を考慮し、通常5Å/min以下の堆積速度で成膜した。ただし、中性窒素粒子のみによる成膜の場合は、イオンと中性窒素粒子の量比を考慮し、2.5Å/minとした。これらのBN膜の堆積速度は、予めタリステップで校正した水晶式膜厚計を使って、Bの蒸発速度をモニターすることにより制御した。

一方、イオンビームスパッタリング法においても試料作成の手順は、概ね窒素粒子照射法の場合と同様である。イオンビームスパッタリング法は、イオンソースで発生させた窒素イオンビームによ

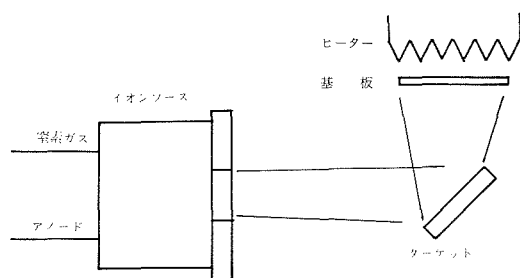


図7.17 イオンビームスパッタリング法におけるBN成膜装置の概念図

表7.4 イオンビームスパッタリング法における成膜の条件

放電電圧	3.0kV
放電電流	2mA
イオン電流密度	40 μ A/cm ²
窒素ガス流量	4.1sccm
イオンソース-ターゲット間距離	50mm
ターゲット-基板間距離	25mm
ベルジャー内圧力	1.2 $\times 10^{-4}$ Torr
基板	Si(111), カーボン膜
基板温度	RT~900°C
堆積速度	0.4 Å/min

り直接、ターゲットであるBディスク(99%up)をスパッターして種々の基板上にBNを堆積させる成膜法である。図7.17にイオンビームスパッタリング法によるBN薄膜作成装置の概略を、表7.4に成膜の条件を示す。最初に十分なベーキングを行なったあと 5×10^{-8} Torrまで排気し、次に4.1sccmの流量で高純度窒素ガスを導入して、ベルジャー内の圧力を 1.2×10^{-4} Torrとした。基板およびイオンソースのターゲット中心からの距離はそれぞれ25mm, 50mmとした。イオンソースにはION TECH Ltd. B21bを使用し、3kV, 2mAで放電させた。この時のターゲット位置におけるイオン電流密度は $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。そしてSi基板上での室温における堆積速度は、 $0.4 \text{Å}/\text{min}$ となった。

7.3.3 実験結果および検討

a) 窒素粒子照射法

サドルフィールド型のイオンソースを使って、窒素粒子照射法におけるイオンの挙動に伴う、BNの成因について考察するためには、照射する

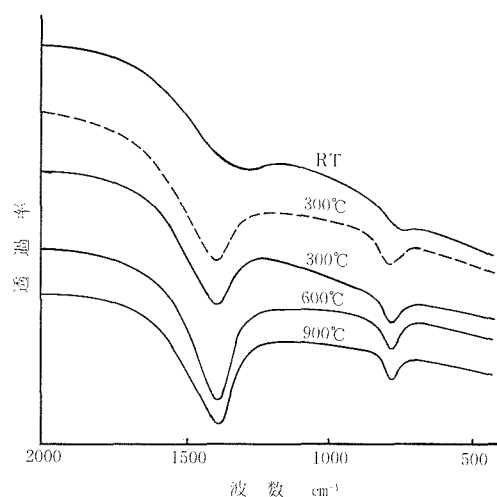


図7.18 窒素粒子照射法によりSi基板上に種々の温度で成膜した試料(波線はイオンを除いて成膜した試料)の赤外線吸収スペクトル

窒素粒子を窒素イオンと中性窒素粒子に分離して成膜しなければならない。しかし、イオンのみによる成膜は実験設備上困難であるため、ここではイオンを含む全窒素粒子を照射した場合と、イオンを取り除いて中性窒素粒子のみにした場合とに別けて成膜した。

最初はイオン除去用の電極にバイアスを印加せず、イオンソースで発生して加速された全ての窒素粒子による成膜を行なった。RT~900°Cに加熱したSi基板上に堆積速度を約 $5 \text{Å}/\text{min}$ 一定として、それぞれの基板温度で約 1600Å 堆積させた試料の赤外線吸収スペクトルを、 $4000 \sim 400 \text{cm}^{-1}$ の波数領域で測定した。図7.18には、六方晶窒化ほう素(hBN)の強い吸収が現われる $2000 \sim 400 \text{cm}^{-1}$ の波数領域のスペクトルを示した。各成膜温度における吸収スペクトルは、hBN特有のB-N伸縮振動に基づく 1380cm^{-1} 、およびB-N-Bの変角振動に基づく 800cm^{-1} 付近の吸収のみを示した。低温で成膜した試料では、B-N伸縮振動の吸収が低エネルギー側へシフトしており、BとNの結合が弱いことを示している。しかし、基板温度が 300°C 以上になるとほぼバルクの構造に近いスペクトルを示し、かなり低い温度で結晶性の良いhBN膜を得ることができることが分かった。次に、イオンソースと基板間に設けた対向電極に $\pm 150 \text{V}$ のバイアスを印加してイオンを除去し、基板温度が 300°C における成膜を試みた。図7.18に波線で示した如く、

赤外線吸収スペクトルにおいては、同基板温度におけるイオンを含む場合と極めて類似のスペクトルを示した。

一方、cBNにおける 1045cm^{-1} 付近の吸収¹⁷⁾は、これらの条件で作成した試料では観測することができなかつた。

図7.19に、赤外線吸収スペクトルを測定した同一の試料および単結晶BN*の $80\sim 10\text{\AA}$ の波長領域におけるEPMAによるX線状態分析の測定結果を示す。測定は、加速電圧 10kV 、電流 $0.07\mu\text{A}$ で行なつた。また、これらの試料の計測に先出つて、BNを堆積させないSi基板表面の分析を行なつたが、B、C、NおよびOに相当するいずれのピークも認められず、装置の検出限界以下であるため測定結果に何らの影響も与えていないことを確認した。単結晶におけるBとNのピーク比を標準として見た場合、 300°C 以上の基板温度で堆積させた試料の組成は、全窒素粒子で照射した場合もまたイオンを除いて中性窒素のみで照射した場合（波線）でも共に、化学量論的組成比に近いBN膜が得られていると言える。しかし、RTで成膜した試料においては幾分Nが過剰となつた。組成比は堆積速度にも影響を受け、堆積速度が速いほどB過剰となつた。

赤外線吸収スペクトルおよびEPMAの測定結果において著しい差異が認められた、RTと 300°C で成膜した試料における透過電子線回折（TED）の結果を図7.20に示す。(a)は基板温度が室温、(b)は基板温度が 300°C で全窒素粒子により照射、(c)は基板温度が 300°C で中性窒素のみの照射により成膜したものである。基板には電子顕微鏡用マイクログリッドを用い、成膜した試料の膜厚は約 500\AA とした。室温で成膜した試料の回折線はブロードであり、アモルファスに近い微結晶から成っていることを示している。これは反応性直流二極スパッタリング法で作成したBN膜¹⁸⁾と同程度である。これに対して 300°C で成膜した試料は、照射した窒素粒子がイオンであるか中性であるかに拘らず、明らかにBNの結晶粒成長が認められた。しかし、(b)と(c)のTED像には際立った差異は認められず、照射する窒素は必ずしもイオンでなくても良

いということを示している。RTと 300°C で作成した試料におけるTEDの明らかな差異は、赤外線吸収スペクトルおよびEPMAの結果とも良く一致している。これらの温度領域で作成したBN膜の組織を観察したが、結晶粒があまりにも微小であ

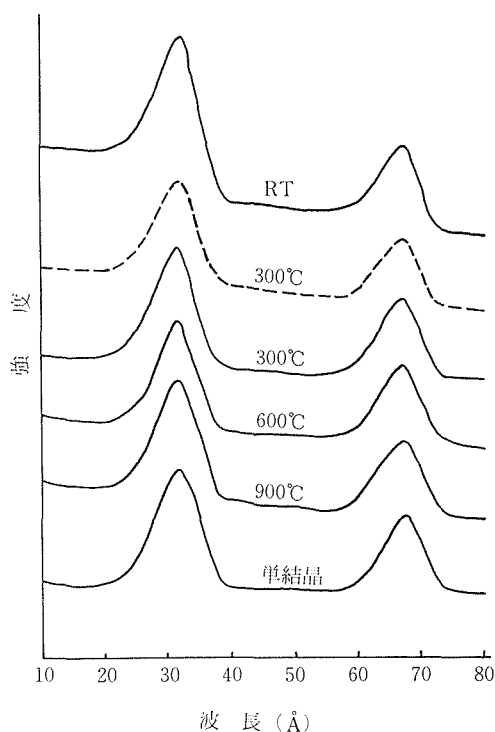


図7.19 窒素粒子照射法により各温度で成膜した試料（波線はイオンを除いて成膜した試料）および単結晶BNのEPMA特性X線スペクトル

ること、軽元素物質でしかも均一性が良い膜であることなどの理由のため透過電子線像にコントラストがなく、成膜温度による組織の変化を明瞭に認めることができなかつた。また、目的とするcBNと思われるTED像も観測することはできなかつた。

上述した如く、窒素粒子照射法では照射する窒素粒子がイオンであるか中性であるかに拘らずhBNが生成することが分かつた。ここで更にhBNの生成に関し、窒素粒子照射の効果を確認するために、FAB110を動作させず、しかしその他の諸条件は全て同じにして基板温度が 300°C における成膜を試みた。その結果、赤外線吸収スペクトルにおいてはBNに特徴的な吸収が、そしてEPMAにおいては $\text{Bk}\alpha$ のピークのみで $\text{Nk}\alpha$ のピークが現

* 当所第6研究グループの石井敏彦、佐藤忠夫両主任研究官がフラックス法で合成した単結晶による。

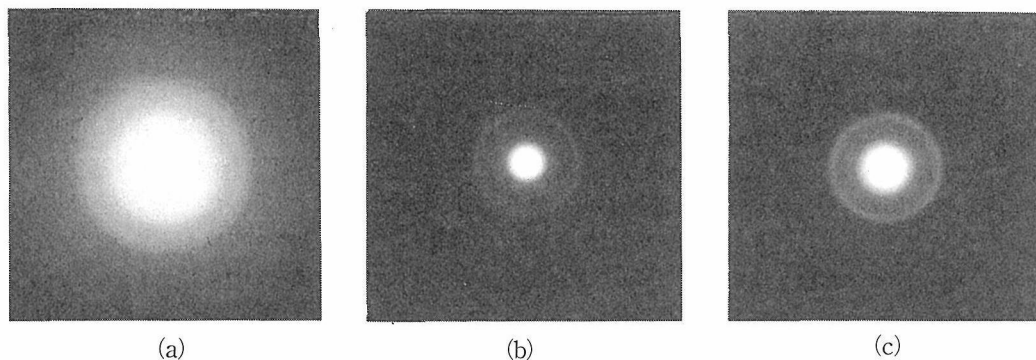


図7.20 (a)室温と(b)300°Cでイオンを含み, (c)300°Cでイオンを除いて窒素粒子照射により成膜した試料のTED像

われず, BNが生成されないことを確認した。このことから, 窒素粒子照射法においては, 放電によって励起された窒素粒子とそれによって活性化されたB粒子とにより基板表面においてBNが生成されていることが明らかとなった。また, この時の窒素粒子は, 従来考えられていたようなイオンである必要はなく, たとえそれが中性の窒素であっても組成や構造が全く同じhBNが生成したことから, 照射する窒素の励起状態が重要な因子となっているのではないかと考えられる。

窒素粒子照射法で得られたBN膜の電気的特性を測定するために, パイレックスガラスを基板とし, 下部電極をAl, 上部電極をAuとしてAl (1000 Å)–BN (1600 Å)–Au (500 Å) のサンドイッチ構造のMIM素子を作成してI-V特性を測定した。基板温度は, 両電極蒸着時は室温で, BN膜の成膜時には300°Cとした。下部電極を負, 上部電極を正として, 大気中で測定した面積1 mm²の試料のI-V特性を図7.21に示す。印加電圧が1 V以下の低電圧領域では, log I-V^{1/2}プロットで直線になること, およびその傾きからショットキーエミッションにより伝導が起っていることが分かった。試料に印加する電圧を更に上昇させると急激に電流が増加し, 約2.5Vで絶縁破壊して導通状態となった。この時のBN膜における電界強度は, 反応性直流二極スパッタリング法で作成したBN膜には及ばないものの, 約1.6×10⁵V/cmの良好な絶縁性を示した。

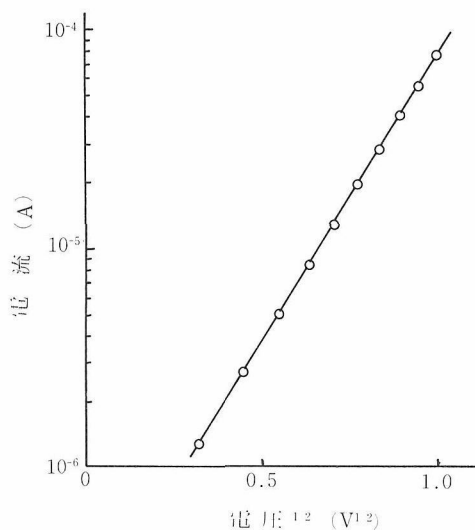


図7.21 パイレックスガラス基板に作成したMIM素子におけるI-V特性

b) イオンビームスパッタリング法

イオンビームスパッタリング法によりSi基板にRT~900°Cの温度範囲で成膜した膜厚が約1000 Åの試料の赤外線吸収スペクトルを図7.22に示す。低温で作成した試料ほど主ピークである1380cm⁻¹付近の吸収は低エネルギー側へシフトし, BとNの結合力が弱くなっていることを示している。しかも, ピークの形状はブロードであり, B-N間の結合力に幅があることを示唆している。しかし, 基板温度が600°C以上になるとバルクの構造に近い膜が得られていることが分かる。窒素粒子照射法では約300°C以上で結晶性の良いBN膜が得

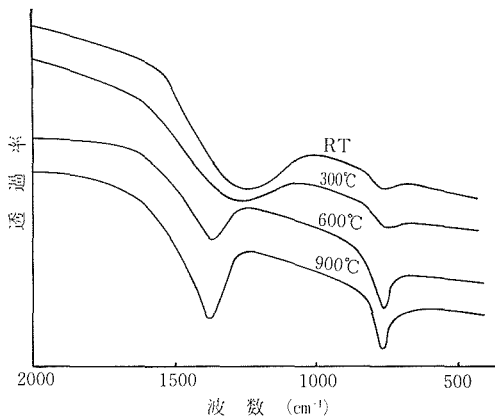


図7.22 イオンビームスパッタリング法によりSi基板上に種々の温度で成膜した試料の赤外線吸収スペクトル

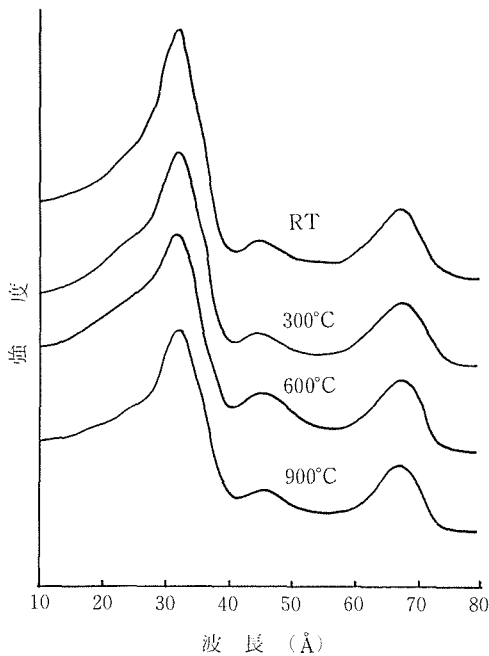


図7.23 イオンビームスパッタリング法により各温度で成膜した試料のEPMA特性X線スペクトル

られたが、これは励起された窒素粒子が試料表面において直接関与しているためであり、イオンビームスパッタリング法においてはその影響が少ないためであると考えられる。

赤外線吸収スペクトルを測定した試料のEPMAによる組成分析の結果を図7.23に示す。高温で成膜した試料に比べ、低温で成膜した試料で

は窒素過剰となった。これは、基板の温度が低いために未反応の窒素がBN膜中に吸蔵されたためであると考えられる。このように作成条件によって構造に乱れが生じたBN膜ではあるが、各種のBNで観測されている構造を反映するピークシフト¹²⁾は現われなかった。構造の乱れとは直接関係はないが、BとNの他に僅かのCやOが不純物として観測された。これら不純物混入の原因は明らかではないが、窒素粒子照射法に用いた装置とは別の装置であり、ベーキングは十分に行なってはいるものの長年に亘って使用した老朽機であるためにベルジャー内壁に吸着したH₂Oおよび炭化水素系ガスの放出によるものではないかと考えられる。膜の構造や組成は、ターゲット-基板間の距離を15~50mmの間で変化させても、上述の赤外線吸収スペクトルと共に、EPMAの測定結果の傾向に大きな変化は認められなかった。このことは、加速された窒素粒子によってターゲットからスパッターされた活性なB原子と、雰囲気中の窒素がターゲットと基板間でBNを生成しているのではなく、主に基板上でその温度に強く影響を受けて生成していることを示唆している。

得られた膜の結晶性を高めるために、ダイヤモンド薄膜の合成法として成果を挙げている報告¹⁹⁾を参考にして、イオンビームを基板すれすれに照射しつつ成膜することを試みた。しかし、イオンのエネルギーが高く、堆積速度よりもスパッタリングの速度が速いために、イオンビームが直接当たっている基板上では、BNを堆積させることができなかった。また、イオンビームが直接当たっていないその他の部分では、hBNのみが観測された。

7.3.4 結 論

サドルフィールド型のイオンソースで発生する窒素イオンの中に中性の励起された窒素粒子が含まれていることを利用して、BN膜生成のメカニズムについて調べた。従来、低圧法によるBN等の化合物の合成にはイオンの介在が必要不可欠であると考えられていた。しかし、本研究においてイオンであることよりはむしろ、高い励起状態にある粒子であることの方がBNの生成に有用であることを明らかにした。また、窒素粒子照射法によれば、比較的低温でしかも不純物を含まない良質

のhBN膜を得ることができることも分かった。特に、水や酸素による酸化物の生成と炭化水素系のガスによるCの混入を低レベルに押えることができた。ただし、初期の目的の一つであるcBN膜は得られなかったが、低圧法でcBNを合成するための基礎的な条件の把握の手掛かりは得られたと考える。

今後、BN膜生成のメカニズムの解明に関しては、窒素がどのような励起状態にあるかを明らかにすること、また窒素粒子照射法によるcBN膜作成に関しては、イオン電流密度の増加、スパッタリング用ガスにアルゴンを用い、Si基板表面のスクラッチ、熱フィラメントによる電子照射など、BやNをより高い励起状態にしたり核形成のための条件の付与が必要であろう。

謝 辞

EPMAについては小須田幸助技官に、TEDに関しては北見喜三および横山政人技官に御援助頂いた。ここに深謝申し上げる。

参 考 文 献

- 1) A.R. Badzin et al. Proceed. of 3rd Intern. Conf. on Chem. Vapor Deposition Salt Lake City, Utah April, (1972).
- 2) A.R. Badzin et al. Mat. Res. Bull. **16**, 1385, (1981).
- 3) R.B. Kaner et al. Mat. Res. Bull. **22**, 399, (1987).
- 4) Tadao Sato, Proc. Japan Acad., 61, Ser. B. 459 (1985).
- 5) Tadao Sato, Toshihiko Ishii and Nobuo Setaka, J. Am. Ceram. Soc., **65** (10), C165 (1982).
- 6) 谷口 尚, 下村 理, 佐藤忠夫, 大沢俊一, 山岡信夫, 内海 涉, 亀掛川卓美, 第4回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集, 27頁 (平成3年)
- 7) R.M. Chrenko: Solid State Commun., **14**, 511 (1974).
- 8) O. Mishima, J. Tanaka, S. Yamaoka and O. Fukunaga: Science, **238**, 181 (1987).
- 9) H. Saitoh, T. Hirose, Matsui, Y. Hirotsu and Y. Ichinose: Surface and Coatings Technology, **39/40**, 265 (1989).
- 10) M. Satou and F. Fujimoto: J.J. Appl. Phys., **22**, L171 (1983).
- 11) K. Inagawa, K. Watanabe, I. Tanaka, S. Saitoh and A. Itoh: Proc. 9th Symp. on ISIAT '85, Kyoto 299 (1985).
- 12) 上月, 山田, 山岸, 奥野: 粉体および粉末冶金, **38**, 435 (1991).
- 13) 毛利, 飯島, 難波: 真空, **29**, 164 (1986).
- 14) F. Shimokawa, H. Kuwano and K. Nagai: Proc. 9th Symp. on ISIAT '85, Kyoto 467 (1985).
- 15) 田辺, 林, 岩木: 第4回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集, 87 (1991).
- 16) C. Weissmantel, K. Bewilogua, Breuer, D. Dietrich, U. Ebersbach, H.-J. Erler, B. Rau and G. Reisse: Thin Solid Films, **96**, 31 (1982).
- 17) R. Geick and C.H. Perry: Phys. Rev., **146**, 543 (1966).
- 18) 田中, 上村, 岩田: 応用物理, **46**, 120 (1977).
- 19) M. Kitabatake and K. Wasa: J. Appl. Phys., **58**, 1693 (1985).

8. 酸化物超伝導体に関する研究

8.1 $YBa_2Cu_3O_x$ の単結晶育成

酸化物高温超電導体Ba-R-Cu-O (R: 稀土類元素)が発見^{1,2)}されて以来、非常に多くの研究が行われている。特に、 $YBa_2Cu_3O_x$ は液体窒素温度以上に T_c を持ち³⁻⁶⁾、酸素の欠陥層を持つ層状ペロブスカイトであることが知られている⁷⁻⁹⁾。この化合物は約650°Cに転移を持ち、高温で正方晶、低温で斜方晶の超電導体であるといわれている。これらの構造に関する研究は、焼結体からピックアップした、非常に小さな結晶で行われており、その他の物性については測定できないでいる。このため、物性測定に供することの出来る結晶を得るため、 Y_2O_3 -BaO-CuO系の溶液から $YBa_2Cu_3O_x$ (A相)の単結晶を育成するため本研究を行った。

$YBa_2Cu_3O_x$ (A相)は、空気中では980°Cで分解し⁴⁾、酸素中では1040°Cで分解し¹⁰⁾、その温度以上では酸素を放出し、液相と Y_2BaCuO_5 (D相)になる。このため、 $YBa_2Cu_3O_x$ の組成の原料を融解し、徐冷するとD相がインクルージョンとして含まれ、高品質な単結晶を得難いことが想像される。そこで、A相を最初に析出する組成及び温度を決定するために以下の手順で研究を進めた。

前述したように、A相は分解溶解すると思われるので、A相-BaCuO₂ (B相)-CuOに囲まれる領域について、試料の熔融実験を行った。 $Ba(NO_3)_2$, Y_2O_3 , CuOを適当量秤量、混合し、850°Cで仮焼して粉碎後、直径3mm長さ3mmのペレットを成形し、横型環状炉を使用して、酸素中で950, 1000, 1060°Cで2から3時間加熱し、酸素中で室温まで急冷した。目視により試料の液相量を決定し、組成及び生成相の同定は、それぞれEPMA及び粉末X線回折法により行った。

950°C、酸素中での実験の結果を図8.1に示す。組成が $YO_{1.5} : BaO : CuO = 1 : 3 : 6$ 及び $1 : 2.5 : 6.5$ の試料は自形の発達したA相とユーテクトイックラメラで構成されていた。数種類の試料中に現れたユーテクトイックラメラの組成をEPMAで測定したところ、その組成は $YO_{1.5} : BaO : CuO = 1 : 10 : 25$ であった。この組成はA

-B-CuO系の共晶点の組成を表している。また、B-CuO系の共晶点の組成はBaOが約70mol%であった。950, 1000, 1030及び1060°Cでの熔融実験の結果、A-B-CuO系では、CuOが多く、 $YO_{1.5}$ の少ない領域で融点の低くなっている。試料中に析出した結晶の形、大きさ、析出順序、種類などを基に、A-B-CuO系の相図を図8.2のように決定した。図中の矢印は温度の低下する方向を示している。この図を基に、何度かの単結晶育成実験を繰り返した。

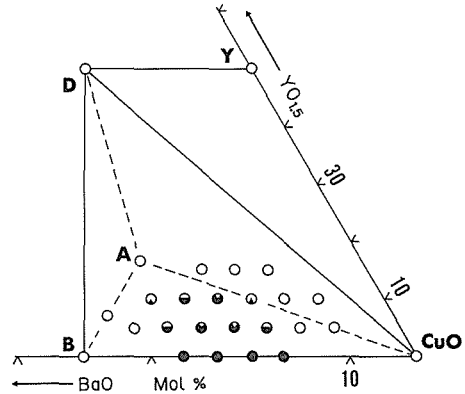


図8.1 $YO_{1.5}$ -BaO-CuO系の相関係
A, B, D, Y: 本文参照。950°C酸素中で熱処理した結果で、円の塗りつぶした部分の面積は液相の量を表す。

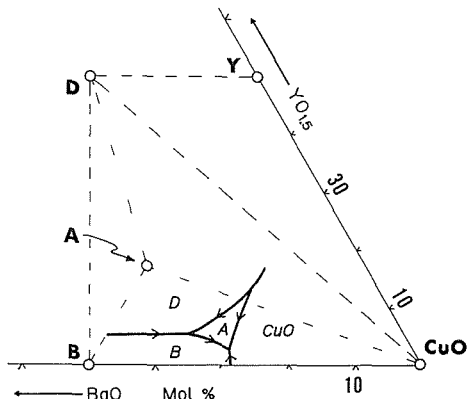
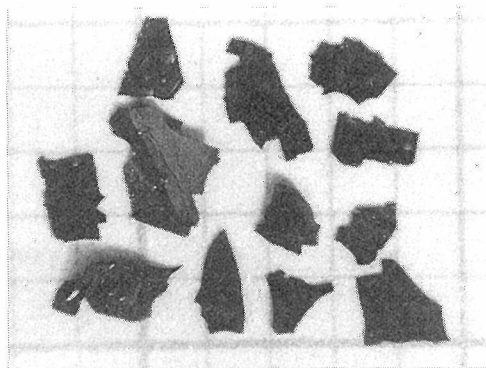


図8.2 $YO_{1.5}$ -BaO-CuO系の各相の初晶領域。
イタリック体のA, B, C, D, CuOは各相の初晶領域を示す。

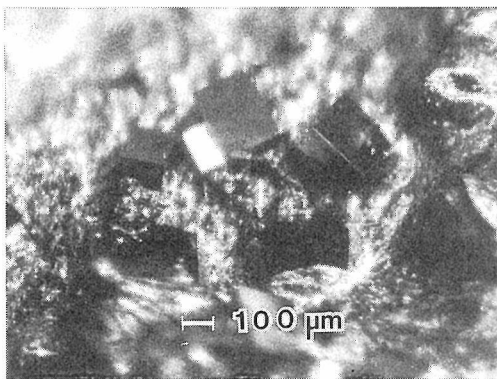
$YO_{1.5} : BaO : CuO = 10 : 25 : 65$ の組成の混合物を仮焼し、400gを白金坩堝に入れ、酸素中で1060°Cまで昇温し、数時間保持した後、3°C/hで850°Cまで冷却し、電気炉から取り出し、室温まで冷却した。白金坩堝から試料を取り出し、砕いて結晶を取り出した。取り出した結晶は、黒く薄い板状で、その厚さは10–30 μ mであった。最も大きな物で2mmであった。図8.3(a)にその結晶を示す。

$YO_{1.5} : BaO : CuO = 1 : 12 : 26$ の組成の原料を使用して育成したについて以下に示す。容器としてはアルミナ坩堝を、雰囲気としては空気を使用した。温度を1000°Cにし、数時間保持し、10°C/hで徐冷した。また、徐冷開始時から3時間、アルミナ棒を融液に付けた後、引き上げた。引き上げたアルミナ棒には、最大0.5mmの直方体の結晶が生成していた。その写真を図8.3(b)に示す。

育成した結晶の組成をEPMAで調べたところ



(a)



(b)

図8.3 育成した $YBa_2Cu_3O_x$ 単結晶。
(a) 板状結晶 (目盛りは1mmx1mm)。
(b) 直方体結晶。

その組成はいずれも $YBa_2Cu_3O_x$ であり、いずれの結晶にもインクルージョンは見られなかった。MoK α 線を線源にしたプリセッション法で格子定数を調べたところ、結晶は正方晶で $a = 3.862$, $c = 11.80$ Åであった。D及びB相は水に弱く、A相はD、B相程ではないが、水に多少侵される。

電気抵抗は2あるいは4端子法で、室温から65Kまで行ったが、この温度範囲では超電導状態にはならなかった。室温での抵抗率は数 Ω cmであり、正方晶の焼結体から得られた結果¹⁰⁾と良く一致していた。抵抗率—温度曲線を図8.4に示す。図中の(a)は外形が直方体をした結晶の、(b)は板状の結晶の温度—抵抗率曲線である。

8.2 酸素欠陥ペロブスカイト固溶体 $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 及びその超電導特性

酸化物超電導体 $RBa_2Cu_3O_y$ (R: 希土類元素)^{11–15)}の一部は $R_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ で表される固溶体であることが報告されている^{13,16)}。特に、 $LaBa_2Cu_3O_y$ は $La_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ と表現できる固溶体を形成し、 $x = 0.1 \sim 1.4$ の範囲で超電導体であることが報告されている¹⁶⁾。固溶体の場合、その固溶元素の種類、量等の影響が、その化合物の構造、超電導特性、酸素量等に影響することが考えられる。そこで、磁性イオンである Nd^{3+} を $NdBa_2Cu_3O_y$ に固溶させて、それらの影響について検討

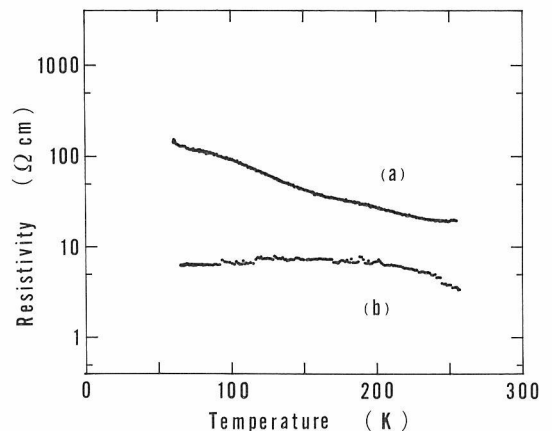


図8.4 育成した結晶の温度—抵抗率曲線。
(a) 直方体結晶の温度—抵抗率曲線。2端子法で測定した。
(b) 板状結晶の温度—抵抗率曲線。4端子法で測定した。

した。

Nd_2O_3 , BaCO_3 , CuO を適量混合し、アルミナボート中で 930°C で仮焼し、粉碎後 950°C で反応させた。完全に反応するまで、反応粉碎を繰り返した。得られた試料を粉碎し以後の実験の原料とした。 $8\phi \times 20\text{mm}$ の棒を、空气中 900°C で4時間焼結し、液体窒素中で急冷し、高温相の格子定数を測定した。また、低温相の格子定数は、前もって反応した粉末を空气中で 400°C 、24時間処理し8時間かけて室温まで冷却した試料で測定した。試料に含まれる酸素量は同じ温度条件で、 $5.88 \times 10^5 \text{Pa}$ の酸素中でアニールした試料と 900°C 空气中で処理した試料の両方について測定した。

格子で定数の測定、生成相の同定及び反応の終了のチェックには粉末X線回折装置を使用し、相転移点の測定には高温粉末X線回折装置を使用した。また、固溶体の組成の決定にはEPMA装置を使用した。抵抗率温度曲線の測定は4端子法で行い、試料の酸素量は 900°C 水素中で試料を還元して測定した。

$\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ の x の範囲が $-0.04 \sim 1.0$ の範囲で実験を行った。各試料での生成相、固溶体の組成を表8.1に示す。 $x = -0.04$ の試料は BaCuO_2 と $\text{Nd}_{1.0}\text{Ba}_{2.0}\text{Cu}_{2.9}\text{O}_y$ から構成されていた。 $x = 0.86$ の試料では非常に少量の $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 以外の化合物が存在し、 $x = 1.0$ の試料は $\text{Nd}_{1.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Cu}_3\text{O}_y$, Nd_2CuO_4 及び CuO で構成されていた。 x が 0.00 から 0.80 の範囲では混合組成と分析組成が一致し、他の相はみられなかった。 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ は x の値が 0.00 から 0.80 の範囲で固溶体を形成する。

表8.1 各試料中の生成相とその組成

	Composition	Other compounds
-0.04	$\text{Nd}_{1.0}\text{Ba}_{2.0}\text{Cu}_{2.9}\text{O}_y$	BaCuO_2
0.00	$\text{Nd}_{1.0}\text{Ba}_{2.0}\text{Cu}_{2.9}\text{O}_y$	nothing
0.08	$\text{Nd}_{1.1}\text{Ba}_{1.9}\text{Cu}_{3.0}\text{O}_y$	nothing
0.20	$\text{Nd}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_{3.0}\text{O}_y$	nothing
0.50	$\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_{3.0}\text{O}_y$	nothing
0.80	$\text{Nd}_{1.9}\text{Ba}_{1.2}\text{Cu}_{3.0}\text{O}_y$	nothing
0.86	$\text{Nd}_{1.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Cu}_{3.0}\text{O}_y$	trace
1.00	$\text{Nd}_{1.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Cu}_{3.0}\text{O}_y$	CuO and Nd_2CuO_4

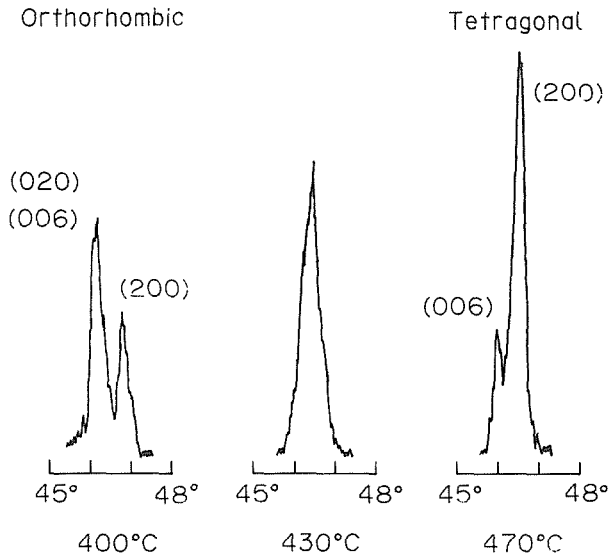


図8.5 400, 430, 470°C空气中でのディフラクションパターン

図8.5に示すように $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ は 400°C 空气中では斜方晶系であるが、 470°C 以上では正方晶系となる。この転移温度は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の場合より、少し低い。正方晶の $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ を 500°C から 400°C に急冷すると、約1時間後に完全に斜方晶になる。この結果から、試料のアニール温度は 400°C に決定した。

$x = 0.00 \sim 0.8$ の試料の格子定数の変化を図8.6に示す。 400°C 空气中で処理した試料は $x = 0.00 \sim 0.14$ で斜方晶で、それ以外では正方晶となっている。また、 900°C から急冷した試料は全組成範囲で正方晶となっている。 x が増加すると格子定数は減少している。大きな Ba^{2+} イオンをそれより小さな Nd^{3+} イオンで置換した結果である。

900°C 空气中で急冷した試料の格子定数の比 c/a は 2.973 から 3.033 まで変化する。特に、 $x = 0.5$ では 3.000 となる。電子顕微鏡観察の結果、 $x = 0.5$ の試料($c/a = 3.000$)では a 面と c 面が接合し、 c 軸と a 軸が直交した粒子が多数観察されたが、 $x = 0.2(c/a = 3.019)$ 及び $x = 0.8(c/a = 0.8)$ の試料にはこのような粒子は観察されなかった⁹⁾。 $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$ では $c/3 = a$ となり、正方晶 $3c$ -ペロブスカイト構造を持つ。そのため、立方晶のサブセルを c 軸方向に3個重ねた構造をしていると考えられる。このとき、立方晶サブセルの各軸の長さは等しいので、上記のような構造をとると考えら

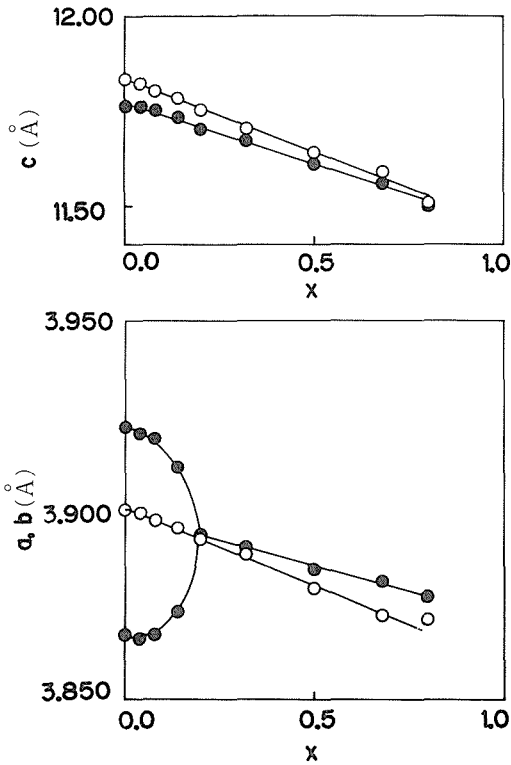


図8.6 $Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ の格子定数
 (a) 格子定数 a, b
 (b) 格子定数 c
 ● : 400°C空气中で処理した試料の格子定数。
 ○ : 900°C空气中で処理した試料の格子定数。

れる。

試料中の酸素量とそれから計算したCuイオンの価数を図8.7に示す。900°C空气中で処理した試料は x の値と共に単調に増加している。10%のBaをNdで置き換えた $Nd_{1.2}Ba_{1.8}Cu_3O_x$ のBaO層に挟まれたCu(1)-O層に含まれる酸素量は、正方晶 $YBa_2Cu_3O_x$ の対応する位置の酸素量より多くなっていることが指摘されている。Ndイオンの置換により、Cu(1)-O層に酸素が導入されたと考えられる。

400°Cで処理した試料の酸素量の変化の傾向は、正方晶の領域と斜方晶の領域で異なる。斜方晶の領域でのCuイオンの平均価数は正方晶の領域でのそれより大きくなっており、正方晶の対称性に近づくに従って小さくなり、正方晶の領域ではほとんど一定になる。これから、斜方晶に歪むことにより酸素が導入されることが解る。NdBa₂Cu₃O_yの酸素量は報告された値 $y=7.12$ ¹⁵⁾より今回の実

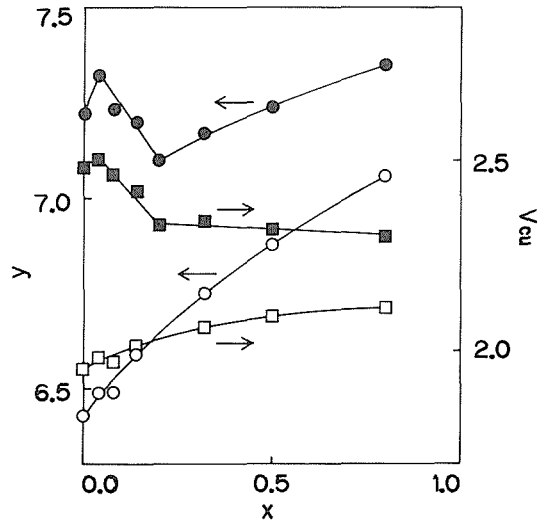


図8.7 $Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 中の酸素量とCuの平均価数
 ○ : 900°C空气中での酸素量。
 ● : 400°C酸素中 (5.88x10⁵Pa) で処理した
 試料の酸素量。
 □ : 900°C空气中でのCuの平均価数
 ■ : 400°C酸素中 (5.88x10⁵Pa) で処理した試料のCuの平均価数

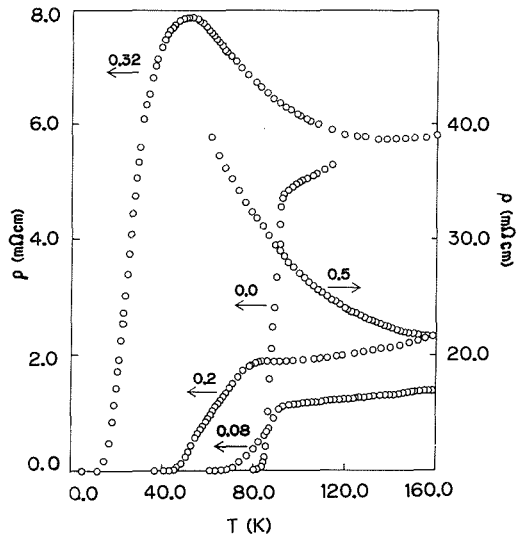


図8.8 $Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ の温度-抵抗率曲線の矢印は各曲線に対応した軸を示し、図中の数字は x の値を示す。

験の値 $y=7.23$ は大きくなっている。これは、酸素分析の温度の違いによるものと思われる。700°Cで分析した酸素量は900°Cで分析した酸素量より幾分小さくなることが報告されている¹⁷⁾。また、NdBa₂Cu₃O_yの酸素量はYBa₂Cu₃O_xの酸素量

$y < 7$ より多くなっている。NdBa₂Cu₃O_yでは高温でBaとNdが互いに置換し、低温でも一部その構造が保存されているため、固溶系を形成しないYBa₂Cu₃O_xの場合よりも酸素量が増えているものと思われる。

図8.8に抵抗率—温度曲線を示す。試料は400°Cで5.88x10⁵Paの酸素圧下で処理したものをを使用した。x=0.2から0.32の間で、金属的な伝導特性から半導体的なものに変化している。x=0.32以下では超電導体であり、それ以上では超電導体とならない。NdがBaのサイトを占める割合が大きくなると、T_cは低くなり、オンセット温度と抵抗0の温度の差は大きくなる。Baサイトに3価イオンを導入すると、Cuにホールを導入する上で好ましくないことが示されたが、その原因については今後の研究を待つ必要がある。

参考文献

- 1) J.G. Bedonozz and K.A. Muller: Z. Phys. **B64** (1986) 189.
- 2) H. Takagi, S. Uchide, K. Kishio, K. Kitazawa, K. Fueki and S. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L320.
- 3) H. Takagi, S. Uchide, H. Sato, K. Kishio, K. Kitazawa, K. Fueki and S. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987).
- 4) A. Ono and M. Tsutsumi: submittedt Bull. chem. Soc. Jpn.
- 5) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchide, Y. Matsui and K. Kato: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L476.
- 6) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchide, Y. Matsui and K. Kato: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) no 5.
- 7) T. Siegrist, S. Sunshine, D.W. Murphy, R.J. Cava and S.M. Zahurak: Submitted t phys. Red. Lett.
- 8) F. Izumi, H. Asano, T. Ichigaki, A. Ono and F.P. Okamura: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) no 5.
- 9) F.P. Okamura, S. Sueno, I. Nakai and A. Ono: submitted to Mate. Res. Bull.
- 10) E. Takayama-Muromachi: private communication.
- 11) P.H. Hor, R.L. Meng, Y.Q. Wang, L. Gao, Z.J. Huang, J. Bechtokd and C.W. Chu: Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 1981.
- 12) T. Yamada, K. Kinoshita, A. Matsuda, T. Watanave and Y. Asano: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L633.
- 13) S. Ohsima and T. Wakiyama: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L815.
- 14) S. Tsurumi, M. Hikita, T. Iwata, K. Swmba and S. Kurihara: Jpn. J. Appl. Phys > **26** (1987) L856.
- 15) J.M. Tarascon, W.R. McKinnon, L.H. Greene, G. W. Hull and E.M. Vogel: Phys. Rev. **B36** (1987) 226.
- 16) E. Takayana-Muromachi, Y. Uchida, A. Fujimori and K. Kato: Jpn. J. Appl. **26** (1987) L1546.
- 17) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, M. Ishii, T. Tanaka and K. Kato: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1156.
- 18) Y. Matsui, Y. Kitami, M. Yokoyama, Niyi, E. Takayamo-muromachi and S. Takekawa: J. Electron Microsc. **36** (1987) No 4, 246.
- 19) Y. Matsui, S. Takekawa and N. iyi Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1693.
- 20) F. Izumi, S. S. Takekawa, Y. Matsui, N. Iyi, H. Asano, T. Ishigaki and N. Watanabe: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1616.

9. 今後に残された問題

本課題研究のように、「力のある集団」(J. Bardeen: “科学研究と産業の発展”, 科学〔岩波〕, 47, 437, 1977) がないままに出発したものは、まともにするほどに「残された問題」ばかりとなり、その解決には「力あらしめる施策」が必要と云うことになる。以下にそうした問題のいくつかを記して本報告の結尾としたい。

量子工学的材料に関しては当初から強い関心があり、試料を余所に仰いで研究をしたりしたが、作製からしなくては本格的ではない。当所ですとなればIIB-VIBかIII-V他のワイド・ギャップ材料と考える。これ等は十数年以前の提案以来の懸案である。これらでは可能な微細サイズで変調を受け得る波動関数を持つはずである。しかし普通のIIB-VIBはすでに世の中が進み過ぎ、陣容、資金面のこともあり無理と考えた。そこに2-4-6族固溶体系薄膜について最後にいたり着想を得たもので、当然期間内に実証等が出来ると予測をして始めたわけではないので、研究例証の全てが残されてしまった訳である。これについては材料としても基礎物理に関しても色々な展開があると見込まれ、逐次実行してゆくのは勿論であるが余所でも進められることを期待している。もしこの材質系で予期のもの等の展開があればより精度の高い作製法を開発する必要が出て来るだろう。

超短パルスレーザー分光装置による研究に関しては、二光子過程分光に関し他の状態、他の物質に適用出来るような理論的な一般化、材料計測技術としての具体化が望まれる。超短パルスレーザー装置は高度な物が商品化されているが今後より軽便なものも作られるようになるであろう。そんなことも考えて当所のような研究所ではこうした手法について、その所轄の材料に即しての様々な計測技術の開発への志向がもっと欲しいところである。

cBNに関してはLEDを初めとする電子的機能材料に関しての研究開発はここに報告した研究によって関心が高まったと言ってよい。しかし材料化の問題は全くこれからである。幸いグループの

最終年度からは特別研究として扱われており、引き続き二年間研究が行なわれる。何分にも我々の力には前記のような限界がある。特に研究の原動力として必要な応用の開発については世の関心発想に期待しなければならない。

この課題材質の永年の課題にp, n両伝導型を作る問題がある。バンドギャップが1.6eVを越す直接型ギャップの物質では両型を得難いのに対し、間接型では極限の半導体と見なしてよいcBNでの実現に直面し、ギャップの型と大きさと両型の存非に関係があるはずと考えたい。最近ではギャップが2.8eV直接型のZnSeで両型実現が報告されている。しかしそれは非平衡状態とすることがあり得る。とするとその安定性、安定化の問題がある。従ってこの問題の整理と基本的な理解は依然重要課題として残っていると考える。豊沢教授はこの問題を「pn対称性」と捉え、それを電子格子相互作用の理解の枠で論じているがこれはなかなか示唆的である。

BNの他の展開方向が、その言わば立ち上げの努力がここに報告されているCとの固溶複合の問題である。すでにhBNで微量に固溶して発光中心となるCに関しては以前に研究され、興味深い性質が抽出されている。B-C-N系の問題は当グループを引き継ぐ課題として採択されている処であるが、その系の存否の判定を初めとして、立ち入った電子物性解析が重要不可欠と見込まれるので、我々の遺産も活用してそうした方向への展開を期待したい。

物理の問題では遷移元素、稀土類元素の電子状態と電子過程について世の位相にあった問題意識を持ちながら、これは時間と言うより力不足で、よい寄与をなしえなかった。応用面では電氣的に励起出来る短波あるいは波長可変半導体的レーザーの可否に関する問題を長いこと気に掛けながらこちらは時間不足でとりつけなかった。これらも2-4-6固溶体系の研究で引き続き扱おうと考えている。当面それに期待を掛けたい。当初の目論見の内、当所が受け持ったよかったのはZnSe等

のIIB-VIB族の基板用大型結晶の引き上げ、あるいはレーザー溶融による細長結晶の作製である。陣容予算両面で現実となりようがなかった。これ等はQF棟の活用のためにも検討に値する問題と依然考えている。

当初の意図の根本にあった、光材料問題・材質理解のための光物性と分光学・その応用としての材質キャラクタリゼーションの三要素を合わせ持たせつつ一つのグループが研究活動することは時代の要請にかなない、所にとっても望ましいものとする。そうした活動を「力あるもの」にすることを強く望むものである。

校正時の追加

9月8日から13日にかけて、「第五回II-VI化合物国際会議」が岡山県、玉野市で開かれた。本テーマの中心材質に係る会議なのでその内容に照らしてここに報告した研究に係わる問題点の考察を付け加えたい。

本研究から6章の2件を発表したが、会議の内容に重なる問題意識を持った国立研としては、より本格的な寄与があるべきであった。強力なチームを組み難い日本の風土と文化あるいは研究管理の未熟は改善を要する。蓄積に基づく問題意識の尊重、長く深い取り組み、協調し易い環境の醸成が必要である。

ZnSeで注入型半導体レーザーが実現したのが最大の話題であった。室温連続発振には至ってないがそれは時間の問題であろう。LEDは勿論可能であり、これで青の発光半導体としては、cBNは言うに及ばず、SiCもGaNも出る場面はなくなった感がする。ただし、MBEによるこの実現から生産性の獲得までのハードルは決して低くはないで

あろう。日本は良い線まで行きながら先鞭を付けられなかった。当所にも本課題よりはるか以前に光励起を考えたMBEによるII-VI等大ギャップ材料でのp型実現を期待した提案があった。

この成功は励起窒素のドーピングによるp型化によっている。しかしこれでp, n問題が片附いた訳ではない。ドーパントの有効性を逐一、その結晶中の挙動を理論的に計算しても追及出来るようになったのが大きな進歩で、それは低温膜成長の重要性さえ指摘するに至っている。こうした問題に加え、前記の母体結晶自体の問題も検討されなくてはならないだろう。cBNのよいドーピング、IIA-VIBのp型化可能性についてもこうした線の検討が要る。

一般に材料基礎研究チームは理論まで含めて渾然研究が出来ることが望ましい。材料研究が深く物理と一体になっているのを感じたのは、我々が力点としたレーザー分光、特に励起緩和研究についてであり、詳細なバンド構造レベルでの理解に至っている。これでIII-Vとの差異が問題にされている。またレーザー作用、増幅機構の理解も進んでいて、往年の高密度励起研究の先をこのレベルに踏み込んでする必要がありそうである。

本課題の意図にもあった以下の三点についても発表があった。IIA-VIBについては、バンド構造の見直し（取り下げだったが）と高制御膜作製、希土類等の遷移元素中心の励起機構についての前記の線の研究、そしてZnSe薄膜作製に不可欠な基板用大型結晶の育成の研究である。ZnSeについては電極、特にp用のそれに問題がある様である。我々もcBN等で問題に直面しているが、新しい試み、界面物理に踏み込んだ研究が望ましい。

10. 研 究 成 果

5年間に第6研究グループに属する研究者により発表、公表された成果を集約する。

10.1 発表論文

課題に即した研究

南 不二雄, 江良 皓

"Dynamics of Excitons Localized by Stacking Disorder in GaSe" *Phys. Rev. B* **35**, 2509 (1987)

南 不二雄, 平田 和美, 江良 皓, 八百 隆文, 舛本 泰章

"Localized Indirect Excitons in a Short Period GaAs/AlAs Superlattice" *Phys. Rev. B*, **36**, 2875 (1987).

南 不二雄, 江良 皓

"Dynamics of Excitons Localized by Disorder in Semiconductors" *J. of Lumin.* **38**, 84 (1987).
中原 純一郎, 箕村 茂, 柁元 宏, 南 不二雄, 江良 皓

"Temperature Dependence of Luminescence in Mixed Crystals" *J. of Lumin.* **38**, 275 (1987).

中原 純一郎, 箕村 茂, 柁元 宏, 南 不二雄, 江良 皓

"Existence of Mobility Edge in Amalgamation Bands of Mixed Crystals" *J. Phys. Soc. of Japan* **56**, 2252 (1987).

南 不二雄, 加藤 幸雄, 吉田 幸司, 井上 久遠, 江良 皓

"Residual strain in epitaxially grown ZnSe/GaAs studied by two-photon absorption spectroscopy" *Appl. Phys. Lett.* **59**, 712 (1991)

南 不二雄, 井上 久遠, 加藤 幸雄, 吉田 幸司, 江良 皓

"Observation of the forbidden second harmonic generation in resonance with 2P Wannier exciton in ZnSe thin films", submitted to *Phys. Rev. Lett.*

南 不二雄, 加藤 幸雄, 吉田 幸司, 井上 久遠, 江良 皓

"Estimation of Misfit Strain in Epitaxially Grown ZnSe/GaAs with Two-Photon Spectroscopy", submitted to *J. Cryst. Growth* (Proc. of II-VI Comp. Conf., 91).

井上 久遠, 南 不二雄, 加藤 幸雄, 吉田 幸司, 江良 皓

"Exciton-resonance of hyper-Raman and hyper-Rayleigh scatterings in II-VI compounds", submitted to *J. Cryst. Growth* (Proc. of II-VI Comp. Conf., 91).

課題に関連する研究, cBNのLEDに関係するもの

三島 修, 江良 皓, 田中 順三, 山岡 信夫

"Ultraviolet light-emitting diode of a cubic boron nitride pn junction made at high pressure" *Appl. Phys. Lett.* **53**, 962 (1988).

江良 皓, 三島 修, 和田 芳樹, 田中 順三

"Ultraviolet Light-Emitting Diode of Cubic Boron Nitride" [Electroluminescence], Proc. of Intl. Workshop on EL, Tottori 1988, 386 (Springer-Verlag, 1989).

江良 皓, 三島 修

"Cubic Boron Nitride as a New Semiconductor for Optoelectronics: Luminescence Properties and Potentialities" Proc. of 1989 MRS Fall Meeting, Vol. 162, 155 (Diamond, Boron Nitride, Silicon Carbide and Related Wide Bandgap Semiconductors)

三島 修, 山岡 信夫, 福長 脩, 田中 順三, 江良 皓

"Cubic Boron Nitride pn Junction Diode Made at High Pressure as a High Temperature Diode and an Ultraviolet LED" [Science and Technology of New Diamond], 297 (KTK Scientific Publishers/Terra Scientific Publishing Company, 1990).

この関連の綜説

三島 修, 江良 皓

”立方晶窒化ほう素P-n接合による紫外線発光ダイオードの実現” 化学と工業 **42**, 451 (1989)。

江良 皓

”光学的機能材質としてのcBN”セラミックス, **24**, 544 (1989)。

江良 皓

”窒化ほう素”, 高温半導体技術委員会調査報告書・最近の高温半導体の研究動向, (金属系材料開発センター, 1991)。

江良 皓

”BNの光物性とLED”, 「高輝度青色発光技術ハンドブック」, 第5章, III(サイエンスフォーラム, 1991刊行予定)

セラミックス超伝導体関係の研究

竹川 俊二, 井伊 伸夫

”Single Crystal Preparation of $Ba_2YCu_3O_x$ from Nonstoichiometric Melts” Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L851 (1987)

竹川 俊二, 野崎 浩司, 石沢 芳夫, 井伊 伸夫

”The Oxygen-Deficient Perovskite Solid Solution $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$, and Its Superconductivity” Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L2076 (1987)。

山中 明生, 南 不二雄, 渡辺 賢司, 井上 久遠, 竹川 俊二, 井伊 伸夫

Raman Scattering in Single Crystal $Ba_2YCu_3O_y$ ” Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1404 (1987)。

松井 良夫, 前田 弘, 田中 吉秋, 堀内 繁雄, 竹川 俊二, 室町 英治, 梅園 明弘, 井部 克彦

”Applications of High Resolution Electron Microscopy to the Modulated Structure in Bismuth-Based Superconducting Oxides” JEOL News, **26E**, 36 (1988)。

松井 良夫, 竹川 俊二, 野崎 浩司, 梅園 明弘, 室町 英治, 堀内 繁雄

”High Resolution Electron Microscopy of Intergrowth and Modulated Structure in 110

K High-Tc Superconductor $Bi_2(Sr,Ca)_4Cu_3O_y$ ” Jap. J. Appl. Phys. **27**, L1241 (1988)。

松井 良夫, 竹川 俊二, 堀内 繁雄, 梅園 明弘

”High-Resolution Electron Microscopy of Modulated Structure in 20 K Superconducting Oxide $Bi_2Sr_2CuO_y$ ” Jpn. J. Appl. Phys. **27** L1873 (1988)。

その他の研究

和田 芳樹, 江良 皓, 山下 正廣

”Luminescence Lifetimes in Halogen Bridged Mixed Valence Metal Complexes” Solid State Commun. **67**, 953 (1988)。

和田 芳樹, 三谷 忠興, 鳥海 幸四郎, 山下 正廣

”Optical Properties of Halogen-Bridged Mixed-Valence Complexes, $[M(en)_2][PtX_2(en)_2](ClO_4)_4$ ($M=Pt, Pd$ and Ni ; $X=Cl, Br$ and I): Effects of Metal-Alternation” J. Phys. Soc. Japan **58**, 3013 (1989)。

鳥海 幸四郎, 和田 芳樹, 三谷 忠興, 阪東 俊治, 藤井 有起

”Synthesis and Crystal Structure of a Novel One-Dimensional Halogen-Bridged $Ni^{III}-X-Ni^{III}$ Compound, $\{[Ni(R,R-chxn)_2Br]Br_2\}_\infty$ ” J. Amer. Chem. Soc. **111**, 2341 (1989)。

和田 芳樹, 山下 正廣

”Electric-field effects on the charge-transfer excitation in quasi-one-dimensional halogen bridged mixed valence Pt complexes”, Phys. Rev. B **42**, 7398 (1990)。

鳥海 幸四郎, 岡本 博, 三谷 忠興, 阪東 俊治, 山下 正廣, 和田 芳樹, 藤井 有起, R.J.H. Clark, D.J. Michael, A.J. Edward, D. Watkins, M. Kurmoo, P. Day

”Syntheses, Structures and Solid State Properties of One-Dimensional Halogen-Bridged $Ni^{III}-X-Ni^{III}$ Compounds ($X=Cl$ and Br)”, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **181**, 333 (1990)。

和田 芳樹, 山下 正廣

”Third-Order Electric Susceptibilities of Halogen-Bridged Mixed-Valence Pt Complexes: $[Pt(en)_2][Pt(en)_2X_2](ClO_4)_4$, $X=Cl$,

Br,I,en=ethylenediamine” Jpn. J. Appl. Phys. 29, 2744 (1990).

”BNの形態” [先端材料評価のための電子顕微鏡技法], PP. 25~26 (朝倉書店, 1991刊行予定)。

総説

佐藤 忠夫

江良 皓

”六方晶及び菱面体晶窒化ほう素——合成と結晶化” [セラミック データブック], p.83, セラミックデータブック編集委員会編, 工業製品技術協会 1990。

”蛍光性”, [先端材料応用事典・機能編], PP. 85~90 (産業調査会・事典出版センター, 1989)。

石井 敏彦

10.2 試料提供

国内

提供年月日	提供者	提供先	資料名
61.7.15.	南 不二雄	北海道大学	Cd _{1-x} Mn _x Te単結晶
61.10.8.	南 不二雄	東北大学	テルル化カドミウム, テルル化マンガン固溶体
2.2.1.	佐藤 忠夫	兵庫県立工業試験場	菱面体窒化ほう素粉末

外国

提供年月日	提供者	提供先	資料名
2.2.1.	佐藤 忠夫	{ 仏国CNRS 金属物理研究所 }	窒化アルミニウム単結晶

10.3 特許出願

国内

出願日	出願番号	発明の名称	発明者
63.1.7	63-001605	立方晶窒化ほう素のpn接合型発光素子	三島 修, 江良 皓 田中順三, 山岡信夫
1.8.14	1-209843	立方晶窒化ほう素の製造法	佐藤忠夫
2.4.27	2-113536	BN(C,H)からなる蛍光体	江良 皓, 川口雅之 (セントラルガラス株式会社)
2.9.27	2-257968	立方晶窒化ほう素による紫外線, 粒子線励起発光材料	江良 皓, 三島 修, 山岡信夫

外国

国名	出願日	出願番号	発明の名称	発明者
米国	'87.12.17	134083	Method for growing a single crystal of cubic boron nitride semiconductor and method for forming a p-n junction thereof and light emitting element	三島 修, 山岡信夫 福長 脩, 田中順三 江良 皓
米国	'89.8.3	388809	Light emitting element of cubic boron nitride	三島 修, 山岡信夫 福長 脩, 田中順三 江良 皓

10.4 受賞表彰

表彰者名	表彰名	表彰の内容	表彰年月日
佐藤 忠夫	科学技術庁長官表彰	菱面体窒化ほう素の合成法を確立し高品質立方晶窒化ほう素の大量合成法の開発に貢献した	平成2年5月19日
三島 修 江良 皓 田中 順三 山岡 信夫	注目発明	立方晶窒化ほう素のp-n接合型発光素子	平成3年4月19日

発行日 平成3年11月27日

無機材質研究所研究報告書第66号

金属典型元素カルコゲナイドに関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所

〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番地

電話 0298-51-3351
