

# 酸化コバルトに関する研究

1996

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第91号

# 目 次

1. 研究の概要及び構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	1
1.3 研究グループ構成員	2
1.4 結合状態研究会	2
1.5 執筆分担	2
2. チョクラルスキ法による各種酸化物の単結晶育成	3
2.1 育成装置	3
2.2 チョクラルスキ法による $\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶の育成	3
2.2.1 育成条件の影響	3
2.2.2 融液対流に及ぼす雰囲気の影響	6
2.2.3 スパークマス法による不純物分析	8
2.3 チョクラルスキ法による $\text{LiNbO}_3$ (LN) 単結晶の育成	10
2.4 FZ法による $\text{CoO}$ 単結晶の育成	12
3. $\text{CoO}$ への $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ の固溶について	13
3.1 緒 言	13
3.2 実 験	13
3.3 結果及び考察	13
4. 酸化物結晶の非線形光学特性及び誘電的性質に関する研究	17
4.1 はじめに	17
4.2 希土類ドープの BNN の非線形光学特性の研究	17
4.3 $\text{CoO}$ ドープの LN ( $\text{LiNbO}_3$ ) の SHG 特性の研究	19
4.4 BNT ( $\text{Ba}_2\text{NaTaO}_{15}$ ) の誘電的性質	22
4.5 $\text{A}_2\text{BTa}_5\text{O}_{15}$ ( $\text{A} : \text{Ba, Sr, Ca}$ , $\text{B} : \text{Na, K}$ ) の誘電的性質	27
4.6 残された問題と将来の展望	27
5. 陽電子消滅角度相関法による研究	29
5.1 はじめに	29
5.2 陽電子消滅 2 次元角度相関測定装置	30
5.3 $\text{CoO}$ の 2 次元角度相関	32
5.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の 2 次元角度相関と 3 次元運動量分布再構成	37
5.5 2D-ACAR による Si 中の点欠陥の研究	39

6. 単色陽電子ビームを利用したキャラクタリゼーション手法の研究	42
6.1 はじめに	42
6.2 ハイブリッド型陽電子ビームの試作に関する研究	42
6.3 磁場誘導型低速陽電子ビームの試作	45
6.4 静電型陽電子ビームの試作	46
7. 関連物質の光物性に関する研究	49
7.1 序論	49
7.2 透明セラミックス Nd:YAG の誘導遷移断面積	49
7.3 希土類元素添加の透明セラミックス YAG の分光スペクトル	54
7.4 その他の研究	62
8. 無機材質研究所におけるネットワーク利用	64
8.1 はじめに	64
8.2 所内ネットワーク敷設の経緯	64
8.3 所外ネットワーク接続に関する経緯	66
8.3.1 インターネット接続まで	66
8.3.2 TISNへの接続	66
8.3.3 STAnetへの接続	67
8.4 ネットワーク利用の現状	67
8.5 将来の展望と今後の課題	68
8.6 終わりに	68
9. 残された問題と将来への展望	69
10. 研究成果	70
10.1 発表論文	70
10.2 特許	72
10.3 受賞, 表彰, 学位取得	72

## 1. 研究の概要及び構成

### 1.1 はじめに

報告は第14研究グループが平成2年10月から平成8年3月まで行った酸化コバルト(CoO)に関する研究の概要である。

酸化コバルトを遷移金属化合物の典型の一つであると捉え、その多様な特性を明らかにするとともに、それを進めるための単結晶育成法、電子状態、欠陥構造を調べる陽電子消滅法、光物性の測定・解析手法を高度化する事を目指した。

特に、酸化コバルトに関しては、これ迄も、所謂「Mott絶縁体」としての興味から電子構造についての研究を進めてきたが、この問題は、以前の酸化ニッケル研究グループで藤森氏等によって、解明された。従って、このグループでは、同グループで見出された酸化コバルト中の陽イオン欠陥の凝集構造([4:1]欠陥クラスター)と思われるものを調べる事に方向を転換した。

しかし、これだけでは研究グループの課題としては狭すぎるので、より広く希土類を含む遷移元素の酸化物に見られる多様な特性について、研究員各々の得意とする研究手法で各自の能力を十分に発揮してもらうよう努めた。以下の各章で述べられているように、多様な問題が取り上げられている。これは、酸化コバルトを代表とする遷移元素酸化物の多様性とグループ研究員の多様性を反映したものとご理解いただきたい。実際、上に述べた危惧は当たり、第5章で述べるように、酸化コバルト中の陽イオン欠陥の凝集構造と思われたシグナルは、実はバルク完全結晶中の電子状態に基づくものであることが判った。従って、このグループ研究の中心に据えた酸化コバルト中の欠陥クラスターについての研究は、その手掛かりを失ってしまい、別途の展開を模索することになった。しかし、グループ全体としては、希土類のテルビウムを主要構成元素として含む濃度消光の極めて小さい緑色発光体であるテルビウムアルミネート(TbAlO<sub>3</sub>)の発見等、次期のグループ研究につなぐ成果を上げることができた。

### 1.2 研究概要

本報告書では、当研究グループの5年半にわたる研究成果を各章各担当者毎に報告する。

第2章では、主に、Cz法による酸化物単結晶の育

成についての研究を報告する。結晶育成の雰囲気等による融液対流、ひいては固液界面形状に対する影響や、育成中の不純物混入の原因を調べ、これらを制御することによってAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やLiNbO<sub>3</sub>の高品質単結晶の育成を図った。第2.4節で、FZ法によるCoO単結晶育成について報告する。この単結晶は陽電子消滅角度相関測定の試料として用いられた。

第3章では、CoOへのCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等のセスキオキサイドの固溶についての研究を報告する。CoOは高温安定相(室温ではCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が安定)なので、水中急冷した試料の粉末X線解析によって固溶限界を定めた。

第4章では、タンゲステンブロンズ構造をもつBNN、BNT等の酸化物単結晶、及びこれらの混晶系、また、LiNbO<sub>3</sub>単結晶の育成と、それらの非線形光学特性、及び、誘電的性質に関する研究を報告する。非線形光学特性については、これらの母結晶への希土類やCoのドーピングによるSHG(2次高調波発生)効果の増大について調べた。誘電的性質については、BNNと同類の酸化物の多くが強誘電体であることを発見した。

第5章では、陽電子消滅γ線2次元角度相関法による研究を報告する。新しく導入した測定装置を紹介し、それを用いてのCoO及び、関連するNiO、MgO、MnOの測定と解析について述べる。さらに、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とSi中の複空孔の研究について述べる。

第6章では、単色陽電子ビームをキャラクタリゼーションの手法として用いるための技術的な基礎づくりに関して報告する。磁場誘導型、静電型及び、両者を結合したハイブリッド型の陽電子ビームの試作について述べる。

第7章では、希土類元素を添加した透明セラミックスの光物性に関する研究について報告する。母体のYAGについて透明セラミックス、FZ法単結晶、Cz法単結晶を比較検討した。

第8章では、無機材質研究所での計算機ネットワークの整備について報告する。これはグループの研究課題とは必ずしも関連はないが、当グループの赤羽氏が実質的に無機材質研究所のネットワークマネージャーとして活躍している事による。

以上、本報告書に載せた当研究グループの研究の概要を述べた。

### 1.3 研究グループ構成員

総合研究官

千葉利信 (平成2年10月－平成8年3月)

主任研究官

月岡正至 (平成2年10月－平成6年3月)

(平成2年10月－平成3年3月 第10グループと併任)

宮沢靖人 (平成2年10月－平成8年3月)

(平成2年10月－平成3年3月 第10グループと併任)

毛利尚彦 (平成3年4月－平成8年3月)

赤羽隆史 (平成2年10月－平成8年3月)

(平成3年2月－平成5年2月 企画課と併任)

関田正實 (平成2年10月－平成8年3月)

客員研究官

藤森 淳 (東京大学助教授,

平成2年10月－平成8年3月)

福田承生 (東北大学金研教授,

平成3年4月－平成4年3月)

高重正明 (いわき明星大学理工学部教授,

平成4年4月－平成6年3月)

今石宣之 (九州大学機能物質科学研究所教授,

平成4年4月－平成8年3月)

門間英毅 (工学院大学応用化学科助教授,

平成6年4月－平成7年3月)

君塚 昇 (JICA派遣事業部専門家,

平成7年4月－平成8年3月)

### 1.4 結合状態研究会

回	年月日	議題	所外出席者
43	2.10.17	ジュネーブ大学での 最近の陽電子消滅研究	Martin Peter(スイス ジュネーブ大学)
44	3.8.19	トバーズにおける 熱退色現象	D.C. Greenidge(米国 ピッツバーグ大学)
45	4.9.3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> のCDW及び 絶縁体-金属転移	V.A. Ivanov(ロシア コルナコフ研究所)
46	6.8.1	窒ホウ化物の超伝導 について	V.A. Ivanov (分子科学研)

### 1.5 執筆分担

本報告書はグループ員が次のように分担して執筆した。

第1章：千葉, 第2章：宮沢, 第3章：毛利

第4章：月岡, 第5章：千葉, 第6章：赤羽

第7章：関田, 第8章：赤羽, 第9章：千葉

## 2. チョクラルスキ法による各種酸化物の単結晶育成

### 2.1 育成装置

図1に、用いた引き上げ装置の炉構成の断面図を示す。

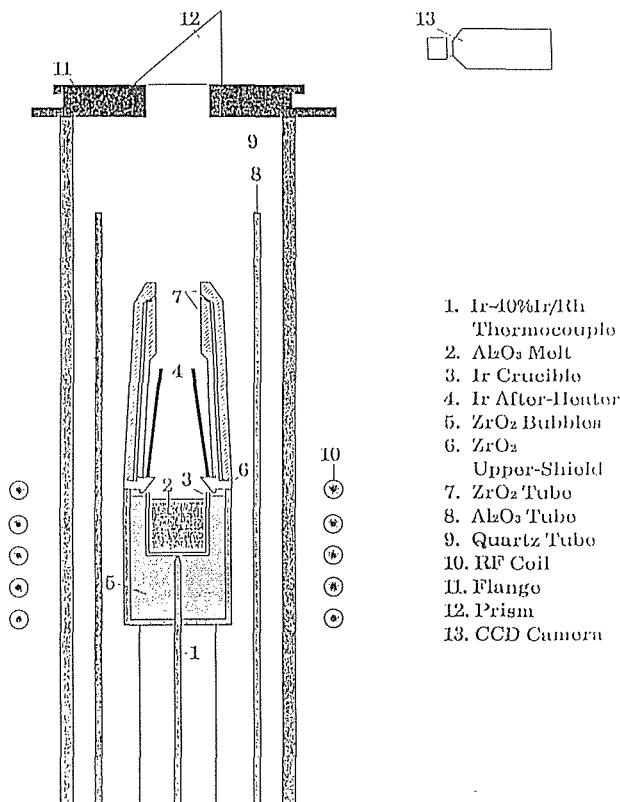


図1. 結晶引き上げ炉構成図

高周波発振機の最大出力は40kw、発振周波数は約100kHzである。ホットゾーンの構成材料は以下のようである。

*るつぼ	: イリジウムまたは白金 (50 φ × 50h × 1.5t)
*アフターヒーター	: イリジウムまたは白金 (50 φ × 30 φ × 80h)
*バブル	: ZrO <sub>2</sub>
*耐火るつぼ	: CaO安定化ZrO <sub>2</sub>
*内部保温筒	: Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化ZrO <sub>2</sub>
*外部保温筒	: CaO安定化ZrO <sub>2</sub>
*アッパー・シールド	: Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化ZrO <sub>2</sub>
*熱電対	: Ir-40%Ir/Rh熱電対またはPR熱電対

結晶の直胴部の直径は、ロードセルを用いた重量法

による直径自動制御法(ADC)により制御している。

### 2.2 チョクラルスキ法によるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶の育成

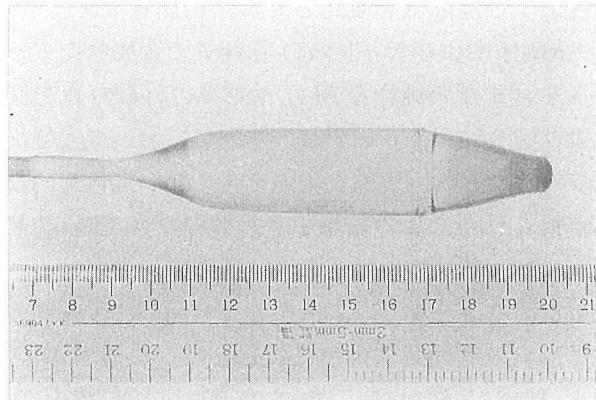
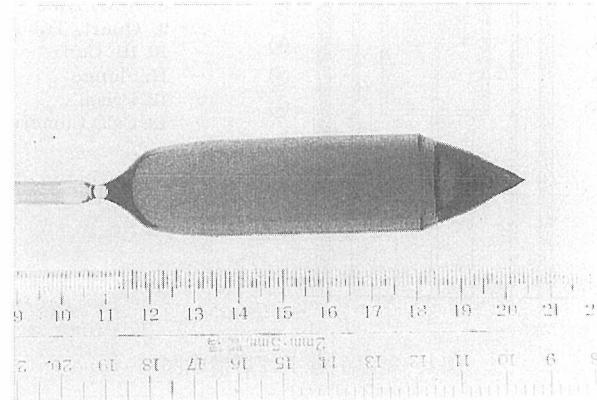
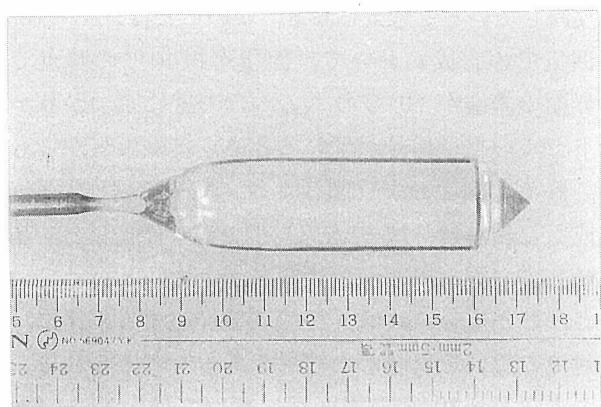
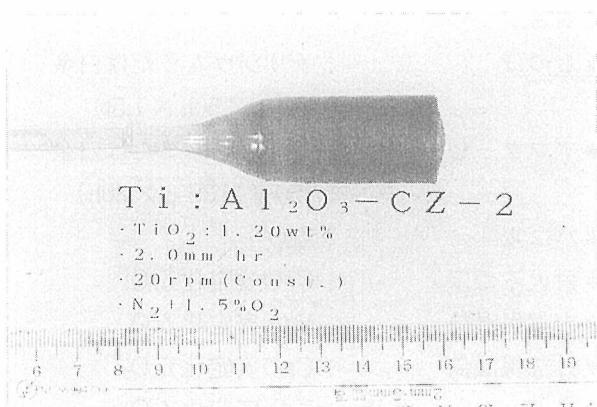
波長可変固体レーザへの応用<sup>1)</sup>が期待されるTi添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(以下では、Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と記す)をドーパントの添加、引き上げ速度および育成雰囲気の影響を中心に検討した。また、育成条件最適化の過程で明らかとなった融液対流の雰囲気依存性については、2.2.2項で詳しく報告する。

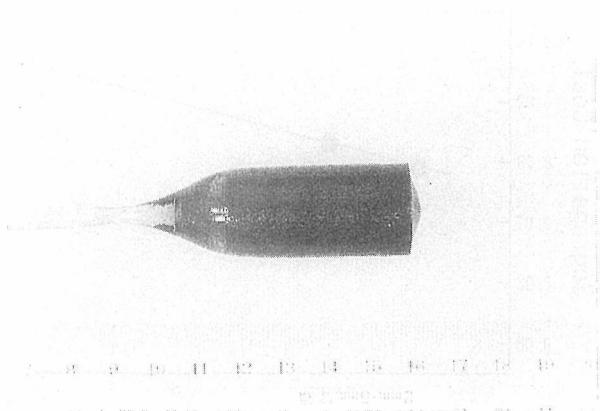
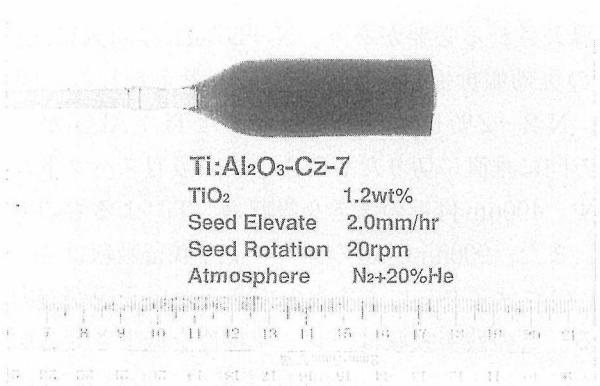
#### 2.2.1 育成条件の影響

表1に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶育成試験の条件をまとめて示す。使用した出発原料は、純度5NのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(住友化学製)である。結晶性に対する育成条件の影響を明らかにするため、主として、ドーパント濃度、引き上げ速度および雰囲気を変化させて、結晶育成を行った。N<sub>2</sub>+20%H<sub>2</sub>およびN<sub>2</sub>+1.5%O<sub>2</sub>雰囲気で育成したドーパントを含まない純粋なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶の外観写真を図2および図3に示す。いずれの雰囲気においても気泡やクラックなどの巨視的な欠陥を含まない無色透明な結晶が得られた。この結果より、純粋なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶の場合には、結晶性に対する育成雰囲気の影響は小さいことが明らかとなった。しかし、結晶のテイル部の凸度は、育成雰囲気によって変化した。一連のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶育成において、テイル部は、結晶を急速(100mm/mim以上)に切り離して形成しているため、その形状は、結晶成長中の固液界面形状をほぼそのまま反映していると考えられる。このことは、N<sub>2</sub>+20%H<sub>2</sub>雰囲気での育成において、固化率約40%の時点で固液界面の先端がイリジウムるつぼの底にぶつかり、ロードセルの重量信号が乱れるという実験事実からも支持される。図2および図3より、N<sub>2</sub>+20%H<sub>2</sub>雰囲気で育成した結晶は、N<sub>2</sub>+1.5%O<sub>2</sub>雰囲気で育成した結晶と比較して、固液界面が融液側に大きく凸となっていることがわかる。これは、2.2.2項で詳述するように、融液対流の違いを反映した結果であると考えられる。すなわち、N<sub>2</sub>+20%H<sub>2</sub>雰囲気においては、N<sub>2</sub>+1.5%O<sub>2</sub>雰囲気と比較して、自然対流と同じ方向の流れが相対的に強いため、固液界面が融液側に凸となると考えられる。融液対流の雰囲気依存性の原因については、

表1.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶育成条件一覧

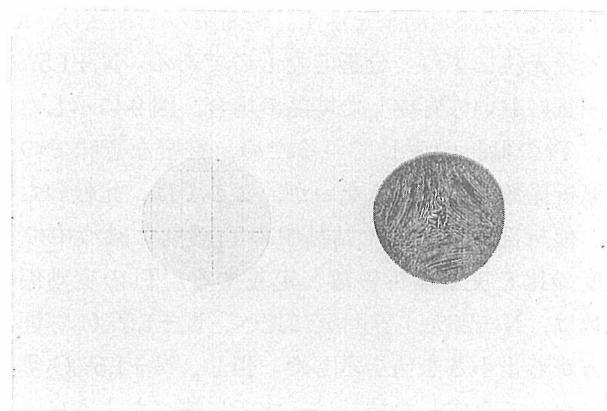
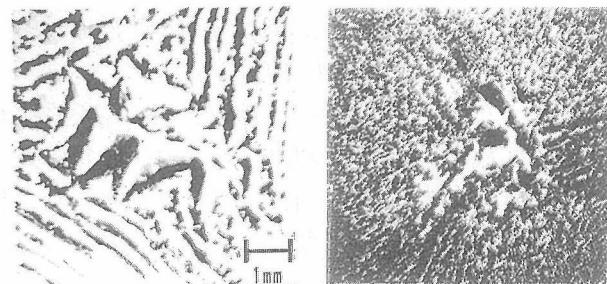
Sample Name	メルト組成	結晶回転数 (rpm)	引き上げ速度 (mm/h)	育成方位	雰囲気	熱電対出力 (mV)	直胴形成時間 (h)	冷却時間 (h)	備考
pure-Al203-1	pure-Al203	20	4	c軸	Ar+27%H2		14	13	
pure-Al203-2	pure-Al203	20	4	c軸	N2+20%H2	11.35	14	45	
pure-Al203-3	pure-Al203	20	4	c軸	N2+1.5%O2	11.37	9	22	
pure-Al203-4	pure-Al203	20	4	c軸	N2+20%H	11.38	10	39	Flow Pattern撮影
pure-Al203-5	pure-Al203	20	4	c軸	N2+1.2%O2	11.49	12	15	
Ti:Al203-1	TiO2 1.2wt%	20	2	c軸	N2+20%H2	10.85	10	23	
Ti:Al203-2	TiO2 1.2wt%	20	2	c軸	N2+1.5%	10.9	14	34	
Ti:Al203-3	TiO2 1.2wt%	20	1	c軸	N2+20%H2	11.39	48	28	
Ti:Al203-4	TiO2 1.2wt%	20	2	c軸	N2	11.34	16.5	26	
Ti:Al203-5	TiO2 2.0wt%	20	1	c軸	N2+20%H2	11.34	50	36	
Ti:Al203-6	TiO2 3.0wt%	20	0.7	c軸	N2+20%H2	11.28	48.5	32	
Ti:Al203-7	TiO2 1.2wt%	20	2	c軸	N2+20%He	11.22	18.5	27	
Ti:Al203-8	TiO2 0.5wt%	20	1.5	c軸	N2+7.5%H2	11.22	30	18	
Ti:Al203-9	TiO2 0.8wt%	20	1	c軸	N2+10%H2	10.86	44	21	
Fe, Ti:Al203-1	Fe203 1.00wt%	20	4	c軸	N2+1.5%O2		12	15	
	TiO2 0.25wt%								
Fe, Ti:Al203-2	Fe203 1.00wt%	20	4	c軸	N2+20%H2		18	18	
	TiO2 0.25wt%								

図2. pure- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 外観写真(雰囲気:  $\text{N}_2+20\%\text{H}_2$ )図4. Ti:Al2O3外観写真(雰囲気:  $\text{N}_2+20\%\text{O}_2$ )図3. pure- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 外観写真(雰囲気:  $\text{N}_2+1.5\%\text{O}_2$ )図5. Ti:Al2O3外観写真(雰囲気:  $\text{N}_2+1.5\%\text{O}_2$ )

図6. Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>外観写真(雰囲気: N<sub>2</sub>)図7. Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>外観写真(雰囲気: N<sub>2</sub>+20%He)

2.2.2項で考察する。これに対し, Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶性は, 育成雰囲気に強く依存した。

図4-図7に異なる雰囲気で育成したTi:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の外観写真を示す。Ti添加量(1.20wt%)や引き上げ速度(2.0mm/h)などの条件は全て同一であるにもかかわらず, 結晶の色や気泡の発生状況は, 雰囲気によって, 大きく異なることがわかった。N<sub>2</sub>+20%H<sub>2</sub>雰囲気で育成したTi:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は, ピンク色で透明な結晶であり, 肩部には肉眼で確認できる気泡が若干存在したが, 直胴部には, 気泡は存在しなかった。また, 引き上げ速度を1.0mm/hに低下させて育成したTi:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>には, 肩部の気泡も全く存在しなかった。一方, N<sub>2</sub>+1.5%O<sub>2</sub>あるいはN<sub>2</sub>雰囲気で育成した結晶は, 少し青みがかった乳白色を呈していた。また, 結晶全体に渡り, 肉眼でも確認できる気泡や析出物が無数に存在しており, 完全に不透明であった。図8に, 成長方向に垂直に切り出したウエハの写真を示す。N<sub>2</sub>+20%H<sub>2</sub>雰囲気で育成した結晶の場合には, 下地の方眼を明確に確認できるのに対し, N<sub>2</sub>+1.5%O<sub>2</sub>で育成した結晶の場合に

図8. Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の断面ウエハ写真左: N<sub>2</sub>+20%H<sub>2</sub> 右: N<sub>2</sub>+1.5%O<sub>2</sub>図9. 断面の実体顕微鏡写真 左: N<sub>2</sub>+1.5%O<sub>2</sub> 右: N<sub>2</sub>+20%He

は, 気泡や析出物のため, 方眼を確認することができない。図9に, ウエハ中央部の実体顕微鏡写真を示す。N<sub>2</sub>+1.5%O<sub>2</sub>あるいはN<sub>2</sub>雰囲気で育成した結晶の場合には, 不透明な領域と透明な領域とが複雑な層構造を形成している。層構造の壁は, 結晶の成長方向に平行

表2. Ti実効偏析係数測定結果

Atmosphere	Pulling rate (mm/h)	Ti concentration in starting melt(wt%)	Ti concentration in the crystal shoulder(wt%)	K <sub>eff</sub>
N <sub>2</sub> +1.5%O <sub>2</sub>	2.0	0.72	0.052	0.07
N <sub>2</sub> +20%H <sub>2</sub>	2.0	0.72	0.069	0.10
N <sub>2</sub> +20%H <sub>2</sub>	1.0	0.72	0.060	0.08

に伸びていることが確認された。また, 透明な領域には, 金属光沢を有する析出物も観察される。この析出物は, その光沢や自形から, るつぼ材料のイリジウムであると推定される。イリジウム析出物は, 光散乱源として結晶の光学的特性を低下させる原因となる。図8のような組織が形成された原因は, 組成的過冷却による成長界面の不安定性によるものと考えられる。

表2に、Tiの実効偏析係数(=結晶中のTi濃度/融液中のTi濃度)の測定結果を示す。結晶中のTi濃度は、ICP発光分光法によって分析したものである。N<sub>2</sub>+1.5%O<sub>2</sub>雰囲気において育成した結晶の場合、図9に示したようにTiの偏析が生じているため、厳密な意味での実効偏析係数は決定できないが、ここでは、比較のために、偏析部分も含めた結晶中のTi濃度と融液中のTi濃度の比を実効偏析係数と定義する。Tiの実効偏析係数は、N<sub>2</sub>+20%O<sub>2</sub>雰囲気と比べ、N<sub>2</sub>+1.5%O<sub>2</sub>雰囲気の方が若干小さな値を示した。但し、N<sub>2</sub>+1.5%O<sub>2</sub>雰囲気において育成した結晶は、すでに述べたように、均一な組織ではなく、多くの粒界や偏析を含んだ状態で測定した見かけの値である。粒界を含む状態での結晶成長においては、不純物の実効偏析係数は、1に近づくことが知られている。したがって、粒界を含まない状態でのN<sub>2</sub>+1.5%O<sub>2</sub>雰囲気におけるTiの実効偏析係数は、表2に示した値よりもさらに小さくなることになる。このことから、融液組成が同じ場合、実効偏析係数の小さいN<sub>2</sub>+1.5%O<sub>2</sub>雰囲気の方が、N<sub>2</sub>+2%H<sub>2</sub>雰囲気と比べ、より組成的過冷却が生じやすい状態にあることが定性的には説明できる。Tiの実効偏析係数の雰囲気依存性の原因の1つとして、Tiの価数の変化が考えられる。すなわち、Ti<sup>3+</sup>がAlサイトに置換固溶する場合には、点欠陥は導入されない。これに対し、N<sub>2</sub>+1.5%O<sub>2</sub>雰囲気において支配的に存在すると考えられるTi<sup>4+</sup>がAlサイトに置換固溶する場合には、電気的中性条件を満たすため、格子間酸素イオンあるいは陽イオン空孔

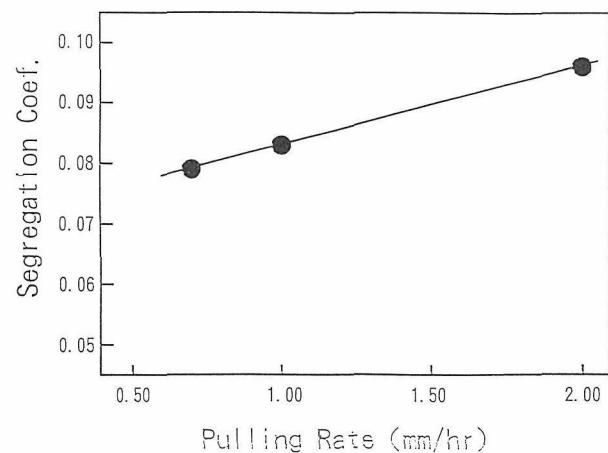
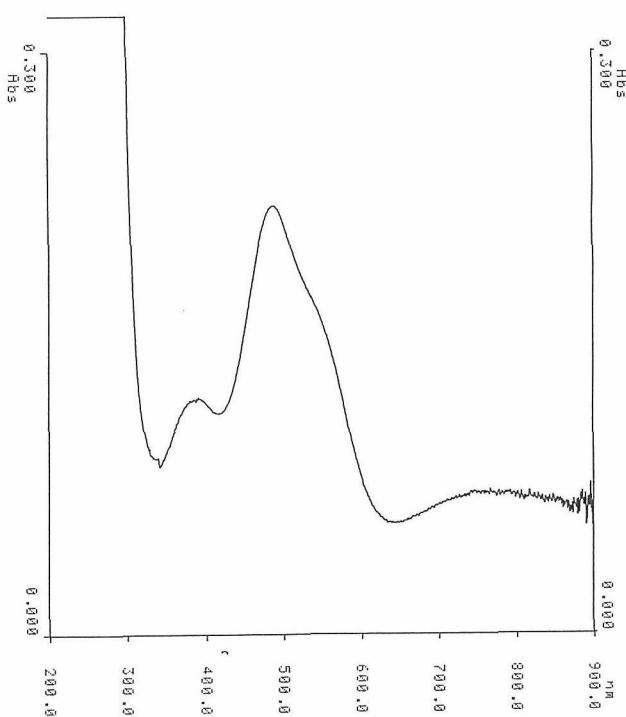
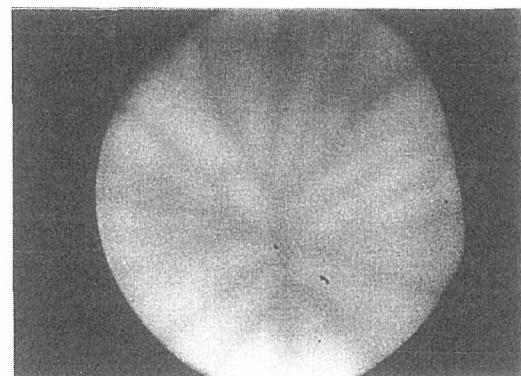


図11. Tiの実効偏析係数の引き上げ速度

が導入される必要があり、N<sub>2</sub>+20%H<sub>2</sub>雰囲気と比べ、Tiの実効偏析係数が小さいものと考えられる。図10に、N<sub>2</sub>+2%H<sub>2</sub>雰囲気で育成したTi:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から成長方向に垂直に切りだしたウエハの吸収スペクトルを示す。490nm付近の大きな吸収は、Ti<sup>3+</sup>によるものである。また、900nm付近のブロードな残留吸収はTi<sup>3+</sup>とTi<sup>4+</sup>のクラスターによるものであるという説が有力である。この残留吸収は、レーザ特性を低下させる原因となる。図11に、N<sub>2</sub>+20%H<sub>2</sub>雰囲気におけるTiの実効偏析係数の引き上げ速度依存性を示す。Tiの実効偏析係数と引き上げ速度との線形性から、0.7mm/hから2.0mm/hの範囲における実効偏析係数が推定可能となった。

## 2.2.2 融液対流に及ぼす雰囲気の影響

融液からの結晶成長では、融液対流が結晶の品質に様々な影響を及ぼすことが経験的に知られている。本研究の一連のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶育成においても、気泡の発生や固液界面の形状が融液対流と関連していることを示すデータが得られた。そこで本研究では、結晶育成

図10. Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の吸収スペクトル図12. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>融液の対流パターン (雰囲気: N<sub>2</sub>+20%H<sub>2</sub>)

実験と併行して、融液対流に及ぼす雰囲気の影響について実験的に検討を加えることとした。融液の対流状況は、図1に示した炉構成において、引き上げ軸を引き抜き、るつぼの真上に設置した石英製の直角プリズムを介してCCDカメラを用いて観察した。したがって、結晶育成前の熱環境が完全に再現されている。また、融液内に直接、熱電対を挿入し、温度勾配および温度振動を測定した。図12に、1.2wt%のTiO<sub>2</sub>を含むAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>融液表面のN<sub>2</sub>+2%H<sub>2</sub>雰囲気における対流パターン

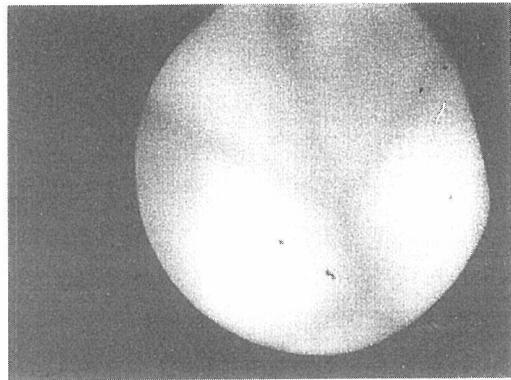


図13. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>融液の対流パターン (雰囲気:N<sub>2</sub>+1.5%O<sub>2</sub>)

を示す。るつぼ中心から放射状に伸びたコントラストの強い黒い線、いわゆるスピークパターンを明瞭に観察することができる。肉眼での観察によると、融液表面では、スピークパターンとともに小さなセルも観察され、全体として、るつぼ壁側からるつぼ中心に向かって、盛んに移動していることがわかった。この流れは、自然対流の方向と同一である。融液表面の黒い線は、Jones<sup>2)</sup>が報告しているように周囲に比べて温度の低い部分であると考えられる。N+1.5%O<sub>2</sub>雰囲気において、同一条件で観察した対流パターンを図13に示す。図12に比較して、パターンのコントラストは極めて弱く、肉眼による確認は、ほとんど不可能なほどであった。また、パターンの動きもN<sub>2</sub>+20%H<sub>2</sub>雰囲気の場合と比較して、極めて遅く、ほとんど停滞している状態であった。以上の結果から、N<sub>2</sub>+20%H<sub>2</sub>雰囲気において極めて激しい融液対流が存在することが明らかとなった。図14に融液表面から10mmの位置における融液の温度振動の測定結果を示す。N<sub>2</sub>+20%H<sub>2</sub>雰囲気の場合には、60℃以上の温度振動が存在するのに対し、N<sub>2</sub>+1.5%O<sub>2</sub>雰囲気の場合には、高々15-20℃程度であった。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のように、プラントル数の大きな融液の温度場は、小林<sup>3)</sup>が報告しているように、対流の影響を強く受けることから、図14の測定結果は、

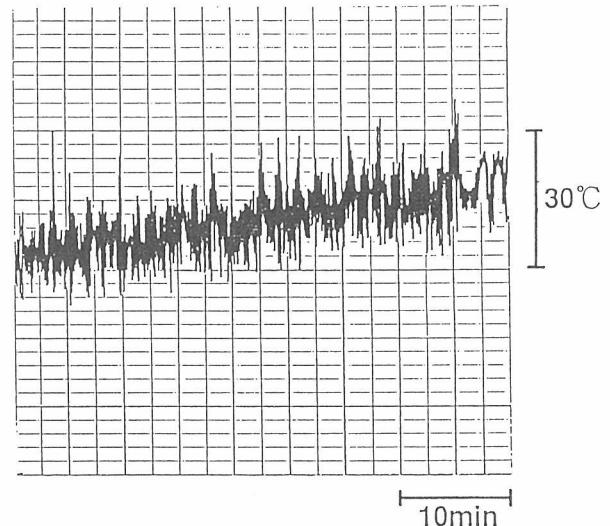
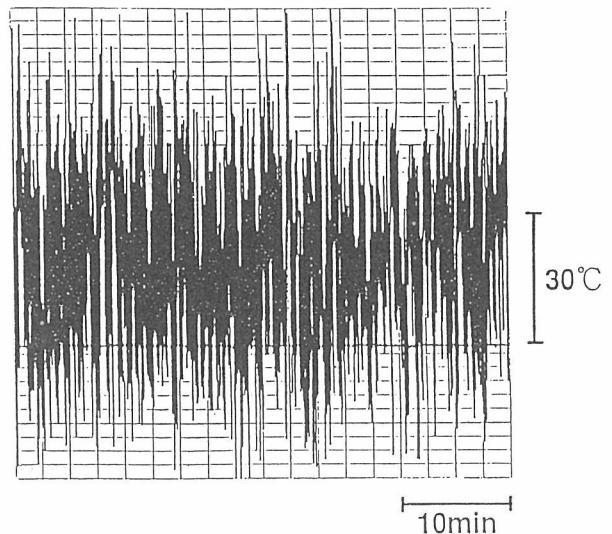


図14. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>融液内の温度振動上：N<sub>2</sub>+20%H<sub>2</sub>  
下：N<sub>2</sub>+1.5%O<sub>2</sub>

N<sub>2</sub>+20%H<sub>2</sub>雰囲気において強い融液対流が存在することを支持している。以上のような融液対流の雰囲気依存性は、Tiを含まない純粋なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>融液においても同様に観察された。したがって、融液対流に対するTiの影響は小さいことがわかった。図12-図14に示した対流現象は、基本的に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>融液自体の物性変化に起因したものであると考えられる。

次に、融液対流の促進原因について考察する。融液対流に対する雰囲気の影響として熱伝導率と酸素分圧を考えることができる。水素は大きな熱伝導率を有する気体であることから、N<sub>2</sub>+20%H<sub>2</sub>雰囲気においては、雰囲気の冷却効果によって融液内の温度勾配が強まり、自然対流が促進される可能性が考えられる。この推論が正しいとすれば、水素とほぼ同等の熱伝導率を

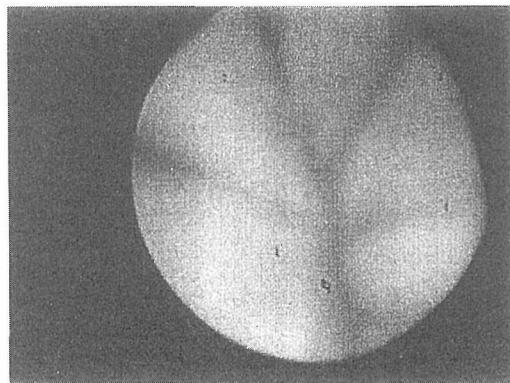


図15.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 融液の対流パターン (雰囲気:  $\text{N}_2$  +20%He)

有するHeを雰囲気に添加した場合にも、水素と同様な対流促進効果が期待される。図15に、 $\text{N}_2$ +2%He雰囲気における対流パターンを示す。図13に示した $\text{N}_2$ +1.5% $\text{O}_2$ 雰囲気の場合とほぼ同様に、コントラストの弱い不鮮明なパターンが観察され、期待された融液対流促進効果は、全く認められなかった。このことから、雰囲気の熱伝導率は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 融液の対流に顕著な影響を及ぼさないことが実験的に確認された。この温度領域においては、気体の熱移動は、輻射によって支配されていると考えられる。

雰囲気の影響因子としては、熱伝導率の他に、酸素分圧を考慮する必要がある。酸素分圧によって変化する融液物性としては、表面張力、赤外吸収特性と粘性係数がある。原ら<sup>4)</sup>は、最大泡圧法により酸化チタン融液の表面張力の不定比性依存性を測定し、融液の還元によって表面張力が大きくなる(2200Kにおいて、 $\text{TiO}_2$ で360mN/m,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ で579mN/m)と報告している。また、今石<sup>5)</sup>は、還元雰囲気での酸化物の育成において、るつぼ底から湧き出た融液が表面を流れる間に還元され、組成変化が生じると、温度差による場合とは比較にならないほど大きな表面張力差が生ずる可能性があると指摘している。塙田ら<sup>6)</sup>は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ およびシリコン融液について、マランゴニ対流を考慮したシミュレーション計算を行った結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 融液においてマランゴニ対流が存在するとすれば、その影響は極めて大きいと報告している。これらの報告と本研究の結果とを総合すると、 $\text{N}_2$ +20% $\text{H}_2$ 雰囲気においては、融液表面での $\text{Al}_2\text{O}_3$ の還元に伴い表面張力差が生じ、その結果、マランゴニ対流が誘起された可能性がある。塙田らの報告によれば、マランゴニ対流の影響は、融液表面付近だけではなく、融液内部まで及ぶことになるが、この推論は、図14に示した温度振動の

測定結果と矛盾しない。また、融液の還元によって、融液の赤外吸収特性が変化すれば、融液内の内部輻射が変化する。したがって、融液内の温度勾配、すなわち、自然対流の変化が起こり得る。岡野ら<sup>7)</sup>は、 $\text{LiNbO}_3$ (LT)融液の内部輻射の影響について報告している。もう1つの可能性は、融液の還元に伴って、粘性係数が低下する場合である。この場合、温度勾配が同一であっても、自然対流が促進されることになる。いずれにしても、融液物性の変化に伴う対流促進のメカニズムについては、本研究のデータのみでは、推論の域を脱しない。アスペクト比の極端に異なるるつぼで融液対流を観察することにより、マランゴニ対流および自然対流の相対的強さを見積もることは可能であるが、根本的には、表面張力や粘性係数などの融液物性値の測定が不可欠である。ここで注意すべき点は、雰囲気ガス自体の酸素分圧のほかに、融液の分解反応による酸素や耐火物からの脱ガスに起因する酸素も考観する必要があることである。

次に、結晶成長に対する融液対流の影響について考察する。Ti:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ の育成において、気泡の発生原因が、組成的過冷却による成長界面の不安定性であると考えられることは、すでに述べたとおりである。 $\text{N}_2$ +20% $\text{H}_2$ 雰囲気における育成では、著しく促進された融液対流による攪拌効果のため、融液内のTiの分布が均一化され、拡散層が薄くなるため、組成的過冷却が生じにくい状況になっていると考えられる。したがって、低酸素分圧雰囲気におけるTi:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ の育成では、2.2.1項で報告したTiの価数変化に伴う実効偏析係数の増大と融液対流による攪拌効果の相乗効果によって、組成的過冷却が抑制される条件が整うと考えられる。融液対流によるドーパントの均一化は、Ti:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ だけではなく、他の結晶においても有効な手法であると考えられる。

### 2.2.3 スパークマス法による不純物分析

融液成長法において、るつぼや耐火物からの不純物の混入は、FN法のような特別な場合を除き、避けられない問題である。混入する不純物の種類や量によっては、結晶の着色や歪の原因となる。光学結晶においては、これらの欠陥は、致命的となる場合もある。本研究では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶の高品質化の一環として、スパークマス質量分析法により、育成した結晶の分析を行つるつぼおよび耐火物等からの不純物の混入状況を調べた。<結晶育成>

使用した原料は、純度5Nの $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末(住友化学製)

である。本研究では、育成中の不純物の混入を調べる目的から、原料焼成は行わず、C 1 P成形 4 ton/cm<sup>2</sup>のみでるつぼにチャージした。また、るつぼは、新品のイリジウムるつぼ(純度 3 N)を用いた。育成は、N<sub>2</sub>+2%H<sub>2</sub>雰囲気で行った。

#### ＜分析試料＞

育成した結晶の直胴部から成長方向に垂直に厚さ 2 mm のウエハを 2 枚切りだした。このうち 1 枚は、ダイヤモンドペーストを用いて、側面を数 100 ミクロン研磨、除去した。この後、両ウエハとともに、下記の前処理を施して、分析に供した。

(1) 温硝酸(半導体グレード)洗浄	10分
温硝酸(半導体グレード)超音波洗浄	5分
	各 3 回
(2) 温超純水洗浄	10分
温超純水超音波洗浄	5分
	各 3 回
(3) アセトン超音波洗浄	5分
	各 3 回

前処理を施した試料および出発粉末を住友化学に送付し、スパークマス質量分析法により、不純物分析を行った。住友化学で実施した前処理は、下記の通りである。

- (4) 試料を電気炉中で約 900 °C に加熱し、超純水を満たしたテフロンビーカーに入れ、熱衝撃により粉碎。
- (5) ボロンカーバイド(BC)乳鉢中で粉碎(共洗い 3 回)。
- (6) 内部標準(イットリウム 30 ppm)入り導電粉(カーボン)と、重量比 1:1 で混合し、電極作成。

単結晶および出発粉末試料の分析結果を表 3 に示す。この結果より、以下のことが明らかとなった。

- \* 側面を研磨除去した試料(Sample 2)としていない試料(Sample 1)の不純物レベルに顕著な差は認められない。
- \* 原料粉末と比較して増加傾向が認められる不純物は、Zn と Si である。
- \* 耐火物(ジルコニア)からの不純物の混入はほとんど無い。
- \* るつぼからの不純物の混入は、極めて少ない(0.03 ppm 以下)。

Zn と Si の混入経路は明らかではないが、耐火物にはほとんど含まれていないことから、分析の前処理の過程で混入した可能性が強い。また、イリジウムるつぼを用いた育成では、結晶内に取り込まれたイリジウ

表 3. スパークマス法による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶中の不純物分析結果  
(ppm)

	Sample 1	Sample 2	Powder
B	/	/	0.01
F	2	4	4
★Na	0.1	0.2	0.9
★Mg	0.6	≤ 0.3	≤ 0.3
★Si	4	6	≤ 1
P	< 0.05	0.1	< 0.05
S	(13)	(34)	(4)
Cl	(7)	(18)	(4)
★K	0.3	0.4	1
★Ca	0.1	—	0.2
Sc	—	—	—
★Ti	0.5	0.3	0.8
V	—	—	—
Cr	0.3	0.3	≤ 0.1
Mn	—	—	—
★Fe	0.9	1	1
★Ni	—	—	—
Co	—	—	—
★Cu	—	—	—
★Zn	3	2	0.9
★Ga	—	—	—
Br	(0.4)	(1)	(0.3)
Rb	—	—	—
Sr	—	—	—
Zr	—	—	0.6
In	—	—	—
Sn	—	—	—
Ba	—	—	—
La	—	—	—
Ce	—	—	—
Ta	/	/	/
Other Elements : N. D.			

Ir < 0.03 ppm — ; N.D. / ; 定量不能

備考 ①<sup>89</sup>Y を用い、黒化度法により定量(内標として Y を 30 ppm 加入)。  
 ②( ) 内の数値は参考値(導電粉・イオン源からの汚染を含む)。  
 ③★印の元素のみ相対感度補正を実施。  
 各元素の相対感度係数(RSF)：  
 Na:8.1 Mg:1.1 Si:0.84 K:8.1 Ca:1.5 Ti:1.1  
 Fe:1.3 Ni:1.4 Cu:1.9 Zn:2.1 Ga:2.3 Pb:4.0

ムが光散乱体としてふるまい、結晶の品質を低下させる場合があるが、今回の分析では、イリジウムの混入は極めて微量であった。これらの結果から、原料粉末およびるつぼの品質を厳しく管理し、原料調製および育成雰囲気をはじめとする育成条件を整えることにより、不純物の混入をかなりのレベルまで低減できることがわかった。

表4. LiNbO<sub>3</sub>単結晶育成条件一覧

Sample Name	メルト組成	結晶回転数 (rpm)	引き上げ速度 (mm/h)	育成方位	雰囲気	コイル位置	熱電対出力 (mV)	直胴形成時間 (h)	冷却時間 (h)	備考
LiNbO <sub>3</sub> -1	Congruent	20	3	c軸	N <sub>2</sub>	通常	13.64	12	24	温度振動測定
LiNbO <sub>3</sub> -2	Congruent	20	3	c軸	N <sub>2</sub> +21%O <sub>2</sub>	10mm up	11.92	17	25	
LiNbO <sub>3</sub> -3	Congruent	3	3	c軸	N <sub>2</sub>	通常	13.14	16	24	
LiNbO <sub>3</sub> -4	Congruent	3	3	c軸	N <sub>2</sub> +20%H <sub>2</sub>	通常	13.56	3	24	
LiNbO <sub>3</sub> -5	Congruent	3	3	c軸	N <sub>2</sub> +20%O <sub>2</sub>	通常	13.54	12	24	
LiNbO <sub>3</sub> -6	Congruent	3	3	c軸	N <sub>2</sub> +20%O <sub>2</sub>	通常	13.37	10	24	
LiNbO <sub>3</sub> -7	Congruent	3	3	c軸	N <sub>2</sub>	通常	13.62	12	24	
LiNbO <sub>3</sub> -8	Congruent	3	3	c軸	N <sub>2</sub> +1.5%O <sub>2</sub>	通常	12.17	3	24	温度振動測定

### 2.3 チョクラルスキ法によるLiNbO<sub>3</sub> (LN) 単結晶の育成

LN 単結晶は、非線形光学材料として期待されており、結晶育成からデバイス化まで幅広い研究が進められている。結晶育成の点では、育成の不安定性や歪によるクラックの発生などの問題点が指摘されている。また、耐光損傷性を向上させるためにMgをドープする場合、Mgの分布の均一性が光学特性に大きく影響する。本研究では、融液対流の、雰囲気依存性のメカニズムを明らかにするためのアプローチの一環として、下記の観点から、種々の、雰囲気においてLN 単結晶育成および融液対流の観察を行った。

- (1) LN融液における融液対流と雰囲気との関連
- (2) LN 単結晶の結晶性に及ぼす雰囲気の影響

表4に、LN 単結晶の育成条件を示す。るっぽとアフターヒーターには白金を用いた。それ以外の炉構成

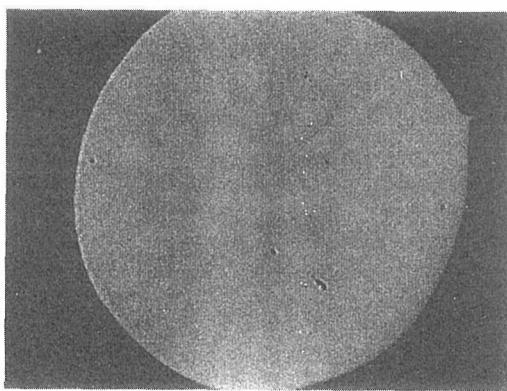


図16. LiNbO<sub>3</sub>融液の対流パターン  
(雰囲気: N<sub>2</sub>+7.4%H<sub>2</sub>)

は、基本的に図に示したものと同様である。原料組成は、コンゲルエント組成とした。雰囲気には、N<sub>2</sub>+7.4%H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>+21%O<sub>2</sub>およびN<sub>2</sub>を用いた。結晶育成に先立ち、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同様に各雰囲気において融液対流の観察および温度振動の測定を行った。

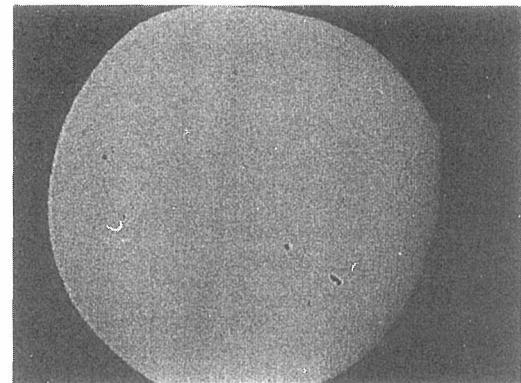


図17. LiNbO<sub>3</sub>融液の対流パターン (雰囲気: N<sub>2</sub>+21%O<sub>2</sub>)

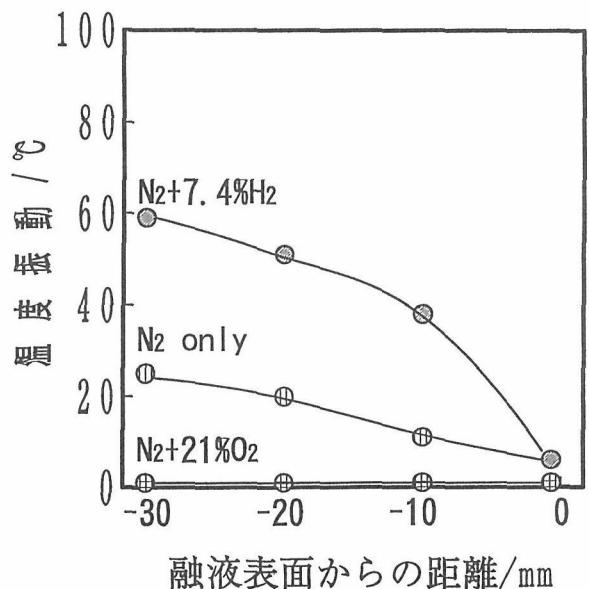


図18. LiNbO<sub>3</sub>融液内の温度振動の深さ依存性

図16および図17に、それぞれN<sub>2</sub>+7.4%H<sub>2</sub>およびN<sub>2</sub>+21%O<sub>2</sub>雰囲気における融液表面の対流パターンを示す。全体的なコントラストは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>融液よりも弱

いが、定性的な傾向は、全く同様であった。 $N_2+21\%O_2$  霧囲気においては、表面の対流パターンは肉眼でもほとんど確認されなかったのに対し、 $N_2+7.4\%H_2$  霧囲気においては、黒い線がセルパターンを形成し、それが全体としてつぼ壁側からつぼ中心に移動していることが確認された。個々のセルの大きさは、 $Al_2O_3$  に比べて小さく、その動きは、 $Al_2O_3$  よりも速かった。図18 によるつぼ中心で測定した融液の温度振動の深さ方向依存性を示す。 $N_2+7.4\%H_2$  霧囲気においては、融液表面から 30mm の位置において約 60 ℃ の温度振動が存在した。温度振動の振幅は、融液表面に近づくにつれて小さくなつた。温度振動の振幅は、 $N_2+20\%H_2$  霧囲気における  $Al_2O_3$  融液の温度振動よりも若干小さい。 $N_2$  霧囲気の場合にも、振幅は小さいものの同様の傾向が認められた。一方、 $N_2+21\%O_2$  霧囲気においては、融液表面から深さ 30mm までの範囲で温度振動はほとんど認められなかった。以上の結果から低酸素分圧霧囲気における融液対流の促進は、 $Al_2O_3$  融液に固有の現象ではなく、酸化物融液に一般的な現象であると考えられる。上記のように LN 融液においても融液対流の

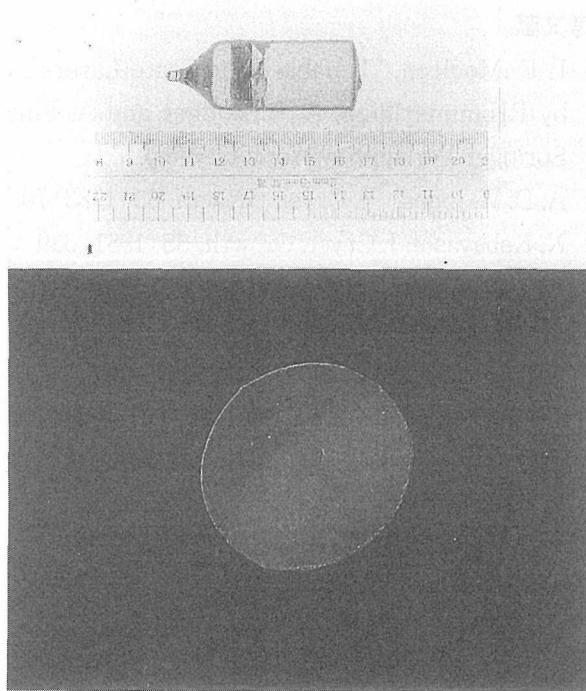


図19.  $LiNbO_3$  結晶外観写真およびラングカメラ写真(霧囲気:  $N_2+21\%O_2$ )

霧囲気依存性が確認されたため、低酸素分圧霧囲気において結晶育成を行えば、 $Al_2O_3$  単結晶の場合と同様に、促進された融液対流によって固液界面が融液側に凸となり、安定した育成が維持できるのではないかと考え、育成試験を実施した。図19—図21に、各霧囲

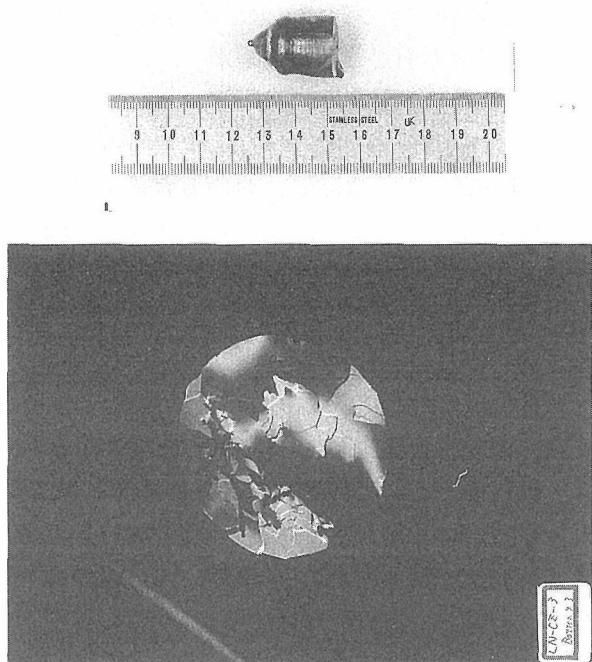


図20.  $LiNbO_3$  結晶外観写真およびラングカメラ写真(霧囲気:  $N_2+7.4\%H_2$ )

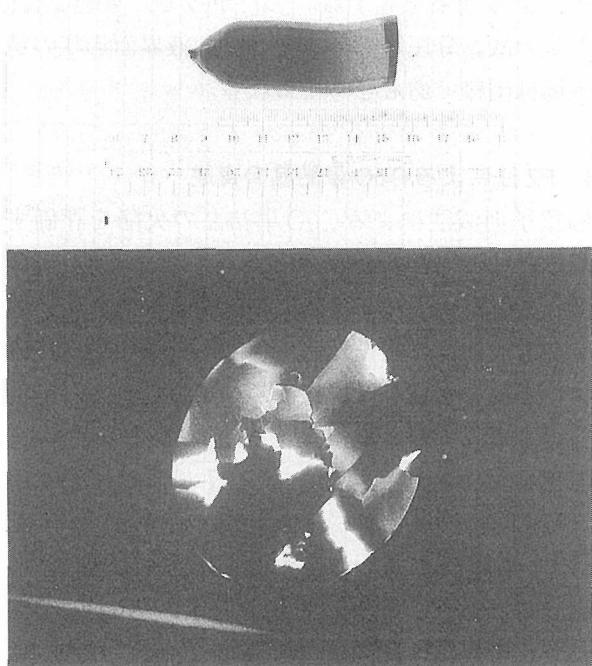


図21.  $LiNbO_3$  結晶外観写真およびラングカメラ写真(霧囲気:  $N_2$ )

気で育成した結晶の外観写真およびラングカメラによるトポグラフ写真を示す。 $N_2+7.4\%H_2$  および  $N_2$  霧囲気で育成した結晶では、Nb の還元に伴う不定比性のため、褐色あるいは黒色の着色がみられる。温度勾配の最適化を行っていないため、いずれの結晶とも育成後、熱歪によるクラックが発生した。結晶のテイル形状に

注目すると、融液対流観察結果からの予想に反し、強い融液対流が存在する低酸素分圧雰囲気で育成した結晶の方が、固液界面がむしろ平坦から凹になっている。また、低酸素分圧雰囲気で育成した場合には、自動直徑制御機構を用いた安定な育成は、維持困難であった。これは、低酸素分圧雰囲気における育成では、図20および図21に示したようにNbの還元に伴う酸素欠陥のため、結晶に着色が生じ、内部輻射の効果によって、結晶内での実効的な熱伝導が低下し、るっぽ底からの融液上方への熱の移動が小さくなつたためであると考えられる。低酸素分圧雰囲気における育成では、育成終了後、固化した残メルトにも着色が認められたことから、融液内においても内部輻射の影響があると考えられる。以上の結果から、結晶の固液界面形状を制御するためには、融液対流のみではなく、結晶および融液内の内部輻射の影響を考慮する必要があることが明らかとなった。LNのように不定比性によって着色する結晶の場合、雰囲気の酸素分圧の低下は、融液対流の点からは固液界面を凸に変化させ、結晶の着色による内部輻射の点からは固液界面を凹に変化させるという相反する効果を有する。したがって、単純な育成、雰囲気の酸素分圧制御のみでは、固液界面形状の精密な制御は困難であると考えられる。

#### 2.4 FZ法によるCoO単結晶の育成

陽電子消滅法によるCoO単結晶の欠陥を評価するための試料となる単結晶の育成することを考えた。CoOは融点が2000°Cをはるかにこえているため使い慣れたチョクラルスキ法を用いることができない。従来ベルヌーイ法で育成した例があるので、これよりも高品質な結晶育成をねらってFZ法を用いることにした。

原料には、純度3Nまたは4NのCoO粉末を用いた。原料棒は、粉末を棒状にCIPで成形し、CO<sub>2</sub>雰囲気で5-10時間焼成したものを用いた。結晶育成は、1.5KWのハロゲンランプを光源とする集光式FZ法を行つた。育成条件は、下記の通りとした。

*原料および結晶回転数	20-30rpm
*結晶育成速度	2.0-4.0mm/h
*育成方位	<100>
*雰囲気	N <sub>2</sub> またはCO <sub>2</sub> (4000ml/min)

CoOの蒸発によって石英管が曇るため、融帶の長さを一定に保つためには、育成時間の経過とともにランプの出力を徐々に上昇させる必要があった。また育成速度が大きすぎる場合には、多結晶化する傾向があった。育成速度2.0mm/h, CO<sub>2</sub>雰囲気で育成した結晶の外観写真を図22に示す。直径約4mm、長さ約40mmの黒色の結晶が得られた。この結晶は、成長方向に垂直な劈開面を有している比較的良質な結晶であった。



図22. FZ法によるCoO単結晶外観写真

#### 参考文献

- (1) P. F. Moulton, "Tunable Solid-State Lasers", ed. by P. Hammerling, A. B. Budger and A. Pinto, Springer-Verlag, New York (1985) p.4
- (2) A. D. W. Jones, J. Cryst. Growth, 63 (1983) 70
- (3) N. Kobayashi, J. Cryst. Growth, 55 (1981) 339
- (4) 原, 牧, 池宮, 荻野, 第11回日本熱物性シンポジウム講演論文集(1990) 287
- (5) 今石, 日本結晶成長学会誌 18 (1991) 416
- (6) Tsukada et al., J. Chem. Eng. Jpn, 121 (1988) 184
- (7) 岡野, 辻, 干川, 福田, 町田, 日本結晶成長学会誌 19 (1992) 14
- (8) 米沢, 日本結晶成長学会誌 17 (1990) 6

### 3. CoOへのCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶について

#### 3.1 緒 言

CoOへのCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶について、各温度での固溶限界を求め、CoO—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の状態図の一部を作成することを目的とした。CoOへのCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶については、イオン半径が大きく異なり又2価Co<sup>2+</sup>に3価のCr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>が固溶することから、固溶量は少なく、かつ急冷しないと固溶体は分解してしまう。

CoOへのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶については、筆者の文献<sup>1)</sup>の他はなく、CoOへのCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶については、Zofia Kluz<sup>2)</sup>等による1000℃の固溶限界が求められているのみである。

CoOへのCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の拡散については1300℃で実験したF. Adam等<sup>3)</sup>の報告がある。CoOへの他の酸化物の固溶についてはArnulf Muan等によってCoOへのFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶、<sup>4)</sup> CaOの固溶、<sup>5)</sup> ZnOの固溶<sup>6)</sup>が報告されており、又W. D. Johnston等によってLi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶<sup>7)</sup>が報告されている。

#### 3.2 実 験

CoOの出発原料として、関東化学製塩基性炭酸コバルト3N5, 2CoCO<sub>3</sub>·3Co(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O(99.95%), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の出発原料として、関東化学製特級硝酸クロム·9水和物Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(99.97%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の出発原料として、和光純薬製、硝酸アルミニウム·9水和物Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(99.9%)を用いた。これ等を用いたのは、活性のある微粒子を用いないと、特に低温の固相反応速度が遅くなるためである。本実験ではCr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>Oを水溶液として、2Co(OH)<sub>2</sub>·3CoCO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>Oの粉と混合し、アルミナるっぽに入れ180℃で乾燥ののち、700℃10分仮焼したものをアルミナボードにつめて、所定の温度で加熱後、水中急冷した。

試薬の混合比は2Co(OH)<sub>2</sub>·3CoCO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>Oの場合は600℃でAr雰囲気中で6h焼成ののち、約50℃になるまで炉内放冷した。相はCoO一相で加熱残留量は0.653で桃色になった。この値をもとに調合した。1000℃でAr雰囲気中で焼成した場合、加熱残留量はほぼ同じであるが、微量の金属Coが還元析出する。これはAr雰囲気であり、CoCO<sub>3</sub>の分解する時のCOガスのため

と考えられる。<sup>3)</sup>

2CO(OH)<sub>2</sub>·3CoCO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>Oの熱分解により生成するCoOは空気雰囲気中では1000℃からは約5秒程度の室温までの水中急冷が必要である。空冷ではCoOは一部酸化してCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の相がでる。CoOは黒茶色であるが、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に酸化されると黒色になる。炉内放冷すると、600~400℃ではCoO+Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>であるが、700℃ではCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>一相になる。<sup>8)</sup>生成するCoOの格子定数は、1000℃水中急冷ではa=0.42597nmであるが、400℃炉内放冷ではa=0.4261nmで、誤差の範囲をこえてわずかに大きくなる。1600℃水中急冷ではピークは高角にブロードになり、格子定数はa=0.42585nmでわずかに小さい。

Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>Oについては1000℃で加熱した結果、加熱残留量は0.1912で、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>一相で化学量論比に一致した。Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>Oについては1200℃で加熱した結果、加熱残留量は0.136で、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>一相で化学量論比に一致した。

急冷の方法であるが、最初、所定の温度で加熱ののち、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ポートをAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>保護管でつき出してバケツの水の中に水中急冷する方法<sup>1)</sup>を用いた。その後、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ポートに白金線をゆわえて引っぱり出す方法により、急冷は1600℃から室温まで約5秒に短縮できた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ポートは熱容量が大きいので、水中でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ポートから試料がとびだした場合は、約3秒で急冷できた。

格子定数の測定方法はFe管球の粉末X線解析装置で $2\theta = 30\sim 157^\circ$ スキャンして、Siを内部標準にし、この間に出来る(111) (200) (220) (311) (222) (400)の6本のピークから格子定数を求めた。測定誤差は1/100°以内であった。

#### 3.3 結果及び考察

CoOへのCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶については、1mol%おきに1~7mol%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>になるように試料を調製した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>については0.5~2.5mol%の間を0.5mol%おきに調合した。1600℃焼成における両者の固溶量に対する格子定数の変化を図1.に示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりイオン半径が大きいので、固溶量はCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>より少ない。1600℃における固溶限界はCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.2mol%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.6mol%で、固溶限界まではCoO一相であり、固溶限界をこえる

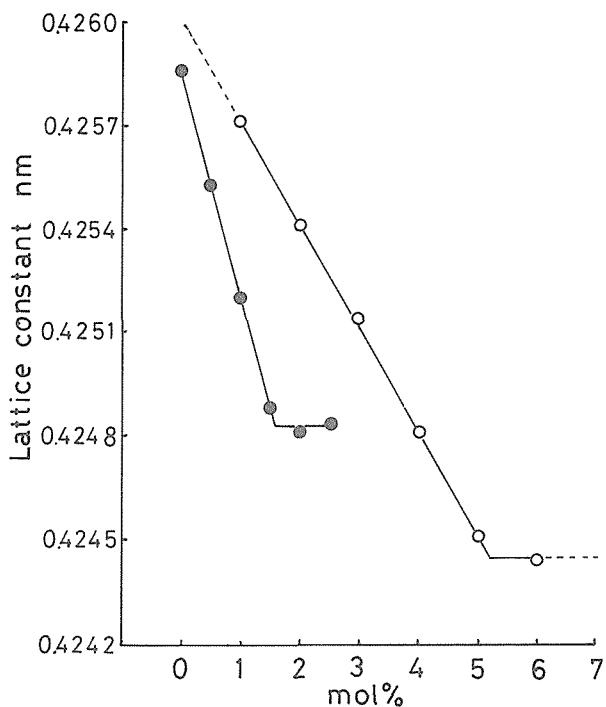


図1. CoOへのCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶の1600°Cにおける格子定数変化の組成依存性。  
○: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ●: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

とCoO·nCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO·nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(spinel)が共存する。格子定数は固溶限界までは、ほぼ直線的に変化する。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の場合、CoO単体の1600°Cの値につながらず、1000°Cの値a=0.4260nmとは直線でつながる。平衡に達する時間を調べるために、CoO 99, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 mol%のものを1600°Cで30min, 1 h, 2 h焼成した。格子定数はほぼ同じで、1時間の焼成で平衡に達し、るつぼへの拡散、蒸発は無視出来た。

1600°C焼成物は、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶の場合は黒色で、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量が多くなるにしたがって30 μmぐらいの固い粒子の集合となり、アルミナ乳鉢で粉碎しても、なかなか細かくならず、(200)方向に配向した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶の場合は容易に細かく粉碎でき、黒茶色になった。

各温度での固溶量を求めるために、CoO 95, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 mol%の試料を1500~1400°Cでは2時間、1300~900°Cでは20~22時間焼成した。1000~1500°CではCoO(ss) + CoO·nCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(spinel)となった。CoO·nCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(spinel)のピークは温度の上昇と共に小さくなる、CoO(ss)の1000~1600°Cの格子定数変化を図2. に示す。900°CにおいてはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCoO·nCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(spinel)が固溶して、スピネル一相である。<sup>9)</sup> 各温度での固溶限界は、図1の1600°Cの値を検量線として外そうして求めた。温度依存性の誤差

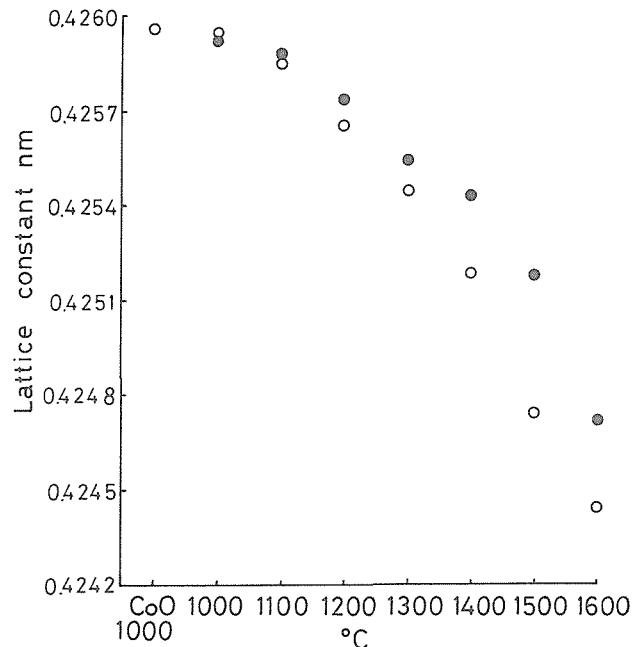


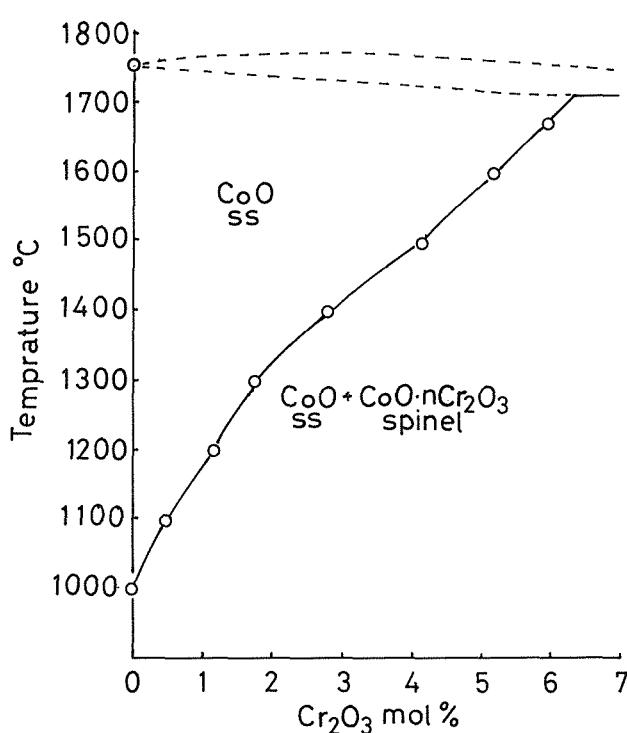
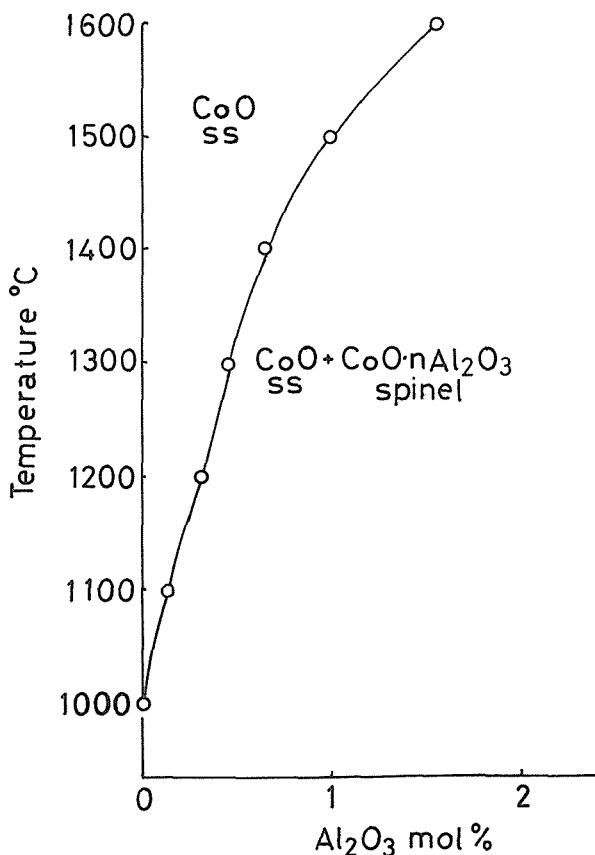
図2. 焼成温度の違いによる、CoOへのCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶による格子定数変化、一番左側は1000°Cに焼成したCoO単体の格子数。  
○: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ●: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

を調べるためにCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 mol% 1300°C 18時間, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 mol% 1400°C 2時間, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 mol% 1500°C 2時間の試料を作成し、格子定数を比較したところ、1600°Cでの検量線の値と一致した。1670°C a=0.4242nm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6 mol% 固溶の値、液相を生成する共晶点の温度1710°Cのデーターを加えたCoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の状態図の一部を図3. に示す。

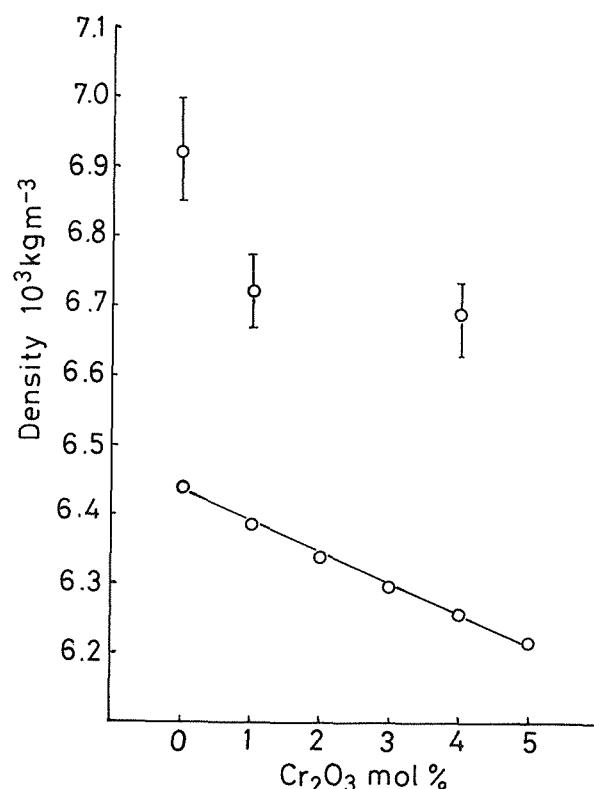
CoO·nCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(スピネル)のピークが出る間は、CoO(ss)の相は飽和した状態である。過剰に存在するCoO·nCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(スピネル)の格子定数変化は、1000°C a=0.8206nmから1600°C a=0.8307nmまで、CoO(ss)に較べ約10倍の変化をする。この変化はnの値の変化に起因すると考えられる。CoO 50, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50mol%に調合し、900°C, 69h焼成したスピネルは、あざやかな青緑色になる。

CoOへのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶の場合、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の場合と同じく、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多いと、ピークがブロードになる。CoO 98, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 mol%の場合は1500°C 2 h~1400°C 7 h焼成後、急冷し、CoO 99, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 mol%では、1300~1200°C 24h焼成後、急冷し、CoO 99.5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5mol%では1100~1000°C 24h焼成後、急冷した。図2. これらのデーターをもとにCoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の1600°Cまでの状態図の一部を作成した。図4.

次にCoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系について上記の1600°Cの格子定数をもとに、固溶により陽イオン欠陥がおこると仮定

図3. CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系のCoOの多い部分の状態図図4. CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系のCoOの多い部分の固相線以下の状態図。

して格子定数から計算した比重<sup>10)11)</sup>の直線と、1600°Cで焼成急冷したCoO, CoO 99, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 mol %, CoO 96, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4 mol %の試料について9~12 gの試料でピクノメーターを用いて真比重を数回測定して<sup>12)</sup>求めた結果を較べた。後者の測定した比重が計算値よりもいちじるしく大きくなかった。図5. 誤差を調べるため石英ガラス約20 gをとり測定した結果、文献値<sup>13)</sup>とほぼ一致したので、測定値は正しいと考えられる、試料が少ないので、誤差が大きくなかった。CoOの1600°C, 1000°C焼成急冷の試料のCoとOの比は、1600°Cの場合はほぼ1:1であり、1000°Cの場合はOリッチに

図5. 1600°Cで水中急冷した、CoO及びCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を固溶したCoO固溶体のピクノメーターによる真比重の測定結果と陽イオン欠陥がおきるとして格子定数から計算した比重の比較。上が実測値。

なる。比重が1600°Cで計算値より大きくなる原因是、metal Coの存在ではなく、全体が均一でなく、結晶が格子定数測定値よりも小さくなっている部分が存在し、Co:Oの比がCoリッチな部分があると考えられる。

石津製薬の2CoCO<sub>3</sub>·3Co(OH)<sub>2</sub>を800°Cで仮焼し、ペレットにして、1600°C 1 h 焼成のち反射顕微鏡で粒径を測定した。<sup>12)</sup>結果、CoOは74 μm, CoO 97, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 mol %では25.2 μmであり、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がはいると加熱収縮率がへり、焼きしまりがわるくなる。

Co<sup>2+</sup>のイオン半径は0.74, Cr<sup>3+</sup>は0.62, Al<sup>3+</sup>は0.53

である<sup>14)</sup>この固溶体の場合、2価に3価が固溶すること、及びイオン半径が大きく異なることから、置換型固溶体の固溶量は制限される。<sup>11)</sup>Cr<sup>3+</sup>がAl<sup>3+</sup>に較べて固溶量が大きいのは、イオン半径の差がCo<sup>2+</sup>に対してより小さいためと考えられる。

### 謝 辞

この研究を行うにあたりご指導いただいた無機材質研究所 中村真佐樹さん、分析をしていただいた日本板硝子テクノリサーチに感謝します。

### 参考文献

- 1) 毛利尚彦、窯協、90, 100-101 (1982).
- 2) Zofia Kulz, et al, Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim. 27, 867-72 (1979).
- 3) F.Adam, et al., J. Phys. Chem. Solids, 56,1063-68 (1995).
- 4) D.P. Masse and Arnulf Muan, J. Am. Ceram. Soc. 48, 466-69 (1965).
- 5) Eduard Woerman and Arnulf Muan, J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 1445-59 (1970).
- 6) A. Navrotsky and A. Muan, J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 3471-84 (1970).
- 7) W.D. Johnston, R.R. Heikes and D. Sestrich, J. Phys. Chem. Solid, 7, 1-13 (1958).
- 8) Egil Aukrust and Arnulf Muan, Trans. AIME, 230, 378-82 (1964).
- 9) M. Takahashi and Morris E. Fine, J. Am. Ceram. Soc, 53, 633-34 (1970) .
- 10) V.S. Stubican and Rustsm Roy, J. Phys. Chem. Solid, 26, 1293-97 (1965).
- 11) W.D. Kingery, et al., “セラミックス材料科学入門” 内田老鶴圃社 (1980) pp.128, 132.
- 12) 耐火物手帳、耐火物技術協会 (1976) pp137,206.
- 13) 吉木文平 “鉱物工学” 技報堂 (1959) pp140.
- 14) R.D. Shannon and Prewitt, Acta Cryst. B25, 925-46 (1969).

## 4. 酸化物結晶の非線形光学特性及び誘電的性質に関する研究

### 4.1 はじめに

BNN ( $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ) は優れた電気光学特性、非線形光学特性<sup>1, 2, 3)</sup>、及び圧電特性を持っているが、その良質な単結晶が非常に出来にくいために応用されるまでに至っていない。我々はBNNにかんする一連の研究に於いて、BNNに希土類元素をドープすると、結晶の品質が良くなり、且つ非線形光学特性<sup>4)</sup>も良くなることを発見したが、ここではその原因の解明と、更に、他の希土類元素をドープしたとき、非線形光学特性に与える効果について研究を行った。

また、BNNと同様優れた非線形光学物質であるLN ( $\text{LiNbO}_3$ )について、その特性を上げれば、実用レベルにもって行ける可能性がある。従って、本研究では鉄族遷移元素の一つであるCoをドープした結晶を造り、その非線形光学効果を共鳴効果によって上げることを試みた研究について述べている。

また、BNNと同型のBNT ( $\text{Ba}_2\text{NaTa}_5\text{O}_{15}$ ) は今まであまり研究は行われておらず、従来強誘電性は持たないと考えられていたが、本研究に於いて、BNTの結晶を造り、低温での誘電率の測定を行い、~30Kで誘電率のピークを観測した。その後、ヒステリシス・ループが観測され、このピークは強誘電体相転移に対応することが明らかになった。そして、更にBNNとBNTとの固溶体の誘電的性質についても研究し、それらも強誘電体であることを発見した。

更に、BNT ( $\text{Ba}_2\text{NaTa}_5\text{O}_{15}$ ) と同類のtantalate,  $\text{Ba}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{Sr}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{Sr}_2\text{NaTa}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{Ca}_5\text{KTa}_5\text{O}_{15}$ の誘電的性質も誘電的性質について殆ど知られておらず、ただ強誘電体であっても、転移点は非常に低いと予想されていた。本研究に於いて、これらの物質のセラミックを造り、誘電率測定、ヒステリシスの測定、焦電効果の測定により研究した。そして、それら総ての物質は強誘電体であることを明らかにした。

### 4.2 希土類ドープのBNNの非線形光学特性の研究

我々は、これまで希土類イオン (Gd, La) をドープしたBNNの単結晶の非線形光学特性はドープしないBNN単結晶よりも遙かに良くなること<sup>4)</sup>を発見したが、NdをドープしたBNNにも同様な性質のあることを確かめた。

また、希土類ドープのBNNの共通した性質について、共鳴効果やドーピングによる結晶の品質の向上などが考えられるが、その原因解明について研究したことと報告する。

まず、希土類ドープのBNNの単結晶については原料として  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  を用いCz法で、亀裂のない~ $10 \times 10 \times 50\text{mm}$  の透明な単結晶を育成した。これらの結晶を~ $5 \times 5 \times 7\text{ mm}$  カット整形し、SHGの位相整合をとれるa-面を研磨した後、SHG効果を測定した。測定の概略は図1に示す。そして、測定結果を図2(a), (b), 図3(a), (b)に示す。また、non-doped BNN単結晶のSHG効果の温度依存性は図4に示した。これらの図に示されたように希土類元素をドープした結晶はドープしないものよりも遙かに大きなSHG効果を示す。

したがって、これらの単結晶についてSHG効果が大きくなる一つの要因として非線形光学係数が大きくなつたことが考えられる。

よって、以下に示した非線形光学係数について検討する。

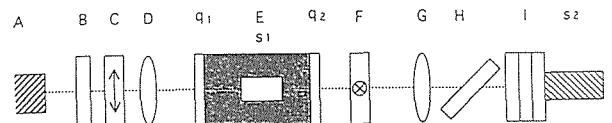


図1. The schematic diagram of the SHG measurement : A ; YAG : Nd laser, B ; band path filter ( $T=75\%$  for 1064 nm laser, SD25-1064R, Corion Co., USA), C ; polarizer (rock crystal), D ; single Lens ( $f=200\text{mm}$ ,  $T=90\%$  for 1064nm), E ; heating furnace for sample ( $q_1$ ,  $q_2$ , quartz glass window and  $s_1$ , sample), F ; polarizer, G ; single lens ( $f=100\text{mm}$ ,  $T=90\%$  for 532 and 1064nm), H ; interference filter, I ; glass filter ( $T=80.2\%$  for 532,  $T=0.44\%$  for 1064nm, IRA-10, Toshiba),  $s_2$  +silicon detector (R ; optical reflectivity, T:optical transmissivity ; for example, 1064nm : wavelength of laser)

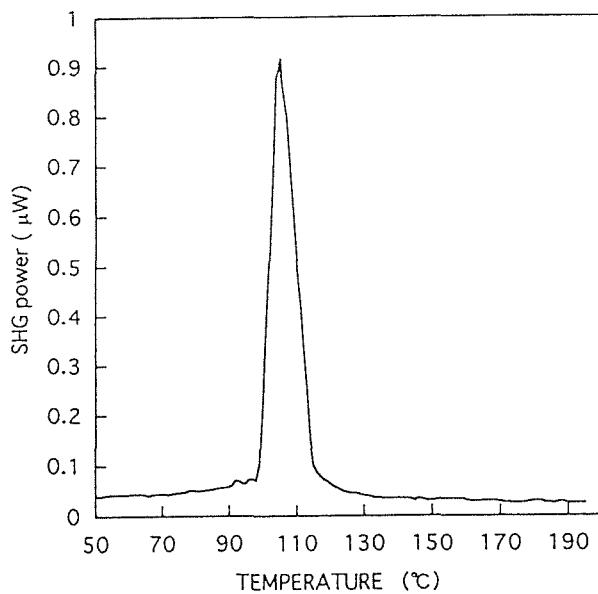


図2. (a), Temperature dependence of SHG power in the Gd-doped BNN crystal by Nd: YAG laser.

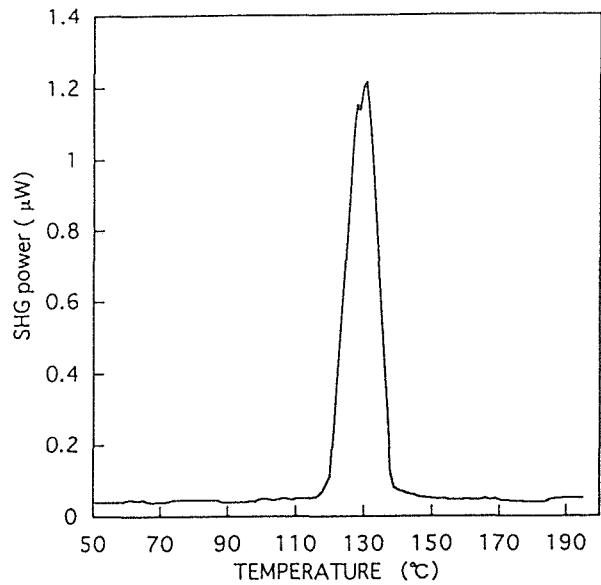


図3. (a), Temperature dependence of SHG power by Nd: YAG laser in the Nd-doped BNN crystal

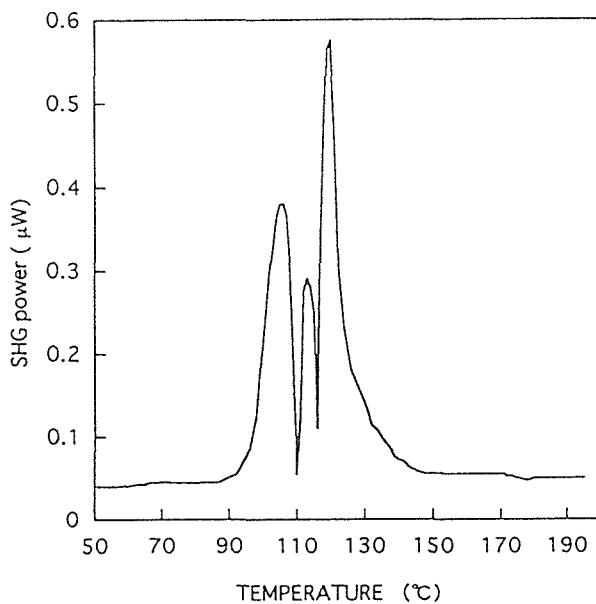


図2. (b) Temperature dependence of SHG by Nd: YAG laser in the another Gd-doped BNN crystal.

一次の非線形光学係数  $d$  は以下のように表示される。

$$d_{31} = 2 (g_{12}) p (\epsilon_{11})^2 (\epsilon_0)^2 (\epsilon_c - 1) P_s / \zeta^3 \quad (1)$$

$$d_{33} = 2 (g_{11}) p (\epsilon_{33})^2 (\epsilon_0)^2 (\epsilon_c - 1) P_s / \zeta^3 \quad (2)$$

$$d_{15} = 2 (g_{14}) p (\epsilon_{11} \epsilon_{33}) (\epsilon_0)^2 (\epsilon_a - 1) P_s / \zeta^3 \quad (3)$$

$$(\epsilon_{11} = \epsilon_a, \epsilon_{33} = \epsilon_c),$$

ここで、 $g$  は二次の電気光学係数で物質の種類によって殆ど変わらない。自発分極  $P_s$  もこの場合殆ど変わらない。 $\zeta$  は単位胞あたりの  $BO_6$  の密度で、これは構造の大きな変化でもない限り殆ど変わらない。とすれば、 $d$  係数が大きくなるためには誘電率  $\epsilon$  が大きく

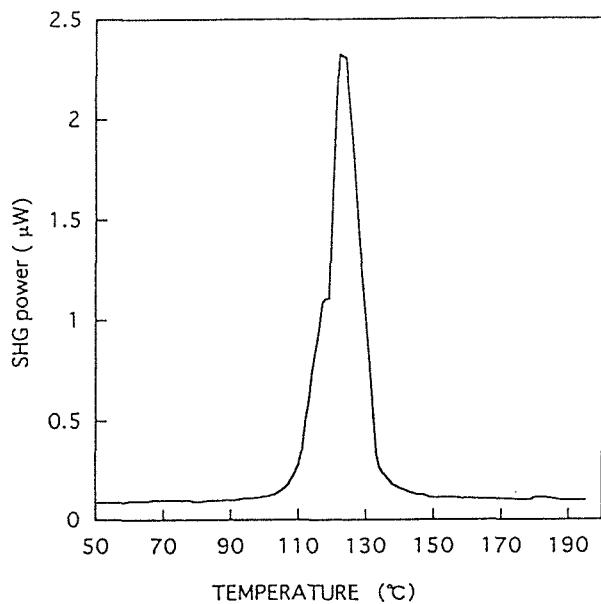


図3. (b), Temperature dependence of SHG power by Nd: YAG laser in the other Nd-doped BNN crystal.

なければならなくなる。

そこで、誘電率の測定を non-doped BNN と希土類ドープ BNN 単結晶について行った。測定結果は図 5, 図 6, 図 7 に示す。このように希土類ドープのものもドープされていないものも誘電率は殆ど変わらないことが分かる。従って、非線形光学係数が希土類ドープによって変わらない筈である。よって、別の原因によって、SHG のエスカレーションがおこっているとしか考えられない。今の段階で考えられる有力な可能性

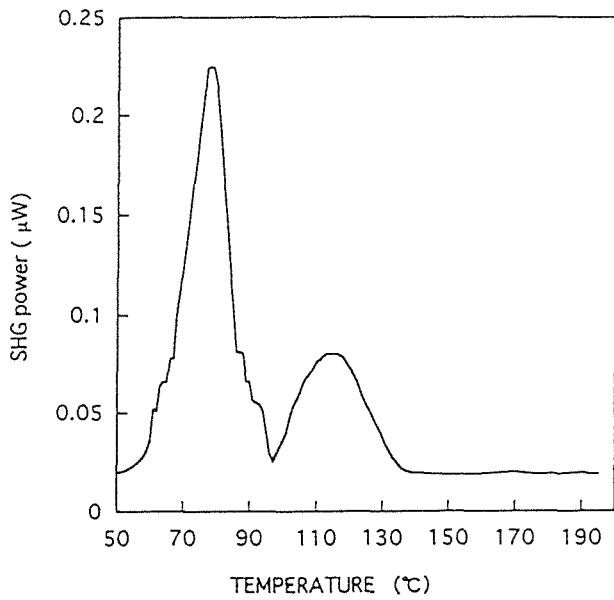


図4. Temperature dependence of SHG power induced in the stoichiometric BNN crystal by Nd: YAG

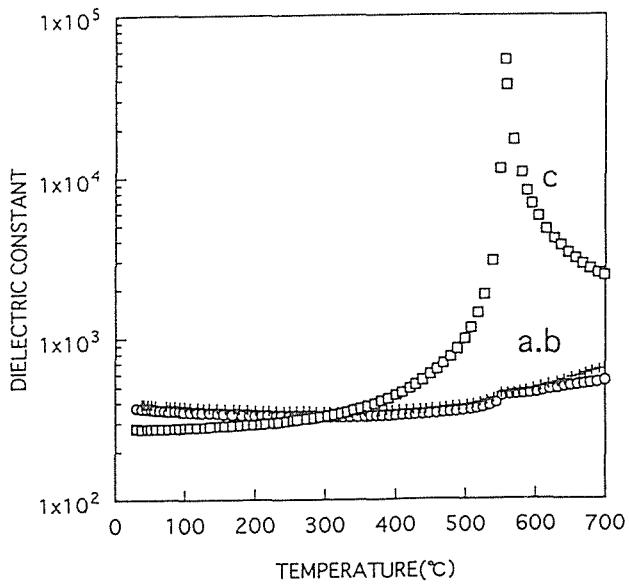


図5. Dielectric constant vs temperature of the stoichiometric BNN crystal.

として、希土類イオンをドープしたことによるドメイン構造の変化(ポーリング効果)<sup>5)</sup>によるか、結晶の透過率の増加によるものと考えられる。

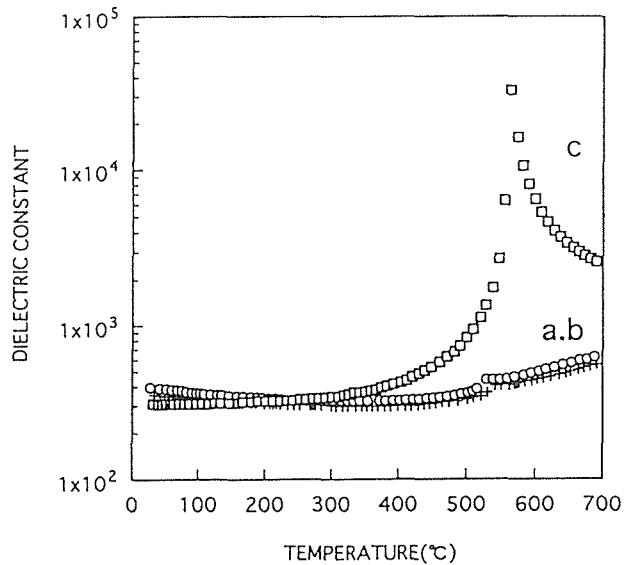


図6. (a) Dielectric constant vs temperature of the Gd-doped BNN crystal.

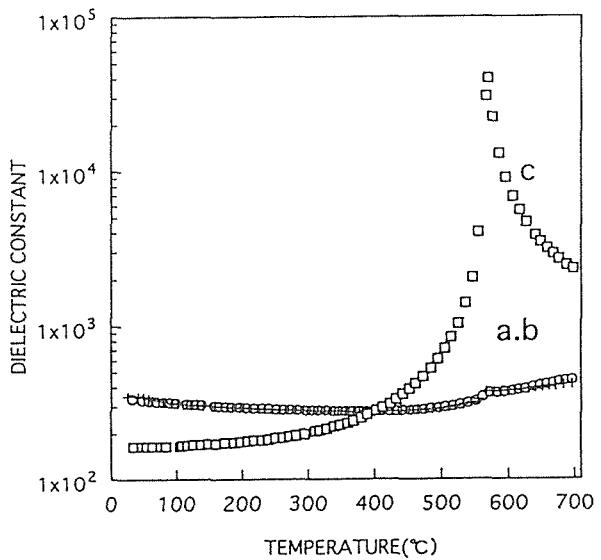


図6. (b) Dielectric constant vs temperature of the other Gd-doped BNN crystal.

#### 4.3 CoO ドープのLN (LiNbO<sub>3</sub>) のSHG特性の研究

CoをドープしたLNは可視光の450～650nmに大きな吸収を持っているが、この光吸収を利用して、LNの非線形光学特性を大きくする<sup>6,7)</sup>ために、CoOをドープしたLiNbO<sub>3</sub>の単結晶の作成を試み、それに成功した。育成した単結晶はCoの濃度が0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 1.00mol%でいずれもコバルト・ブルーの透明な単結晶で、それらの大きさは～20φ×70mmであった。次に、これらの結晶をカットし、a面を研磨した～10×10×10mmの測定用の試料を造り、それらのSHG特性をBNNの場合と同じ装置で測定した。各結晶のSHG特性を測定し、目的の共鳴効果によるSHG

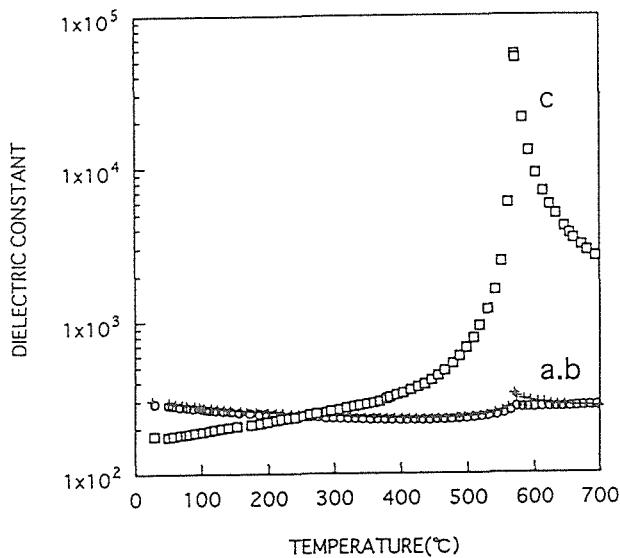
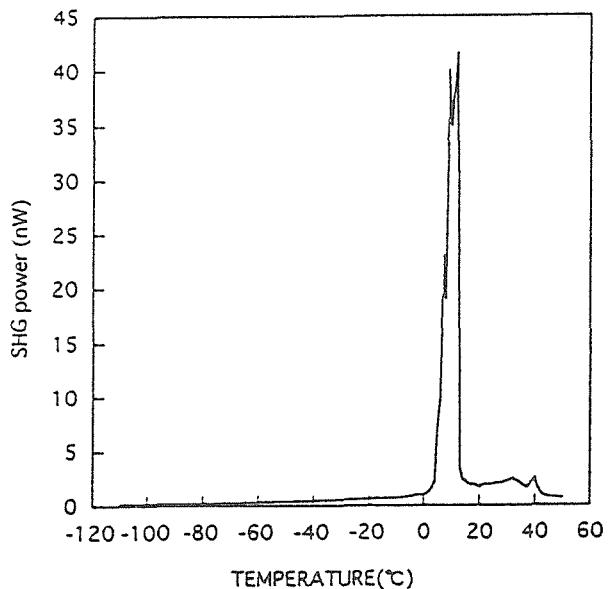
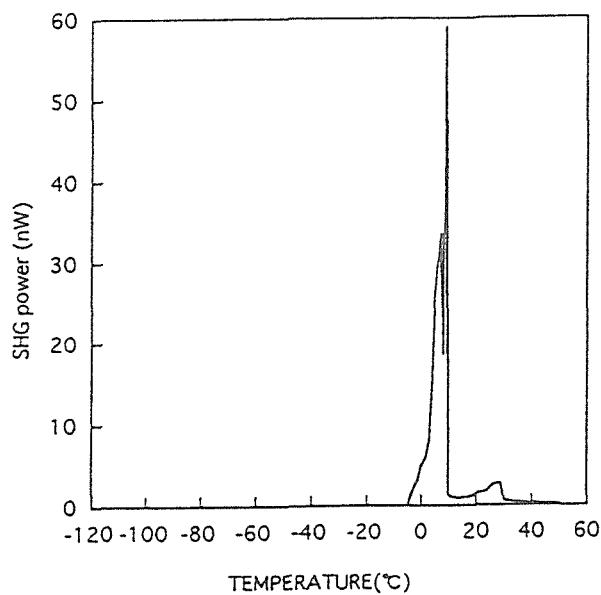
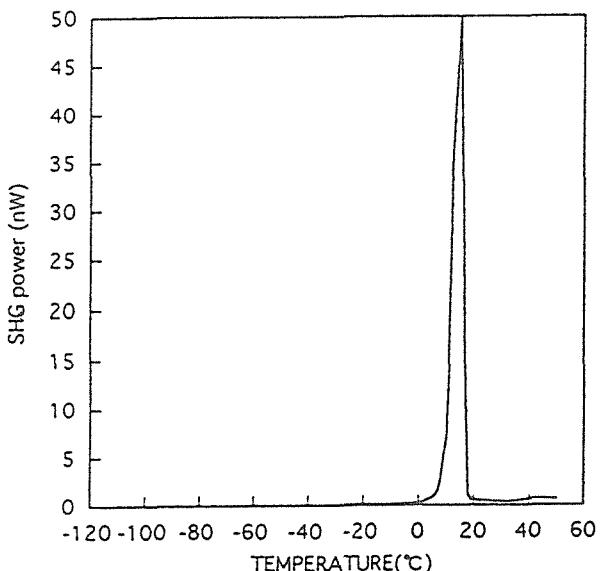


図7. Dielectric constant vs temperature of the Nd-doped BNN crystal.

図8. (b) SHG power vs temperature 0.02mol% CoO-doped  $\text{LiNbO}_3$ .図8. (a) SHG power vs temperature of nondoped  $\text{LiNbO}_3$ .図8. (c) SHG power vs temperature of 0.05 mol% CoO-doped  $\text{LiNbO}_3$ .

特性の増加が認められた。

図8 (a), 図8 (b), 図8 (c), 図8 (d), 図8 (e)には夫々 non-doped, 0.02mol%, 0.05mol%, 0.2mol%, 1mol% doped LNのSHG特性が示されている。

共鳴効果を説明する非線形光学係数<sup>8,9,10)</sup>は次の2つの式で述べることが出来る。

$$d(2\omega) = mD[\chi(\omega)]^2 \chi(2\omega) \epsilon_0^{3/2} N^2 e^3 \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \chi(2\omega) = & (-e^3/2h^2) N \sum \{ \Gamma_{gn} \Gamma_{n'n} \Gamma_{n'g} \times \\ & [1/(\omega_{n'g} + \omega) (\omega_{ng} - \omega) \\ & + 1/(\omega_{ng} + 2\omega) (\omega_{n'g} + \omega) \\ & + 1/(\omega_{ng} - 2\omega) (\omega_{n'g} - \omega)] \}, \quad (5) \end{aligned}$$

ここで,  $\chi(2\omega)$  は非線形感受率,  $D$  は定数,  $\omega$  は基本波の周波数,  $N$  は電子密度,  $\omega_{ng}$  と  $\omega_{n'g}$  はこれらの結晶に於ける光吸収に依存した周波数,  $\Gamma$  は電子位置,  $n$  と  $n'$  は光吸収による励起された状態,  $g$  は基底状態である。この場合 Co の濃度が増えるほど, 光吸収に依存する電子密度の増加によって, 非線形光学係数が大きくなる筈であるが, 実際には Co を 1 mol% ドープしたものは 0.2mol% ドープしたものよりも小さくなつた。

各試料の光吸収率の測定結果を図9に示す。おそらく, CoO をドープし過ぎたことによる結晶の品質の悪化と基本波の吸収率の増加によるものと考えられ

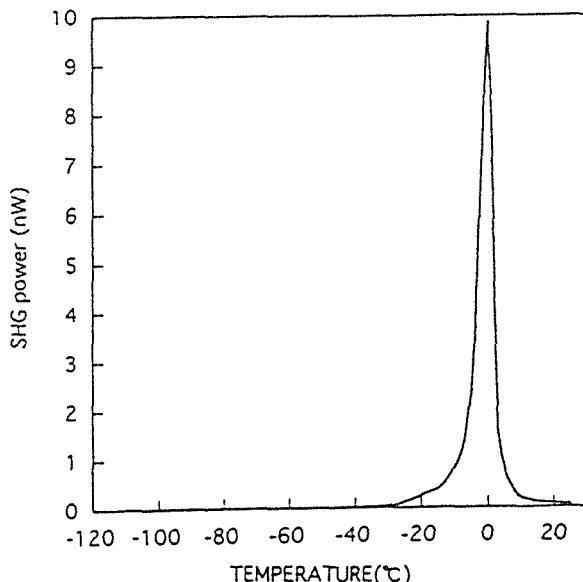


図8. (d) SHG power vs temperature of 0.2mol% CoO-doped  $\text{LiNbO}_3$ .

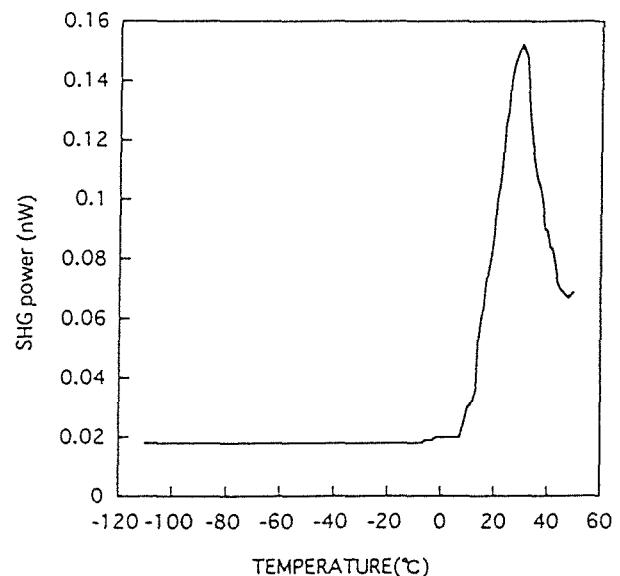


図8. (e) SHG power vs temperature of 1 mol% CoO-doped  $\text{LiNbO}_3$ .

る。実際に測定によるSHGと理論計算とによって得られたSHGの変換効率は表1に示されている。

実際に、0.02mol% ドープのものが最高の変換効率を示していて、明らかに共鳴効果によるSHGの増加が証明された。

Sample	Conversion efficiency (%)
Nondoped $\text{LiNbO}_3$	$4.53 \times 10^{-5}$
0.02 mol% CoO-doped $\text{LiNbO}_3$	$6.92 \times 10^{-5}$
0.05 mol% CoO-doped $\text{LiNbO}_3$	$3.71 \times 10^{-5}$
0.20 mol% CoO-doped $\text{LiNbO}_3$	$1.09 \times 10^{-5}$
1.00 mol% CoO-doped $\text{LiNbO}_3$	$0.0179 \times 10^{-5}$

Table1. SHG conversion efficiency under the assumption that the optical path length is 10 mm and the absorptions of the fundamental beam and SHG are excluded.

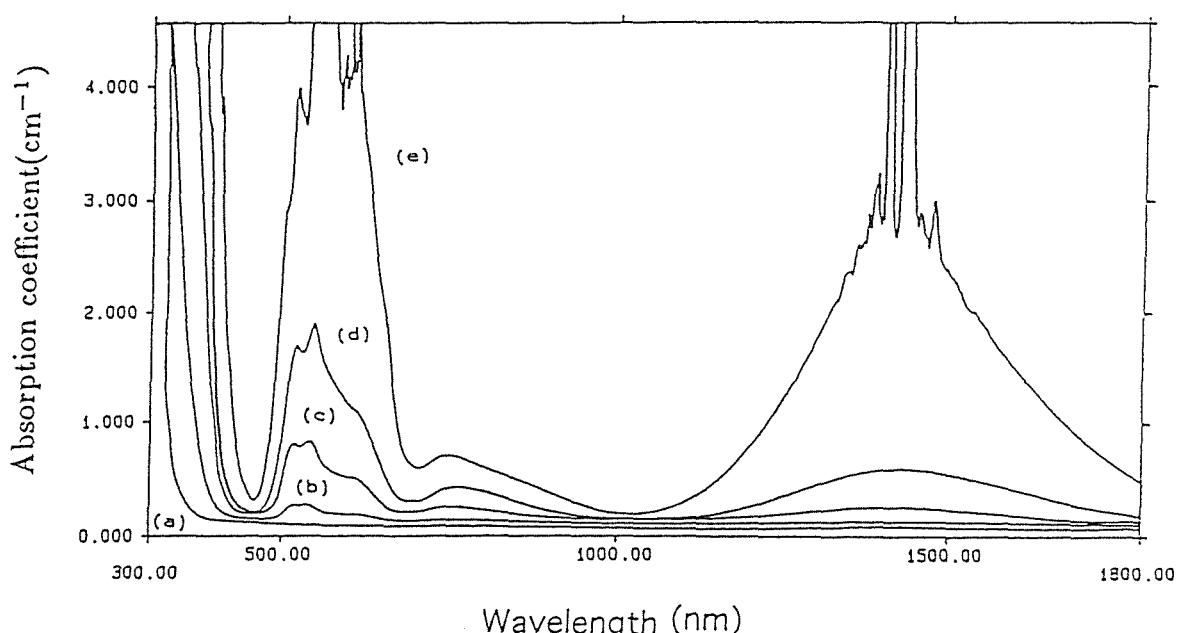


図9. Absorption coefficient of non-doped and CoO-doped  $\text{LiNbO}_3$  crystals ; (a) corresponds to non-doped  $\text{LiNbO}_3$ , (b) 0.02mol%, (c) 0.05mol%, (d) 0.2mol% and (e) 1mol% CoO-doped  $\text{LiNbO}_3$ .

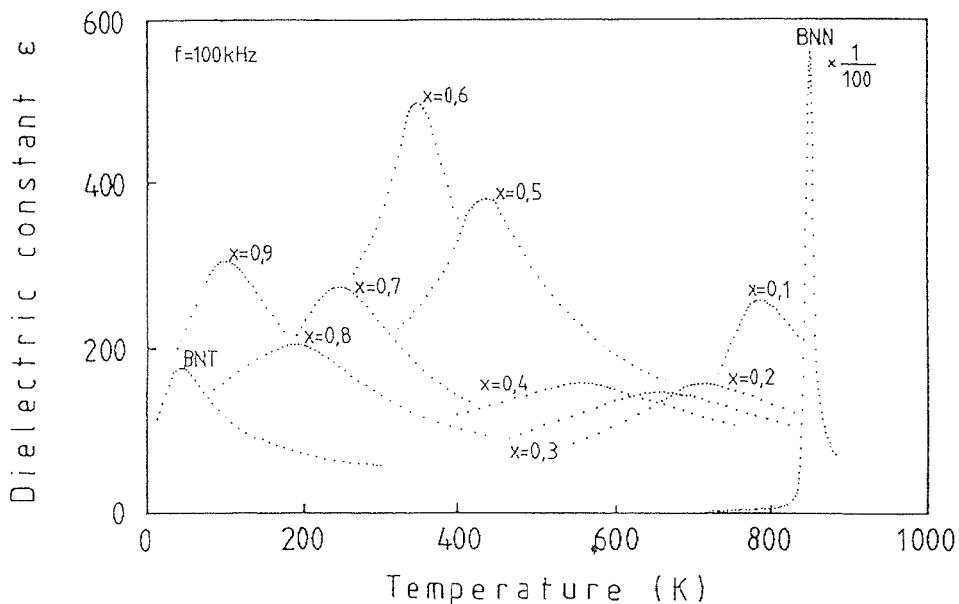
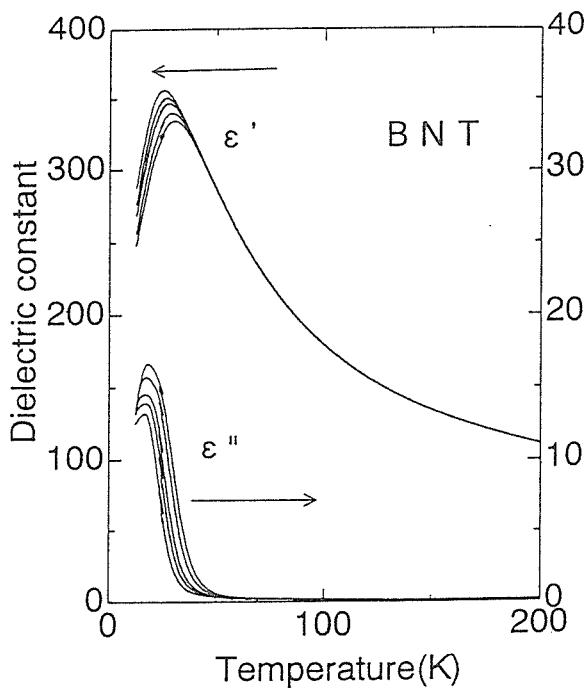
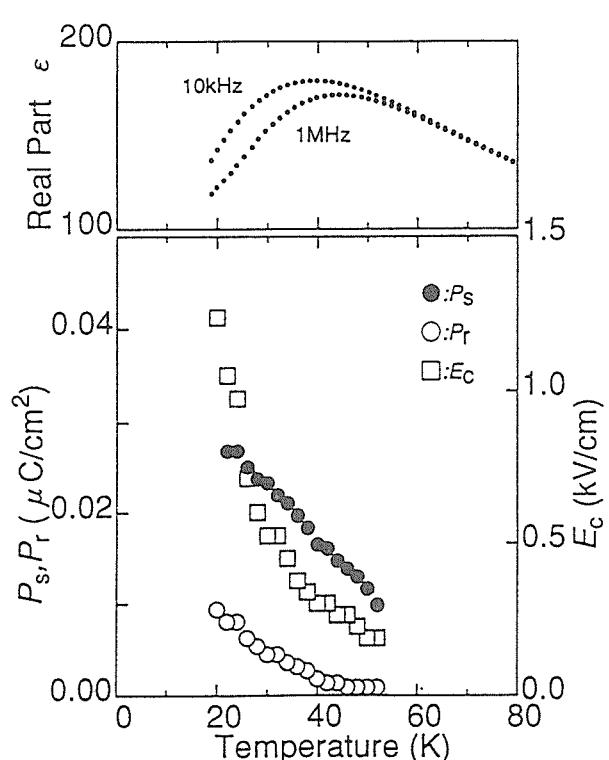


図10. Temperature dependence of dielectric constants of BNN, BNT and BNN-BNT s.s.

図11. Temperature and frequency dependences of the dielectric constants for the ceramic sample of  $\text{Ba}_2\text{NaTa}_5\text{O}_{15}$  (BNT).

#### 4.4 BNT ( $\text{Ba}_2\text{NaTaO}_{15}$ ) の誘電的性質

BNN と同類物質 BNT の誘電的性質を研究した。この物質は従来強誘電性は持たないとされてきた。<sup>11, 12, 13</sup> BNT のセラミックと単結晶は原料として高純度の  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  を用いて、セラミック・サンプルは所定の比率に混合して、カーボン抵抗炉を用いて 1600 °C で焼結した。また、単結晶は高周波加熱方式の電気炉でイリジウム・ルツボに充填した原料を

図12. Temperature variations of  $P_s$ ,  $P_r$  and  $E_c$  of  $\text{BaNaTa}_5\text{O}_{15}$ . The top curve is the real part of the dielectric constant.  $P_s$ , spontaneous polarization,  $P_r$ , residual polarization and  $E_c$ , coercive field.

1850 °C に加熱熔融した後、徐冷して造った。低温での誘電率の測定、及びヒステリシスの測定、自発分極等によって、強誘電体であることを発見した。(図10), (図11), (図12), (図13) また、BNN-BNT 系固溶体の誘電的性質に関する測定を行い、こ

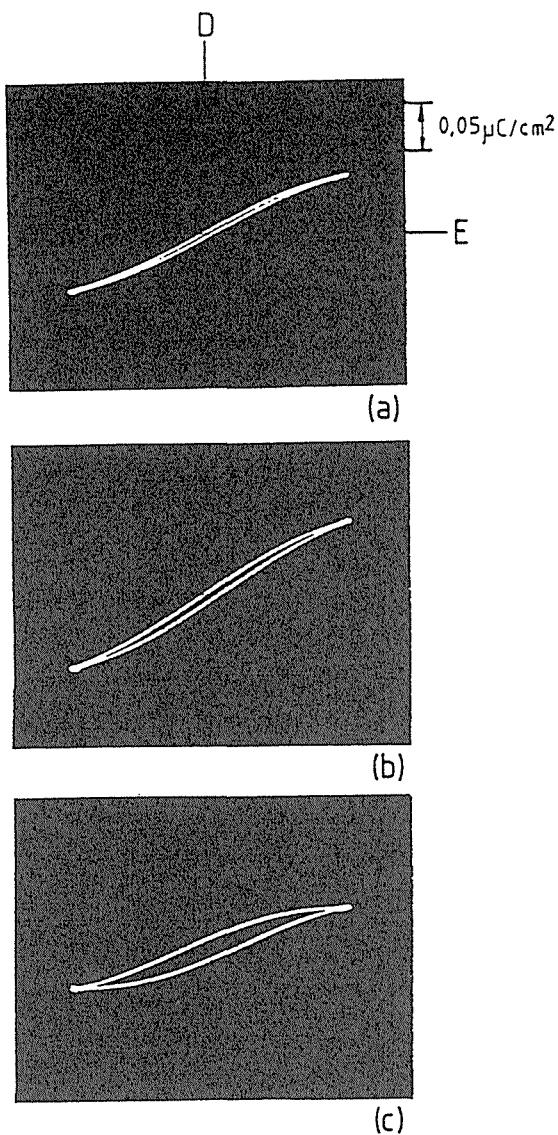


図13. The 50 Hz hysteresis loops observed in  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  at various temperature. The maximum applied field is 15 kV/cm: (a) 45K, (b) 35K, and (c) 25K.

の系の物質も強誘電体であることを発見した。(図10), (図14), (図15)

また, BNN-BNT系のラマン・スペクトルの測定による研究によって強誘電性と強弾性とが共存することが分かった。(図16), (図17), (図18), (図19), (図20)

つまり,  $A_1(z)$  は強誘電性によるラマン・スペクトルであり,  $B_1(x)$ ,  $B_2(y)$  は強弾性のラマン・スペクトルである。図20はBNN-BNT系物質のラマン・スペクトルの温度変化から Ferroelectric phase transition と Ferroelastic transition の転移点を調べたもので, この系の物質の誘電率のピークと一致している。

また, 図21と図22にはBNTとBNN-BNTとの強弾性相転移温度の上下でのツインの変化を polarizing

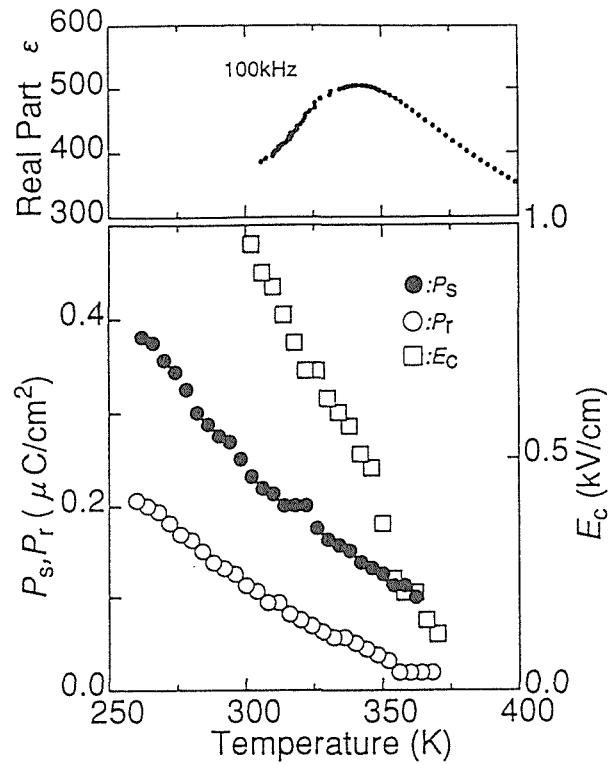


図14. Temperature variations of  $P_s$ ,  $P_t$  and  $E_c$  of  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ . The top curve is the real part of the dielectric constant.

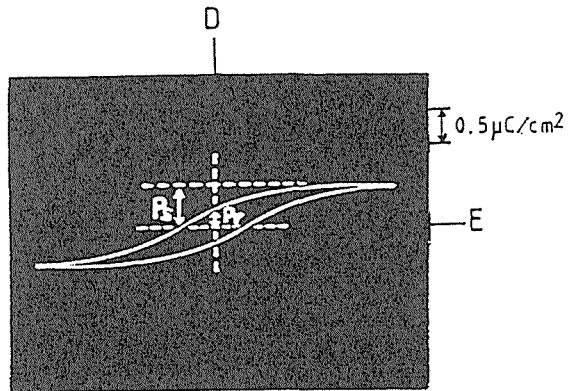


図15. The 50 Hz D-E hysteresis loop observed in the ceramic sample of  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$  ( $x = 0.6$ ) at room temperature. The maximum applied field is 18 kV/cm.

micrographで表したものである。このように, BNN-BNT系の物質はすべて強誘電性と強弾性とをもっていることが分かる。

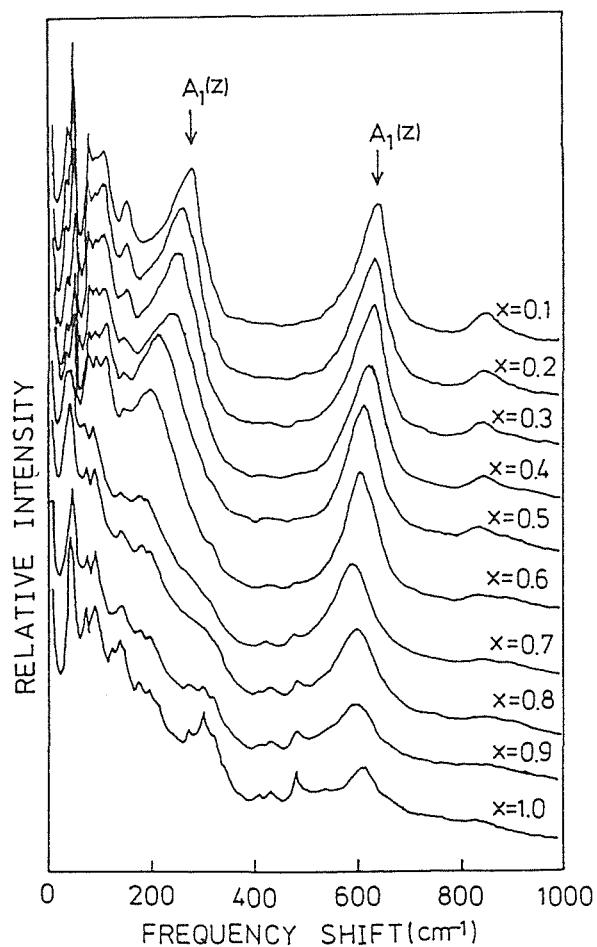


図16. The concentration dependence of Raman spectra of BNN-BNT system.

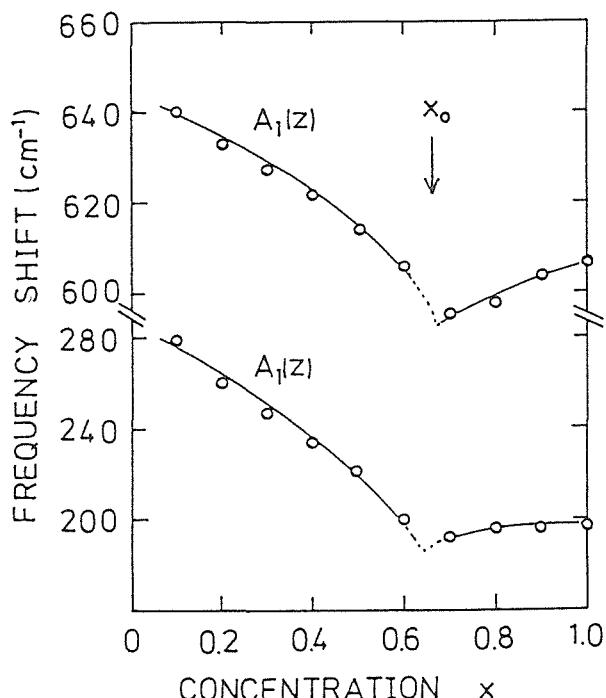


図17. The concentration dependence of the peak frequency of the  $A_1(z)$  modes of BNN-BNT system.

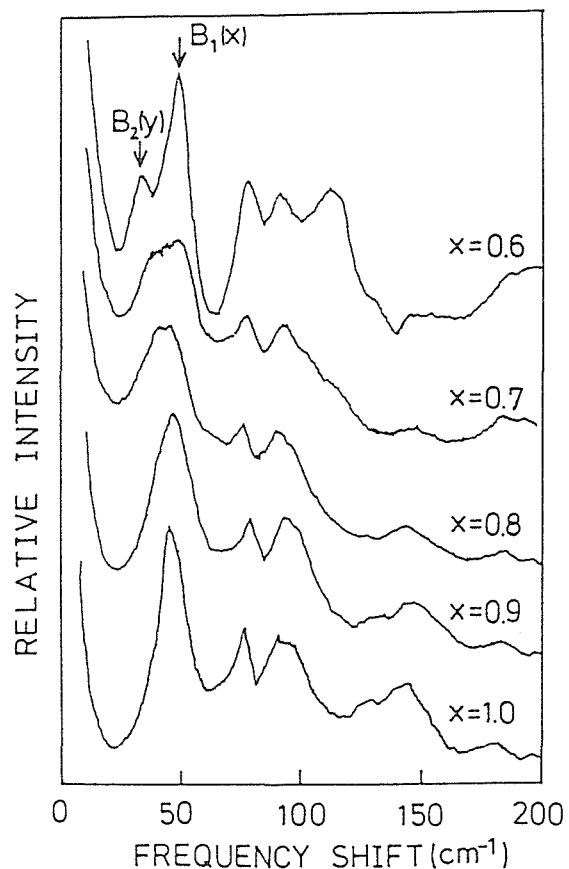


図18. The concentration dependence of the low frequency Raman spectra of BNN-BNT system.

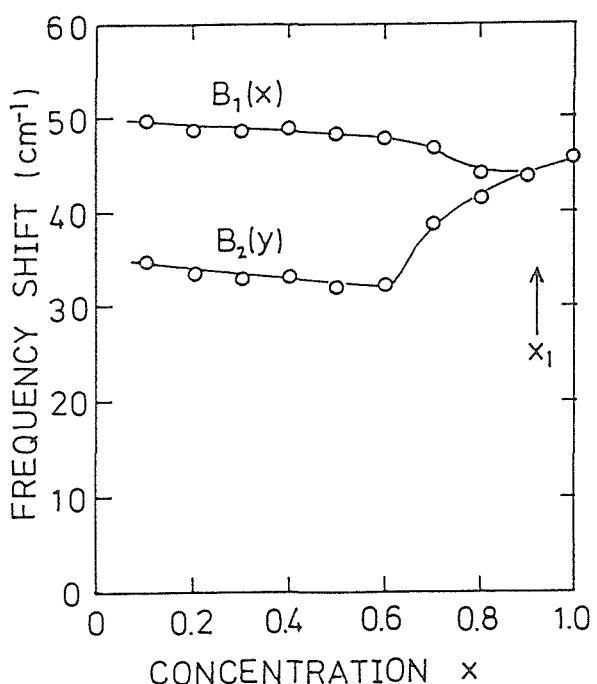


図19. The concentration dependence of the peak frequency of the  $B_1(x)$  and  $B_2(y)$ .

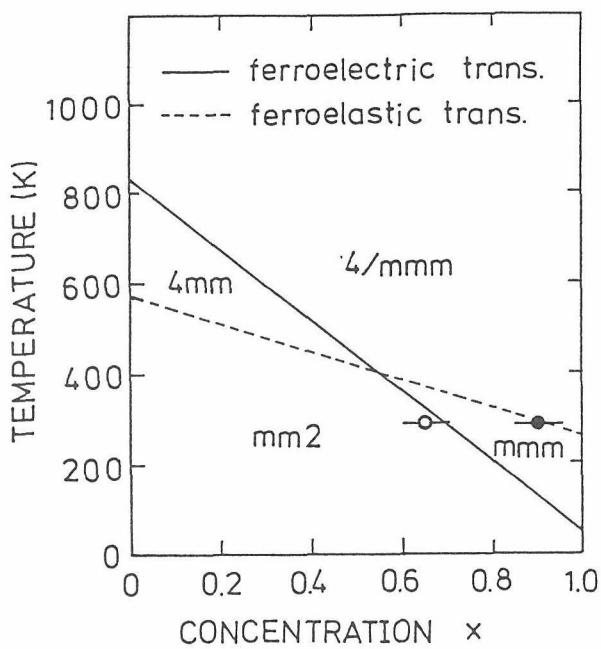


図20. The schematic phase diagram of BNN-BNT system. The closed and the circles denote the ferroelastic ferroelectric phase changes, respectively, determined in the present Raman study.

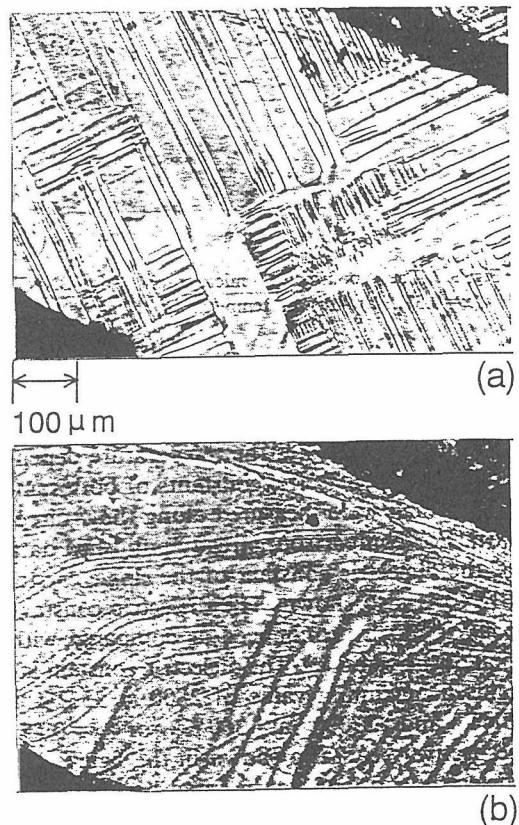


図21. The polarizing micrograph of BNT. (a) At room temperature and (b) at 510 K.

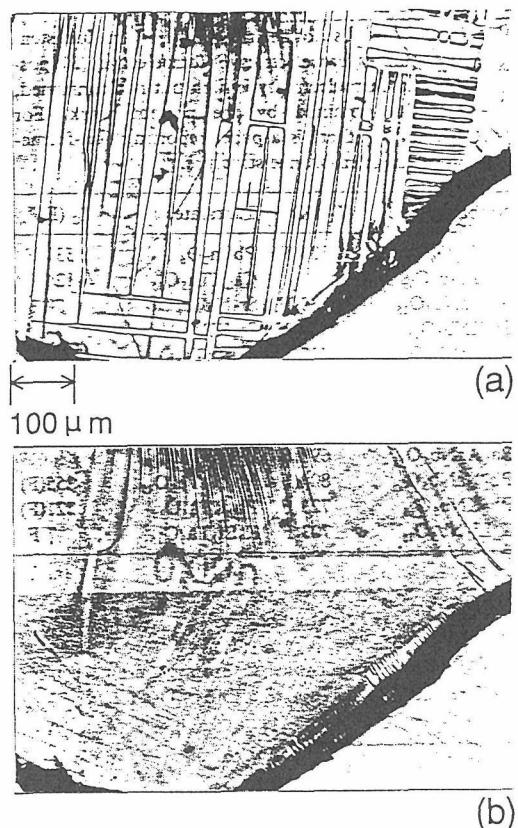


図22. The polarizing micrograph of  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_{1.25}\text{Ta}_{3.75}\text{O}_{15}$  ( $x=0.75$ ). (a) At room temperature and (b) at 490 K.

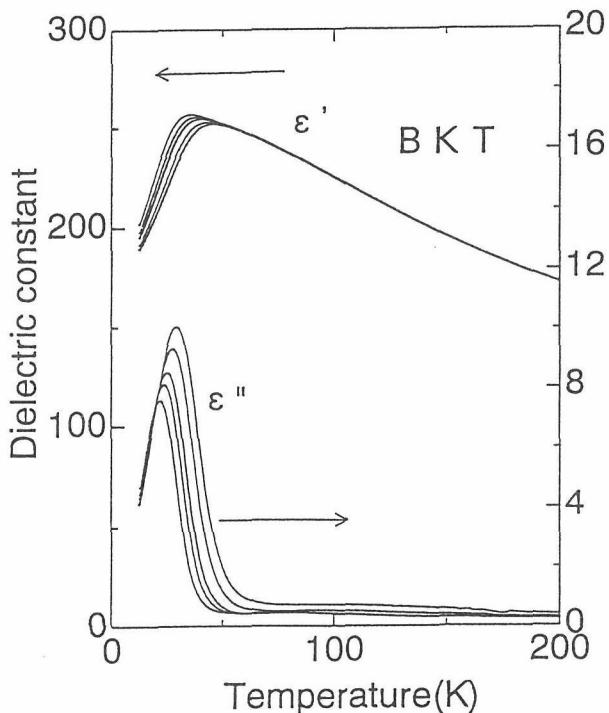


図23. Temperature and frequency dependences of the dielectric constants for the ceramic sample of  $\text{Ba}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$  (BKT).

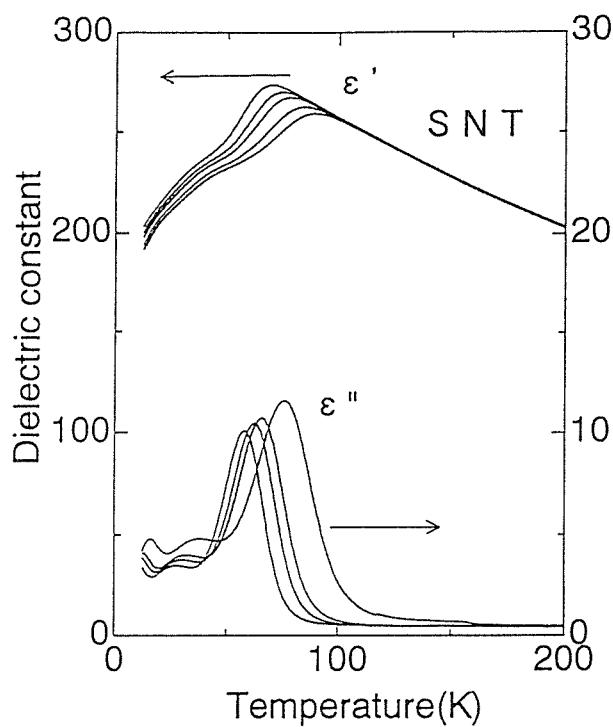


図24. Temperature and Frequency dependences of the dielectric constants for the ceramic sample of  $\text{Sr}_2\text{NaTa}_5\text{O}_{15}$  (SNT).

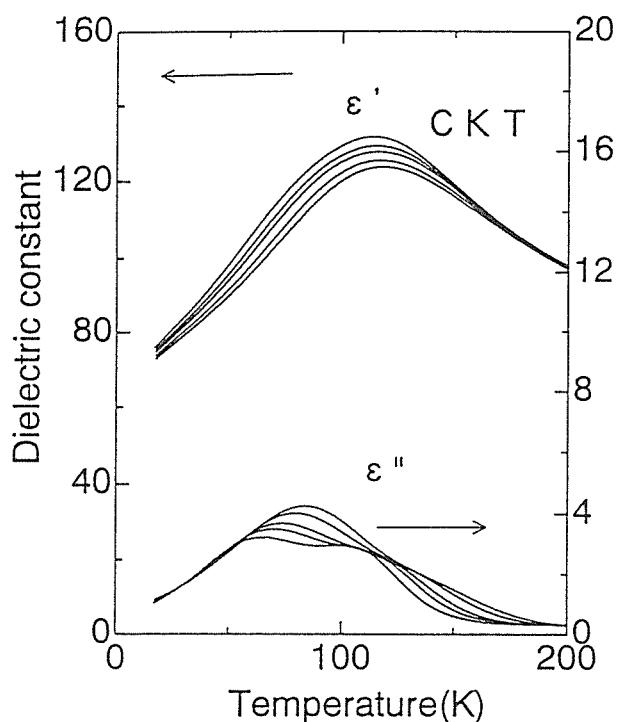


図26. Temperature and frequency dependences of the dielectric constants for the ceramic sample of  $\text{Ca}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$  (CKT).

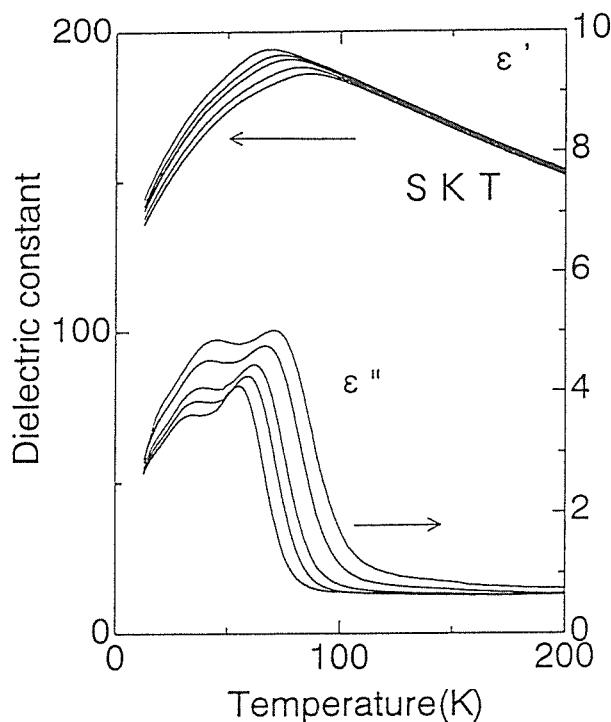


図25. Temperature and frequency dependences of the dielectric constants for the ceramic sample of  $\text{Sr}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$  (SKT).

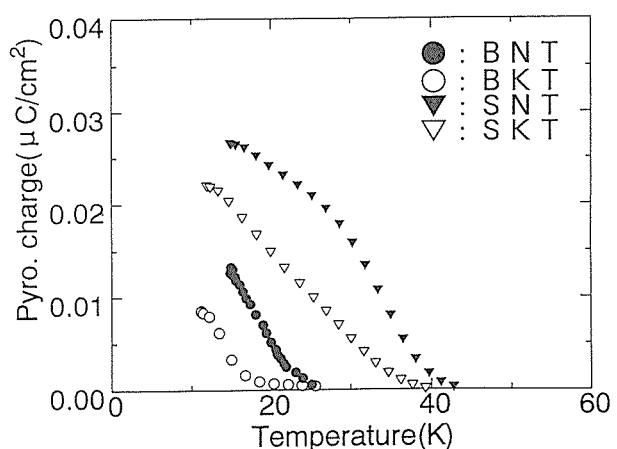


図27. Temperature dependence of the pyro-electric charge for ceramic samples of  $\text{Ba}_2\text{NaTa}_5\text{O}_{15}$  (BNT),  $\text{Ba}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$  (BKT),  $\text{Sr}_2\text{NaTa}_5\text{O}_{15}$  (SNT) and  $\text{Sr}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$  (SKT).

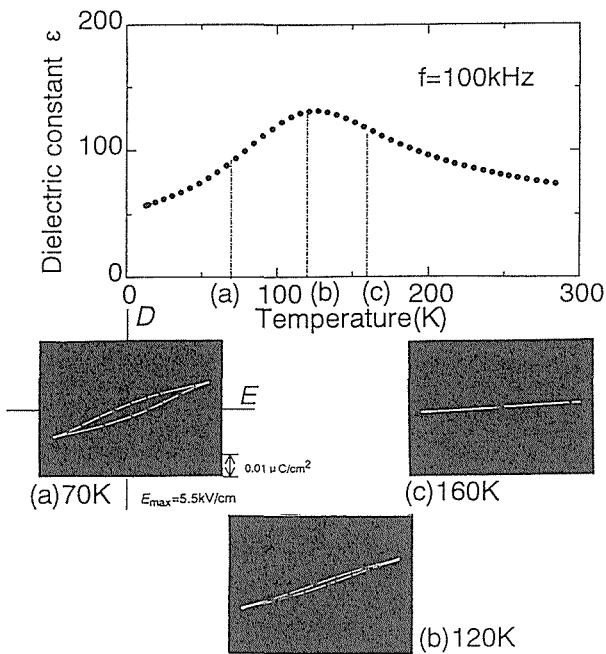


図28 The 50 Hz D-E hysteresis loop observed in the ceramic sample of  $\text{Ca}_2\text{K}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$  (CKT). The top curve is the dielectric constant measured at 100 kHz.

#### 4.5 $\text{A}_2\text{BTa}_5\text{O}_{15}$ (A:Ba, Sr, Ca, B:Na, K) の誘電的性質.

タンゲステン・ブロンズ構造をもつBNTと同類の物質は殆ど強誘電性をもたないと考えられていた。しかし、ここでは、 $\text{Ba}_2\text{K}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{Sr}_2\text{K}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{Ca}_2\text{K}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ の誘電的性質について研究し、これらの物質全てが強誘電体であることを証明した。これらの試料はすべてセラミックで原料はそれぞれ  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  を用いた。これらの物質は全て高融点で、セラミック試料の作成には1600°C以上の温度で焼成する必要があった。

作成した試料について、まず誘電率の測定を行い夫々誘電率のピークが観測された。(図23), (図24) , (図25), (図26)

次に、自発分極の温度依存性を測定し、いずれも誘電率のピークに対応して、自発分極は消滅することが証明された。(図27), また、これら全ての物質がその温度以下でヒステリシス・ループを描くことが確認された。(図28) しかし、 $\text{Ca}_2\text{K}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ 以外はヒステリシス・ループの開きが小さかった。

#### 4.6 残された問題と将来の展望

BNNについてはGd, La, Nd以外の全ての希土類元素をドープした単結晶の育成の研究と非線形光学特性の研究を行うと共に、結晶の大形化をめざして、

application に対応出来るようなBNN単結晶を育成することである。

BNTについていえば、phase diagramを決めて、stoichiometricなBNTを育成すること。また、それによって、強誘電的性質を更に明らかにすることである。

また、 $\text{LiNbO}_3$ についていえば光吸収による共鳴効果を利用したSHG効果のエスカレーションは特定の波長にのみ適用されるが、OPOによる広帯域の波長可変レーザーが登場した今、その広い波長領域で適応出来るような(つまり、室温より高い位相整合温度をもつ)非線形光学結晶が求められる。それには、ストイックオメトリックな $\text{LiNbO}_3$ のもつ低い位相整合温度(室温以下)を組成を変えることによって上げる必要がある。

この目的のために、鉄族遷移元素などよりもイオン半径の大きい希土類元素をドープしたLNの単結晶を造り問題の解決をはかりたいと考えている。

更に、ある種のラントニド・イオンをドープするとドメイン構造が変化し、SHG効果が~20倍になる事実を発見したので、希土類元素をドーピングしたLNのSHG特性を研究する価値があると思われる。

また、タンゲステン・ブロンズ型酸化物、特にtantalateの誘電的性質を更に詳しく研究するためにこれらの単結晶の育成の研究を行う必要がある。

#### 参考文献

- 1) J.E.Gusic, H.J.Levinstein, J.J.Rubin, S.Singh and L.G.Van Uitert, Appl. Phys. Lett. 11, 269 ~ 271 (1967).
- 2) L.M.Dorozhkin, V.A.Kizel, V.D.Shigorin and G.N.Shipulo, JETP Lett. 24, 329 ~ 332 (1976) .
- 3) R.L.Byer, S.E.Harris, D.J.Kuizenga, J.F.Young, and R.S.Feigelson, J. Appl. Phys. 40, 444 ~ 445 (1969).
- 4) M.Shimazu, M.Tsukioka, S.Kuroiwa, Y.Tanokura and S.Tsutsumi. Japan J. Appl. Phys. 30, 2002 ~ 2007.
- 5) J.A.Giordmaine and R.C.Miller, Phys. Rev. Lett. 14, 973 (1965).
- 6) R.A.Soref and H.W.Moos, J. Appl. Phys. 35, 2152 (1964).
- 7) R.K.Chang, J.Ducing and N.Bloembergen, Phys. Rev. Lett. 15, 415 (1965).
- 8) M.Katayama, Laser Chemistry (II) (Shokabo, Tokyo, 1985), p.17, in Japanese.

- 9) P.A.Franken and J.F.Ward, Rev. Mod. Phys. **35**, 23 (1963).
- 10) A.Yariv, Introduction to Optical Electronics (Holt, Rinehart & Winston, N.Y.,1985), p.256.
- 11) J.E.Geusic, H.J.Levinstein, J.J.Rubin, S.Singh and L.G.Van Uitert, Appl. Phys. Lett. **11**, 224 (1967).
- 12) M.Pouchard, J.P.Chaminade, A.Perron, J.Raves and P.Hagenmuller, J. Solid State Chem. **14**, 274 (1975).
- 13) F.W.Ainger, W.P.Bickley and G.W.Smith, Proc. Brit. Ceram. Soc. **18**, 221 (1970).

## 5. 陽電子消滅角度相関法による研究

### 5.1 はじめに

我々は、これ迄、陽電子消滅角度相関法を遷移金属の化合物の電子状態を調べるために用いてきた。特に、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{MnO}$ 等の遷移金属一酸化物の電子状態に関しては、所謂「Mott 絶縁体」としての興味から長い間研究を続けてきた。即ち、これらの物質は band 理論を素直に適用すれば d 電子の band の中に Fermi 準位が位置し、Fermi 面をもち、金属的電気伝導を示す筈である。しかし、実際には、これらの物質は、電気的には非常に良い絶縁体である。この問題について、N.F. Mott<sup>1)</sup>は、「d 電子の間の Coulomb 反発相互作用のために、d 電子が各々の原子位置に局在するためである」という御託宣を下したが、実際にその子細を議論する理論的、実験的手掛かりが見出されていなかった。陽電子消滅角度相関法は電子状態に関して、運動量分布の観点から詳細な実験的情報が得られるので、この問題に関して何らかの手掛かりを得ようとしてこれら物質の測定をしてきた訳である。しかし、その過程で幾つかの困難にぶつかった。

先ず、陽電子は結晶中の欠陥に非常に敏感であり、欠陥があると（金属の場合には 1 ppm のオーダーでも 100%）それに捕捉され、欠陥周りの情報しか得られなくなる。が、 $\text{NiO}$ 等の物質は、陽イオン欠損を伴う非化学量論的化合物 (nonstoichiometric compounds) である。特に、 $\text{Co-O}$ 、 $\text{Mn-O}$  系では、室温では、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  が安定相である。<sup>2)</sup> 陽電子消滅角度相関法によってバルクの電子状態の情報を得るためにには、かなり大きい単結晶試料の陽イオン欠損をできる限り低く抑える必要がある。1000°C 以上の高温で、酸素分圧を低くして陽イオン欠損を減らしておき、急激に冷却することにより、その状態をクエンチしなければならない。しかし、そのために、単結晶試料に熱歪みが入り、細かく割れてしまう。結局、試料を真空中で徐冷して、その間に酸化が進んだ表面層を化学研磨で除くという方法で解決した。が、stoichiometry に関しては不安が残った。

次には、陽電子消滅角度相関法が測定に極めて時間を要する点である。1 次元角度相関の場合には、1 測定に約 2 ヶ月であったが、3 次元の運動量分布情報の内 2 次元の情報が失われてしまうので、得られたデータ

の解析は隔靴搔痒の感があった。1981 年度に 2 次元角度相関装置を 3 年掛かりで完成させ、得られるデータの質は向上したが、1 測定に 1 年以上を要するものであった。<sup>3)</sup>

この段階で、 $\text{CoO}$  の測定を行い、運動量分布に  $\text{CoO}$  バルクの 3 d 電子状態からではないと思われる異方的な構造を見出し、この構造が 4 個の Co 原子空孔が 4 面体的に凝集配位し、その中心の格子間位置に  $\text{Co}^{3+}$  が入るという所謂 [4 : 1] 欠陥クラスターによるものであろうと LCAO シミュレーションにより推定した。<sup>4)</sup> しかし、上に述べた測定の低能率のため、欠陥濃度を変えた試料についての測定などは、余り進まなかった。

この頃、我々の本来の目的であった「Mott 絶縁体」についての研究に大きい進歩があった。当時同じグループに属していた藤森氏が Thuler 等によるシンクロトロン放射光を用いた  $\text{NiO}$  の共鳴光電子分光<sup>5)</sup> のデータを電子移動を伴う配置間の相互作用を取り入れたクラスターモデルを用いて解析し、d 電子の間の Coulomb 反発相互作用を始め、この系の電子状態を記述する種々のパラメータを合理的に推定し、バンドギャップの起源を明らかにした。<sup>6)</sup> この考え方により、光吸収スペクトルや、その後に行われた逆光電子分光実験<sup>7)</sup> のスペクトルをも説明でき、 $\text{NiO}$  が  $\text{Ni}3d$  と共有結合的に混成した酸素 2 p 基底状態から O2p と反結合的に混成している  $\text{Ni}3d$  状態への励起に対応する電荷移動型ギャップをもつ「電荷移動型絶縁体」であるという描像<sup>8)</sup> ができ上がった。この描像は、その後間もなく発見された高温超伝導酸化物の絶縁体相の電子構造にほぼそのまま適用でき、この分野の研究に大きい前進をもたらした。

一方、陽電子消滅角度相関法を行っていた我々は、 $\text{NiO}$  の基底状態で  $\text{Ni}3d$  に酸素 2p が反結合的に混成している事を見出し、<sup>9)</sup> その割合を各軌道毎に定量的に求める手法を定式化した<sup>10)</sup> が、我々の本来の目的であった「Mott 絶縁体」に関しては、何も議論を進めることができなかった。これは、上に述べた陽電子消滅法の困難や、我々の能力不足にも依るが、陽電子消滅角度相関法をバルクの電子状態研究に適用した場合、基底状態の情報のみが得られるという特徴にも原

因があるように思われる。光電子分光の場合には、終状態に残された電子空孔(ホール)が他の電子によって遮蔽される様子が放出される光電子に影響を与え、測定データに反映される。陽電子消滅法の場合には、終状態で放出されるのは、非常に高いエネルギーの $\gamma$ 線なので、ホールの状態の影響は受けず、ホールを巡っての電子相関の情報は得られない。

上に述べた反省に立って、今回の課題提案に際して、我々の目標を変更することにした。これ迄は、バルクの電子状態の研究を指向し、陽電子が格子欠陥に捕捉されることを排除しようと苦労したが、これからは逆に、陽電子の捕捉を積極的に利用して、格子欠陥やその周囲の電子状態の情報を得る事を第一の目標にする。この変更を支える裏付けとして、先に述べたように、バルク電子状態研究の副産物として、CoOの陽電子消滅2次元角度相関測定で、[4:1]欠陥クラスターに捕捉された陽電子からと思われる構造を見出していた事、また、科学技術振興調整費を得て、1988年度に導入した我々にとって第2世代目の2次元角度相関装置によって測定の能率が約50倍向上し、1試料を約1週間で測定できるようになったため、欠陥を含む試料の多様性にもある程度対応ができるようになった事が挙げられる。

酸化物セラミックスにおいては、結晶粒界の構造や、それがバルクの特性に与える影響等については、研究が着実に進展しつつあると言えるが、更に踏み込んだ原子レベルでの欠陥に関する研究は、実験的にも、理論的にもまだ不十分であると思われる。特に、遷移金属酸化物結晶中の格子欠陥については、微視的な実験手段が不足である。CoOの[4:1]欠陥クラスターは、CoOが $\text{Co}_3\text{O}_4$ に酸化が進む変化の基本単位と考えられるので、同様の変化がある鉄(Fe)の酸化腐食にも関連して、重要な研究課題である。<sup>11)</sup>

遷移金属一酸化物について最初に述べたような興味を持つようになったのは、1971年頃に東北大学の寺崎治氏に教えて頂いてからである。氏に感謝します。

次節から、順次、第2世代目の2次元角度相関装置の概要、CoOで見出された[4:1]欠陥クラスターと思われる構造についての研究を述べる。その結果、我々が欠陥研究の足がかりにしていた[4:1]欠陥クラスターと思われる構造が、実は、そうではなく、バルクの酸素2p状態の歪みによるものである事が分かった。それで、その後の2次元角度相関による欠陥研究を目指しての半導体中の点欠陥への展開、また、もし[4:1]欠陥クラスターがあれば、どんな構造

になるかを追求している $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の研究について追加する。

## 5.2 陽電子消滅2次元角度相関測定装置

我々の第1世代の装置は、1981年度迄に3年掛かりで完成させたもので、無機材研研究報告書第41号<sup>3)</sup>に紹介した。この装置は $10 \times 5\text{mm}^2$ の検出面積を持つシンチレータ検出器を試料位置から9m離し、片側に32個ずつ置いたもので、毎秒約4カウントの同時計数率で、1個の試料の測定に約1年を要した。そのため、種々の試料で測定し、経験を積むという事が難しかった。

1988年に科学技術振興調整費を得て、医療診断用のシンチレーション・カメラを $\gamma$ 線の2次元検出器として整備し、我々にとって第2世代の装置<sup>12)</sup>を完成させ、測定の能率を大幅に向上させることができた。ここでその性能を紹介する。

図1に測定装置の原理を示す。この $\gamma$ 線の2次元位置検出器として、日立メディコ社製のシンチレーション・カメラRC-135DFを採用した。これは、 $40.6\text{cm} \phi$ 、9mm厚の $\text{NaI}(\text{Tl})$ シンチレータに、 $50.8\text{mm} \phi$ の光電子増倍管が61本同心円状に接続された検出器を備え、図2に模式的に示すように、遅延線方式によって $\gamma$ 線の入射位置を算出している。511keVの消滅

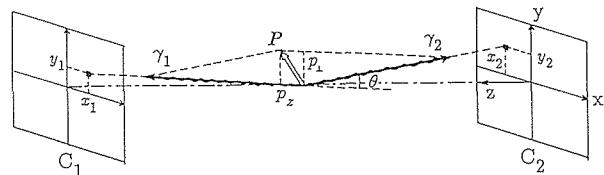


図1. 陽電子消滅 $\gamma$ 線2次元角度相関法の原理。

陽電子が試料中の電子と対消滅すると、2本の $\gamma$ 線がほぼ反対方向に放出される。この方向を $\pm z$ 軸とする。各 $\gamma$ 線のエネルギーは $mc^2$ (=511keV)、運動量の絶対値は $mc$ である。運動量は消滅の前後で保存され、運動量の3成分( $P_x, P_y, P_z$ )は、

$$P_y = mc \theta_x, \quad P_y = mc \theta_y, \quad P_z = (E_1 - E_2) / c,$$

$$(\theta_x = (x_1 + x_2) / \ell, \theta_y = (y_1 + y_2) / \ell)$$

で与えられる。ここで、 $m$ は電子(陽電子)の静止質量、 $c$ は光速、 $\ell$ は試料-検出器間の距離。

2次元角度相関法は、 $C_1$ 及び $C_2$ 面に消滅 $\gamma$ 線の2次元位置検出器を置き、同時計測により、一つの消滅過程から放出された $\gamma$ 線対であることを確認しながら、2本の $\gamma$ 線対間の角度(2成分:  $\theta_x, \theta_y$ )を測定し、3次元的な量である運動量の2成分を同時に知る方法である。

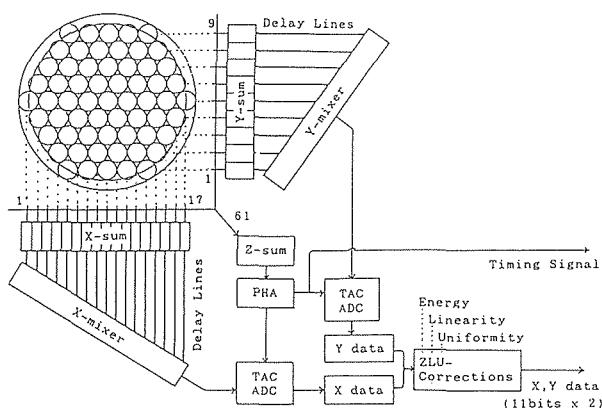


図2. 遅延線位置読み出し方式のシンチレーションカメラの概念図。PHA:パルス波高分析器, ADC:アナログ-デジタル変換器。

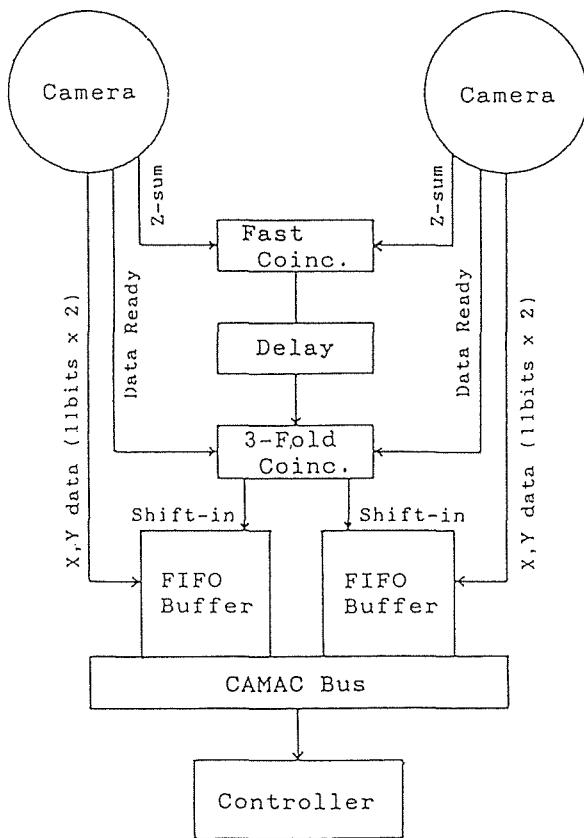


図3. 同時計数処理レジスターブロック図。

$\gamma$  線の入射位置分解能は、2.1mm (FWHM), 5.0mm (FWTM) であった。このカメラは、バックグラウンド  $\gamma$  線の鉛遮蔽を含め 1 t 以上の重量があるが、2 台を試料-線源部からそれぞれ 7 m 離して x, y, z 直交 3 軸の平行移動及び、x, z 軸周りに回転可能なゴニオメータをもつ架台に設置した。

相関測定には、同時計数が必要であるが、このため

図3に示す計数レジスターを採用した。位置算出に遅延線方式を採用しているため、 $\gamma$  線検出時間に対応する Z-sum に対して位置情報信号は約 6  $\mu$  sec 遅れ、 $\gamma$  線の入射位置によって約 0.6  $\mu$  sec の揺らぎを持つ。これを吸収するため、先ず Z-sum 信号同士の同時検出 (26nsec FWHM) を取り、この出力を 6  $\mu$  sec 遅らせ、両カメラからの位置情報の data-ready 信号と約 1  $\mu$  sec 幅の 3 重同時検出を行い、この出力で位置情報の取り込みを行う。毎秒 1000 カウント以上もの位置情報 (11bits  $\times$  4 系統) を取り込むため、CAMAC 規格の 24bits  $\times$  256 語の FIFO バッファ (KineticSystems Model 3841) 2 台を用いた。これにより以降のデータ処理系の負担が平均化され、位置情報から角度情報への変換と蓄積が無理なく行えた。この新しい 2 次元角度相関測定装置の主な性能を表1に示す。第1世代の装置に比べ約 50 倍計数効率が向上した。第1世代の装置 7 年間の測定が 7 週間でできることになる。

表1. 2次元角度相関測定装置の性能諸元。

item	performance
effective area	35 cm $\phi$
detection efficiency	4.5 ~ 10 % (photo peak)
position resolution	2.1 ~ 2.5 mm (FWHM)
linearity	0.3 mm (int), 0.1 mm (diff)
uniformity	$\pm 3 \%$
maximum count rate	200 kcps
time resolution	26 ns (FWHM), 65 ns (FWTM)
singles count rate	3 kcps (7m span, $10^8$ e $^+$ /s)
coincidence rate	250 cps (7m span, $10^8$ e $^+$ /s)

測定の際の陽電子線源として、赤羽氏が原子力予算で購入した  $^{22}\text{Na}$  密封線源を使わせて頂いている。同氏に感謝します。

測定の能率向上に伴い、試料の交換が頻繁になるため、方位を決めた試料の容易且つ確実な装着のため、キー溝付きの試料台を採用し、Laue-X 線ゴニオメータから試料台への試料移し替え用の補助装置を作った。これを図4に示す。また、試料は He ガス循環式小型冷凍器のコールド・ヘッド先端に試料台を介して装着され、試料部の温度は 15K から 400K まで可変であるが、このコールド・ヘッドを y (垂直) 軸周りの回転ゴニオメータを介して試料-線源真空チャンバーに装着することにより、2 次元角度相関の積分軸を真空を破らずに変える事ができるようになった。例えば、

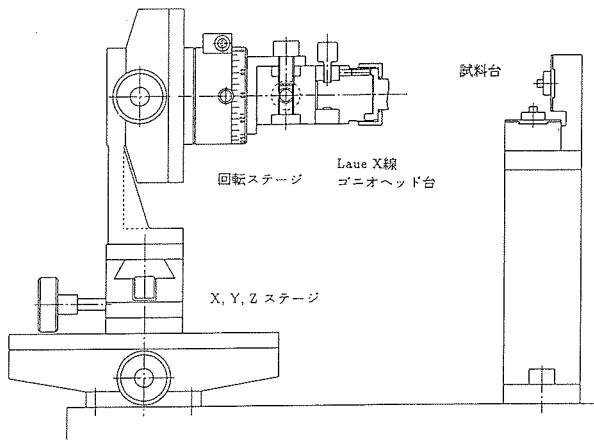


図4. 試料移し替え補助装置。

試料が立方晶の場合には、(110)面を持つ試料をy軸に垂直にセットすれば、回転により積分軸を[001], [110], [111]の3主軸に選ぶことができる。また、後の節で述べるように、5~10度毎に積分軸を回転して多数の射影データをとり3次元運動量分布を再構成する事にも対応できるようになった。これらの機器を設計作製して頂いた技術支援室の増田氏、試料台を作製して頂いた小倉氏、高橋氏に感謝します。

次に、データ解析ソフトウェアについて述べる。NEC PC-9801 VX21をCAMACコントローラとして、同時計測2次元計数処理用に、またUNIXワークステーション SONY NWS-1750をデータ解析用に導入した。両者はethernetで結合した。

シンチレーションカメラの1光子像は、カメラのコントローラからIBMフォーマットの8インチフロッピーディスクで出力される。カメラの35cm  $\phi$  の有効検出面をカバーする  $0.7 \times 0.7 \text{ mm}^2$  のbinサイズで  $512 \times 512$  の2次元配列である。この像データを読み込むプログラムは、技術支援室の長島氏に作って頂いた。感謝します。

2台のカメラの1光子像から、2次元角度空間での検出効率を表す運動量サンプリング関数を求め、2次元角度空間での同時計数分布を補正し、2次元角度相関分布を求める。これは、上述の2次元配列の重なり積分であり、512の4重積分になる。このままでは SONY NEWSでは計算に1週間以上を要した。それで、 $2 \times 2$  のbinを1つにまとめ、256の4重積分にし、計算時間を1/16にし、1晩で計算できるようにした。現在では、Titan 5上で、プログラムのベクトル化を進めた結果、512のままで、約5分間で計算できるようになった。計算機とネットワークでご苦労

頂いている山本氏、小林氏、赤羽氏、長島氏に感謝します。

2次元角度相関分布が求められると、これを、(1)シンチレーションカメラの時間特性に由来する僅かな歪みや、(2)試料のサイズによるx, y軸方向の角度分解能の異方性について補正し、更に、(3)試料の主軸方向と測定空間のx, y軸方向の、また、(4)両者の原点の僅かな不一致をデータの対称性から検出し補正する、また、場合によっては、(5)結晶の対称性に基づいてデータを対称化したり、(6)適当な平滑化を行う。次に、データの構造をより顕在化するために、(7)原点について中心対称の成分を求め、(8)これを差し引いた、所謂、異方性分布を求める。また、(9)データを極座標に変換し、種々の動径位置での角度依存性を求め、(10)これをFourier変換して、回転対称性を明らかにする。また、2個以上のデータを比べるために、(11)2個のデータの差違を求める。(12)2個のデータの種々の範囲での比の平均値や、最大・最小値を求める。最後に、これらの2次元データを図示するために、(13)等高線図や、(14)魚網図にして、X-Yプロッターや、PostScriptファイルとして出力する。以上の処理をするプログラムをFortranで作った。

### 5.3 CoOの2次元角度相関

我々は第1世代の装置の初めての試料としてCoOの測定を行い、LCAO-MO法による解析を行い、バルクの電子状態では説明のつかない構造(異方性分布で<100>方向1.4a.u. (10mrad)にピーク:図5参照)を見出した。その成因を探し、数年に亘って検討していた。

その頃、Catlow等<sup>13)</sup>が遷移金属一酸化物中の欠陥構造として、格子間位置のCo<sup>3+</sup>を中心に4個のCo点欠陥が四面的に配位した所謂[4:1]欠陥クラスターを理論的に予測した。これにヒントを得て、[4:1]欠陥クラスターへの陽電子捕捉の可能性をエネルギー計算によって検討したところ、陽電子はこの欠陥クラスターの周りに局在する方がエネルギー的に安定化する事がわかった。また、この捕捉された陽電子のもたらす運動量分布をLCAO-MO法によって計算したところ、<100>方向1.4a.u. (10mrad)にピークが得られ、我々が測定で見出した構造を説明する事ができた。この件の詳細に関しては、研究報告書第41号、<sup>3)</sup> 第60号<sup>14)</sup>を参照して頂きたい。所で、試料は、Verneuil法で育成した単結晶<sup>15)</sup>から切り出した後、緩衝剤としての粉末に埋め込み、CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>の混合気体を用い、酸素分圧

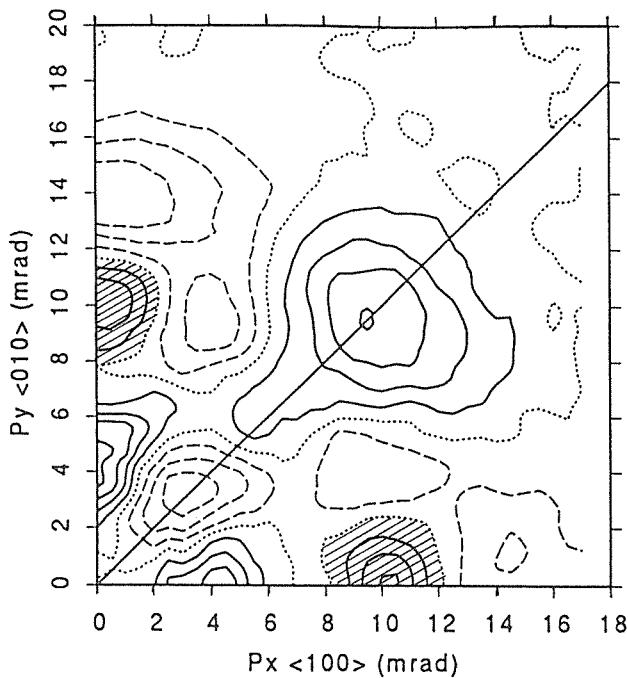


図 5. CoO の 2 次元角度相關異方性。等高線間隔は、ピークの 0.2% 毎。実線：正、点線：零、破線：負。ハッチの部分が問題にしている構造。

$4 \times 10^{-9}$  atm, 1150 °C で 4 日間焼鈍し、その後、真空中で徐冷し、表面層を化学研磨で落したものである。<sup>16)</sup> 相図から、Co 欠陥濃度は  $10^{-4}$  以下と推定される。従って、陽電子は、この欠陥の一部が凝集した（濃度は  $10^{-5}$  以下の）クラスターを検出している事になるが、これは、それまで金属などで確かめられていた陽電子の欠陥検出能力から見れば十分起こり得る事と考えられた。このように低濃度の欠陥を検出できる実験手段は、殆どなく、また、このような欠陥クラスターの存在を疑わせる事<sup>17)</sup>もあることから、我々は、この件により集中する事にした。

研究の方向としては、(1) この 2 次元角度相關の注目しているピーク構造の試料の欠陥濃度や温度依存性を調べる。(2) 他の物質系の測定を増やし、経験を積む事、等が考えられた。

先ず第一に、NiO について測定を行った。Ni-O 系には、 $\text{Ni}_3\text{O}_4$  という相はなく、遷移金属 1 酸化物系で陽イオン欠陥を最も少なくできるため、<sup>21)</sup> 欠陥捕捉零を狙うには、CoO よりも適している。試料は、Verneuil 法により育成された単結晶<sup>15)</sup>を、Ni 欠陥をできるだけ減らすため、アルミナるつぼ中の NiO + Ni 粉末に埋め込み、白金容器に真空封入し、1300 °C, 185 時間焼鈍し、5 時間で徐冷したものである。Ni 欠陥は非常に少い ( $10^{-5}$  以下) と考えられる。室温で、2 次元角度相關を測定した。異方性を図 6 に示す。等

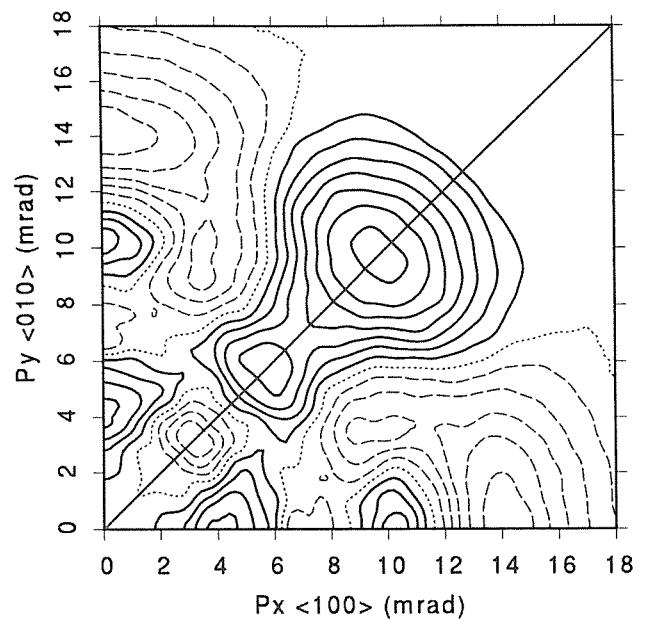


図 6. NiO の 2 次元角度相關異方性。等高線間隔は、ピークの 0.1% 毎。実線：正、点線：零、破線：負。

高線は、ピーク高の 0.2% 每である。図 5 の CoO に非常によく似ている。バルクの電子構造によると思われる異方性に関しては、それぞれの電子配置が、 $\text{Ni} 3\text{d} : (\text{d}\varepsilon)^6(\text{d}\gamma)^2$ ,  $\text{Co} 3\text{d} : (\text{d}\varepsilon)^5(\text{d}\gamma)^2$  であり、 $\text{d}\varepsilon$  的な異方性 (図 3.6 で <110> 方向の山) が Ni で強くなっている。CoO で [4 : 1] 欠陥クラスターに由来すると同定した <100> 方向 10 mrad 付近の山が、NiO にもほぼ同じ強度で存在している。

陽イオン欠陥濃度が CoO の場合より一桁以下低い筈であるので、この事実は、陽電子の欠陥クラスターへの捕捉率が非線型である（捕捉率が欠陥波度に比例していない）事を示している。即ち、このように低い欠陥濃度でも、捕捉率は飽和していくほぼ全ての陽電子が捕捉されていて、バルク完全結晶の、電子状態によると思われる異方性の構造は、欠陥クラスターに捕捉され、局在した陽電子波動関数の裾野が完全結晶の部分をサンプルする事によってもたらされているという可能性がある。勿論、上の実験事実を単純に受け止めるならば、問題にしているピークが欠陥濃度に依存しないので、このピークは欠陥に由来するものではないという可能性がでてきた。

次に、CoO 及び、NiO の同じ試料での低温 (15K) での測定を行なった。一般に、温度を下げると、（熱平衡的に欠陥濃度が変わる場合を除いて）陽電子の熱運動が抑えられ、欠陥への捕捉率が増え、データ中の欠陥成分が増えるはずである。測定の結果、異方性の

構造が極く僅かに尖鋭化するだけで、温度変化はほとんど見られず、問題にしているピークの増大は認められなかった。この事実は、やはり、上に述べた欠陥捕捉の飽和という考え方で説明が付くので、このピークが欠陥クラスターによるものではないと言える決め手にはならない。

次に、同じ結晶構造(NaCl型)のMgOの2次元角度相関測定を行った。異方性分布を図7に示す。 $\langle 100 \rangle$ 方向10mradにピークが見られ、この構造が主なものである。MgOでは、遷移金属イオンを中心とした点

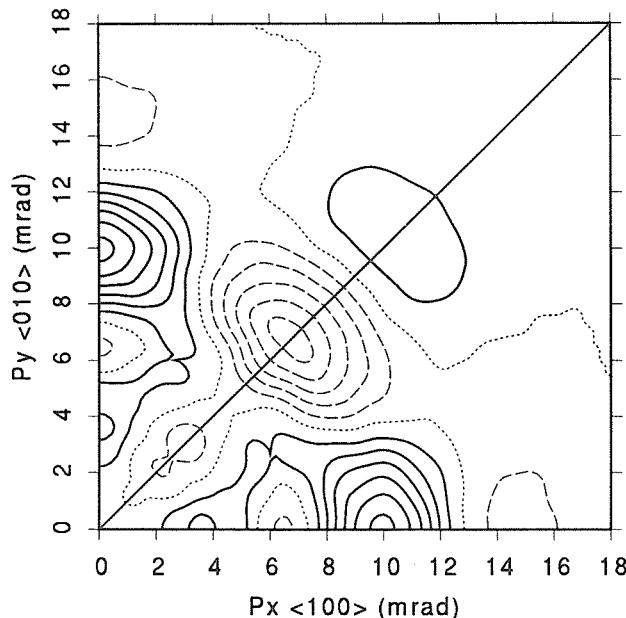


図7. MgOの2次元角度相関異方性。等高線間隔は、ピークの0.2%毎。実線：正、点線：零、破線：負。

欠陥クラスターの存在は考えられないので、この構造の成因を別の所に求めなければいけないことになった。MgOでは、欠陥の凝集は考え難いし、孤立欠陥では、このような構造は得られない。MgOバルクでは、陽電子と主に重なり合うのは、酸素の2p, 2s状態のみである。従って、遷移金属一酸化物の場合に、酸素2p状態は等方的であるとしてきたが、この点を疑って掛かる必要がでてきた。LCAO-MO fittingでO 2pと、Mg 2p, 3sとを基底に採り、解析を進めると、O 2pへの $\sigma$ 結合で、Mg 2pが1%, 3sが0.2%反結合的に(負符号で)混成しているとすれば、測定で得られた異方性構造が再現される(図8参照)ことが判った。<sup>18)</sup> Mg 2p, 3sは、原子状態としては高いエネルギーの状態なので、もしMgOの化学結合に共有結合性があれば、O 2pへは、結合的に(正符号で)混成する筈である。負符号での混成というこ

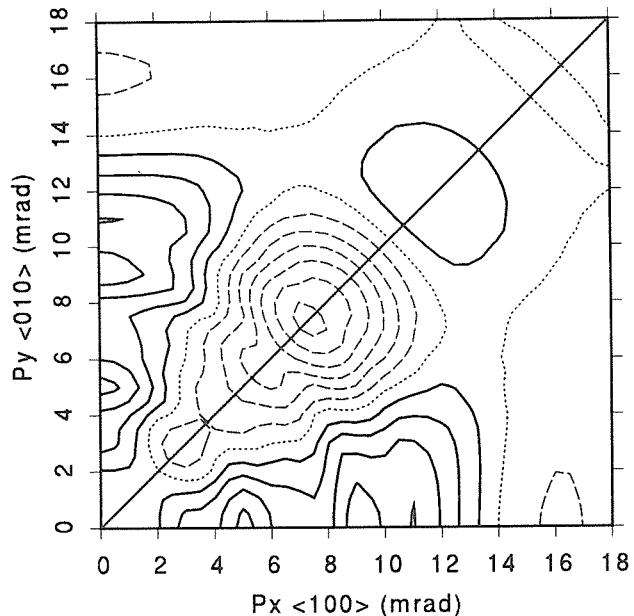


図8. LCAO-MO計算によるMgOの2次元角度相関異方性。等高線間隔は、ピークの0.2%毎。実線：正、点線：零、破線：負。

とは物理・化学的には、結合が共有性ではなく、イオン性である事を意味する。即ち、これらの軌道間の共有的な重なりをなくし、直交化するための、重なり積分再規格化<sup>19)</sup>によるO 2p殻の最近接結合方向(O-Mg)で縮もうとする変形である。

我々はこれ迄、結晶中の酸素2p閉殻は等方的であると考えてきた。しかし実は、結晶中の酸素2p閉殻は、イオン結合性によって変形しており、MgOでの測定と解析の結果から、我々が問題にしていた運動量異方性分布での $\langle 100 \rangle$ 方向1 mradのピークは、その変形を反映して起こっているものであり、NaCl構造の酸化物に共通のものである可能性が強くなった。

従って、CoOでも同様であろうと思われるが、Coは陽電子に対しより強い斥力potentialを与える。陽電子消滅に特有のこの効果は、定性的には、上記の重なり積分再規格化と同様な影響をもたらす。我々のLCAO formalismでは、これはO 2pのAO運動量関数を求める際に、AOが隣接のCoサイトの陽電子depletionとも重なる事による補正として取扱う。<sup>14)</sup> この様な重なりは、結晶中では数珠つながりになっており、MgOについて行ったような、酸素イオンを中心とする、クラスター・モデルでは、良い近似が得られない可能性がある。並進対称性を正しく採り入れたLCAO band計算によって、上に述べた2つの効果を定量的に調べる運動量分布異方性の解析を行った。

CoOでは、3d状態は、最初に述べたように、局在

的であり、バンド理論では取り扱えない。が、O 2 p 状態は、閉殻構造ではあるが、バンド的であると言われている。

LCAO バンド計算の詳細は、研究報告書第41号、第60号を参照して頂きたい。実は、この報告書に書いてあるように、我々は、既に、CoO の O 2 p, 2 s バンドの2次元角度相関を計算し、殆ど異方性のない分布を得ていた。『このように手数をかけて計算した 2 s, 2 p バンドの2次元角相関が、簡単に、O 2 s, 2 p の原子波動関数から計算したものと、余り違っていない事を書き添える』と報告している。<sup>31</sup> 今回改めて計算をやり直した結果、以前の計算に間違いがあり、今回は我々が問題にしていた異方性の構造をほぼ再現するような結果を得た。これを図9、図10に示す。これら2つの図の違いは、O 2 p のAOが隣接のCo サイトの陽電子depletionとも重なる事による補正<sup>41</sup>を採り入れたものと、入れないものであり、両者共に <100> 方向 10 mrad にピークが見られる。この事から、このピークは、プローブの陽電子がCo サイトから反発を受け排除されたために、生じたものではなく、CoO の O 2 p 電子がCo サイトから排除されたために、本来の電子運動量分布に存在するものである事が言える。従って、問題のピークは、CoO 中の欠陥構造からではなく、バルクの電子構造に由来することが、ほぼ確実になった。

このように、遷移金属一酸化物での2次元角度相関の結果の解釈が混乱した原因の一端についてコメント

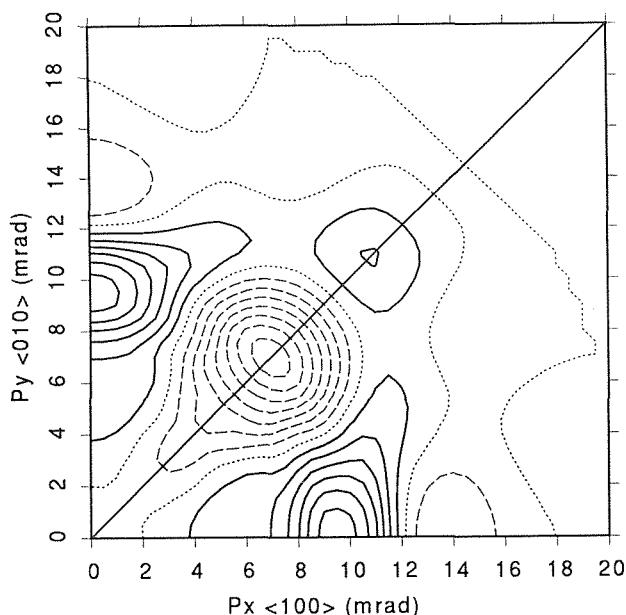


図9. LCAO-band 計算による CoO の酸素 2 p 状態の 2 次元角度相関異方性。(最近接原子間補正あり)。等高線の実線: 正, 点線: 零, 破線: 負。

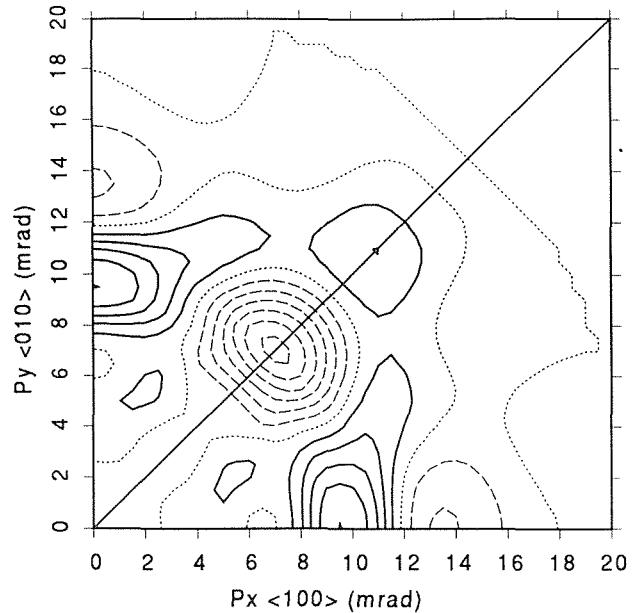


図10. LCAO-band 計算による CoO の酸素 2 p 状態の 2 次元角度相関異方性。(最近接原子間補正なし)。等高線の実線: 正, 点線: 零, 破線: 負。

する。上で述べたように酸素 2p 状態は、バンド理論による並進対称性を考慮した計算で取り扱うべきであろう。しかし、遷移金属 3d 状態はバンド理論で扱うことができず、LCAO-MO 等のクラスター計算に依らざるを得ない。従って、一つの測定の解析に、近似的度合いが異なる 2 種類の理論計算を用いなければならない。しかも、2 次元角度相関では、各電子状態がスペクトル分解されず、全て重なって得られる。この点に新奇な構造の帰趨を調べる際の困難がある。バンド理論でも遷移金属一酸化物について、新たな試みがなされており、バンドギャップが得られる計算もしてきた。今後、我々の結果を再現してくれるような理論計算の出現を望みたい。

これ迄は、Verneuil 法で育成した単結晶についての測定であったが、第2章で述べられたように、FZ 法による単結晶ができたので、測定した。X 線背面 Laue 法での観察によると、3 度以内程度の小傾角粒界をもつモザイク状の結晶であったが、2 種類の結晶の 2 次元角度相関の異方性を図11、図12 に示す。また、以前の Verneuil 法単結晶試料の再測定結果を図13 に示す。それぞれ統計精度以内で一致する結果である。FZ 法と Verneuil 法単結晶試料の違いは、2 次元角度相関分布そのものを較べた時、Verneuil 法単結晶には、零運動量を中心とする半値幅 2 mrad、強度は全体の 0.5% 程度の小さいピークが見られる点である。これを図14 に示す。このピークこそが欠陥によ

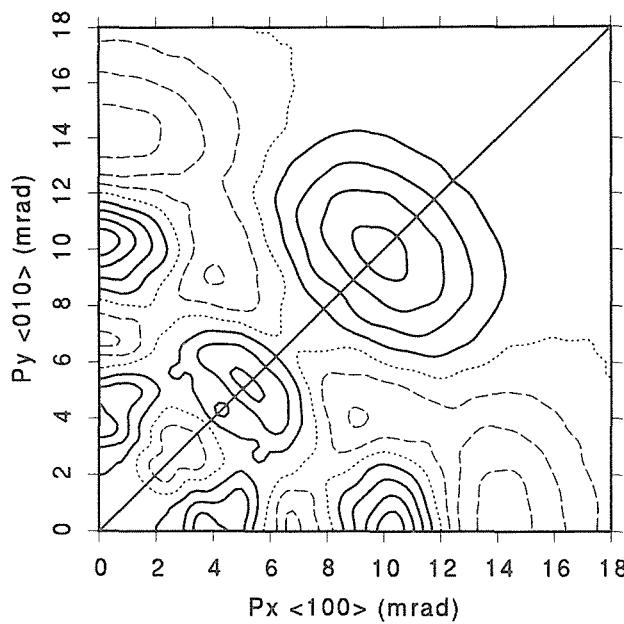


図11. FZ-CoO (試料1) の2次元角度相関異方性。  
等高線間隔は、ピークの0.1%毎。実線：正、  
点線：零、破線：負。

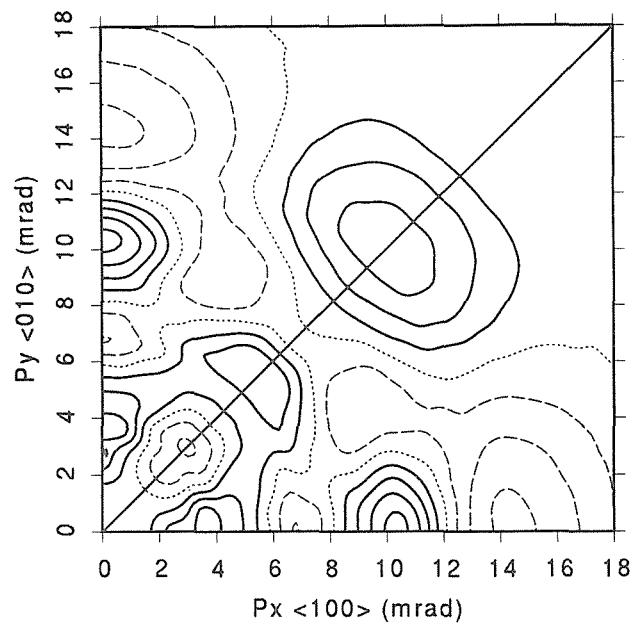


図13. Verneuil法CoO試料の2次元角度相関異方性。  
等高線間隔は、ピークの0.1%毎。実線：正、  
点線：零、破線：負。

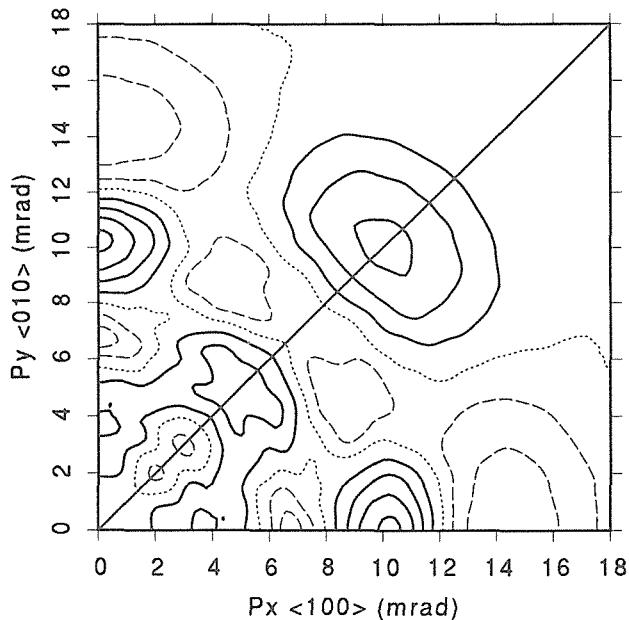


図12. FZ-CoO (試料2) の2次元角度相関異方性。  
等高線間隔は、ピークの0.1%毎。実線：正、  
点線：零、破線：負。

るものかも知れないが、詳細は不明である。

この節に関連したものとして、MnOの2次元角度相関の異方性を図15に示す。半閉殻のMn3d状態を反映して、その構造は小さく、異方性は、MgOのそれ(図7)と良く似ている。

以上に述べたように、問題にしていたピークは、

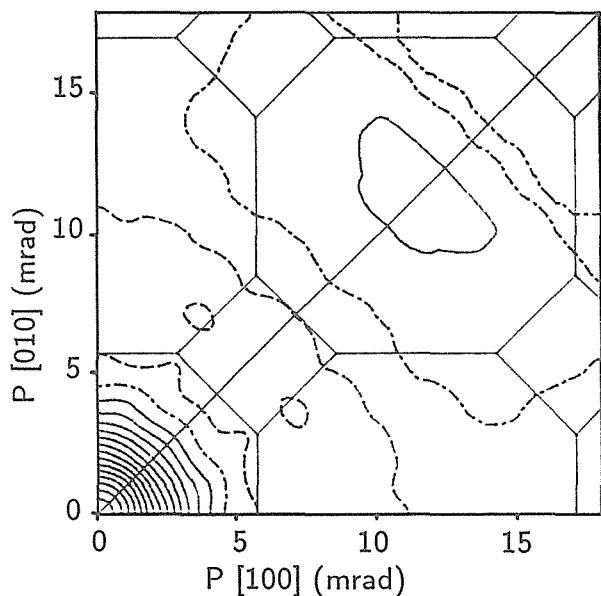


図14. Verneuil法CoO試料とFZ-CoO試料の2次元角  
度相関の差違。実線：正、鎖線：零、破線：負。

NaCl構造を持つ酸化物に共通に見いだされ、酸素2p状態のイオン結合性による歪みに由来するものである事がほぼ明らかになった。これで、我々がこれら酸化物の欠陥凝集構造を調べようとしていた手掛かりが失われた事になった。そのため、我々は以下のようの方針の変更を行った。(1)もしそれでも[4:1]クラスターがあるとすれば、それは、2次元角度相関にど

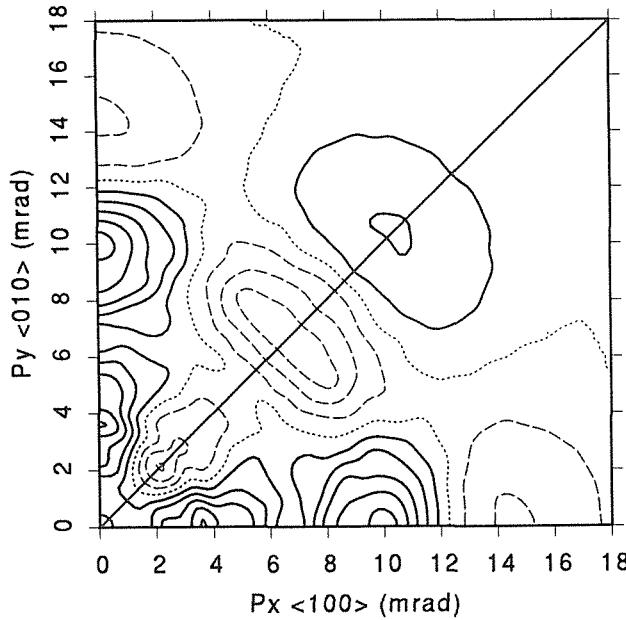


図15. MnOの2次元角度相関異方性。等高線間隔は、ピークの0.1%毎。実線：正、点線：零、破線：負。

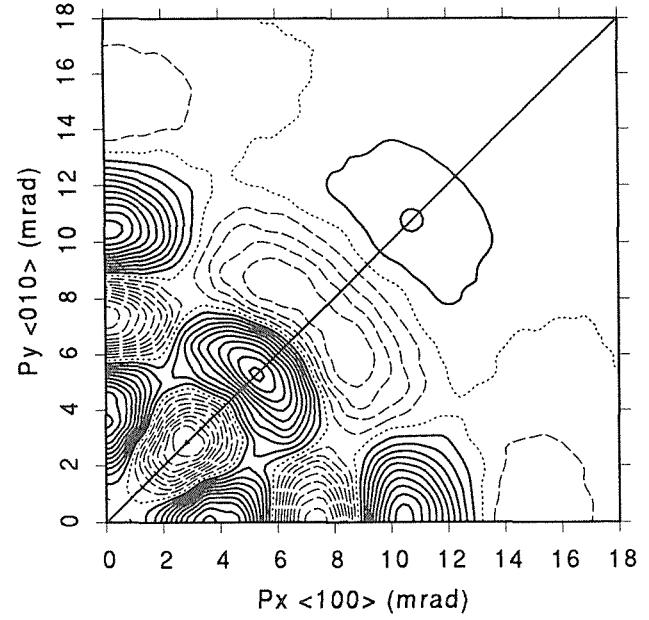


図16. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の2次元角度相関異方性。等高線間隔は、ピークの0.1%毎。実線：正、点線：零、破線：負。

の様な構造をもたらすか。この点を追求するために、[4:1] クラスターが Fe の4面体位置として、stoichiometric に存在するといえる Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetite) を調べ、この寄与を分離する。(2) 酸化物に較べて欠陥の制御がはるかに精密にできる、Si を始めとする半導体結晶を試料として、その中の欠陥の研究を進める。以下の節では、これらの研究について述べる。

#### 5.4 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の2次元角度相関と3次元運動量分布 再構成

Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) は、1分子当たり2個のFeイオンが酸素イオンに8面体的に囲まれたBーサイトを占め、1個のFe<sup>3+</sup>イオンが酸素イオンに4面体的に囲まれたAーサイトを占めている。Aーサイトは、前の節で問題にしていた[4:1]点欠陥クラスターと同じ構造をしている。即ち、wustite (FeO) の酸化が進み、Feイオンの欠陥が増え、[4:1]クラスターが導入され、遂には、規則的に並び、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のAーサイトになる、と考えられる。従って、前の節で失敗した[4:1]クラスターを更に追求しようすれば、magnetiteのAーサイトを調べても良いと考えられる。Magnetiteの陽電子消滅2次元角度相関の異方性<sup>20)</sup>を図16に示す。一酸化物に比べると異方性の構造はかなり強い。この構造から、8面体位置のBーサイトの寄与(これは、8面体位置のみからなるFeOのデータで推定する⇒FeOは欠陥の少ない単結晶が得られな

いので、FeOのデータをMnOとCoOの平均で代用する)を差し引くと、Aーサイト即ち、[4:1] クラスターの運動量分布構造が得られるはずである。実際、図16を、例えば、図11と較べれば、幾つか対応する構造が見出される。しかし、ここで、前節の場合と同じ問題点がある。即ち、上の議論は酸素2s、2p状態が等方的であるという仮定の上で成り立つ。しかし、前節で見たように、この仮定は正しくない。しかも、一酸化物の場合、酸素イオンは8面体位置にあり立方対称性を持つが、magnetiteの場合は、酸素イオンは各々或る一つの<111>を軸とする3回対称性しか持たず、より複雑に歪んでいる可能性がある。これ迄は、簡単のために、2次元角度相関の<100>投影のデータのみについて議論を進めてきた。しかし、実際には<110>、<111>等の他の結晶主軸方向の投影データも測定し、それらについても検討してある。上に述べた複雑さに対応するためには、それでも不十分であり、より詳細なデータが必要になる。そのために、種々の投影方向の2次元角度相関データから運動量分布本来の3次元分布を求める方法を開発した。

近年特に医療診断の分野で目覚しく発展したCT (computed tomography) の手法<sup>21)</sup>を適用すれば、幾つかの射影2次元データから3次元の分布を再構成できる。陽電子消滅法の場合にも、これ迄既に、3次元 Fourier 変換・逆変換に基づいた Radon 変換<sup>22)</sup>による幾つかの方法が考案されている。即ち、filtered back

projection法,<sup>23, 24</sup> 球面調和関数展開法,<sup>25</sup> 3次元補間と直接3次元FFT(高速Fourier変換)による方法<sup>26</sup>等である。

これらは主に、できるだけ少ない数の投影で再構成することに力点を置いており、測定する結晶の対称性を用いてデータを空間に再配置している。しかし、本研究では、むしろ、高精度の測定を目的にしており、データから結晶の運動量分布の対称性を調べることも考えられる。また、欠陥を含む場合には、バルクの結晶とは異なる対称性がもたらされることもあり得る。従って、対称性や内挿に余り依存しない新たな3次元再構成法を開発した。<sup>27</sup>

通常の測定では、一対の $\gamma$ 線検出器を結ぶ線(投影方向)に垂直な方向から陽電子を入射させ、試料結晶の面をこれに垂直に向ける。投影方向の変更は、陽電子の入射方向を軸にして試料を一定角度回転することにより行う。従って、このような測定操作を記述する最も自然な3次元空間座標は、円筒座標である。Radon変換を円筒座標系で記述すれば、動径方向の変換はFourier-Bessel変換になり、他の2次元は標準的なFourier変換になる。従って、これら2次元は、FFTが使える。しかし、Fourier-Bessel変換は、非周期的な振動関数であるBessel関数を含んでいるため等間隔分点のデータを変換する際に、数値積分の精度を確保する事が難しい。それで、更に、この変換をFourier空間で見積もり、Fourier-cosine変換と、Bessel関数とcosine関数の積分を解析的に処理する事によりこの難点を解決した。

この方法を用いてmagnetiteの電子-陽電子の3次元運動量再構成を行った。単結晶{110}面内<100>方向から<110>方向迄、10度毎に合計10点の二次元角度相関測定を行った。各点 $3 \times 10^7$ カウント以上を集積した。{110}面内の2回対称性と反転対称性(magnetiteの結晶では、実空間には反転対称性がないが、運動量空間では、時間反転対称性により反転対称性がある)を用いて、Fourier-Bessel変換による3次元運動量分布の再構成を行った。得られた3次元分布を結晶対称性を用いて運動量空間で再配置して、精度を上げた。この際、3次元空間の等間隔分点上の値を求めるに当たって、円柱座標の主軸に近い領域ではデータが密にあり、遠い領域ではデータが疎になる。従って、密な領域では、最小2乗法で、疎な領域では内挿法で、中間領域では、両方法が滑らかに接続するような形で値を求める工夫をした。また、再配置をした値の平均値を求める際も情報量の重みが正しく採り

入れられるような方法を採った。図17に3次元分布の異方性を、(010)面と(110)面上の等高線図として示す。結果は、以前に求められていたmagnetiteの運動量空間でのスピン密度分布の結果とかなり異なっており、やはり、先に述べた、異方的な酸素の寄与が大きいと考えられる。

初めに述べた議論を進めるために、CoO及びMnOの3次元運動量分布再構成を目指して、各々半年づつ

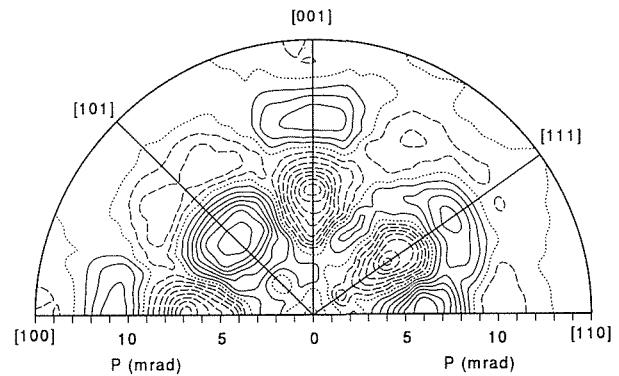


図17.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の2次元角度相関から再構成された3次元運動量分布の(010)及び(110)面上の異方性。等高線の実線：正、点線：零、破線：負。

をかけて19方向からの投影の2次元角度相関のデータを取った。しかし、magnetiteに較べ、それらの異方性構造があまりにも小さいため、3次元再構成処理の結果は、データの統計誤差や、測定装置の経年変化や、停電前後の変化による系統誤差を強調するだけになってしまい、失敗した。従って、この方向の研究を先に進めることができなかった。より精度を上げた実験を計画している

強磁性または、フェリ磁性の試料をRI線源からの陽電子線に平行及び、反平行に磁化して、陽電子消滅ガンマ線角度相関を測定すれば、スピンに依存した運動量分布が得られる。<sup>10</sup> 上に述べた3次元運動量分布の測定に用いた試料をスイスジュネーブ大学で測定してもらった結果を図18に示す。測定磁場は、3テスラで、温度は174K(高温相)である。我々の装置には試料を磁化するための超伝導マグネットが装備されていないので、このような測定はできない。解析法などは、より細かい議論<sup>28</sup>になるので、ここでは割愛する。これらの測定に用いられた試料を提供して頂いた九大の白鳥先生、東大物性研の東堂さん、無機材研の木村氏に、また、スピン依存の測定をして頂いたジュネーブ大学のA. A. Manuel氏に感謝する。

## 5.5 2 D-ACAR による Si 中の点欠陥の研究

Si は、陽電子消滅法による検出限界 ( $10^{-9}$ ) 以下の欠陥しかない単結晶試料が手に入り、しかも、この試料に電子線照射する事によって、任意の濃度の点欠陥を導入できる。単原子空孔は、室温以下の低温で動き anneal out されるが、複原子空孔 ( $V_2$ ) は、300 °C まで安定であり、エネルギー・ギャップ内に電子捕獲の 3 つのレベルを持つ。ボロン B や、燐 P のドーピングによって、Fermi レベルを調節すれば、この空孔を  $V_2^+$ ,  $V_2^0$ ,  $V_2^-$ ,  $V_2^{2-}$  のうちの何れかの荷電状態にすることができる。点欠陥ードーパントイオン対ができることがあるが、250 °C 以下の温度で anneal out することができる。<sup>19)</sup> 以上の事から、陽電子消滅法を欠陥研究に適用する際に、Si は格好の試料であると言える。

CoO の [4 : 1] 欠陥クラスター問題が一段落したので、Si 中の点欠陥を陽電子寿命測定によって研究<sup>30)</sup>していた東北大学金属材料研究所の長谷川氏のグルー

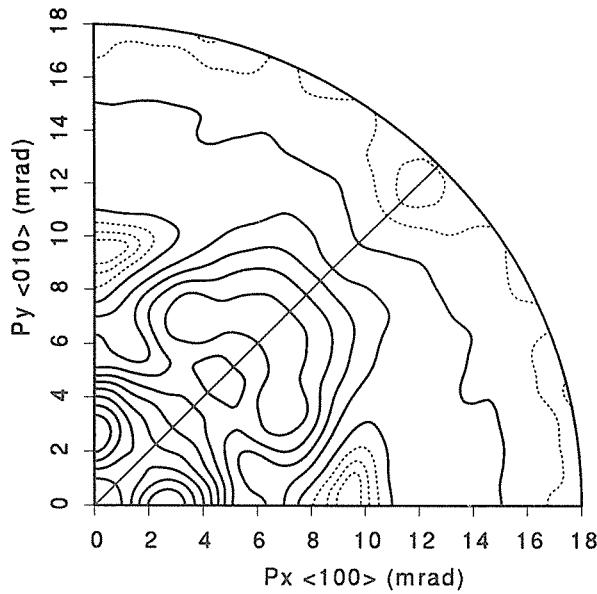


図18.  $Fe_3O_4$  のスピン依存の 2 次元角度相関異方性。等高線の実線：正、点線：零、破線：負。

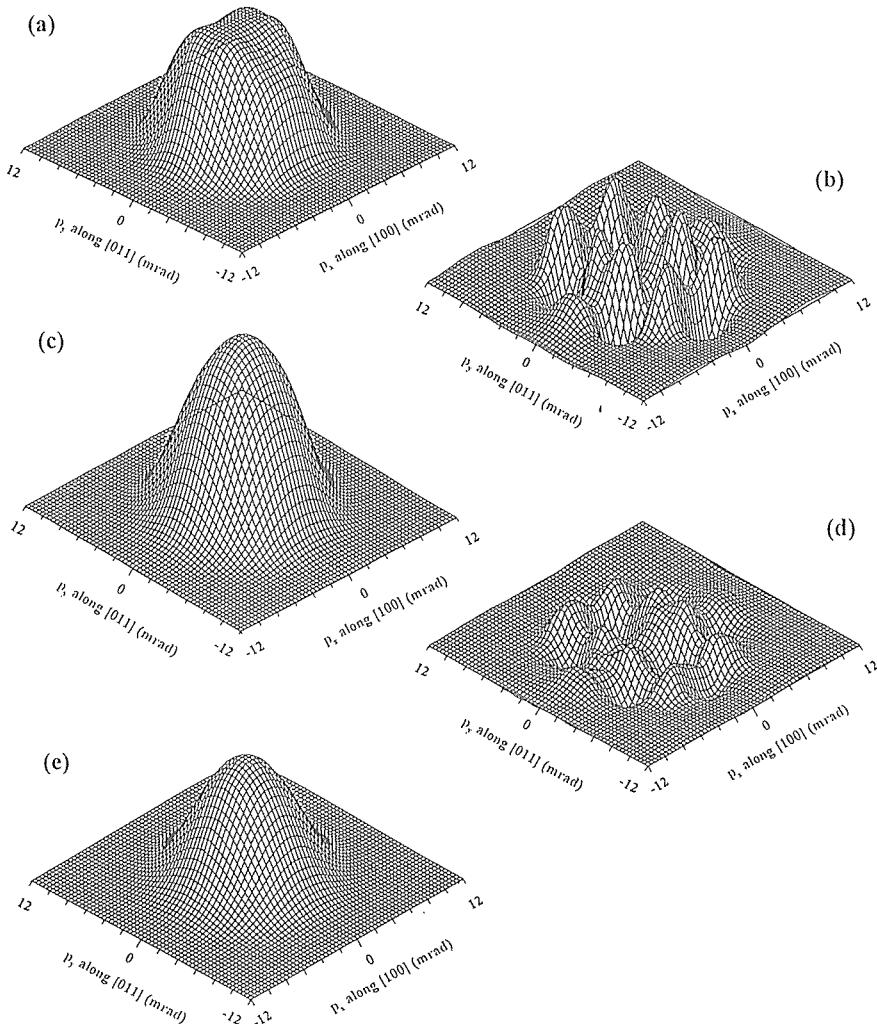


図19.  $Si <011>$  軸投影の 2 次元角度相関と異方性。(a) 未照射 Si 試料の 2 次元角度相関、(b) その異方性、(c)  $V_2^0$  試料 15K での 2 次元角度相関、(d) その異方性、(e)  $V_2^0$  捕捉成分の 2 次元角度相関 (c から a を d : b の割合だけ引いたもの)。

と共同研究し、試料の提供を受けることにした。目的は、CoOの[4:1]欠陥クラスターの場合と同様、これらの欠陥に捕捉された陽電子をプローブにして、各欠陥まわりの電子構造と、格子緩和についての情報を得るためである。

+1から-2までの荷電状態をとる複空孔を含む試料のうち、陽電子捕捉が起こる0, -1, -2の荷電状態( $V_2^0$ ,  $V_2^-$ ,  $V_2^{2-}$ )の3種の試料と未照射の試料について15, 100, 200, 295Kの温度で2次元角度相関を測定した。<sup>31, 32)</sup>全ての複空孔試料で、角度相関の異方性分布は、その形は変わらず、強度が変化(低温で強度が減少)するだけである事が見いだされた。図19に於いて、未照射Si試料の2次元角度相関(a)の電子構造に由来する異方性(b)に注目して、各試料、各温度での2次元角度相関(例えばc)の異方性(d)の大きさの(b)に対する割合(バルク成分)を求め、(c)から(a)をこの割合だけ差し引き、残りの原子複空孔に捕捉された陽電子からの分布(e)を求める。<sup>33)</sup>

図20にこのようにして求めた $V_2^0$ ,  $V_2^-$ ,  $V_2^{2-}$ 試料の空孔捕捉成分の強度の温度変化を陽電子寿命測定から求めた捕捉成分強度と比較する。低温で両者の一致が良くないが、これは、寿命測定では第2寿命成分が大きくなると、2つの寿命成分の分離が難しくなるためであると思われる。角度相関測定の方は、その様な困

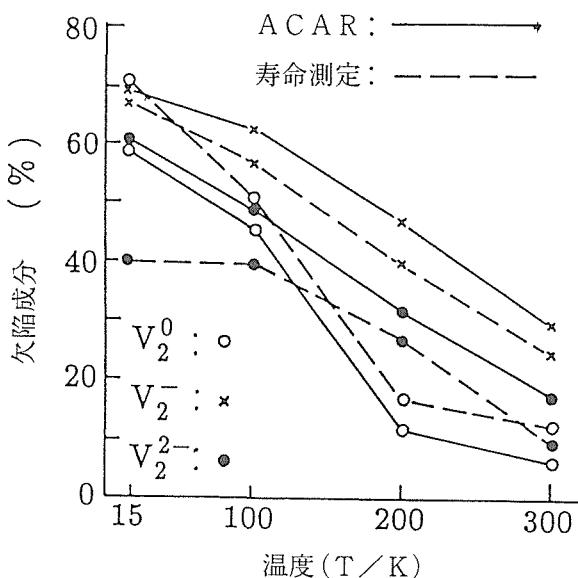


図20. Si中の欠陥捕捉成分強度の温度依存性。

難はない。但し、バルクの電子構造に由来する異方性は、全て自由な陽電子のバルク成分であると仮定しているが、第3節で述べたように、欠陥に捕捉された陽電子もその裾野で、完全結晶の部分をサンプルしてい

るという可能性もある。この点は、今後空孔捕捉成分100%の試料で実験的に検討できると考えられる。

複空孔の濃度は、 $V_2^0$ ,  $V_2^-$ ,  $V_2^{2-}$ 各々、6, 0.1, 0.016ppmであるが、室温で6, 28, 17%, 15Kでは57, 69, 58%の陽電子が複空孔で消滅している。<sup>34)</sup>欠陥の荷電状態によって、単位濃度あたりの欠陥捕捉率が大きく違うことが判った。検出限界を1%とすれば、15Kでは、 $V_2^{2-}$ については、 $3 \times 10^{-10}$ の濃度まで検出できる事になる。

欠陥の荷電状態によって、捕捉率が大きく違う一方、捕捉された陽電子からの分布(図19-e)自体は、荷電状態に殆ど依存せず、ほぼ等方的であることが判った。これは、⟨111⟩方向に配向している複空孔が、4種類の取りうる方向に等分布して、本来の異方性を打ち消しあっているためと考えられる。この点を調べるため、試料に圧縮応力をかけて複空孔を(011)面内に配向させた $V_2^-$ 試料を作り、複空孔成分の異方性が求められた。<sup>31, 32)</sup>これを図21に示す。ここには、この欠陥周りの電子状態の情報が含まれているはずであるが、その解析には、対応する理論計算が必要である。

GaAs中の欠陥に関しては、この研究とほぼ同時にジュネーブ大学とフィンランド工科大学の共同で2次元角度相関による研究<sup>35-37)</sup>が始まった。更に、この

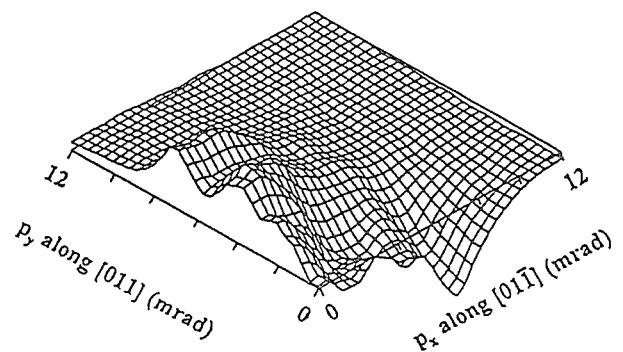


図21. Si中の(011)面内に配向した $V_2^-$ 複空孔捕捉成分の2次元角度相関異方性。

うちAs欠陥( $V_{As}^-$ )に捕捉された陽電子については、Car-Parrinello法による計算<sup>38)</sup>がなされた。陽電子が欠陥を更に歪ませている事が明らかにされ、面倒ではあるが、新しい分野が拓かれつつある感がする。

## 参考文献

- 1) N.F. Mott: Proc. Phys. Soc. **A62** (1949) 416.
- 2) 田部浩三, 清山哲郎, 笹木和雄編: 「金属酸化物と複合酸化物」講談社 (1978) p.254.
- 3) 無機材研研究報告書第41号「水素タングステンブロンズに関する研究」(1984) p.58.
- 4) T. Chiba and T. Akahane: Positron Annihilation (Proc. ICPA-8, ed. L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens and D. Segers, 1989, World Sci., Singapore) p.843.
- 5) M.R. Thuler, R.L. Benbow and Z. Hurych: Phys. Rev. **B27** (1983) 2082.
- 6) A. Fujimori and F. Minami: Phys. Rev. **B30** (1984) 957.
- 7) G.A. Sawatzky and J.W. Allen: Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 2339.
- 8) J. Zaanen, G.A. Sawatzky and J.W. Allen: Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 418.
- 9) T. Chiba and N. Tsuda: Appl. Phys. **5** (1974) 37.
- 10) T. Chiba: J. Chem. Phys. **64** (1976) 1182.
- 11) A.M. Stoneham: Adv. Phys. **28** (1979) 457.
- 12) 科学技術振興調整費「新ビーム技術による高性能機能材料の分析・評価技術に関する研究」第Ⅰ期成果報告書(平成2年, 科学技術庁研究開発局) p.148.
- 13) C.R.A. Catlow, W.C. Mackrodt, M.J. Norgett and A.M. Stoneham: Phil. Mag. **40** (1979) 161.
- 14) 無機材研研究報告書第60号「酸化ニッケルに関する研究」(1989) p.35
- 15) 中住讓秀: 「単結晶工学ハンドブック」(共立出版, 1971) p.892.
- 16) J. Castaing, M. Spendel, J. Philibert, A. Domingues Rodriguez and R. Marquez: Rev. Phys. Appl. **15** (1980) 277.
- 17) D. Schuster, R. Dieckmann and W. Schweika: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **93** (1989) 1347.
- 18) T. Chiba: J. Phys. Chem. Solids **53** (1992) 1677.
- 19) J. Hubbard, D.E. Rimmer and F.R.A. Hopgood: Proc. Phys. Soc. **88** (1966) 13.
- 20) T. Akahane and T. Chiba: Mat. Sci. Forum **175-178** (1995) 871.
- 21) R.A. Crowther, D.J. DeRosier and A. Klug: Proc. Roy. Soc. London **A317** (1970) 319.
- 22) 例えは, 木村英紀: 「Fourier-Laplace 解析」岩波講座 応用数学 (岩波書店, 1993) p.33.
- 23) F. Sinclair, W.S. Farmer and S. Berko: Proc. ICPA-6 (North-Holland, 1982) p.322.
- 24) A.A. Manuel: Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 1525.
- 25) L.M. Pecora: IEEE Trans. Nucl. Sci. **34** (1987) 642.
- 26) R. Suzuki and S. Tanigawa: Proc. ICPA-8 (World Sci., 1988) p.626.
- 27) 科学技術振興調整費「新ビーム技術による高性能機能材料の分析・評価技術に関する研究」第Ⅱ期成果報告書(平成3年, 科学技術庁研究開発局) p.124.
- 28) T. Chiba and A.A. Manuel: Proc. Int. Workshop on the Use of Ultra-Short Wavelength Photons and  $\gamma$ -rays for High-Precision, High-Resolution Analysis of Electronic States of Solids, HASYLAB-DESY, Hamburg, (in press).
- 29) 例えは, F. Bridges, G. Davis, J. Robertson and A.M. Stoneham: J. Phys. Condens. Matter **2** (1990) 2875.
- 30) A. Kawasuso, M. Hasegawa, M. Suezawa, S. Yamaguchi and K. Sumino: Hyperfine Interact. **84** (1994) 397.
- 31) T. Chiba, A. Kawasuso, M. Hasegawa, M. Suezawa, T. Akahane and K. Sumino: Mater. Sci. Forum **175-178** (1995) 327.
- 32) M. Hasegawa, A. Kawasuso, T. Chiba, T. Akahane, M. Suezawa, S. Yamaguchi and K. Sumino: Appl. Phys. **A61** (1995) 65.
- 33) M. Hasegawa, T. Chiba, A. Kawasuso, T. Akahane, M. Suezawa, S. Yamaguchi and K. Sumino: Mat. Aci. Forum **196-201** (1995) 1481.
- 34) 千葉利信: 日本金属学会報「までりあ」 **35** (1996) 122.
- 35) R. Ambigapathy, A.A. Manuel, P. Hautojarvi, K. Saarinen and C. Corbel: Phys. Rev. **B50** (1994) 2188.
- 36) A. A. Manuel, R. Ambigapathy, P. Hautojarvi, K. Saarinen and C. Corbel: J. de Phys. **IV 5** (1995) C1-73.
- 37) A.A. Manuel, R. Ambigapathy, K. Saarinen, P. Hautojarvi and C. Corbel: Appl. Surf. Sci. **85** (1995) 301.
- 38) L. Gilgien, G. Galli, F. Gygi and R. Car: Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 3214.

## 6. 単色陽電子ビームを利用したキャラクタリゼーション手法の研究

### 6.1 はじめに

材料の挙動を正確に把握したり、新材料創製に必要な知見を得るためにには、微視的なレベルにおける分析・評価技術を発展させることが重要である。このためには、既存の技術の高度化を図るだけでなく、これまで用いられてこなかった現象を利用したキャラクタリゼーション手法を開発することが必要である。陽電子は電子の反粒子であり正の電荷を持っているために、材料中の欠陥特に実効的に負に帯電した欠陥に捕捉され易いという性質を有している。このことは既によく知られており、これまでにも材料中の陽電子の消滅特性の測定から、その材料での格子欠陥生成エネルギーを推定するような研究が数多く行われている。特に陽電子が空孔型欠陥に捕獲される確率は非常に高く、陽電子を用いる方法は、他の格子欠陥の研究手法と比較してもはるかに高感度である。また、材料中に打ち込まれた陽電子が材料の表面に到達すると、材料中にいるよりも外部にいる方が低いエネルギー状態をとることができるために、材料表面から再放出される現象がある。この現象は電子などでは見られない陽電子に特徴的なものであり、最表層の状態に依存するので、表面の状態に敏感な新しい解析手段になり得る可能性をもっている。更に、この再放出の現象と陽電子が欠陥に捕捉され易いという性質を組み合わせると、材料表面近傍における欠陥の評価のための手法が開発できる。本研究においては、キャラクタリゼーションの手法として高い可能性を秘めた陽電子を、ビームとして利用していくための技術的な基礎作りを試みた。

本研究は、平成3年度から平成5年度に行われた、国立機関原子力試験研究費による「陽電子の再放出を利用した分析技術の開発に関する研究」及び平成6年度から平成10年度までの計画で進行中の原子力基盤クロスオーバー研究「高効率陽電子減速材の開発に関する研究」と平行して実施されたものである。これらの研究とは、きわめて関連が深く、実験等を行う際には、ほとんど区別することなしに研究を進めてきたので、ここでの記述についても、これらの研究課題との分離は特に意識していない。

### 6.2 ハイブリッド型陽電子ビームの試作に関する研究

陽電子ビームはキャラクタリゼーションの手法として高い可能性を有しているが、それを実用化するためには、様々な問題点が残されている。陽電子は、電子と異なり、容易に得られるものではなく、また、その発生や消滅の際に放射線を発生するため、低エネルギー陽電子の生成、輸送、ビーム操作などについて電子ビームの場合とは異なる技術の開発が必要である。単色陽電子の発生方法としては、放射性同位元素を用いる方法と対生成で発生する陽電子を用いる方法があるが、実験のやりやすさ・ビームの安定度などの観点から、放射性同位元素を用いる方式を採用した。放射性同位元素の $\beta$ 崩壊で発生する陽電子は、数百 keV にわたる広いエネルギー分布を持っており、これを電子ビームの場合のように、モノクロメータを用いて単色化したのでは、強度が著しく低下してしまう。このため、単色陽電子の生成には、陽電子に特徴的な再放出現象を利用する。高速の陽電子を物質に入射すると、陽電子は、電子の励起等により急速にエネルギーを失い、熱エネルギー程度になって、物質中を拡散する。タンゲステンなど幾つかの物質では、陽電子の仕事関数が負であるので、拡散中にたまたま表面にやつてきた陽電子は、仕事関数分のエネルギーをもって再放出される。この現象により低速の陽電子を生成する。この低速陽電子の生成部の周辺は、消滅 $\gamma$ 線などによる、バックグラウンド放射線が強ないので、低速陽電子をターゲットの位置まで輸送する必要がある。これまで、この陽電子の輸送には二つの方式が用いられてきた。一つは、ビームの方向に沿った磁場を印加して、陽電子が拡散してしまうのを防ぐ方式で、装置が簡単で実施しやすい・輸送効率が高いなどの利点を有している。しかし、この方式ではターゲットの周辺にも磁場が存在することになるので、散乱陽電子の角度分布を測定するような実験はできない・磁場の存在のためにさらにビームを絞って輝度を上げる手法が使えないなどの欠点も持つ。他方、静電場を用いて陽電子を輸送する方式には、このような制約は無いものの、静電レンズの設計・製作が必要である・輸送効率が低いなどの問題があった。最初は磁場で輸送し、途中から静電場方式に切り替える所謂ハイブリッド方式が可能であ

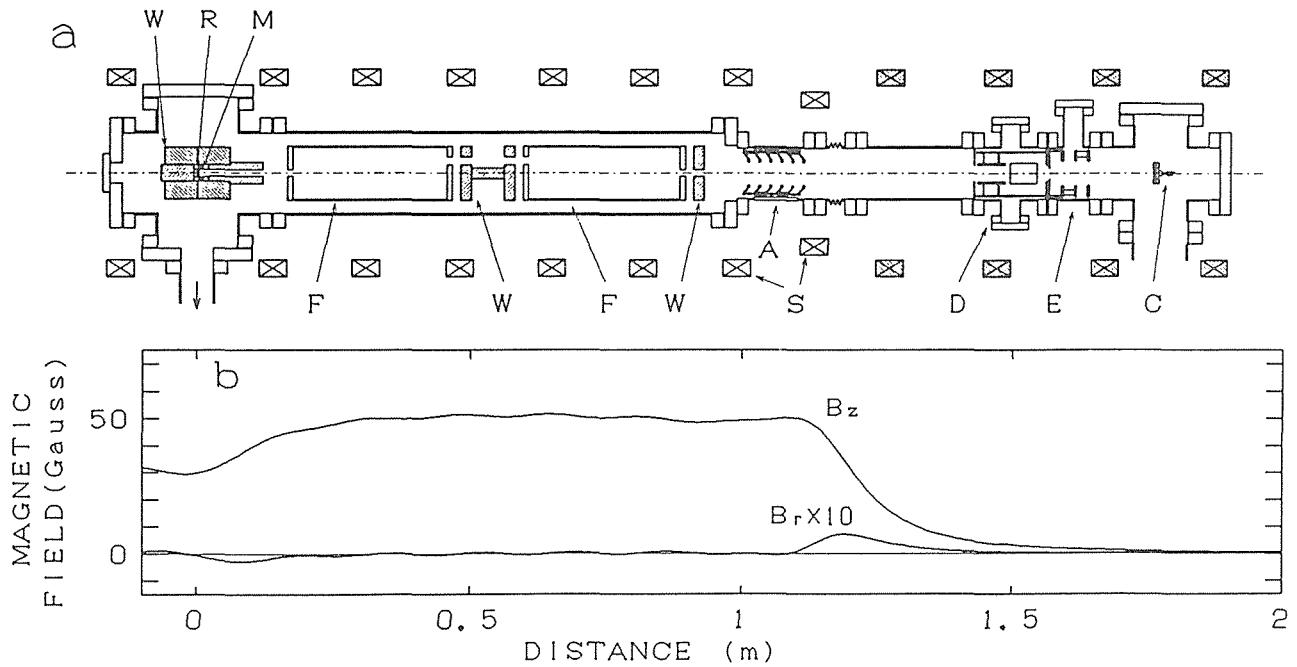


図1. a) 装置の模式図。R:放射性同位元素, M:減速材, W:タンゲステン合金遮蔽, F:E×Bフィルタ, S:ソレノイド, A:加速管, D:偏向器, E:インツエル・レンズ, C:検出器  
b) 図a) のハッチングを施したソレノイドに電流を流さない場合の磁場分布。 $B_z$ :ビームラインの軸方向の成分,  $B_r$ :ビームの軸から5 mm離れた位置でのビーム軸に垂直な成分。

れば、これまで用いられてきた二つの方式の利点を活かすことができる。特に、粒子加速器を用いて対生成を行わせ、更に高強度の陽電子ビームをつくろうとする際には有効であろう。このような考え方に基づいて、ハイブリッド方式の評価を行った。<sup>1)</sup>

ハイブリッド方式の場合には、陽電子を加速して、磁場から無磁場の領域に引き出す時の効率やビーム径の変化が重要な要素である。陽電子を磁場から引き出す方式の可能性を検討するための実験装置を図1に示す。陽電子源としては、放射性の<sup>22</sup>Naを、減速材としては、よく焼鈍されたタンゲステンの多結晶箔を用いている。<sup>22</sup>Naからの $\gamma$ 線および消滅 $\gamma$ 線を遮蔽するために、この高速陽電子から低速陽電子への変換部はタンゲステン合金および鉛で遮蔽されている。図のFの部分はE×Bフィルターであり、磁場と直交する方向に電場を加えることにより低速の陽電子のビームを曲げ、高速の陽電子や $\gamma$ 線がターゲットに到達できないようにしている。図のAは絶縁部であり、陽電子がここで加速される。陽電子はCの位置に置かれたセラトロンで計測された。検出部の直径は10mmである。陽電子以外に電子を用いた実験も行った。この場合は放射性同位元素およびタンゲステン箔のかわりに熱フィラメントを置き、検出にはファラデーカップと蛍光板を用いた。磁場からの引き出しの実験の際は、図1

でハッチングを施してあるソレノイドをオフにして、計数を行い、すべてのソレノイドをオンにした場合との比を引き出しの効率と考えた。

50ガウスの磁場から陽電子を引き出した場合の効率の測定結果を第2図に示す。白丸は、図1 Eの部分

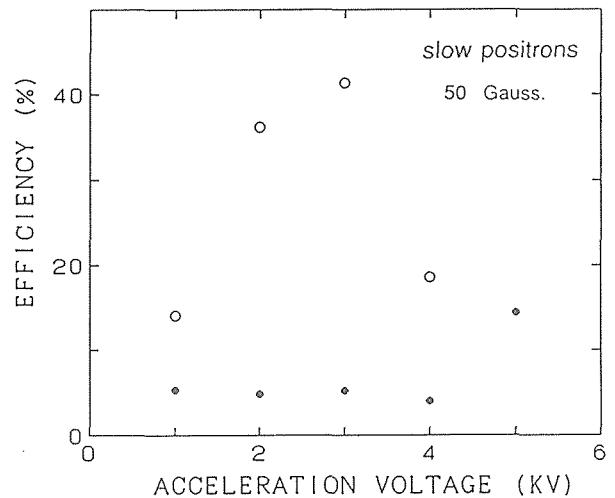


図2. 磁場からの引き出し効率(陽電子の場合)

のインツエル・レンズを使用した場合の効率を、黒丸はレンズを使用しない場合の効率を示す。レンズを使用した場合、3 keVの加速で、40 %以上の引き出し効率が得られており、ハイブリッド方式が十分可能

であることが明らかになった。加速電圧を3 keV以上に上げたときに、引き出し効率の低下が観測された。これは、理論的な予測と反することであり、電場と磁場の位置調整が十分でなかったためと考えられる。実際、電子を使用した実験において、蛍光板でビームの位置を観測しながら、加速部以降のソレノイドの電流を、段階的に減らしていくと、ビームの径が大きくなつて来るだけでなく、ビームの位置が、中心軸からずれていつてしまつ現象が観測された。これは、磁場と加速電場の方向が完全には一致していないことを示すものである。この調整を完全に行つることは、非常に困難で、測定に際しては図1 Dの偏向電極を用いてビームの位置合わせを行つた。この位置調整は、加速電圧が上がるほど困難になる傾向があり、これが加速電圧を上げた場合に、陽電子の計数率がかえつて低下してしまつたことの理由であると思われる。電子を用いた場合の実験結果の例を図3に示す。おおまかに傾向は

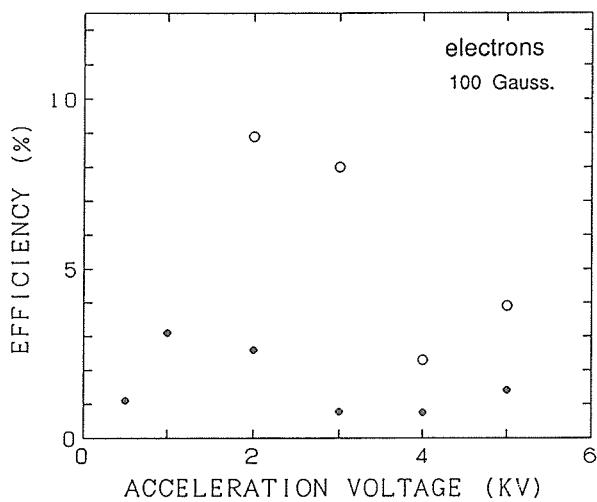


図3. 磁場からの引き出し効率(電子の場合)

陽電子の場合と同様であるが、引き出し効率としては、もっとも良い場合でも10%程度であり、陽電子の場合よりかなり悪い。この理由の一つは、図2の実験で陽電子は50ガウスの磁場から引き出されたのに対し、図3の実験では、100ガウスの磁場から引き出されていることが上げられる。ここに示していない他の実験でも、陽電子や電子が生成する場所の磁場が弱いほど引き出しの効率がよくなつことが観測されており、このことは、理論的な予測とも合致している。ただし、ある程度以下に磁場を小さくしていくと、陽電子がビームの軸から拡散していく傾向が強まってくるため、小さくすることには実用的には限界がある。今回の実

験装置で、検出器の位置まで磁場を保持した場合、100ガウスと50ガウスでは、陽電子の強度はあまり変わらなかつたが、25ガウスまで下げるとき、明らかに強度の低下があつた。第二の理由としては、エネルギーと位置の分布の差が考えられる。きちんとした測定は行つてないが、電子の発生は熱フィラメントによつているために、エネルギーと位置の分布が、陽電子の場合より広い。このことが、加速したり、レンズをもちいて収束させようとした場合に有意の差になつたものと思われる。

ハイブリッド型のビームの場合、低速陽電子の生成部の磁場が弱い方が、ビームの特性が良くなる傾向が見られたので、低速陽電子の生成をほとんど磁場のないところで行つ方式も試験してみた。この場合、いわば、磁場のある部分は、全体として一つのレンズのように振る舞うことが予想された。低速陽電子の生成を磁場のほとんどない領域で行つための装置を図4に示す。図には示していないが、装置全体の周囲にヘルムホルツコイルを設置し、地磁気の影響などを最小限にするようにつとめた。低速陽電子の発生部には磁場がかけられていないので、陽電子を電場で引き出すとともにレンズを用いて収束してやる必要がある。図5に、低速陽電子発生部の断面を示す。図中のRは放射性同位元素<sup>22</sup>Naであり、Mは減速材である。各部の電位を変化させて実験を行つてみたが、典型的な例では、アノードAに対して、放射性同位元素と減速材が400V、引き出し電極Gが397V、レンズ系のWが370V、Sが310V程度になつてゐる。この装置で、磁場からの引き出しを行つたところ、3kVの加速で、磁場からの引き出し効率として、AINツェルレンズを用いた場合で45%，AINツェルレンズを用いない場合で20%の値が得られた。この値は、AINツェルレンズを用いた場合については、低速陽電子の発生部を磁場中に置いた場合とそれほど違つてないが、AINツェルレンズを用いない場合については3倍以上の効率となつてゐる。但し、低速陽電子の発生部の付近に磁場が存在しないために、地磁気等に対して敏感であり、ヘルムホルツコイルによる調整が不可欠であつた。また、低速陽電子の発生部に置かれたソア型のレンズの電位配分によつても、得られる低速陽電子の強度が変化する。

これらの実験の結果、ハイブリッド方法が十分実用性を有することを明らかにすつことができた。また、ハイブリッド方式のビームにおいては、磁場と加速電場の位置調整が非常に重要であること、低速陽電子の

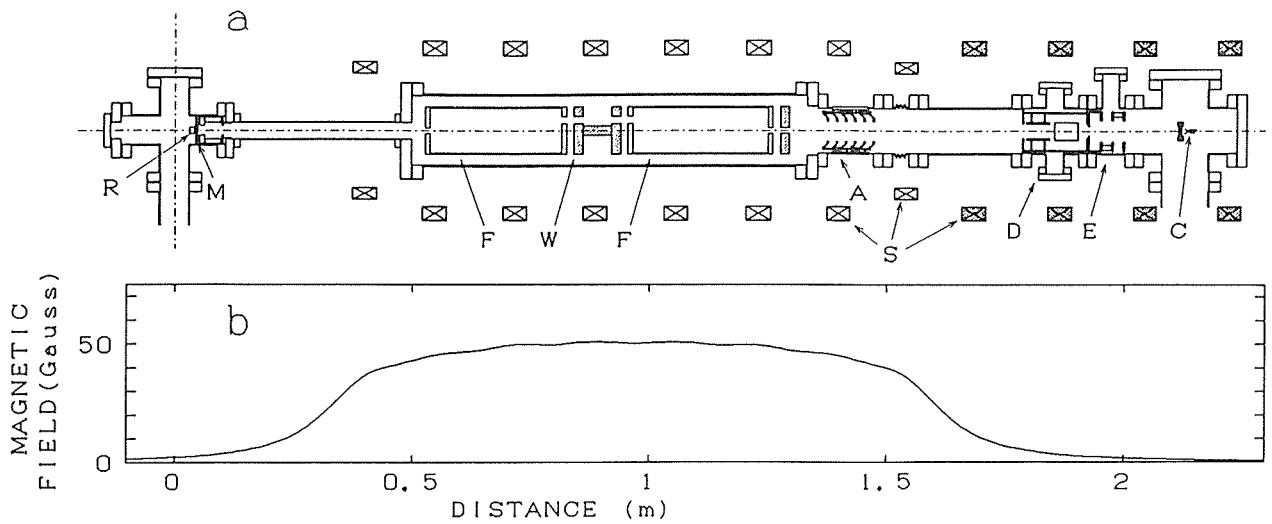


図4. a) 装置の模式図。R:放射性同位元素, M:減速材, W:タンゲステン合金遮蔽, F:E×B フィルタ, S:ソレノイド, A:加速管, D:偏向器, E:インチエル・レンズ, C:検出器  
b) 図a) のハッチングを施したソレノイドに電流を流さない場合のビームの軸方向の磁場分布。

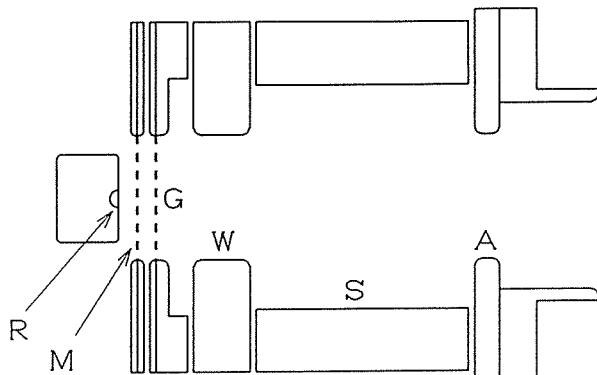


図5. 低速陽電子生成部の断面図。R:放射性同位元素, M:減速材, W:ウェーネルト, S:ソアチューブ, A:アノード

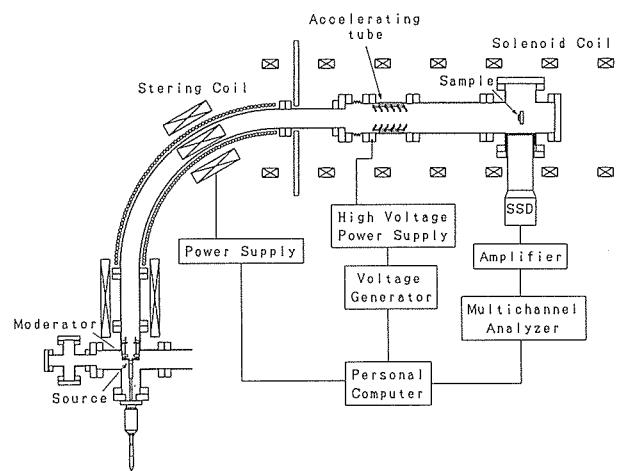


図6. 磁場誘導型陽電子ビーム模式図。

生成は、可能な限り低い磁場中で行われる必要があること明らかになった。但し、低速陽電子の発生部を無磁場領域に置くことにより、地磁気などの影響を受けやすくなるなどの現象も見られ、この方式では、従来の方式に比較して、正確な調整を要することも明らかになった。

### 6.3 磁場誘導型低速陽電子ビームの試作

ハイブリッド型ビームについては、技術的には可能であることが明らかにできたが、こまかに調整が必要なことから、減速材の効率の評価や、陽電子のエネルギーを変化させて消滅 $\gamma$ 線のエネルギーを測定する場合のような、単純な実験には、むしろ簡易型の磁場誘導型のビームが適していると考えられた。そこで、磁場誘導型のビームラインの試作を行った。

図6に装置の模式図を示す。このビームラインでは、簡便のために、E×B フィルターを使用せず、ビームを途中で90度曲げることにより、低速陽電子生成部のバックグラウンド放射線が試料位置に届かないようにしている。E×B フィルターの方が、エネルギー選別性の点でも、ビームの形状ひずみの点でも優れているが、実験室の空間的な制約と、装置を簡易化する目的でこの方式を採用した。加速管の両端に電位差を与えることによって陽電子を加速する。各種の実験を容易にするために、試料位置の電位をグランド電位とし、低速陽電子の生成部から加速管に至る部分全体に、正の高電圧を印加する。陽電子のエネルギーは30keVまで可変となっている。陽電子を90度曲げる際に、こ

の曲管と垂直な方向にビームがシフトする。このシフトを補正するために、ステアリング用のヘルムホルツコイルを設置した。陽電子のエネルギーを変化させると、試料部でのビームの位置が多少変化する。これは、加速管の部分で、個別ソレノイドを使用しているために、磁場が完全に一様ではないこと、ビームの位置と加速管の中心が完全には一致していないこと、加速管とソレノイド磁場が完全には平行でないことなどのためである。この効果の補正も、同じヘルムホルツコイルを用いて行っている。予め、試料位置に蛍光板つきのMCPを置き、陽電子を加速したときに、ビームの位置や形状ができるだけ変化させないようにするためにステアリング・コイルに流す電流を決定し、陽電子のエネルギーを変化させるとときには、この電流値を用いるようにする。本来であれば、加速後のビーム位置の調整は別のステアリング・コイルで行うべきであるが、空間的な制約等の理由で、このような方式を採った。陽電子のエネルギーを変化させるための高圧電源は、低電圧のアナログ電圧で制御されており、この制御電圧を、GP-IB経由で制御している。ステアリングコイルの電源もGP-IBで制御しているが、ステアリング・コイルは高電圧部分にあるため、途中に光ファイバーを用いている。

得られたビームのエネルギー分布を図7示す。これ

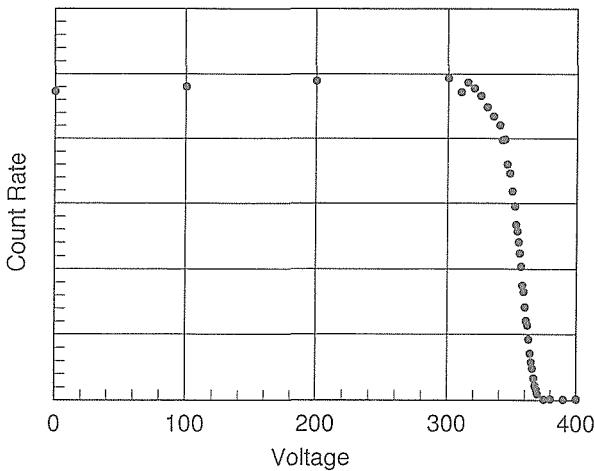


図7. 磁場誘導型陽電子ビームでの陽電子のエネルギー分布。

は、試料部において荷電粒子検出器(村田製作所製セラトロン)の前に、3枚のグリッドから構成される追い返し電極を置き、これに電圧をかけた時の、ビーム強度を描いたものである。ビームのエネルギー分布は、かなり広くなっているが、これは、全体を簡易型の構

成とし、エネルギー選別をほとんど行っていないこと、このとき用いていた減速材がタンクスチレンのメッシュであり、低速陽電子が生成する時点で、ビームの平行性が良くないことなどに起因すると考えられる。減速材としては、タンクスチレンのメッシュを何枚か重ねたものや、多結晶箔等の利用を試みた。ここに示したデータは、タンクスチレンのメッシュを通電加熱により1900°C程度で焼鈍したもので3枚重ねた減速材を使用したものである。減速材としては、タンクスチレンの多結晶箔やメッシュなど幾つかの組み合わせを試みた。どの場合も焼鈍条件が重要であった。箔の場合もメッシュの場合も、通電加熱により焼鈍を行ったが、焼鈍温度が1800°C以下で熱処理をしたものでは、それ以上の温度で熱処理をしたものと比較して明らかに低速陽電子の生成効率が小さかった。多結晶箔とメッシュの比較については、箔の厚さやメッシュの枚数などに依存するので、統一的には言えないが、概してメッシュの方が変換効率は高かった。いずれの場合も、放射性同位元素から放出される全陽電子のうちビームとして試料部に届く陽電子の割合は、10<sup>-4</sup>以下であり文献などで見られる値よりやや低かった。

#### 6.4 静電型陽電子ビームの試作

磁場を用いて輸送してきた陽電子ビームを、磁場のない領域に引き出すという、いわゆるハイブリッド方式により、実用的な効率で、陽電子を引き出すことができるようになったが、試料位置にわずかではあるが残留磁場が認められることが多く、エネルギーの非常に低い領域での陽電子ビームの利用には問題があった。そこで、静電方式の低速陽電子ビーム発生装置の設計と試作を開始している。設計した低速陽電子ビーム装置の模式図を図8に示す。ビームを形成する部分は、ハイブリッド型のビームの試作をしたときと同様、ウェーネルト電極、ソアチューブ、アノードからなるソア型の構成となっている。発生した低速陽電子ビームは、放射性同位元素からのガンマ線などのバックグランドを避けるために、偏向器で90°曲げられる。更に、ビームの輝度を増強するために、低速陽電子は静電型のレンズで加速され絞り込まれ、減速材に打ち込まれる。ここでエネルギーを失った陽電子が再び引き出されてビームとなる。減速材中でも対消滅が起きるために、ここでビーム強度は減少するが、強度の減少よりも大きな比率で、ビーム径を細くできるため、結果的にビームの輝度は大きくなる。この輝度強化を2回繰り返した後、ビームは試料部へ誘導さ

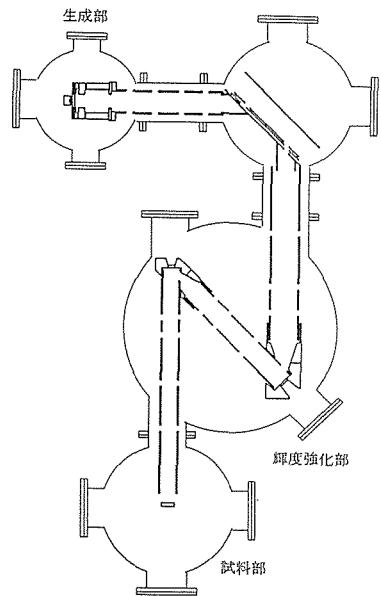


図8. 静電型陽電子ビーム模式図。

れる。

装置設計のために、有限要素法を用いて電場の計算を行うプログラムおよび電磁場中で陽電子の軌跡を追跡するプログラムを作成した。プログラムの開発は、小型汎用機の上でFORTRANを用いて行い、後にUnixワークステーションに移植した。電場解析用の有限要素法プログラムは二次元および軸対称三次元の場を扱うことができる。プログラムの開発初期に用いていた汎用機のメモリや演算速度等の計算機資源が小さかったことと、静電レンズ等の設計では、軸対称三次元の場で近似できる場合が多かったので、一般的の三次元場を取り扱えるように拡張することは試みなかった。このプログラムでは計算対象の領域を分割する要素としては、三角形だけを取り扱えるようになっており、3次即ち10節点で構成される要素を用いることができる。但し、計算の単純化のため、2次と3次の要素を混在させて領域分割することは許容していない。実際の電場の計算にあたっては、2次の三角形要素で十分なことが多く、3次要素を用いることは少なかった。プログラムの仕様は、使用できる計算機が変化するのに応じて変わってきたが、現時点では、3次三角形要素4000個程度まで取り扱うことができる。陽電子の軌道解析プログラムは、有限要素法で得られた電場、定常磁場(地磁気等のシミュレーション)、ソレノイドで発生する磁場等の中での陽電子の位置と運動量を、ルンゲ・クッタ法を用いて計算する比較的単純なもので、低速陽電子を対象としているため、相

対論的な効果は考慮していない。更に、計算対象領域の三角形要素への分割や番号付けを行うプログラム、陽電子の軌跡や電位の分布を図示するプログラム等の補助的なプログラムを組み合わせて、レンズ内部での陽電子の軌道を解析した。

これら一群のプログラムを用いて、ビームラインの各部について最適のパラメータを求めた。計算例を図9～11に示す。図9は、低速陽電子発生部内部の電位分布と陽電子の軌跡である。a)は磁場がない場合

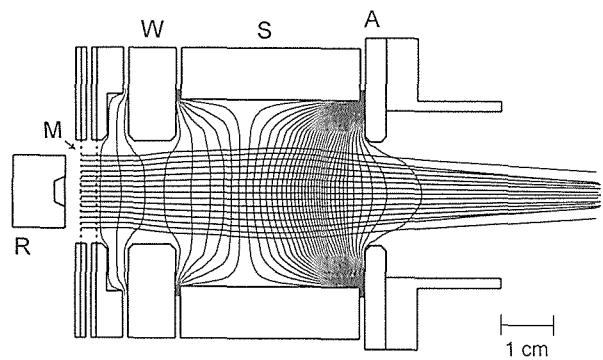
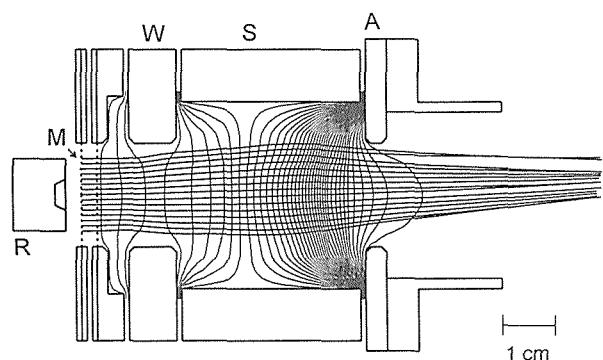


図9. 電場および陽電子軌道の計算例。低速陽電子生成部。a)地磁気程度の磁場がある場合、b)磁場のない場合。

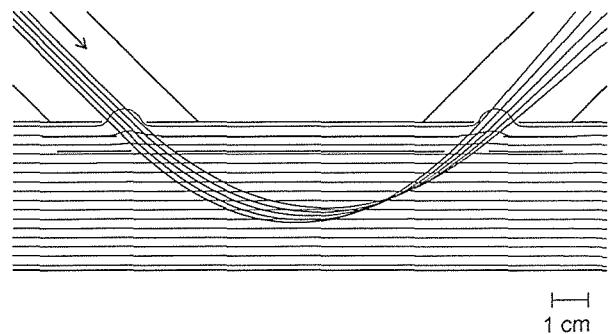
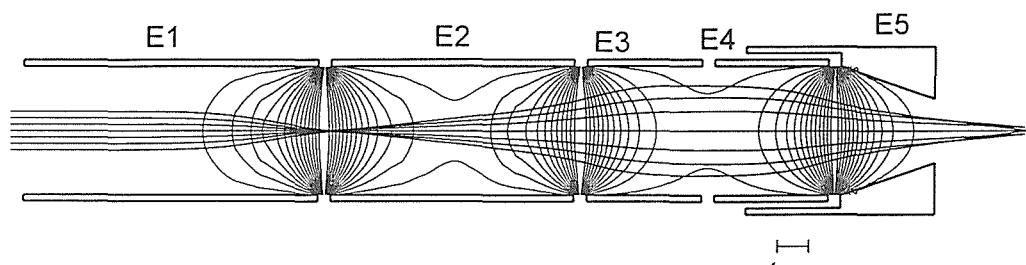
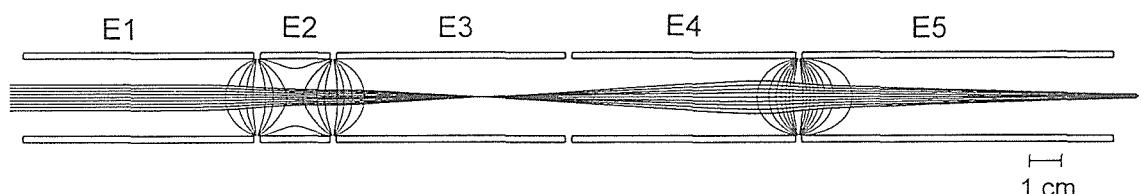


図10. 電場および陽電子軌道の計算例。平行平板型偏向器。



E1: 175 V, E2: 80 V, E3: 175 V, E4: 175 V, E5: 0 V



E1: 3000 V, E2: 0 V, E3: 2570 V, E4: 2570 V, E5: 0 V

図11. 電場および陽電子軌道の計算例。チューブ・レンズ。

の陽電子の軌跡であり、b)は地磁気が存在する場合の陽電子の軌跡である。このソア型低速陽電子発生部は10 cmにも満たない小さな部品であるが、b)の場合には、ビームが軸からずれていることが明らかに認められる。その他の部分についても、静電型のビームでは、地磁気程度の磁場でもビームの軌跡や特性に大きな影響を与えることが明らかになった。地磁気の影響を打ち消すために、ヘルムホルツコイルによって地球磁場と逆向きの磁場を与える方法を検討した。ヘルムホルツコイルによって、地磁気を精度良く打ち消すことができる領域は、コイルのサイズに比較すると、かなり小さな領域であり、ビームライン全体にわたって地磁気を打ち消すことはできず、小さな修正用の電位を与える等の方法により、局所的に調整することが不可欠であった。90度偏向部には、図10に示すように、平行平板型偏向器を利用することを検討したが、

この部分では陽電子ビームはまだ輝度が低く径が大きいため、このような構成では、入り口・出口付近の電場の乱れによる、ビームの発散がかなり大きくなってしまう。最終的には、円柱型の偏向器を用い、入り口・出口にガード電極を設けることとした。図11には、輝度強化のための加速レンズでの電位分布と陽電子の軌跡の計算例を示す。ビームを中間的に加速することにより、ビーム径を細くできることを確認した。現在、これらの計算に基づいて、実際の装置の組上げを行っている。

#### 参考文献

- (1) T. Akahane in "Slow Positron Beam Techniques for Solids and Surfaces" eds E. Ottewitte and A. H. Weiss (AIP Press, 1994) p. 437.

## 7. 関連物質の光物性に関する研究

### 7.1 序 論

CoO に代表される d 電子遷移金属酸化物及びその他の母体結晶中の遷移金属イオンは光物性物理学に於いて、日本の理論研究者が配位子場理論（結晶場理論）の構築に対して世界的に大きな貢献をしてきた歴史を持つ。<sup>1)</sup> 我々もクリーンな太陽エネルギーの選択的吸収体としての応用を期待して、その光学特性を研究すべく測定システムの構築を行ったが、CoO の場合にはその吸収構造が近赤外から普通赤外領域に現れると予測され、その波長範囲では高感度の検出器が得にくく有用な結果が得られなかった。

一方 f 電子遷移金属である希土類元素は、d 電子遷移金属イオンの発光及び吸収スペクトルがその添加母体に大きく依存するのに対して、5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>の外殻にシールドされた内殻の電子遷移に起因する母体依存性の非常に少ない発光及び吸収スペクトルを持ち、電子状態、母体との相互作用など光物性研究を行う上で格好的な元素群である。

本章では f 電子遷移金属の光物性研究の成果として、様々な希土類イオンを添加した透明セラミックスの研究結果を主に報告する。

### 7.2 透明セラミックス Nd : YAG の誘導遷移断面積

Nd を添加した  $Y_3Al_5O_{12}$  (Nd : YAG) は、近年研究者の実験機器の域を脱して広く実用に供されつつある。例えば工業用加工機器やレーザ・メスなどは良く知られている実用例である。Xe あるいは Kr ランプと光共振器を用いた機器構成の他に、近年ではダイオード・レーザを励起光源とする小型の Nd : YAG レーザが市販されているがいすれにせよレーザ発振母体はチョクラルスキー (CZ) 法で育成された単結晶が用いられている。この他当所木村等が浮遊帯域 (FZ) 法で Nd : YAG 単結晶の育成に成功し、<sup>2)</sup> 我々はその誘導遷移断面積 (レーザ作用の利得) が CZ 法単結晶と同等であり、発光寿命も等しいことを明らかにしたが、<sup>3)</sup> FZ 法単結晶で得られる結晶の大きさは必ずしも大きいものではなく、CZ 法の量産性には追いつくことはできない現状にある。

一方、1963 年の Coble の半透明セラミックスの合成を受けて、<sup>4)</sup> 世界的に多くのセラミックス研究者が

セラミックスの透明化に取り組んできた。 $Y_2O_3$  -  $ThO_2$  系<sup>5, 6)</sup> 等を始めとする報告があるが、<sup>7-10)</sup> YAG に関してはホット・プレス<sup>11)</sup> や湿式化学反応法<sup>12-16)</sup> の報告例があるものの、過去の最も高い透明度の例でも 7 cm<sup>-1</sup> 以上であり、<sup>13)</sup> とても透明と言えるセラミックスではなかった。当所においても過去に第 1 研究グループを中心にセラミックスの透明化の研究が長年にわたり展開されてきたが、<sup>17-21)</sup> 最近になって同グループの羽田等は尿素共沈法という反応制御を微妙にコントロールできる手法を見出して吸収係数が 2.5 - 3 cm<sup>-1</sup> という透明度の高いセラミックス YAG の合成に成功した。セラミックスはその合成条件が判明すれば、単結晶育成に要する職人的な高度の技術を必要とすることなく且つ量産性に優れるという特長もあり、単結晶レーザの代替の他、熱伝導性に優れているために現在ガラスを用いているレーザ・アンプを置き換える可能性が十分に期待される。

試料の作成法の詳細は羽田等の論文<sup>22)</sup> を参照していただきこととし、アルミニウム、イットリウム、ネオディミウムの塩化物溶液を尿素と温度、時間で反応制御して共沈させた粉末を 1700 °C、真空中で 3 時間焼成して得られたことだけ述べるにとどめる。光学測定は、分光器に SPEX1702、検出器は HTV の R928 光電子増倍管などを用い、発光寿命測定には窒素レーザ励起の色素レーザを用いた。詳細は文献 23 を参照されたい。

この尿素中和法による Nd : YAG セラミックスは単結晶と比較して 99.99 % の密度を持ち、ポロシティーは 100 ppm 以下でグレイン・サイズは 10 μm 程度と通常のセラミックスに比べて約 10 倍の大きさを持っている。その結果、前述のように Nd<sup>3+</sup> の吸収のない波長領域でのバックグラウンドの吸収係数は 2.5 - 3 cm<sup>-1</sup> であり、de With と van Dijk<sup>13)</sup> の 16 - 17 cm<sup>-1</sup> に比べて格段に透明度が上がっているが、Gresovich と Woods<sup>6)</sup> が  $Y_2O_3$  -  $ThO_2$  系で得た 1 cm<sup>-1</sup> にはやや劣っている。尚、上記我々のセラミックスの吸収係数の値では、透過配置での測定に起因するフレネル・ロス (約 0.8 cm<sup>-1</sup>) は差し引いておらず、正味の吸収係数は 1.7 - 2.2 cm<sup>-1</sup> 程度であった。Gresovich と Woods<sup>6)</sup> の  $Y_2O_3$  -  $ThO_2$  系セラミックスとの差は主にポロシティー

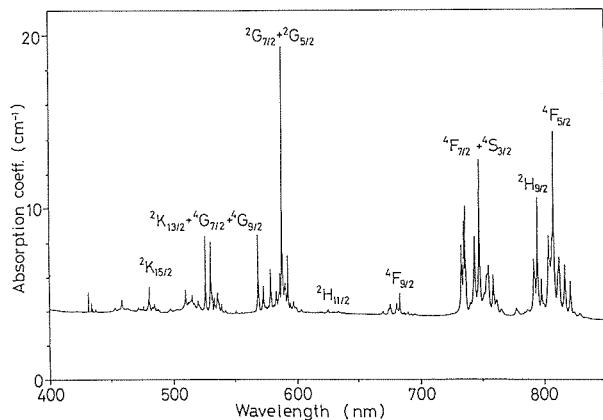


図1. 400～850nmの波長範囲に於けるNd(1%): YAG透明セラミックスの吸収スペクトル。図中のエネルギー準位は $^4I_{9/2}$ 基底準位からの遷移の終準位を示す。

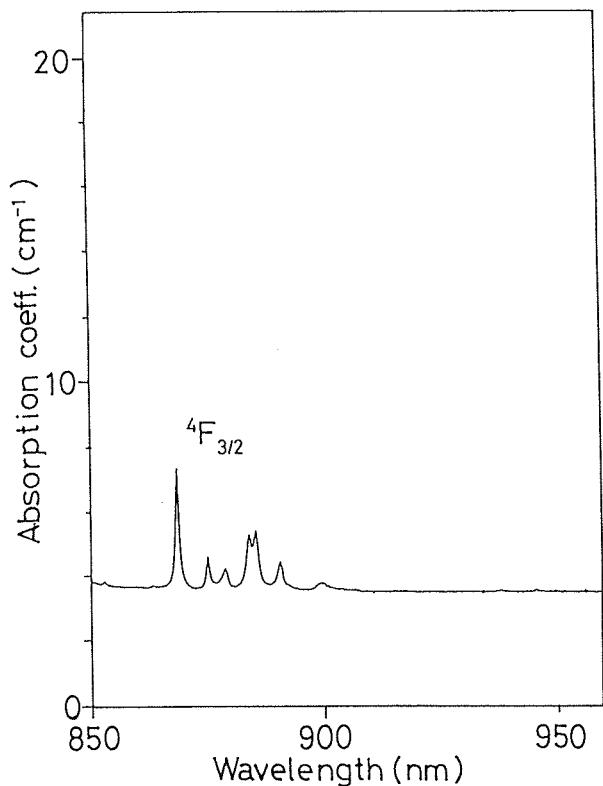


図2. 950～960nmの波長範囲に於けるNd(1%): YAG透明セラミックスの吸収スペクトル。図中のエネルギー準位は $^4I_{9/2}$ 基底準位からの遷移の終準位を示す。

とグレイン・サイズに起因するものと考えている。次節で述べる他の希土類イオンを添加したセラミックスではグレイン・サイズが100  $\mu$ m程に大きい試料ができる、その結果このバックグラウンド吸収は非常に小さいものになった。

図1及び図2に1原子%のNdを添加したセラミックスYAGの $^4I_{9/2}$ 基底準位からの吸収スペクトルを400

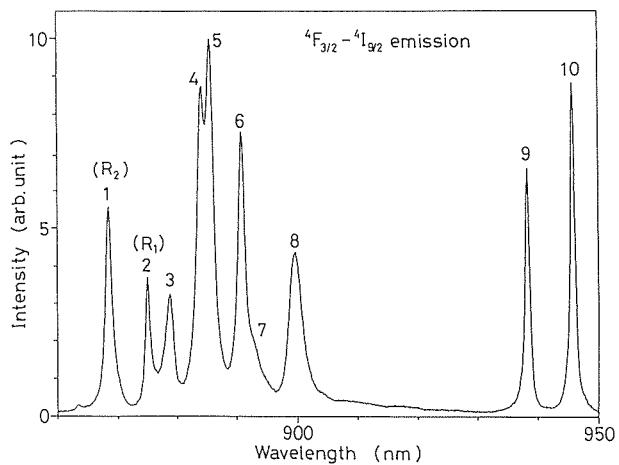


図3. 860～950nmの波長範囲に於けるNd(1%): YAG透明セラミックスの発光スペクトル。 $^4F_{3/2}$ から $^4I_{9/2}$ の遷移に対応する。図中の番号は図7のエネルギー準位図内の番号に対応している。

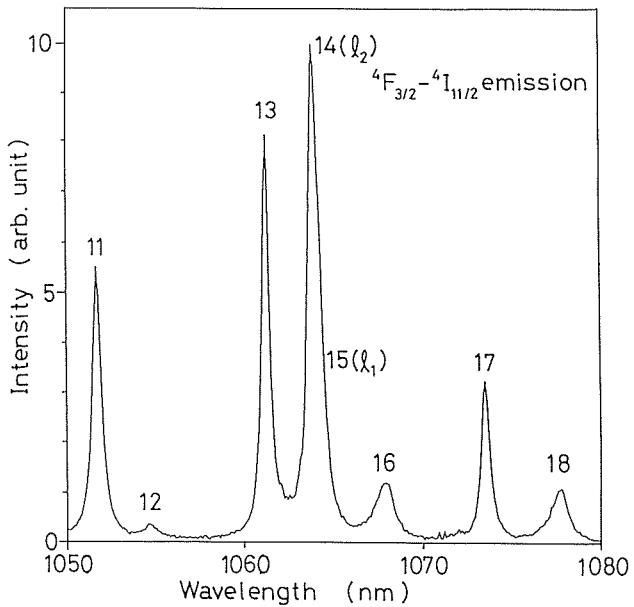


図4. 1050～1080nmの波長範囲に於けるNd(1%): YAG透明セラミックスの発光スペクトル。 $^4F_{3/2}$ から $^4I_{11/2}$ の遷移に対応する。図中の番号は図7のエネルギー準位図内の番号に対応している。

～950nmの波長範囲で示した。図中の遷移終準位はKoningsteinとGuesic<sup>24)</sup>の単結晶Nd:YAGのデータとの比較により同定した。 $^4F_{3/2}$ 準位からの発光スペクトルのうち860～950nmを図3に、1050～1080nmの波長範囲を図4に示す。図より、各準位の縮退は完全に解けて最大のJ+1/2のシュタルク準位に分裂していることが判る。各図において、ピークの番号は後に示す図7に示すエネルギー準位図の遷移の番号に対応している。

図5及び図6に発光スペクトルのコンピュータ分解

表1.  ${}^4F_{3/2}$  と  ${}^4I_{11/2}$  準位間の遷移のスペクトル分解結果。  
但し、誘導遷移断面積に関係する値のみを示す。  
本文参照。単結晶データは文献<sup>3)</sup>による。

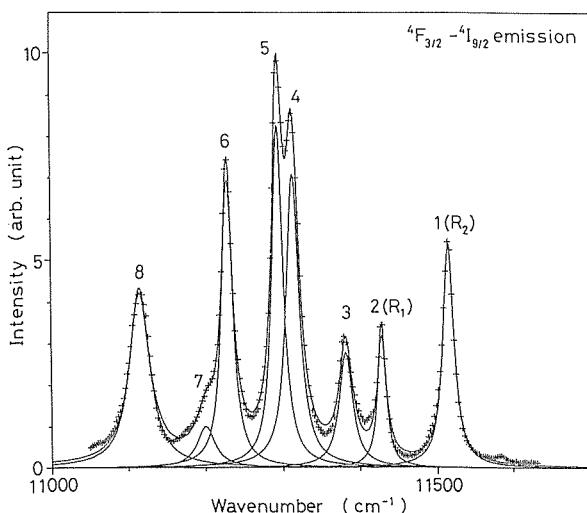


図5.  ${}^4F_{3/2}$  から  ${}^4I_{9/2}$  遷移のコンピュータ分解結果。図中+のマークはデータを示し、実線は成分及び各成分を合成したスペクトルを示す。

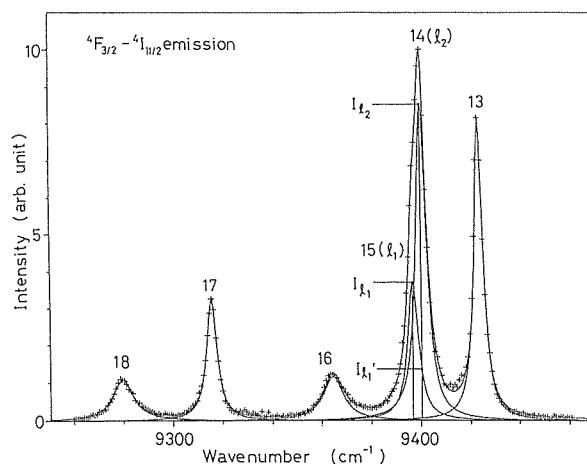


図6.  ${}^4F_{3/2}$  から  ${}^4I_{11/2}$  遷移のコンピュータ分解結果。図中+のマークはデータを示し、実線は成分及び各成分を合成したスペクトルを示す。

の結果を示した。図中+マークはデータ点であり、表示の便宜上1つおきに示してあるが計算は全ての点を用いて行った。各成分ピークは全てローレンツ型でよく表され、Ndイオンがこのセラミックスの各グレイン内で均一のサイトに導入されており、その周囲の配位子場(結晶場)は同一であり、FZ法単結晶<sup>3)</sup>と同等の光学特性を持つことを示している。レーザに関係する吸収線R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>、発光線ℓ<sub>1</sub>及びℓ<sub>2</sub>の数値結果を表1にFZ法単結晶の結果と共に示したが、セラミックスNd:YAGの線幅も単結晶と同等であることが判る。尚、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>の吸収係数が単結晶に比べて20%程大きいことは注目に値する。この数値データを総合するとセラミックスNd:YAGの各グレインは非常に

	ceramic	single crystal	umit
$N_0$	$1.4 \times 10^{20}$	$1.4 \times 10^{20}$	cm <sup>-3</sup>
$\alpha_{R_1}$	0.952	0.74	cm <sup>-1</sup>
$\alpha_{R_2}$	3.76	2.98	cm <sup>-1</sup>
$L$	0.1556	0.3114	cm
$I_{R_1}$	5.76	4.29	
$\nu_{R_1}$	11432.24	11423	cm <sup>-1</sup>
$\Delta\nu_{R_1}$	12.96	14.00	cm <sup>-1</sup>
$I_{R_2}$	9.56	6.71	
$\nu_{R_2}$	11518.36	11508	cm <sup>-1</sup>
$\Delta\nu_{R_2}$	17.57	18.90	cm <sup>-1</sup>
$I_{\ell_1}$	0.886	0.583	
$\nu_{\ell_1}$	9400.1	9394	cm <sup>-1</sup>
$\Delta\nu_{\ell_1}$	5.27	4.53	cm <sup>-1</sup>
$I_{\ell_2}$	2.05	1.61	
$\nu_{\ell_2}$	9403.6	9397	cm <sup>-1</sup>
$\Delta\nu_{\ell_2}$	5.02	4.95	cm <sup>-1</sup>

良く結晶化されていると結論できる。発光及び吸収ピークの計算結果から  ${}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4I_{11/2}$ , 及び  ${}^4F_{3/2}$  のエネルギー準位を決定でき、その結果を図7に示した。このエネルギー準位図もFZ法単結晶のデータと  $10\text{cm}^{-1}$  以内で良く一致している。<sup>3)</sup> 窒素レーザ励起の色素レーザを用いて発光寿命の測定を行った。発光は単一の指數関数的に減衰した。励起後  $1/e$  になる時間を発光寿命としてそのNd濃度依存性を測定した結果を図8に示す。単結晶に比べて寿命が短くなる濃度(濃度消光)はやや低濃度側にある。<sup>25)</sup> 濃度消光が起こらない(即ち発光寿命がほぼ一定の)濃度領域での発光寿命はセラミックスNd:YAGで  $270 \pm 5 \mu\text{s}$  であり、1原子%のNdを含む単結晶YAGの  $280 \mu\text{s}$  に比べてやや小さい値であった。

上述のように、このセラミックスNd:YAGは発光の線幅などの値は単結晶にほぼ同等であり、セラミックス内のグレインは良く単結晶化されていることが判ったが、バックグラウンドの吸収係数は  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ThO}_2$  系セラミックスの  $1\text{cm}^{-1}$  に比べてやや大きい。しかしながら、GresovichとWoods<sup>6)</sup>の  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ThO}_2$  系セラミックスではNdイオンの発光の線幅は極めて大きく、ほぼガラス内のNdイオンの発光線幅に等しく彼らのセラミックスの結晶性は我々のセラミックスに比べて

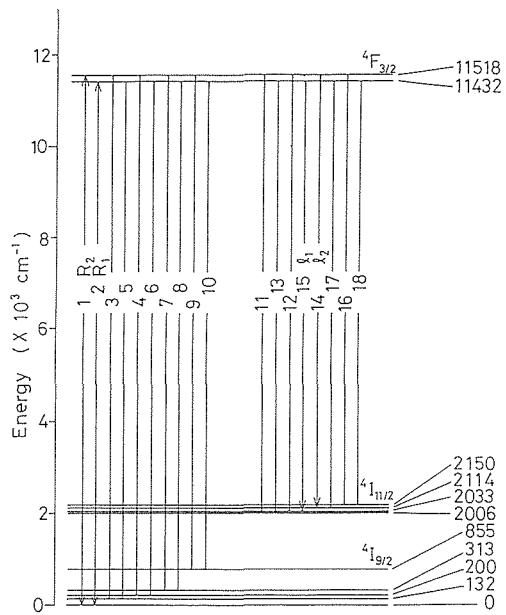


図7. スペクトル分解結果を基にしたNd (1%) :YAG セラミックス内のNd<sup>3+</sup>の<sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>, 及び<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>準位のエネルギー準位図。14 (l<sub>1</sub>) 及び15 (l<sub>2</sub>) の遷移がレーザ遷移に関与する。

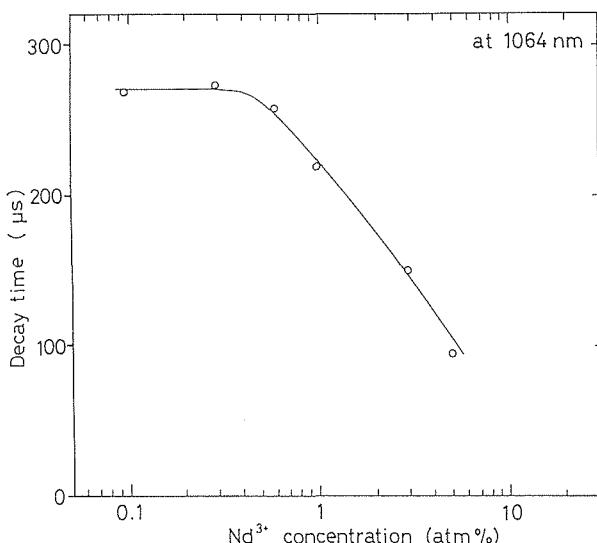


図8. 1064nm(レーザ発振波長)の発光のNd<sup>3+</sup>イオン濃度依存性。0.5%付近より発光寿命が減少する典型的な濃度消光現象がみられる。

劣っているということができる。スペクトル分解結果のパラメータ値やエネルギー準位分裂の様子はFZ法Nd:YAG<sup>31</sup>及びCZ法Nd:YAGの報告値<sup>24-30</sup>とも良く一致した。発光寿命については、過去の報告値である226-257 μs<sup>3,27,29,31-34</sup>に比べて219 μsとセラミックスNd:YAGでは短い。この理由としては、セラミックスでは粒界が存在するために、発光エネルギーのトラップ・センターが単結晶に比べて必然的に多く

存在するためであると考えられる。

レーザ作用を支配する因子はいくつかあるが<sup>35</sup>、ここでは最も重要な因子の一つである誘導遷移断面積(レーザ作用の利得)を分光学的手法<sup>27</sup>を用いて求めた結果を報告する。

誘導遷移断面積は吸収係数に等しい。しかしながら、Ndイオンの場合レーザ遷移( $\ell$ )は<sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>と<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>の間で起き、<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>準位は<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>基底準位から2000cm<sup>-1</sup>上に存在するために常温でのボルツマン分布はほぼゼロであり、<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>から<sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>への吸収を観測することは極めて困難である。そこでKushida等は、<sup>27</sup>発光と吸収が同時に観測可能な<sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>と<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>の間の遷移を参照線(R)として以下の公式を導いた。

$$I_{R/\ell} = n_R^2 / n_\ell^2 \cdot \nu_R^3 / \nu_\ell^3 \cdot \sigma_{R \text{ abs}} / \sigma_\ell \text{ in} \quad (1)$$

ここで、 $n$ は屈折率、 $\nu$ は発光或いは吸収の中心波長を波数(cm<sup>-1</sup>)で表した値、 $\sigma$ は断面積である。Kushida等<sup>27</sup>の原式では右辺第1項はないがこれはBondの屈折率の実測データ<sup>36</sup>を用いて計算すると1.005となり、他の数値の有効数字を考慮すると1として良いためであろう。 $\sigma_{R \text{ abs}}$ は上述のように吸収係数 $\alpha_R$ とイオン数 $N_0$ から

$$\sigma_{R \text{ abs}} = \alpha_R / N_0$$

で求めることができる。

(1)式を適用する際に先ず以下の二つの効果を考慮する必要がある。その第1はR線が基底状態のために発光はNd:YAG中を通過して観測されるまでに再吸収される点である。試料が薄い(厚さ:L)という仮定をいれるとこの補正は

$$I_R = I_{R \text{ abs}} / (1 - \alpha_R \cdot L / 2)$$

で表される。第2に、図3~図6の発光スペクトルは測定系の分光感度の補正を行っていない。一般に観測系は波長依存性を持つために、標準電球を用いて感度補正を行わないと正確なスペクトルは得られない。Ndのレーザ発振波長(1.06 μm)での真の発光強度 $I_\ell$ は実測データの58.7倍である。表1の値を(1)に代入してこれらの補正を行い、且つ $\sigma_{R \text{ abs}} = 2.69 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ の値を用いると最終的に $\sigma_{\ell \text{ in}}$ の値が得られる。

ところで、レーザ遷移は図6の14のピーク波長(12)で起こるが、図から判るように15のピーク(11)の14のピーク波長での寄与(1<sub>ℓ</sub>)も正確な誘導遷移断面積を求める上では無視できない。図7との対応から、14と15のピークの始準位は<sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>の異なるシユタルク準位であるために、熱平衡での各シユタルク準位の分布(a)を考慮すると、

$$\sigma_{\ell \text{ in}} = \sigma_{\ell_1 \text{ in}} (\ell_2) / a + \sigma_{\ell_2 \text{ in}}$$

が最終的に求める誘導遷移断面積となる。ここで、室温でのボルツマン・ファクター  $a = 0.660$ 、またスペクトル分解の結果から  $\ell_2$  では  $\ell_1$  発光のピークから求められる誘導遷移断面積に対して  $\sigma_{\ell_1}^{in} (\ell_2) = \sigma_{\ell_2}^{in} \times 0.312$  の値を持つ。表1の結果と(1)や上記補正を施して最終的に

$$\sigma^{in} = 4.9 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$$

がこのセラミックス Nd : YAG の誘導遷移断面積の値として得られた。この値は CZ 及び FZ 法による単結晶 Nd : YAG の誘導遷移断面積の報告値<sup>3, 27, 39, 31-34)</sup> である  $2.7 \sim 8.8 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$  内にあることが判った。

以上の結果から、この透明 Nd : YAG セラミックスは、まだ若干バックグラウンドの吸収が大きいこと、発光寿命が単結晶に比べてやや短いことを除くと、誘導遷移断面積は単結晶と同等でありレーザ発振の可能性を大いに有することが結論できる。

## 参考文献

- 1) 上村洸、菅野暁、田辺行人、配位子場理論とその応用、裳華房、1969.
- 2) S. Kimura, K. Kitamura, M. Higuchi, and K. Watanabe, Expanded Abstracts, ICCG-8, July, 1986.
- 3) M. Sekita and S. Kimura, J. Appl. Phys. 54, 3415 (1983).
- 4) R. L. Coble, U.S. Patent 3026210 (1962).
- 5) C. Greskovich and J. P. Chernoch, J. Appl. Phys. 44, 4599 (1973).
- 6) C. Greskovich and K. N. Woods, Cer. Bull. 52, 473 (1973).
- 7) G. H. Haertling and C. E. Land, J. Amer. Ceram. Soc. 54, 1 (1971).
- 8) R. J. Bratton, J. Amer. Ceram. Soc. 57, 283 (1974).
- 9) H. Yamamura, S. Kuramoto, H. Haneda, A. Watanabe, and S. Shirasaki, Yogyo-kyokai-shi, 94, 470 (1986) (in Japanese).
- 10) H. Yamamura, S. Kuramoto, H. Haneda, A. Watanabe, and S. Shirasaki, loc. cit., 95, 545 (1986) (in Japanese).
- 11) B. E. Yoldas, Cer. Bull. 54, 286 (1975).
- 12) G. E. Gazza and S. K. Dutta, U.S. Patent 3767745 (1973).
- 13) G. de With and H. J. A. van Dijk, Mat. Res. Bull. 19, 1669 (1984).
- 14) C. A. M. Mulder and G. de With, Solid State Ionics, 16, 81 (1985).
- 15) G. de With and J. E. P. Parren, loc. cit., 16, 87 (1985).
- 16) G. de With, Philips J. Res. 42, 119 (1987).
- 17) H. Yamamura, H. Nakanishi, S. Shirasaki, and M. Sugimoto, 無機材質研究所研究報告, 第49卷 9 ページ (1986).
- 18) H. Haneda, 同上, 49, 38 (1986).
- 19) Y. Moriyoshi, 同上, 49, 50 (1986).
- 20) S. Matsuda, 同上, 49, 56 (1986).
- 21) A. Watanabe, 同上, 50, 48 (1987).
- 22) H. Haneda, T. Yanagitani, M. Sekita, F. Okamura and S. Shirasaki, Mat. Sci. Monographs, 66D, 2401 (1991).
- 23) M. Sekita, H. Haneda, T. Yanagitani, and S. Shirasaki, J. Appl. Phys. 67, 453 (1990).
- 24) J. A. Koningstein and J. E. Geusic, Phys. Rev. 136, A711 (1964).
- 25) S. Singh, W. A. Bonner, W. H. Grodkiewicz, M. Grass, and L. G. Van Uitert, Appl. Phys. Lett. 29, 343 (1976).
- 26) J. E. Geusic, H. M. Marcos, and L. G. Van Uitert, Appl. Phys. Lett. 4, 182 (1964).
- 27) T. Kushida, H. M. Marcos, and J. E. Geusic, Phys. Rev. 167, 289 (1968).
- 28) R. K. Watts, J. Opt. Soc. Amer. 61, 123 (1971).
- 29) S. Singh, R. G. Smith, and L. G. Van Uitert, Phys. Rev. B10, 2566 (1974).
- 30) V. Nekvasil, Phys. Status Solidi B87, 317 (1978).
- 31) J. K. Neeland and V. Evtuhov, Phys. Rev. 156, 244 (1967).
- 32) R. V. Alves, R. A. Buchanan, K. Wickersheim, and E. A. C. Yates, J. Appl. Phys. 42, 3043 (1971).
- 33) M. Birnbaum and J. A. Gelwachs, J. Appl. Phys. 43, 2335 (1972).
- 34) M. Birnbaum, A. W. Tucker, and C. L. Fincher, J. Appl. Phys. 52, 1212 (1981).
- 35) A. Yariv, Quantum Electronics (John Wiley & Sons, New York, 1975), p. 141.
- 36) W. L. Bond, J. Appl. Phys. 36, 1674 (1965).

### 7.3 希土類元素添加の透明セラミックスYAGの分光

#### スペクトル

前節では透明セラミックスNd:YAGの誘導遷移断面積について詳述したが、<sup>11</sup>用いたセラミックスはバックグラウンドの吸収が $1.7 - 3.2 \text{ cm}^{-1}$ と比較的高い欠点があった。その後の羽田等の合成研究の結果、Nd:YAGについて更に透明度の高いセラミックスNd:YAGが得られたばかりではなくその他の希土類イオンとして無添加、Pr, Er, 及びErを含む透明セラミックスが得られたのでその光学スペクトルの測定と解析を行った。

各論に入る前に共通する結果について述べると、発光、吸収の各スペクトルにおいて、強いピークは全てローレンツ型で表され、添加イオンのサイトが均一であると共に、セラミックスの各グレインが良く結晶化されていることを示している。図9、図10及び図11にPr:YAG, Nd:YAG, 及びEr:YAGの発光スペクトルと吸収スペクトルを示した。発光スペクトルは

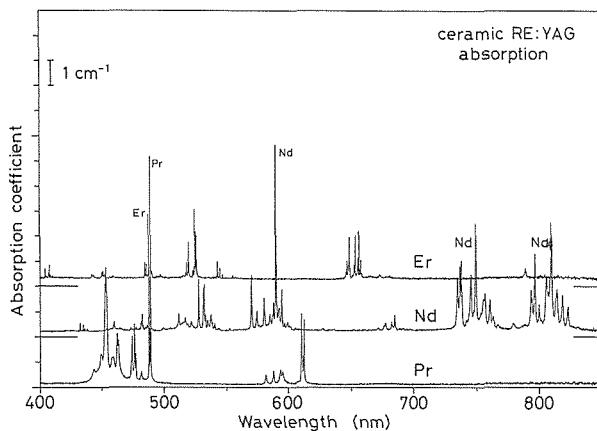


図9. Pr, Nd, 及びEr添加のYAGセラミックスの吸収スペクトル。Nd:YAG及びEr:YAGのスペクトルはゼロ・レベルをそれぞれ $2$ 及び $4 \text{ cm}^{-1}$ Pr:YAGのスペクトルからずらしてプロットしており、それぞれのゼロ・レベルは短い水平線で図中に示した。

Pr:YAGの最強線( $16359 \text{ cm}^{-1}$ )に正規化した。発光スペクトルでは図を見やすくするために、ゼロ点をずらすと共に適当な倍数をかけて拡大表示してある。また、発光スペクトルについては標準電球を用いての分光測定系の感度補正を行ってある。図において $400 \text{ nm}$ 付近の幅広い発光は光源の漏れに起因するものである。尚、吸収スペクトルでは、無添加のNd:YAGをリファレンスとして用いてプロットしてあるので、前節で問題になったフレネル・ロスはキャンセ

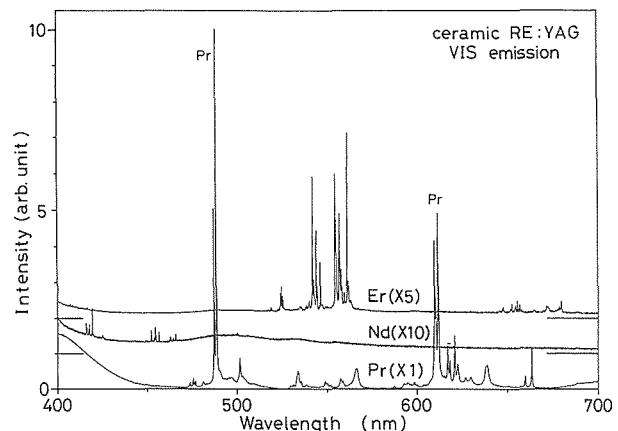


図10. Pr, Nd, 及びEr添加のYAGセラミックスの $400 - 700 \text{ nm}$ の波長範囲での発光スペクトル。Nd:YAG及びEr:YAGのスペクトルはゼロ・レベルをそれぞれ $1$ 及び $2$ ディビジョンPr:YAGのスペクトルからずらしてプロットしてあり、それぞれのゼロ・レベルは短い水平線で図中に示した。Nd:YAGについては $10$ 倍、Er:YAGについては $5$ 倍の係数をかけてプロットし、実線は成分及び各成分を合成したスペクトルを示す。

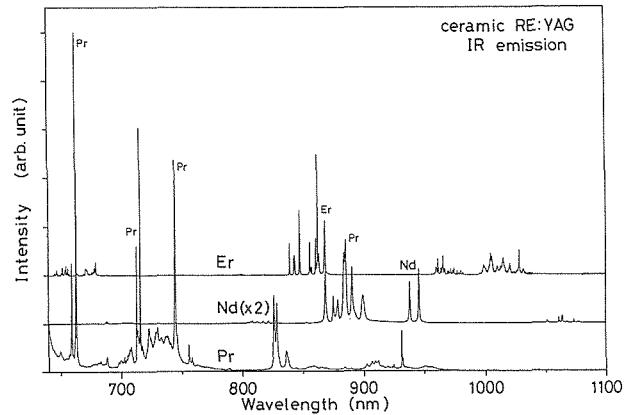


図11. Pr, Nd, 及びEr添加のYAGセラミックスの $640 - 1100 \text{ nm}$ の波長範囲での発光スペクトル。Nd:YAG及びEr:YAGのスペクトルはゼロ・レベルをそれぞれ $1$ 及び $2$ ディビジョンPr:YAGのスペクトルからずらしてプロットしてあり、それぞれのゼロ・レベルは短い水平線で図中に示した。Nd:YAGについては $2$ 倍の係数をかけてプロットしてある。各スペクトルは標準ランプを用いて感度補正を施した。

ルされ、正味の吸収係数が図示されていることに注意されたい。また、Er:YAGを除きこれらの試料は同時に焼成されたものであり、セラミックス内のグレイン・サイズもほぼ同じと考えられるので、粒界での散乱の効果も相当程度キャンセルされていると考えられ

る。バックグラウンドの吸収係数はPr:YAG, Nd:YAG, 及びEr:YAGのそれぞれについて0.15, 0.25, 及び0.35cm<sup>-1</sup>であり, Nd:YAGの値を比較してみると前節の試料に比べて相当程度小さい値であり, 透明度の向上が著しいことが判る。これは前節のセラミックスのグレインが10μm程度であったのに対して, 本節の試料では大きいもので100μm近くまで粒成長しているのが観測されており, そのために透明度の向上が得られたものと考えられる。尚, Eu:YAGについては, 無添加YAGと同時に焼成したものではないので後で示す図15では前節と同様に光源のスペクトルをリファレンスとして用いた結果である。

先ず無添加YAGセラミックスについては, 表2にFZ法単結晶のデータ, Bond<sup>2)</sup>による屈折率と共に代表的な波長での無添加YAGの吸収係数を示した。

表2. 無添加YAGの光学定数。nはBondによる屈折率

(参考文献2),  $\alpha_{YAG}$ はセラミックスYAGの吸収係数,  $\alpha_{FZ}$ はFZ法単結晶の吸収係数(参考文献16),  $\beta$ はフレネル・ロス(本文参照)。

$\lambda$ (nm)	n( $\lambda$ )	$\alpha_{YAG}(\lambda)$ (cm <sup>-1</sup> )	$\beta(\lambda)$	$\alpha_{FZ}(\lambda)$ (cm <sup>-1</sup> )
400	1.8650	1.102	0.0912	0.844
450	1.8532	1.073	0.0984	0.838
500	1.8450	1.084	0.0882	0.837
550	1.8391*	1.072	0.0874	0.834
600	1.8347	1.093	0.0867	0.832
650	1.8316*	1.081	0.0863	0.833
700	1.8285	1.108	0.0858	0.829
750	1.8270*	1.104	0.0855	0.830
800	1.8245	1.107	0.0852	0.828
850	1.8232*	1.090	0.0850	0.827

吸収係数は

$$\alpha(\lambda) = -\ell n[I(\lambda)/I_0(\lambda)T(\lambda)]/t$$

で表される。ここで, I( $\lambda$ ), I<sub>0</sub>( $\lambda$ )はそれぞれ波長 $\lambda$ での入射光強度及び透過光強度, T( $\lambda$ )はフレネル・ロスであり垂直入射を仮定すると<sup>3)</sup>

$$T(\lambda) = 1 - [(n(\lambda) - 1)^2]/[(n(\lambda) + 1)^2]$$

で表される。ここでn( $\lambda$ )は屈折率を表す。表2で測定した2251点についてFZ法単結晶とセラミックスYAGの吸収係数の差をとると, 波長依存性はなく0.258±0.019cm<sup>-1</sup>であった。この値は例えば2mmの厚さを仮定すると透過率95%に相当する。吸収係数が波長依存性を持たないことから, 上記単結晶とセ

ラミックスの差は粒界での散乱に起因するものであると考えられる。図12に粒界付近の透過電子顕微鏡写

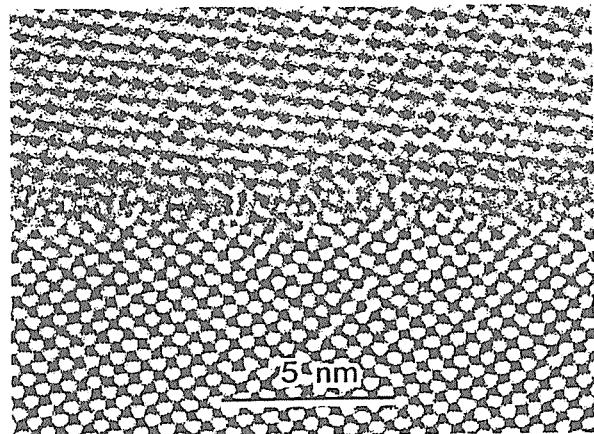


図12. 無添加YAGセラミックスの透過電子顕微鏡写真。粒界での乱れが極めて少ないことが判る。

真を示した。<sup>4)</sup>図から良く判るように, 粒界での乱れは極めて少なく, そのために透明度が改善されたと考えられる。但し, 単結晶をH e - N e レーザの光線に当ても横からは光線が見えないのに対してこのセラミックスでは見えるため, 何らかの散乱(主としてこの粒界によると考えられる)が起きていることは間違いない事実である。同図からはさらに, 異なるグレインの粒界での接合の仕方にある種の規則性があるよう見られる点は興味深い。これは更に透明度をあげる上で今後に残された課題を解決する上で一つのヒントとなるものと考えている。

次にPr:YAGセラミックスについては発光及び吸収線の同定及びエネルギー準位についての結果を報告する。Pr<sup>3+</sup>のエネルギー準位は過去にLaF<sub>3</sub>, <sup>5)</sup> YF<sub>3</sub>, <sup>6)</sup> LiYF<sub>4</sub>, <sup>7-9)</sup> CaF<sub>2</sub>, <sup>10)</sup> Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, <sup>11)</sup> KYP<sub>4</sub>O<sub>12</sub><sup>12)</sup> 等の母体に関して過去に報告があるが, 例えばLaF<sub>3</sub>とLiYF<sub>4</sub>では準位のエネルギーに80~650cm<sup>-1</sup>の違いがあり, 3価の希土類としてはPrは非常に母体依存性が大きいイオンであるといえる。表3に吸収及び発光データからコンシスティントになるように決めた多重項のエネルギーを示した。<sup>3)P</sup>を例に取ると, 表より20475cm<sup>-1</sup>と決められるが, LaCl<sub>3</sub><sup>5)</sup>の20475cm<sup>-1</sup>とほぼ等しいがLiYF<sub>4</sub><sup>10)</sup>の20860cm<sup>-1</sup>とは相当程度違っている。Ce<sup>3+</sup>を除く(Ce<sup>3+</sup>は5d-4f間の許容遷移であり, 5d準位は母体に大きく依存するのでピーク位置は母体依存性を持ちまた線幅もブロードになる)他の希土類イオンのエネルギー準位はせいぜい100cm<sup>-1</sup>以内で一致するため発光や吸収線の同定は容易であるが, Pr:YAG

表3. Pr : YAG の吸収ピークの同定結果。

Wavelength (nm)	Peak energy (cm <sup>-1</sup> )	Assignment (from ground <sup>3</sup> H <sub>4</sub> )
443-453	22563, 22292, 22252, 22099, 22060	to <sup>3</sup> P <sub>2</sub>
457-463	21863, 21801, 21659, 21608	to <sup>1</sup> I <sub>6</sub>
473-481	21142, 21106, 21030, 20982, 20790	to <sup>3</sup> P <sub>1</sub>
487-488	20525, 20475	to <sup>3</sup> P <sub>0</sub>
581-611	17215, 17036, 16880, 16829, 16410, 16388, 16356	to <sup>1</sup> D <sub>2</sub>

の場合対応する結晶場計算の報告もなく上記事情も含め困難さがある。ここではJudd-Ofelt理論<sup>13, 14)</sup>による、全角運動量J = 0 から偶数のJへの遷移は禁制である

ことを援用しての発光線の同定の結果を表4に示した。HoshinaはY<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S中での奇数Jへの遷移強度はJ-mixingが大きいために小さいと結論しているが、<sup>11)</sup>

表4. Pr : YAG の発光線のエネルギーと遷移の同定結果。(W : 弱, M : 中, S : 強)

Wavelength (nm)	Peak energy (cm <sup>-1</sup> )	Intensity	Assignment
473-483	21139, 21110, 21033, 20982, 20792, 20725, 20691	W	<sup>3</sup> P <sub>1</sub> to <sup>3</sup> H <sub>4</sub>
487-488	20532, 20473	S	<sup>3</sup> P <sub>0</sub> to <sup>3</sup> H <sub>4</sub>
492-509	20292, 20206, 20178, 20133, 20076, 19942, 19885, 19829, 19668	W	<sup>3</sup> P <sub>2</sub> to <sup>3</sup> H <sub>5</sub>
529-542	18880, 18836, 18755, 18737, 18681, 18580, 18448	W	<sup>3</sup> P <sub>1</sub> to <sup>3</sup> H <sub>5</sub>
546-552	18318, 18227, 18182, 18126	W	<sup>3</sup> P <sub>0</sub> to <sup>3</sup> H <sub>5</sub>
557-566	17945, 17912, 17762, 17663	W	<sup>3</sup> P <sub>2</sub> to <sup>3</sup> H <sub>2</sub>
580-603	17218, 17036, 16880, 16827, 16787, 16573	W	<sup>1</sup> D <sub>2</sub> to <sup>3</sup> H <sub>4</sub>
607-612	16450, 16412, 16392, 16359*	S	same above
614-630	16268, 16219, 16186, 16116, 16075, 15960, 15884	M	<sup>1</sup> D <sub>2</sub> to <sup>3</sup> H <sub>4</sub>
637-639	15679, 15662	W	<sup>3</sup> P <sub>1</sub> to <sup>3</sup> F <sub>2</sub>
650-664	15379, 15202, 15161, 15076	M	<sup>3</sup> P <sub>0</sub> to <sup>3</sup> F <sub>2</sub>
688-709	14529, 14469, 14331, 14288, 14266, 14233, 14200, 14168, 14136, 14110	W	<sup>3</sup> P <sub>0</sub> to <sup>3</sup> F <sub>3</sub>
713-763	14023, 14002, 13965, 13931 13825, 13714, 13691, 13641, 13556, 13493, 13426, 13396, 13224, 13184, 13111	S	<sup>3</sup> P <sub>0</sub> to <sup>3</sup> F <sub>4</sub>
820-840	12097, 12065, 11947, 10960,	M	<sup>1</sup> D <sub>2</sub> to <sup>3</sup> F <sub>2</sub>
900-960	11074, 11024, 10993, 10960, 10922, 10811, 10730, 10520, 10457	W	<sup>1</sup> D <sub>2</sub> to <sup>3</sup> F <sub>3</sub>
1002-1044	9974, 9922, 9905, 9782, 9717, 9609, 9606, 9577	W	<sup>1</sup> D <sub>2</sub> to <sup>3</sup> F <sub>4</sub>

Pr : YAG の場合表からはその傾向が見られず、 YAG においては J-mixing 効果は小さいものと考えられる。

Nd : YAG セラミックスについては前節で詳述した。バックグラウンドの吸収が小さくなつた他は全く同等のスペクトルが得られたのでここではレーザ発振の可能性について論ずることにする。Yariv<sup>15)</sup>によれば、ファブリ・ペロー型の共振器を用いた場合の反転分布を起こすしきい値は

$$\Delta N_i = 8 \pi n^2 t_{\text{spont}} [\alpha - \ell n (r_1 \cdot r_2) / L] / \lambda^2 \quad (2)$$

で与えられる。ここで  $t_{\text{spont}}$  は自然発光寿命、  $\alpha$  は吸収係数、  $r_1$  及び  $r_2$  は共振器の反射率の平方根、  $L$  は共振器長である。パルス発振に於ける標準的な数値、即ち共振器ミラーの反射率として 100 % 及び 96 %、4 mm  $\phi \times$  60 mm のレーザロッドを仮定すると、(2) 式の中カッコ内第 2 項は  $0.0034 \text{ cm}^{-1}$  となる。吸収係数  $\alpha$  は単結晶の場合  $0.022 \text{ cm}^{-1}$  であるため、第 2 項より 1 衍程度大きく、セラミックスの場合前述のように単結晶よりも更にバックグラウンドの吸収が多きいために(2)式でしきい値を決定するのは吸収係数であるといえる。セラミックス YAG の正味の吸収係数は  $0.51 \text{ cm}^{-1}$  と計算されるので、単結晶に比べて約 25 倍であり、従つてしきい値も約 25 倍と結論される。レーザ発振の可能性は十分あるものの更なる透明化(吸収係数の低減)が必要であろう。

次に、Er : YAG セラミックスについてはシュタル

ク準位の分裂の様子を明らかにすることを主として研究した。Er<sup>3+</sup> のエネルギー準位は Nd<sup>3+</sup> と共に、希土類イオンの中では過去の報告例が多く、希土類イオンの結晶場理論の構築に寄与してきた。当初は磁気共鳴研究でも用いられている Operator equivalent 法<sup>17)</sup> が主体であったが、1970 年代より tensor operator technique によるより数学的に精密な技法が主体となって現在に至っている。<sup>18-24)</sup> Er<sup>3+</sup> イオンは 4f 電子が 11 で Nd<sup>3+</sup> イオンの相補状態にあり、基底波動関数の数が少ないと実験データが多いことが理論解析をより容易にしている。また前記の Pr<sup>3+</sup> イオンと比べて母体物質のエネルギー準位に及ぼす影響が少ないことも理由としてあげられる。<sup>18-28)</sup> 図 9 の吸収スペクトルのピークの同定を表 5 に示した。X 線構造解析の結果<sup>29)</sup> からは、YAG 内においては希土類イオンは C<sub>2</sub> の点対称性の位置にあるとされていることから、エネルギー準位の縮退は解けて全部で  $J + 1/2$  のシュタルク準位に分裂する。<sup>30)</sup> 表では  $J + 1/2$  本以上のピークが観測されているが、これは基底準位の <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> のシュタルク準位が最低エネルギーの準位から  $19$  及び  $79 \text{ cm}^{-1}$  の位置に次のシュタルク準位があり、 $79 \text{ cm}^{-1}$  の位置でも常温では 0.68 のボルツマン分布をするため、これらの準位からの吸収が観測されていることによる。単結晶 Er : YAG については既に 4.2 K でのエネルギー準位の報告があり、<sup>21)</sup>  $30 \text{ cm}^{-1}$  の誤差内で我々の結果

表 5. Er : YAG の吸収ピークの同定結果。

Wavelength (nm)	Peak energy (cm <sup>-1</sup> )	Assignment (from ground <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> )
354-358		to <sup>2</sup> G <sub>7/2</sub>
362-368		to <sup>2</sup> G <sub>9/2</sub>
380-383	26288, 26247, 26205, 26178, 26123	to <sup>4</sup> G <sub>11/2</sub>
404-407	24752, 24710	to <sup>2</sup> H <sub>9/2</sub>
440-442	22650, 22573	to <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>
449-451	22252, 22202	to <sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>
483-488	20670, 20619, 20542, 20483	to <sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>
517-526	19335, 19298, 19283, 19260, 19142, 19106, 19084, 19066, 19026, 19011	to <sup>4</sup> H <sub>11/2</sub>
542-546	19450, 18430, 18382, 18308	to <sup>2</sup> S <sub>3/2</sub>
645-658	15509, 15489, 15466, 15446, 15389, 15352, 15333, 15301, 15284, 15263, 15249, 15230, 15207	to <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>
780-812	12821, 12818, 12314	to <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>

表6. Er: YAGの発光線のエネルギーと遷移の同定結果。

Wavelength (nm)	Peak energy (cm <sup>-1</sup> )	Assignment
518-526	19279, 19260, 19033, 19013	<sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> to <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>
542-561	18450, 18431, 18384, 18308, 18282, 18038, 18028, 17971, 17960, 17928, 17883, 17816	<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> to <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>
644-680	15512, 15493, 15463, 15446, 15434, 15350, 15333, 15319, 15307, 15288, 15284, 15263, 15249, 15225, 15056, 14896, 14885, 14873, 14862, 14743, 14717	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> to <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>
780-819	12813, 12795, 12566, 12545, 12515, 12494, 12488, 12357, 12333, 12313, 12293, 12232, 12210	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> to <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>
839-869	11908, 11857, 11850, 11843, 11792, 11786, 11675, 11655, 11609, 11590, 11575, 11509	<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> to <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>
960-1033	10413, 10409, 10395, 10390, 10367, 10355, 10348, 10334, 10298, 10292, 10281, 10265, 10252, 10233, 10225, 10208, 10177, 10002, 9946, 9939, 9933, 9888, 9846, 9789, 9687,	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> to <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>

は単結晶の結果と一致した。表6には図10と図11の発光ピークの同定結果を示した。この結果は他の母体内の遷移エネルギーと100cm<sup>-1</sup>以内で一致している。<sup>9, 18~28)</sup> KoningsteinとGeusicにより単結晶Er: YAGのシユタルク準位の報告値があり、<sup>21)</sup> 我々も表5及び表6を基にシユタルク分裂を求めた。その結果を図13に示した。シユタルク準位の右側のカッコ内の数字は決定誤差を示す。<sup>2</sup>S<sub>3/2</sub>を例に取ると、66cm<sup>-1</sup>の準位は決定誤差が66±3cm<sup>-1</sup>であることを示している。また、各エネルギー準位の最低エネルギーのシユタルク準位の下のカッコ内の数字は、基底状態の最低シユタルク準位からのエネルギーを示している。測定の誤差は500nmで4cm<sup>-1</sup>であるのに対し、計算による各シユタルク分裂の誤差は3cm<sup>-1</sup>以内に収まっている。これらの値を単結晶Er: YAGの報告値<sup>21)</sup>と比較すると最大でも30cm<sup>-1</sup>を越えず、測定の温度の違い(4.2Kと室温)を考慮すると相当によい一致をしめしているといえる。また、シユタルク分裂の様子は文献では数値で表示されていないが、<sup>21)</sup> 図より読みとると例えは<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>では我々の計算では66cm<sup>-1</sup>であるの

に対して70cm<sup>-1</sup>と読みとられ、良い一致が得られた。

最後にEu: YAGセラミックスの研究結果について述べる。Eu: YAGは以上のセラミックスと同じ条件で焼成されたが同時ではなく、物理的に同じ条件とは言えないためにここでは無添加YAGとの比較は行わない。図14に発光スペクトルを示す。ほぼ全てのピークはEu<sup>3+</sup>の4f<sup>6</sup>のコンフィギュレーション間の遷移に同定でき、その結果を表7に示した。図15には吸収スペクトル(下側)及び590nmに対する励起スペクトル(上側)を示した。ここで、吸収スペクトルは上記事情により無添加YAGをリファレンスとせずに光源をリファレンスとしたため、フレネル・ロスによる1cm<sup>-1</sup>程度のバックグラウンドがスペクトルに乗っている。励起及び吸収スペクトルのピークの同定結果を表8に示した。この値はKongensteinの結果<sup>31)</sup>と3cm<sup>-1</sup>以内で良く一致した。一般にEu<sup>3+</sup>の結晶場計算は基底関数の数が119にもなるために非常に困難であるが、<sup>32)</sup> Kongensteinは点対称性をより高いtetragonalとし、また6つの結晶場パラメータのみを用いて単純化した計算を行った。<sup>31)</sup> しかしながら計算と実験との

表7. Eu:YAGの発光ピークの同定結果

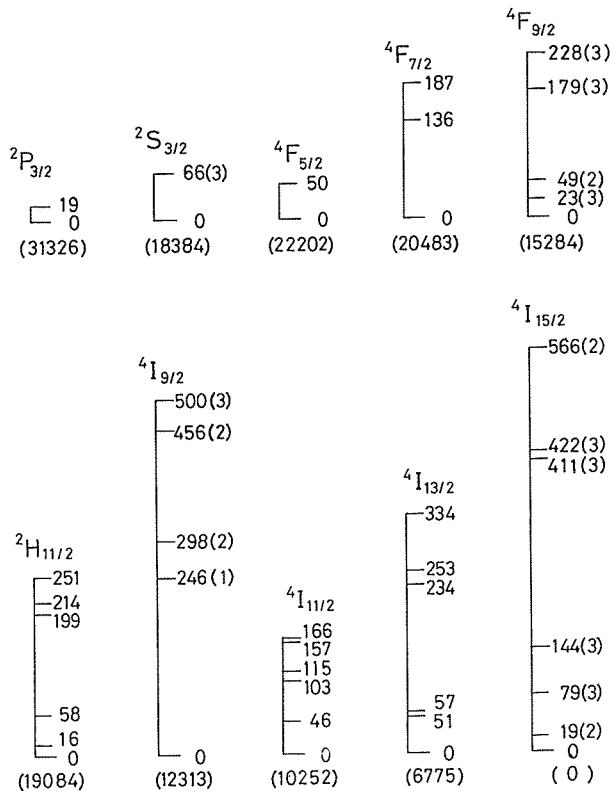


図13. Er:YAGのシュタルク分裂図。シュタルク準位の右側の数値は最低エネルギーからのエネルギー値で、カッコ内の数値は誤差を示す。また、最低準位の下のカッコ内の数値は基底準位からのエネルギーを示す。

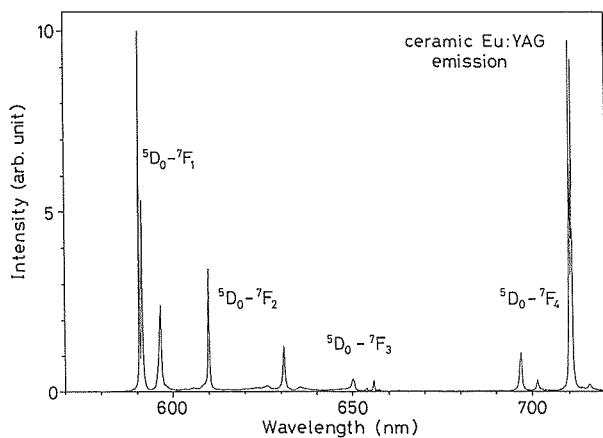


図14. Eu:YAGの580～780nmの波長範囲の発光スペクトル。強いピークは $\text{Eu}^{3+}$ の4f<sup>6</sup>のコンフィギュレーションの遷移に同定される。測定系の感度補正是標準電球を用いて行った。

一致はよいとは言えず、そのために図15の短波長域のピークの多重項への同定はできなかった。発光スペ

Wavelength (cm <sup>-1</sup> )	Peak energy (cm <sup>-1</sup> )	Assignment
590.65-596.55	16391, 16908, 16763	<sup>5</sup> D <sub>0</sub> to <sup>7</sup> F <sub>1</sub>
595.8-597.8	16784, 16728	<sup>5</sup> D <sub>1</sub> to <sup>7</sup> F <sub>3</sub>
610.0-630.8	16393, 16321, 16210, 16197, 15853	<sup>5</sup> D <sub>0</sub> to <sup>7</sup> F <sub>4</sub>
621.1-636.95	16100, 16093, 15999, 15820, 15810, 15700	<sup>5</sup> D <sub>1</sub> to <sup>7</sup> F <sub>4</sub>
649.8-666.6	15389, 15378, 15305, 15260, 15225, 15216, 15002	<sup>5</sup> D <sub>0</sub> to <sup>7</sup> F <sub>3</sub>
696.1-715.7	14366, 14356, 14263, 14085, 14073, 13972	<sup>5</sup> D <sub>0</sub> to <sup>7</sup> F <sub>4</sub>
715.5-718.6	13976, 13926	<sup>5</sup> D <sub>1</sub> to <sup>7</sup> F <sub>6</sub>

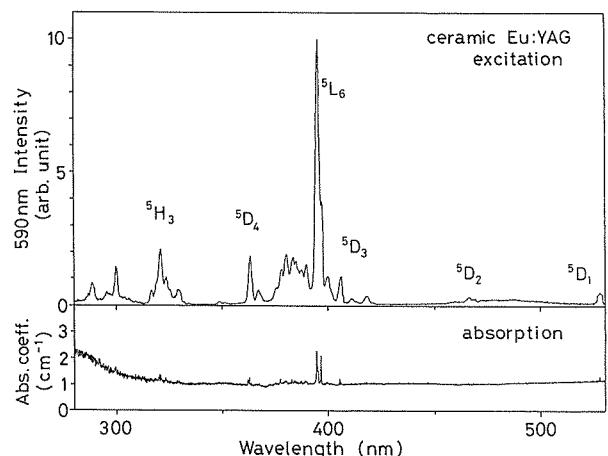


図15. Eu:YAGの吸収スペクトル及び590nmの発光に対する励起スペクトル。

クトルの特徴として、<sup>5</sup>D<sub>0</sub>から<sup>7</sup>F<sub>1</sub> (0-1遷移)への発光が<sup>7</sup>F<sub>2</sub> (0-2遷移)の約2倍の強度を持つことおよび<sup>7</sup>F<sub>4</sub> (0-4遷移)が強い点がある。通常は0-2遷移(強制電気双極子遷移)が最強線になるために純赤色が得られ、現在のカラー・ディスプレイの赤色は100%  $\text{Eu}^{3+}$ が用いられているのはこのためである。ただ、この0-2遷移は $\text{Eu}^{3+}$ の点対称性に大きく依存することが知られており、一般に反転対称のあるサイトでは弱くなる(電気双極子の性質による)。例えば $\text{InBO}_3$ ,  $\text{ScBO}_3$ ,  $\text{LuBO}_3$ ではC<sub>3i</sub>の位置にあるため0-2遷移は弱い。<sup>33)</sup>一方 $\text{Y}_2\text{O}_3$  (C<sub>2</sub>点対称), <sup>34, 35)</sup>  $\text{YPO}_3$  (D<sub>2a</sub>), <sup>36)</sup>  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$  (D<sub>2d</sub>), <sup>11)</sup> や $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  (C<sub>4V</sub>)<sup>37)</sup> では0-1遷移に比べて非常に強くなっている。これらの点対称性は反転対称を持たず、上記の理由から説明できる。その他点

表8. Eu:YAGの励起及び吸収スペクトルのピークの同定結果

Excitation peak wavelengths (nm)	Absorption peak wavelengths (nm)	Assignment
288.4, 229.9		cannot assigned
316.4, 320.9, 323.0, 329.4	328.5, 329.4	$^7F_0$ to $^5H_3$
363.2, 367.1	362.5, 363.4	$^7F_0$ to $^5D_4$
375.8, 378.2, 380.4,	377.3, 380.3, 382.6,	cannot assigned
382.8, 383.6, 385.0,	383.9, 385.0, 385.9,	
386.0, 387.6, 389.7	387.1, 388.9, 389.8	
395.3, 396.0, 396.9,	394.3, 395.0, 395.8,	$^7F_0$ to $^5L_6$
398.4, 398.9	396.4, 398.0	
404.4, 406.2, 407.0	404.9, 405.2, 405.8	$^7F_0$ to $^5D_3$
411.0, 411.8		$^7F_1$ to $^5D_3$
465.4, 466.0, 466.8	465.6, 466.1, 466.45,	$^7F_0$ to $^5D_2$
468.2, 469.0	468.05	
525.8, 526.2, 527.2, 527.7, 528.1, 528.8	526.5, 527.5	$^7F_0$ to $^5D_1$

対称性は明らかでないが、 $Gd_2O_3 - B_2O_3$ 系<sup>38)</sup>や $NaInO_3$ <sup>39)</sup>でも我々のEu:YAGと同様の結果が報告されている。図15の吸収スペクトルでは280nm付近にピークが見られる。250nmより行った測定では265～305nmにわたり、280nmにピークを持つブロードな吸収であることが判った。しかしながらこのピークは同図のEu<sup>3+</sup>の励起スペクトルには観測されていない。このピークの由来は興味ある点であり、その理由としては配位する酸素の2p電子の一部がEu<sup>3+</sup>に移動する電荷移動状態(CTS, charge transfer state)<sup>40)</sup>とEu<sup>2+</sup>に由来するとの二つの可能性がある。BlasseはEu<sup>3+</sup>のCTSについて広範な研究を行い、<sup>41-43)</sup> YPO<sub>3</sub>からY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の物質群については共有性の度合いとCTSのピーク位置との相関をBi<sup>3+</sup>とEu<sup>3+</sup>について求めたが、<sup>43)</sup> Biについては直線的相関が見いだされたもののEuについては相関がないことを報告している。Eu:RPO<sub>4</sub>(R=La, Y, Gd等)のCTSについてはRopp<sup>44)</sup>やNakazakawaとShiga<sup>45)</sup>の研究があり、230～265nmにCTSピークが報告されており、Y<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>についても220および235nmにCTSのピークが報告されている。<sup>42)</sup> 一般にEu<sup>3+</sup>のCTSのピークはブロードで且つ強度も強く吸収及び励起の両スペクトルに観測されるのが特

徴である。もう一つの可能性として、2価のEuの4f<sup>7</sup>と4f<sup>6</sup>5d間の遷移が理由として挙げられる。Euイオンは2価になり易い傾向があり且つ本セラミックスは真空中で焼成されるためによりこの可能性は高い。Eu<sup>2+</sup>に関する研究は多く、<sup>46-48)</sup> 4f<sup>6</sup>5dは結晶場との相互作用が大きいためにCTSと同様ブロードなピークになる。図15の280nmのピークと同様のEu<sup>2+</sup>の吸収或いは励起ピークはいくつかの母体で観測されており、BaBPO<sub>4</sub>では260及び290nm、<sup>48)</sup> Machidaらはボレート中のEu<sup>2+</sup>のピーク波長として250及び300nm付近にいくつかのピークを報告している。<sup>49, 50)</sup> Eu<sup>2+</sup>の発光の報告もあるが我々のEu:YAGでは観測できなかった。CTSの場合、吸収、励起の両スペクトルでピークが観測されるがEu:YAGでは吸収スペクトルのみであること、また焼成が真空(還元雰囲気)中であることからこの280nmのピークは2価のEuの4f<sup>7</sup>と4f<sup>6</sup>5d間の遷移に起因すると考えているが結論を得るには更なる実験が必要である。

前節と併せて研究に使用した試料は第1研究グループ羽田肇主任研究官、同グループ研究生であった神島化学(株)柳谷高公主任から提供された。ここに厚く謝意を表する。

## 参考文献

- 1) M. Sekita, H. Haneda, T. Yanagitani, and S. Shirasaki, *J. Appl. Phys.* **67**, 453 (1990).
- 2) W.L. Bond, *J. Appl. Phys.* **36**, 1674 (1965).
- 3) L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Electromagnetism of Continuous Media* (Pergamon, Oxford, 1975), p.272.
- 4) H. Haneda, T. Yanagitani, M. Sekita, F. Okamura and S. Shirasaki, *Mat. Sci. Monographs*, **66D**, 2401 (1991).
- 5) E.D. Doran, *J. Chem. Phys.* **44**, 2910 (1966).
- 6) W.W. Piper, J.A. DeLuca, and F.S. Ham, *J. Lumin.* **8**, 344 (1974).
- 7) H.H. Caspers and H.E. Rast, *J. Lumin.* **10**, 347 (1975).
- 8) L. Esterowitz, F.J. Bartoli, and R.E. Allen, *J. Lumin.* **21**, 1 (1979).
- 9) G.M. Renfro, J.C. Windscheif, and W.A. Sibley, *J. Lumin.* **22**, 51 (1980).
- 10) J. Chrysochow, P.W.M. Jacobs, and M.J. Stillman, *J. Lumin.* **28**, 177 (1983).
- 11) T. Hoshina, Sony Research Center Reports, Supplement (SONY Corporation, Yokohama, 1983) (in Japanese).
- 12) M. Malinowski, R. Wolski, and W. Wolinski, *J. Lumin.* **35**, 1 (1986).
- 13) B.R. Judd, *Phys. Rev.* **127**, 750 (1962).
- 14) G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
- 15) A. Yariv, *Quantum Electronics* (John Wiley & Sons, New York, 1975), p. 179.
- 17) E.H. Erath, *J. Chem. Phys.* **34**, 1985 (1961).
- 18) J.C. Eisenstein, *J. Chem. Phys.* **39**, 2128 (1963).
- 19) W. Krupke and J.B. Gruber, *J. Chem. Phys.* **39**, 1024 (1963).
- 20) W. Krupke and J.B. Gruber, *J. Chem. Phys.* **41**, 1225 (1974).
- 21) J.A. Koningstein and J.E. Geusic, *Phys. Rev.* **136**, A726 (1964).
- 22) K.H. Hellwedge, S. Hufner, M. Schinkman, and H. Schmidt, *Phys. Kondens. Mat.* **4**, 397 (1966).
- 23) P. Porcher and P. Caro, *J. Chem. Phys.* **65**, 89 (1976).
- 24) M. Wardzynska and B.M. Wanklyn, *Phys. Status Solidi A* **40**, 663 (1977).
- 25) W.T. Canall, P.R. Fields, and R. Sarup, *J. Chem. Phys.* **57**, 43 (1972).
- 26) P. Kisliuk, W. Krupke, and J.B. Gruber, *J. Chem. Phys.* **40**, 3606 (1964).
- 27) M.V. Petrov and A.M. Tgachuk, *Opt. Spectrosc.* **45**, 81 (1979).
- 28) N.C. Chang, J.B. Gruber, R.P. Leavitt, and C.A. Morrison, *J. Chem. Phys.* **76**, 3877 (1982).
- 29) F. Sayetat, *J. Appl. Phys.* **46**, 3619 (1975).
- 30) G.F. Koster, J.O. Dimmock, R.G. Wheeler, and H. Staaz, *Properties of the thirty-two point group* (M.I.T. Press Cambridge, 1963).
- 31) J.A. Koningstein, *Phys. Rev.* **136**, A717 (1964).
- 32) M. Sekita, *J. Luminesc.* **22**, 335 (1981).
- 33) F.J. Avella, O.J. Sovers, and C.S. Wiggins, *J. Electrochhem. Soc.* **114**, 613 (1967).
- 34) N.C. Chang, *J. Appl. Phys.* **34**, 3500 (1963).
- 35) K.A. Wickersheim and R.A. Lefever, *J. Electroch. Soc.* **111**, 47 (1964).
- 36) C. Brecher, H. Samelson, R. Riley, and A. Lempicki, *J. Chem. Phys.* **49**, 3303 (1968).
- 37) P. Porcher and P. Caro, *J. Chem. Phys.* **65**, 89 (1976).
- 38) A. Bril and W.L. Wanmaker, *J. Electroch. Soc.* **111**, 1363 (1964).
- 39) G. Blasse and A. Bril, *J. Chem. Phys.* **45**, 3327 (1966).
- 40) C.K. Jorgensen, R. Pappalardo, and E. Rittershaus, *Z. Naturforsch.* **20a**, 54 (1964).
- 41) G. Blasse, *Solid State Commun.* **4**, 373 (1966).
- 42) G. Blasse, *J. Chem. Phys.* **45**, 2356 (1966).
- 43) G. Blasse, *J. Solid State Chem.* **4**, 52 (1972).
- 44) R.C. Ropp, *J. Electroch. Soc.* **115**, 841 (1968).
- 45) E. Nakazawa and F. Shiga, *J. Luminesc.* **15**, 255 (1977).
- 46) G. Blasse, W.L. Wanmaker, J.W. ter Vrugt, and A. Bril, *Philips Res. Rep.* **23**, 189 (1968).
- 47) G. Blasse, W.L. Wanmaker, J.W. ter Vrugt, and A. Bril, *Philips Res. Rep.* **23**, 201 (1968).
- 48) G. Blasse, A. Bril, and J. de Vries, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 568 (1969).
- 49) K. Machida, G. Adachi, and J. Shiokawa, *J. Luminesc.* **21**, 101 (1979).
- 50) K. Machida, G. Adachi, J. Shiokawa, M. Shimada, and M. Koizumi, *J. Luminesc.* **21**, 233 (1980).

## 7.4 その他の研究

最後に、筆者が公式、非公式に受け入れたSTAフェロー及びサマー・インスティテュート学生との共同研究及び研究指導の結果について簡単に触れる。

1991年7月より8月まで、米国ピッツバーグ大学鉱物学科大学院学生ダリウス・C・グリニッジ氏をサマー・インスティテュート学生として受け入れ、天然トパーズの熱消光の研究を指導した。室温ではピンクで透明な結晶を加熱し、室温に戻してその吸収スペクトルの熱処理温度依存性に関する研究を行った。100°Cより600°Cまで10度おきに熱処理温度を変化させて吸収スペクトルを測定した。その結果、およそ450°C付近からピンクの着色が薄くなり、550°Cを越えると試料は完全に無色透明となることが判った。X線を照射することにより再度ピンクに着色し、この熱消光過程は可逆であることが判った。2月足らずの研究期間であったためにその着色の色中心が何に起因するかを明らかにすることは出来なかつたが、鉱物の光研究者との交流を通じて互いに多くのものを得ることが出来た。尚研究過程に於いて、第11研究グループ室町英治主任研究官に熱処理用の炉を、また江良皓元特別研究官に分光器を使わせて戴いたので記して謝意を表する。

スティーブ・A・マークグラーフ博士は第13研究グループのSTAフェローとして当所に滞在したが、1991年1月より1991年9月まで、LiNbO<sub>3</sub>のラマン・スペクトルの温度依存性の研究を行った。LiNbO<sub>3</sub>の融点まで測定する計画で、専用の超小型光透過型の炉やラマン分光器のコンピュータ制御など機器整備に多くの時間と労力を費やし、測定開始の段階で炉の暴走により残念ながらデータを得ることが出来なかつた。技術的には、高温になるにつれて結晶がプランク輻射を出すために赤色を呈し、微弱なラマン散乱光を測定するにはロックイン・アンプの導入が必要であったなど新しい実験手法に挑戦でき有意義であった。

サイモン・C・ローソン博士は1991年2月より1993年3月までSTAフェローとして滞在し(その後当所研究員に採用)合成ダイヤモンド単結晶中のNiに関係した欠陥中心の吸収スペクトル測定を行った。詳細はローソン博士の論文<sup>1)</sup>を参照していただくこととし、その概要と筆者の考察を以下に述べる。同博士の業績は、従来知られていた1.40eVのNiに関係した欠陥の吸収の他に新たに1.2から1.25eVのエネルギー位置にやはりNiに関係した吸収ピークを発見したことあり、このピークは顕著なフォトクロミズムを示す

と共に、(111)方向に1.40eVの欠陥中心と同様な偏光特性を示すことを見出したことがある。図16に77Kおよび4Kでの筆者のプログラムを用いての新しい欠陥中心の吸収スペクトルの分解結果を示す。各ピークのアサインは困難であったが各ピークはローレンツ型でよく分解された。

一般に局在中心の発光或いは吸収スペクトルの形はその局在中心の周りの結晶場が同一な場合には遷移確率より決定されるローレンツ型を示し、結晶場の揺らぎ(極端な場合の例としてガラスなどの非晶質)が存在する場合にはガウス型、その中間としてのボイト型

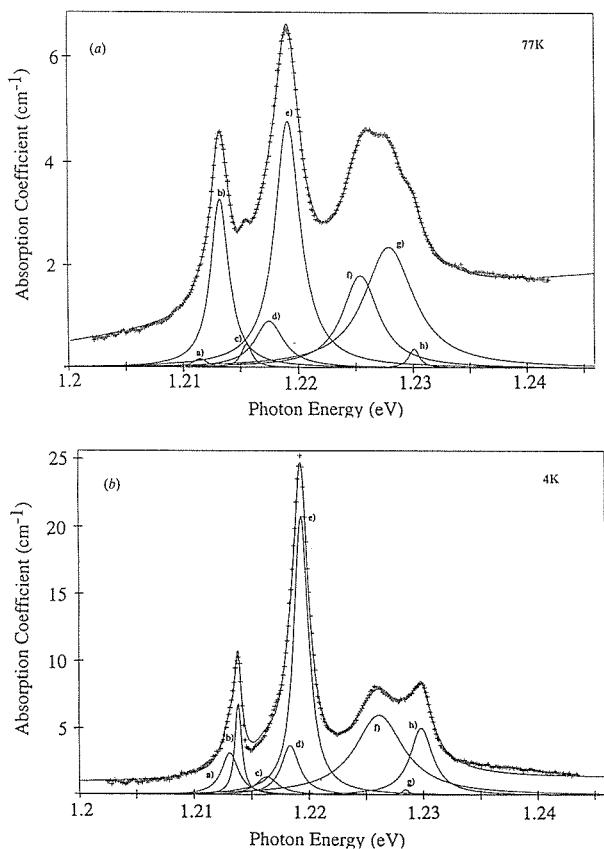


図16. a) : 77 K 及び b) : 4 K に於ける 1.22eV のゼ・フォノン線のコンピュータ分解結果。+マークはデータで実線は成分及び合成したスペクトル。各成分はローレンツ型で表される。

(磁気共鳴スペクトルに多い)をとる。<sup>2)</sup> ダイヤモンド研究者の間ではバイ・ローレンツ型と称するローレンツ型の変形が用いられているようだが、実験と計算をフィットさせる際のパラメータの物理的意味が乏しく、我々もバイ・ローレンツ型でのフィッティングを試みたが結果は極めて悪く、図に示したようにローレンツ型に良く一致した。この事実は新たに発見されたNiに関係した欠陥がこのダイヤモンド単結晶で極めて良い均一性を持って導入されており、筆者は高圧

合成による本ダイヤモンドが均一な優れた単結晶であることを示していると結論する。

以上、外国人研究者や学生との交流を通じ筆者にも得るところも多く、こうした機会を提供戴いた各STAフェローの受け入れ責任者である木村茂行総括無機材質研究官（前第13研究グループ総合研究官）、佐藤洋一郎先端機能性材料センター総合研究官、神田久生同主任研究官（共に前第8研究グループ）に謝意を呈する。

#### 参考文献

- 1) S.C. Lawson, H. Kanda, and M. Sekita, Phil. Mag. B68, 39 (1993).
- 2) B. Di Bartolo, Optical properties of Solids (John Wiley & Sons, New York, 1968), p.341.

## 8. 無機材質研究所におけるネットワーク利用

### 8.1 はじめに

本テーマは必ずしも、CoO研究グループの解散報告書にふさわしいものとは言えないが、当グループの構成員が、本件に深く関与してきたことと、無機材質研究所においては、業務としてネットワークの管理を行う部門が存在しないので、ここに、無機材質研究所におけるネットワーク利用の経緯・状況を記録しておくことにも、意義がみとめられるのではないかと考え、ここに記載することとする。もちろん、所内ネットワークの構築、インターネットへの接続は、所内の多くの職員の協力によって達成してきたものであり、ここに、記録を残すからといって、当研究グループだけが、それを担ってきたわけではないことをお断りしておく。

近年のコンピュータと通信技術の発達は、材料研究の分野においても、大きな影響を与えつつあり、特に、ネットワークを利用した計算資源の利用や、情報検索は、材料研究の手法に新しい分野を開きつつある。当研究所においても、ハードウェア・ソフトウェア両面でのネットワーク環境の整備が必要とされていた。

### 8.2 所内ネットワーク敷設の経緯

当研究所においては、計算機の利用やネットワークを担当する組織がないこともあり、ネットワークの利用はやや遅れて開始された。

1994年度まで、当所内には、科学技術計算用の汎

用機が設置されていたが、利用は純然たる計算が主で、ネットワーク的な利用はほとんど行われていなかった。

1983年度には、汎用機の機種の変更に伴い、研究所内のいくつかの地点から、構内モデムによって、この汎用機にアクセスすることが可能になったが、ネットワークと言えるものではなく、また、モデム接続された、パーソナルコンピュータ(以下PCと略記する)などを端末として利用する場合の汎用機側の対応ソフトウェアが充実していなかったこともあり、その利用度は高いものではなかった。

Unixをオペレーティング・システム(OS)とするワークステーションの演算性能が、価格的な面を考慮すると、従来使用してきた汎用機をしのぐようになり、当所においても、1991年度には、科学技術計算用のUnixワークステーション(以下WSと略記する)を導入することとなり、これにともない、所内の主要な建屋に10Mbpsのイーサネット配線を敷設した。従来から利用してきた汎用機については、ソフトウェア等の点で、ネットワークに接続したWSやPCから直接アクセスするのが困難であったため、Unix WSを1台導入し、これが端末エミュレーションを担当する形で接続を行った。その構成を図1に示す。

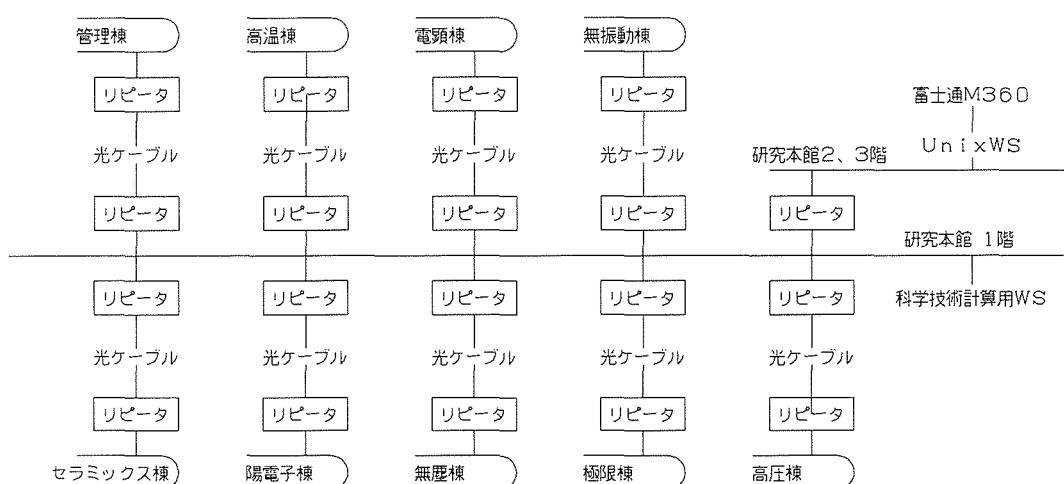


図1. 1991年度末におけるネットワーク構成

このネットワーク仕様は以下の通りである。

## ネットワーク敷設建屋

研究本館，高温特殊実験棟，高圧特殊実験棟  
管理棟，超高圧電子顕微鏡棟，無振動特殊実験棟  
無塵特殊実験棟，陽電子棟，極限特殊実験棟

### 配線方式

建屋内は、10BASE 5 の配線とし、ネットワーク配線用の管路が確保できなかったため、ほとんどの建屋では廊下天井裏の転がし配線とした。研究本館のみ、建屋が大きく、1 セグメントの 10BASE 5 ケーブルでは、配線することができなかったため、1 階と 2・3 階部分に分割し、リピータで接続している。

ネットワークの配線が必要とされた各部屋について、10BASE 5 の線にトランシーバを接続し、各部屋にAUIケーブルを引き込んだ。

建屋間の接続は、研究本館から放射状に接続することとし、研究本館及び各建屋に光リピータを設置し、光ファイバーを用いて接続を行った。

1992年度には、新たに建設された、荷電粒子特殊実験棟にもネットワークを敷設した。接続の形態は、それまでの建屋と同様であった。

1993年度には、新たに、科学技術計算用のワークステーションを導入した。このシステムの導入に際し、所内に建屋が分散配置されている状況を考慮し、計算用のWS 4台およびファイルサーバー1台を導入し、研究本館以外の建屋からも計算資源に容易にアクセスできるよう考慮した。このシステムの導入にあたり、

計算用 WS とファイルサーバの間を 100Mbps の FDDI 接続とした。研究本館と高圧力特殊実験棟、荷電粒子特殊実験棟の間に FDDI ケーブルを設置した。この結果、所内のネットワーク構成は図 2 に示すような構成となった。

その後、先端棟の建設に際しては、FDDIのネットワークを延長する形で工事を行った。

更に平成7年度には、ネットワークの改修を行った。改良した点は以下の通りである。

1. 従来、配線が行われていなかつたほとんどすべての部屋にネットワークの配線を行つた。この工事に際しては、ネットワークの利用機器が、10BaseT接続に移行していることを考慮し、新たに配線すべき部屋の周囲がすでに配線済みで、孤立している場合は、従来同様、10Base 5 の線にトランシーバを取り付けて、AUIケーブルを引き込む形にしたが、隣接する幾つかの部屋に配線が行われていなかつた場合は、ハブを配置して、10BaseTの形で部屋の中に引き込み、部屋の中に情報コンセントを設置した。
  2. FDDIに接続されている建屋およびWS以外は、研究本館から光リピータでのみ結ばれていたが、各建屋間にブリッジを設置した。また、機器構成の許す範囲で、各建屋からの配線がFDDIに接続されるように配置した。
  3. 従来クラスCのセグメント3個を使用して運用してきていたが、後述するバリア・セグメント以

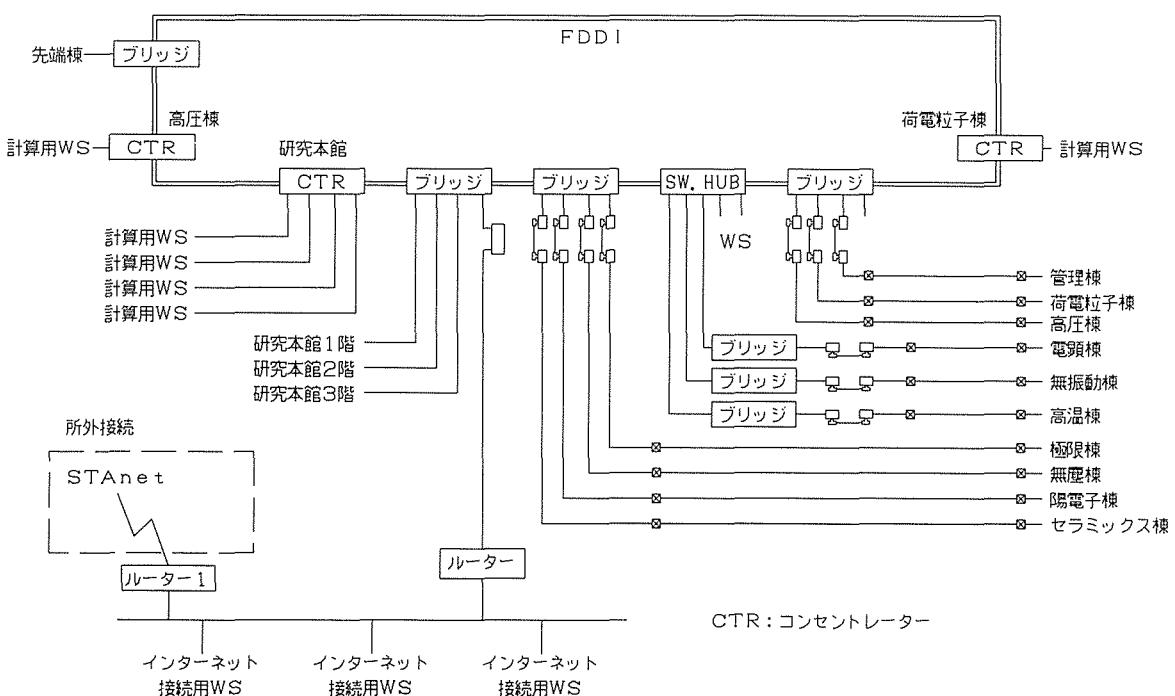


図2. 1993年度末におけるネットワーク構成

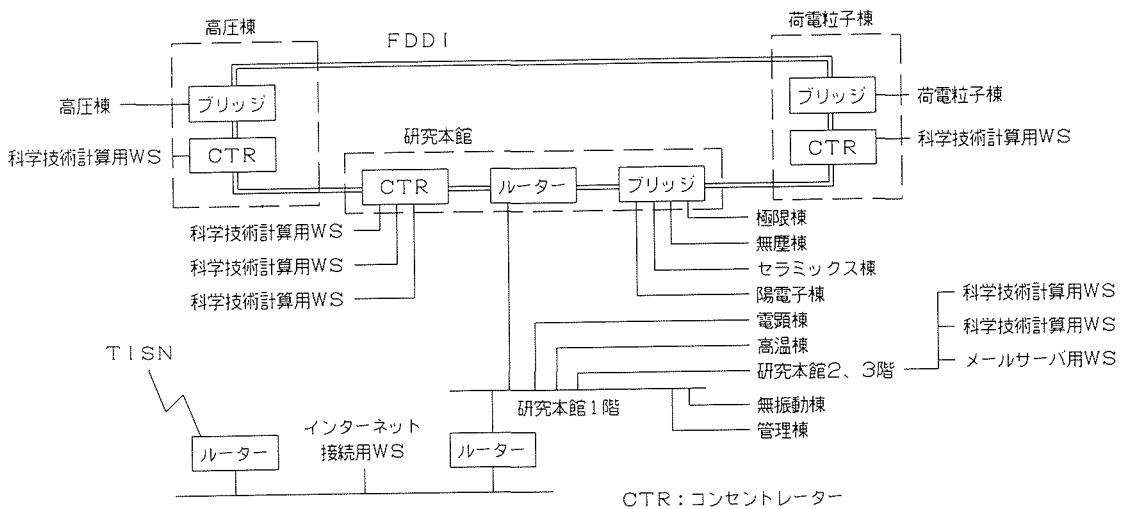


図3. 1995年度末におけるネットワーク構成

外の部分はRFCに沿ったクラスBのプライベートアドレスを使用するように変更した。

4. FDDIのスイッチング・ハブを導入し、研究本館内の幾つかのホストは、スイッチング・ハブ経由でFDDIに接続するようにした。

最終的に、1995年度末におけるネットワークの構成は、図3に示すようになっている。

1991年以来ネットワークの運用を続けてきたが、専用の管路等の設置されていない建屋に後からネットワークを敷設したという悪条件にもかかわらず、トラブルは比較的少なかった。ハードウェア的な障害としては光リピータの故障1件、FDDIケーブルの破損1件、トランシーバの接触不良1件、AUIケーブルのトラブルのはずれ・断線が2件あっただけである。

### 8.3 所外ネットワーク接続に関する経緯

#### 8.3.1 インターネット接続まで

従来より、電子メールなどを中心とした、インターネット利用の要望が出されていたが、ネットワークの運用を担当する部署がないことから、その実現は非常に遅れていた。1992年4月には、nirim.go.jpというドメイン名とクラスCのIPアドレス192.135.95/24を取得し、インターネットへの接続を試みた。当時のjunet等は、uucpによる接続が中心で、接続先は各自が探すというのが原則であった。接続先を探す努力も行ったが、結局その当時接続させてもらえるところが見つからず、1992年12月をもってドメイン名の割り当ては解除されてしまうこととなった。但し、当時配分を受けた、192.135.95/24というネットワークアドレスが、実際にインターネット接続が実現するまで

は、使用された。

#### 8.3.2 TISNへの接続

東京大学国際理学ネットワーク（略称TISN）はNASAやNSFをはじめとする米国の計算機ネットワーク運用組織の要望を受け、日本の公的研究開発機関などが国際的な計算機ネットワーク（インターネット）に参加する道を開くことを目指して、1989年に発足した組織であり、東京大学理学部が中心となって参加機関が共同でネットワークを維持するという運用方針がとられていた。当時、世界的な接続を持っていたインターネット組織のうち、参加要件や利用規約の点から、当所が選択できる組織としては、実質的にTISNしかないという状況であった。特に、筑波地区においては、宇宙開発事業団がTISNの初期からの参加機関であり、宇宙開発事業団筑波宇宙センターは筑波地区のTISN活動の中心であり、ネットワーク的にもハブ的な役割を果たしてきていた。1993年4月に宇宙開発事業団筑波宇宙センターおよび、既にTISNに参加していた防災科学技術研究所を訪問し、いろいろ教えていただいた後、宇宙開発事業団筑波宇宙センターのスタッフに仲介をしていただき、当所のTISNへの参加をお願いした。TISNの接続の形式は、参加機関から、東京大学理学部にあったTISNのネットワーク・オペレーション・センター（NOC）に直接接続するというものが本来の接続方法であったが、当所については、やや変則的であるが、すでに実際のネットワーク使用を行っていた、宇宙開発事業団筑波宇宙センターに接続させていただいた。

TISNへの加入申請と平行して、JPNICに対し、あ

らためて、ドメイン名とIPアドレスの割り当て申請を行った。1993年7月9日にドメイン名 nirim.go.jp の、1993年7月19日にIPアドレス 202.17.60/22 の割り当てを受けた。最終的に、1993年10月4日、宇宙開発事業団経由でTISNに接続された。当初は、所内全体のネットワークと切り離し、WS 1台のみをインターネットに接続する形で試験的な運用を行った。12月15日、米国NSFNETのrouting tableにのせてもらうことができ、これにより、日本国内だけでなく、世界的な到達性が確保された。

これをうけて、一般ユーザの利用を可能にするとともに、所内ネットワークへの接続を行った。ネットワークのセキュリティ上の配慮から、所内ネットワークを直接インターネットに接続するのではなく、中間にバリア・セグメントを置き、バリア・セグメント上のホストだけが直接インターネットに接続できる形にした。

TISNは、日本の公的な研究機関が参加する運用ネットワークとして大きな成果をあげ、最終的には参加機関も50を越す規模になったが、後述する省際ネットワーク、科技庁ネットワークなど公式なネットワークが運用を開始するにあたり、ほぼ、その役割を終えたと見なされることになり、1996年3月末をもって解散することとなった。

### 8.3.3 STAnetへの接続

ネットワークの利用が急速に増加してくるにつれ、TISNのような、いわば自主的な組織によるネットワークの運用が次第に困難になってきた。また、科学技術庁などにおいても、ネットワーク利用の重要性が認識されるようになり、1994年度より、科学技術本庁及び科学技術庁傘下の研究機関を接続するSTAnetネットワーク(STAnet)が運用を開始することになった。また、同じ年に、振興調整費の研究課題として、省際ネットワーク(略称IMnet)がスタートした。STAnetは自立ネットワーク組織ではなく、IMnetの下につながる形で運用されている。STAnetは、筑波・東京の2ヶ所にNOCを置く形で運用を開始することとなり、当所からは、STAnetの筑波NOCまで、512Kbpsの光ファイバー専用線を用いて接続が行われた。運用の開始は1994年11月であったが、IMnetの運用がプライベートアドレスを用いた暫定的なものであったため、当面はマルチホームの接続を続けることとし、デフォルトのルートはTISN側に設定した。ルーティング上の問題が起こるのを防止するため、マルチホームでの運用に際しては、TISNからのパケットがSTAnet

に、あるいはSTAnetからのパケットがTISNに流れることがないように、ルーティング及びフィルタリングを行った。1995年に入り、公的なアドレスへの切り替え、国内主要ネットワークおよび海外とのリンクの確立などIMnetの運用も本格化したので、回線速度を考慮し、1995年4月に、デフォルトをSTAnetにするように切り替えた。

最近における、インターネットの利用の急増にともない、アドレスの枯渇問題や、従来から使用されてきた機器では急増するIPアドレスに対応しきれないという問題がでてきている。1995年度頃から、経路制御の際に、小さなブロックのクラスCアドレスが切り捨てられる可能性がでてきたため、所内ネットワークをRFCにのっとったプライベートアドレスに切り替えるとともに、従来の202.17.60/22のアドレスを、IMnetに割り当てられたアドレスの中の202.241.80/22に変更した。1995年5月に、TISNからの当所のネットワークのアナンスを停止し、IMnetからだけアナンスされるようになっていたが、1996年3月には、TISNの解散にともない、マルチホーム接続が解消された。

### 8.4 ネットワーク利用の現状

ネットワークの1996年3月末時点における構成は、第3図に示す通りである。ネットワークに接続されるホストやネットワークを利用する職員数は毎日のように増加しつつあるので、数字そのものにあまり意味はないが、現状はほぼ以下の通りである。

所内ネットワークに接続されたホスト

ワークステーション約40台

Macintosh 約115台

DOS, Windows PC 約90台

その他共通に利用されるプリンタやX端末などを加えると、260台を越えている。

ネットワークの利用

ネットワーク経由での所内計算機の利用

電子メール

Webによる情報検索

ネットワークニュースの購読

外部からのファイル転送

外部計算機の利用

利用者数

電子メールが最も多く、約200名の職員及び外来研究者などが電子メールを利用している。

また、インターネットを通じた情報発信の試みもお

こなっており、所内で得られた研究成果の一部を anonymous FTP を用いて公開することを、1994年5月から、World Wide Webによる研究所の紹介を1994年11月から行っている。

### 8.5 将来の展望と今後の課題

ネットワーク、特にインターネットの利用については、技術的にもまたその利用者も急速に変化しており、その将来を予測するのは容易ではない。材料研究のための研究所という当所の性格から、ネットワークの利用に関し、特に最先端を走る必要があるとも思われないが、国際的な研究集会の情報がWorld Wide Webで流されることが多くなってきている事例に見られるように、ある程度、技術的な進歩に追随していくかないと、情報過疎の状態に陥ったり、あるいは情報の発信が少ないと咎められるようなことが起きかねない。その意味では、今後も着実な技術的改善が必要であろう。現在の512Kbpsという回線速度を決定した際には、これで、当分、十分であろうという予測もあったが、画像や音声情報の収集や発信にはやや不足な状態になりつつある。近い将来、ネットワークを通じた、ビデオ会議のような利用が開始される場合には、所内外のネットワーク構成の見直しも必要となることが予測される。当研究所内におけるネットワークの運営は、これま

で、所内有志によるボランティア的な活動によって行われてきたが、日常的な研究活動にネットワークの利用が不可欠なものになるにつれて、従来通りの体制で運用を続けていくのは無理な状況にあり、今後の改善が望まれる。

### 8.6 終わりに

はじめに述べたように、所内ネットワークの整備は、当グループのメンバーだけで行ったものではなく、他のグループのメンバーとの共同作業によるものである。

特に、所内ネットワークの整備は、第11研究グループの室町主任研究官、山本主任研究官、未知物質探索センターの小林主任研究官と協力して行った。また、インターネット関連の、World Wide WebやAnonymous FTPをはじめとする、インターネット関連のソフトウェア・ハードウェアの整備は、研究支援室の長島係長によるものである。

更に、インターネット接続に当たっては、宇宙開発事業団筑波宇宙センター計算センターの吉田システム課長、小島課員(いずれも当時)、TISNの運営に当たっていた東京大学理学部物理教室の釜江教授、白橋助手に多大の恩恵を受けた。ここにあらためて謝意を表したい。

## 9. 残された問題と将来への展望

我々の5年半にわたる研究活動全体については、個々に各章で残された問題と将来への展望が述べられている。ここでは、そこでは述べられていない点を追加する。

Cz法による酸化物単結晶の育成の研究に関しては、良質単結晶の育成を目指して融液制御のため雰囲気等の影響を系統的に調べた。更に、当グループの研究期間中にマルチコアプロジェクトの一環として、超伝導マグネットの高磁場によって融液対流を制御する事を試みた。半導体結晶引き上げの経験等からの予想に反して、融液の対流は抑制されず、むしろ規則的な渦巻き状の流れが誘起される事が見出された。しかも、この流れは、融液物質の種類によって異なる様相を見せる。このような流れの機構の解明はまだ始まったばかりであるが、この磁場誘起の融液対流を積極的に活用することによって、これまで困難とされてきた種々の酸化物のCz法育成の可能性が見えてきた。

上に述べた、雰囲気制御の成果の一つとして、Tb 3価イオンのみを含む無色透明のTbAlO<sub>3</sub>単結晶が育成された。(これまで、4価のTbイオンが混入し褐色のものしか得られなかった。)しかも、この結晶は発光イオンであるTbを主要構成元素として高濃度に含んでいるにもかかわらず、濃度消光の極めて小さい緑色発光体である事が見出された。これに関しては、次期のグループ研究課題として取り上げられる事になった。

陽電子消滅法に関しては、電子状態や欠陥構造を微視的なレベルで調べられるという潜在能力は、未だ色

褪せてはいないと思われる。しかし、陽電子そのものが希少なものなので、測定の能率が低過ぎる。2次元角度相関測定については、高性能の2次元位置検出器を導入する事によって、従来より約50倍の効率向上を実現できた。しかし、それでも、他の測定手段、例えば、光電子分光測定と較べると、(単純には較べられないが)、2桁(約100倍)程度は、低能率であろう。従って、それによる研究の進展は、遅々としたものにならざるを得ない。このような難点を克服しようと、日本原子力研究所で「ポジトロンファクトリー」計画が10年程前に企画されたが、最近ようやくその実現の兆しが見えだした。特に、陽電子を低速の単色ビームとして用いる技術は、このグループにおいても地道に開発されつつある。その技術も「ポジトロンファクトリー」に生かされる日が近付いている。

最後に、狭い意味で当研究グループの中心課題であった酸化コバルト中の欠陥凝集構造に関して述べる。酸化コバルトの陽電子消滅2次元角相関で我々が問題にしていた構造は、結局、欠陥の凝集状態に由来するものではなく、バルクの電子状態、特に酸素2p状態から来るものである事が判った。しかし、残念ながら、論理的にも明らかなように、上の事実は、必ずしも、酸化コバルト中の点欠陥が凝集構造を造らない事を証明するものではない。陽電子消滅法で、これを追求する手掛かりは無くなり、また、このように微量な欠陥の凝集を検出できるような他の方法も見当たらないので、当面、この件に関しての研究の展望はもてない。

## 10. 研究成果

### 10.1 発表論文

(編著)

M. Doyama, T. Akahane and M. Fujinami : 'SLOPOS-6 Proc. 6th Int. Workshop on Slow-Positron Beam Techniques for Solids and Surfaces', (Elsevier, 1995).

宮沢靖人他, 日本結晶成長学会「結晶成長ハンドブック」編集委員会編 :「結晶成長ハンドブック」(共立出版, 1995).

(論文)

M. Sekita, H. Handea, T. Yanagitani, and S. Shirasaki : 'Induced emission cross section of Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramics', J. Appl. Phys. 67 (1990) 453-458.

M. Sekita, H. Haneda, T. Yanagitani, and S. Shirasaki: 'Optical spectra of un-doped and rare-earth-(=Pr, Nd, Eu, and Er) doped transparent ceramic Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>', J. Appl. Phys. 69 (1991) 3709-3718.

宮沢靖人

「酸化物単結晶」化学工業 55 (1991) 285.

H. Haneda, T. Yanagitani, M. Sekita, F. Okamura, and S. Shirasaki : 'Preparation of Garnet powders by the Urea precipitation method and some properties of polycrystalline Garnets', Ceramics Today, Mat. Sci. Monographs 66D (1991) 2401-2409.

M. Tsukioka, S. Hamazaki, M. Takashige, F. Shimizu, H. Suzuki and S. Sawada : 'Note on the phase diagram of Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> - Ba<sub>2</sub>NaTa<sub>5</sub>O<sub>15</sub>', J. Phys. Soc. Jpn 61 (1992) 4669.

T. Chiba : 'ACAR study in metal oxides' Materials Science Forum 105-110 (1992) 205.

M. Hasegawa, Y. Tsuchiya, Y. Kitayama, T. Chiba, M. Saitoh, S. Yamaguchi : 'Positronium in zeolitic materials - Sepiolite' ibid. p.257.

T. Chiba : 'Contribution of oxygen bonding states to the anisotropy of 2D-ACAR from positrons in oxides', J. Phys. Chem. Solids 53 (1992) 1677.

Y. Miyazawa, H. Toshima, S. Morita : 'The growth of NdAlO<sub>3</sub> single crystals by Czochralski method', J. Crystal Growth 128 (1993) 668.

H. Sekiya, S. Morita, Y. Miyazawa : 'The growth of DyAlO<sub>3</sub> single crystals by Czochralski method', J. Crystal Growth 128 (1993) 689.

M. Kawata, H. Toshima, Y. Miyazawa, S. Morita: 'Growth of gadolinium indium garnet (GdInGG) single crystal by the floating zone method', J. Crystal Growth 128 (1993) 1011.

S. Morita, H. Sekiya, H. Toshima, Y. Miyazawa : 'The Growth of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single Crystals by Czochralski Method', J. Ceramic Soc. Jpn 101 (1993) 108.

S.C. Lawson, H. Kanda, and M. Sekita : 'New nickel-related optical absorption in high-pressure synthetic diamond', Phil. Mag. B68 (1993) 39-46.

羽田肇, 関田正實, 三橋武文, 白崎信一, 柳谷高公:「透光性セラミックスの合成と特性評価」, エクトロニク・セラミックス, 1993年1月号, p.17-23.

S. Morita, H. Sekiya, H. Toshima and Y. Miyazawa: 'The Growth of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single Crystals by the Czochralski Method', J. Ceramic Soc. Jpn 101 (1993) 108-112.

Y. Miyazawa, H. Toshima and S. Morita : 'The growth of NdAlO<sub>3</sub> single crystals by Czochralski method', J. Crystal Growth 128 (1993) 668-671.

H. Sekiya, S. Morita and Y. Miyazawa : 'The growth of DyAlO<sub>3</sub> single crystals by Czochralski method', J. Crystal Growth 128 (1993) 689-693.

M. Kawata, H. Toshima, Y. Miyazawa and S. Morita: 'Growth of gadolinium indium gallium garnet (GInGG) single crystal by the floating zone method', *J. Crystal Growth* **128** (1993) 1011-1015.

宮沢靖人, 羽田肇: 「Cz結晶は本当に汚いのか?」, *日本結晶成長学会誌* **20** (4) (1993) 67.

F. Itoh, H. Sakurai, T. Chiba, T. Akahane, T. Suzuki and Y. Kubo: '2D-Angular Correlation of positron Annihilation on CeSb Single Crystal', *Physica* **B186-188** (1993) 169.

M. Ishii, M. Saeki and M. Sekita: 'Vibrational Spectra of Barium-Zirconium Sulfides', *Mat. Res. Bull.* **28** (1993) 493-500.

S. Kojima, S. Hamazaki, M. Tsukioka and M. Takashige: 'Raman Scattering Study of  $\text{Ba}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ - $\text{Ba}_2\text{NaTa}_5\text{O}_{15}$ ', *J. Phys. Soc. Jpn* **62** (1993) 1097-1100.

M. Takashige, S. Hamazaki, M. Tsukioka, F. Shimizu, H. Suzuki and S. Sawada: 'Ferelectricity in Barium Sodium Tantalate  $\text{Ba}_2\text{NaTa}_5\text{O}_{15}$ ', *J. Phys. Soc. Jpn* **62** (1993) 1486-1489.

M. Takashige, S. Kojima, S. Hamazaki, F. Shimizu and M. Tsukioka: 'Phase Transitions of  $\text{Ba}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ - $\text{Ba}_2\text{NaTa}_5\text{O}_{15}$ ', *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 4384-4387.

S. Kang, H. Kim, K. Takahashi, K. Yukino, M. Tsukioka and F.P. Okamura: 'Preparation of Modified Lead Zinc Niobate Compound Thick Films by Rapid Quenching', *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 4254-4257.

赤羽隆史: 「低速陽電子の輸送」 *Proc. PF Slow-Positron Source Workshop, KEK Proceedings* 93-21, 1994, 2.

T. Akahane: 'Extraction of Slow Positrons from the Magnetic Field', *Proc. 5th Int. Workshop on Slow Positron Beam Techniques for Solids and Surfaces*, ed. E. Ottewitte and A. H. Weiss. (AIP Press, 1994) pp.437.

M. Sekita, Y. Miyazawa, S. Morita, H. Sekiya, and Y. Sato: Strong  $\text{Tb}^{3+}$  emission of  $\text{TbAlO}_3$  at room temperature', *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 2380-2382.

M. Tukioka, T. Fujimoto and S. Tsutsumi: 'Optical SHG effect of stoichiometric  $\text{Ba}_2\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  (BNN) Gd-doped BNN and Nd-doped BNN', *Mod. Phys. Letters* **B8** (1994) 785-798.

T. Fujimoto, M. Tsukioka, T. Waseguri and S. Tsutsumi: 'SHG characteristic of Co-doped  $\text{LiNbO}_3$  single crystal', *Mod. Phys. Letters* **B8** (1994) 799-810.

M. Takashige, S. Hamazaki, M. Tsukioka, F. Shimizu and S. Sawada: 'Ferroelectric Properties of  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_{5(1-x)}\text{Ta}_{5x}\text{O}_{15}$ ', *Ferroelectrics* **158** (1994) 187.

S. Kojima, S. Hamazaki, M. Tsukioka and M. Takashige: 'Raman Scattering study of phase transitions of  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_{5(1-x)}\text{Ta}_{5x}\text{O}_{15}$ ', *Ferroelectrics* **152** (1994) 295.

T. Chiba, A. Kawasuso, M. Hasegawa, M. Suezawa, T. Akahane, and K. Sumino: 'Positron 2D-ACAR Study on Divacancies in Si', *Mat. Sci. Forum* **175-178** (1995) 327.

T. Akahane and T. Chiba: '2D-ACAR Anisotropy of Tetrahedrally Coordinated Sites in Transition Metal Oxides', *Mat. Sci. Forum* **175-178** (1995) 871

S. Hamazaki, S. Sawada, S. Kojima, M. Tsukioka and M. Takashige: 'Ferroelectric Properties of Tungsten-Bronze Oxides with A2A'  $\text{Ta}_5\text{O}_{15}$  type', *J. Phys. Soc. Jpn* **64** (1995) 4004-4012.

Y. Miyazawa, S. Morita and H. Sekiya: 'The flow in the oxide melt under high magnetic field', *J. Crystal Growth* (印刷中).

M. Hasegawa, A. Kawasuso, T. Chiba, T. Akahane, M. Suezawa, S. Yamaguchi and K. Sumino: 'Positron-lifetime and 2D-ACAR studies of divacancies in Si', *Appl. Phys.* **A61** (1995) 65.

M. Hasegawa, T. Chiba, A. Kawasuso, T. Akahane, M. Suezawa, S. Yamaguchi and K. Sumino: 'Positron-Annihilation 2D-ACAR Study of Divacancy and Vacancy-Oxygen Pairs in Si', *Mat. Sci. Forum* **196-201** (1995) 1481.

千葉利信：「2次元角相関法を用いた高温超伝導酸化物および半導体中の原子空孔の研究」，日本金属学会報「まりあ」35(1996)122.

毛利尚彦：「CoOへのCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶」 J. Ceram. Soc. Jpn (投稿中).

## 10.2 特許

出願番号 年月日	発明の名称	発明者
4-73591 4.2.25	酸化物超伝導薄膜用基板 及びその製造法	宮沢靖人 関和秀幸 森田章二
4-75235 4.2.25	酸化物超伝導薄膜用基板 及びその製造法	宮沢靖人 関和秀幸 森田章二
4-303103 4.10.15	酸化アルミニウム単結晶 の製造方法	宮沢靖人 関和秀幸 森田章二
4-303117 4.10.15	ニオブ酸リチウム単結晶 の製造方法	宮沢靖人 関和秀幸 森田章二
4-339693 4.11.26	テルビウムアルミネート 単結晶の製造方法	宮沢靖人 関和秀幸 森田章二
5-88106 5.3.23	酸化物単結晶の製造方法	宮沢靖人 木村茂行 関和秀幸 森田章二
5-299324 5.11.30	Tb含有Al酸化物単結晶	宮沢靖人 関和秀幸 森田章二 渡辺俊哉
6-66678 6.3.9	酸化チタン単結晶の製造 方法	宮沢靖人
6-219944 6-9-14	酸化物単結晶の組成決定 方法の製法	関田正実 宮沢靖人 森田章二 船山正宏

## 10.3 受賞, 表彰, 学位取得

氏名	表彰名	表彰の内容	年月日
宮沢靖人	注目発明	チタン添加ガドリニウム, スカンジウム, アルミニウムガーネット結晶及びその製造法	2.4.19
関田正実	理学博士	Optical Properties of Rare-Earth-Doped Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> Single Crystals Grown by a Floating Zone Method	3.3.25
宮沢靖人	注目発明	磁気光学結晶膜用ガーネット単結晶及びその製造法	5.4.12
宮沢靖人	業績表彰	単結晶引上装置に新たな制御手法を導入する事により高品質酸化物単結晶の育成法を可能とし, 研究業務の進展に貢献した。	5.5.19

---

発行日 平成8年11月28日

無機材質研究所研究報告書第91号

## 酸化コバルトに関する研究

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  
電話 0298-51-3351  
FAX 0298-52-7449

---