

“発見”を追って

工学部 マテリアル工学科

大学院 自然科学研究科 産業創造工学専攻
マテリアル工学講座

黒田 規敬

マテリアル研究 = 物性研究 + 材料研究

物性研究 = 学理の発見

応用



フィードバック



材料研究 = 技術の発見

“発見” = 新しい科学的真実の発掘

① 普遍性が高いこと

② 世界初であること

創造性(Originality)とほぼ同義

マテリアル科学における発見のレベル

レベル I : その物質で初

レベル II : その物質系で初

レベル III : その分野(つまりマテリアル科学)で初

レベル IV : 自然界で初

これまで書いた130 余編の原著論文ではすべてレベルI以上の発見を論述

格言 : 秀れた(=役に立つ)研究には 2 種類あり.

★ 他人に仕事を与えるもの
カテゴリー A

重要課題を提起 → 多彩な新展開

★ 他人から仕事を奪うもの
カテゴリー B

困難な問題を解決 → 新しい展望

極限物性学研究室

環境工業
材料学

極限物性
学

エコマテ
リアル

研究室
[Homepage](#)

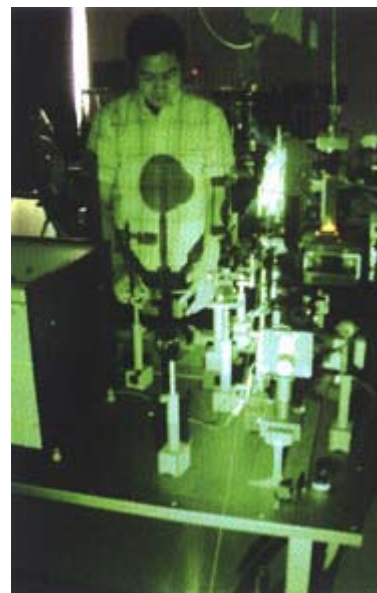


「半導体, 金属の光物性の研究」

光と電気を使った実験によって物質電子の量子作用にアプローチし, これからの電子技術やオプトエレクトロニクスに役立つ新しい素材を開発する研究をしています。

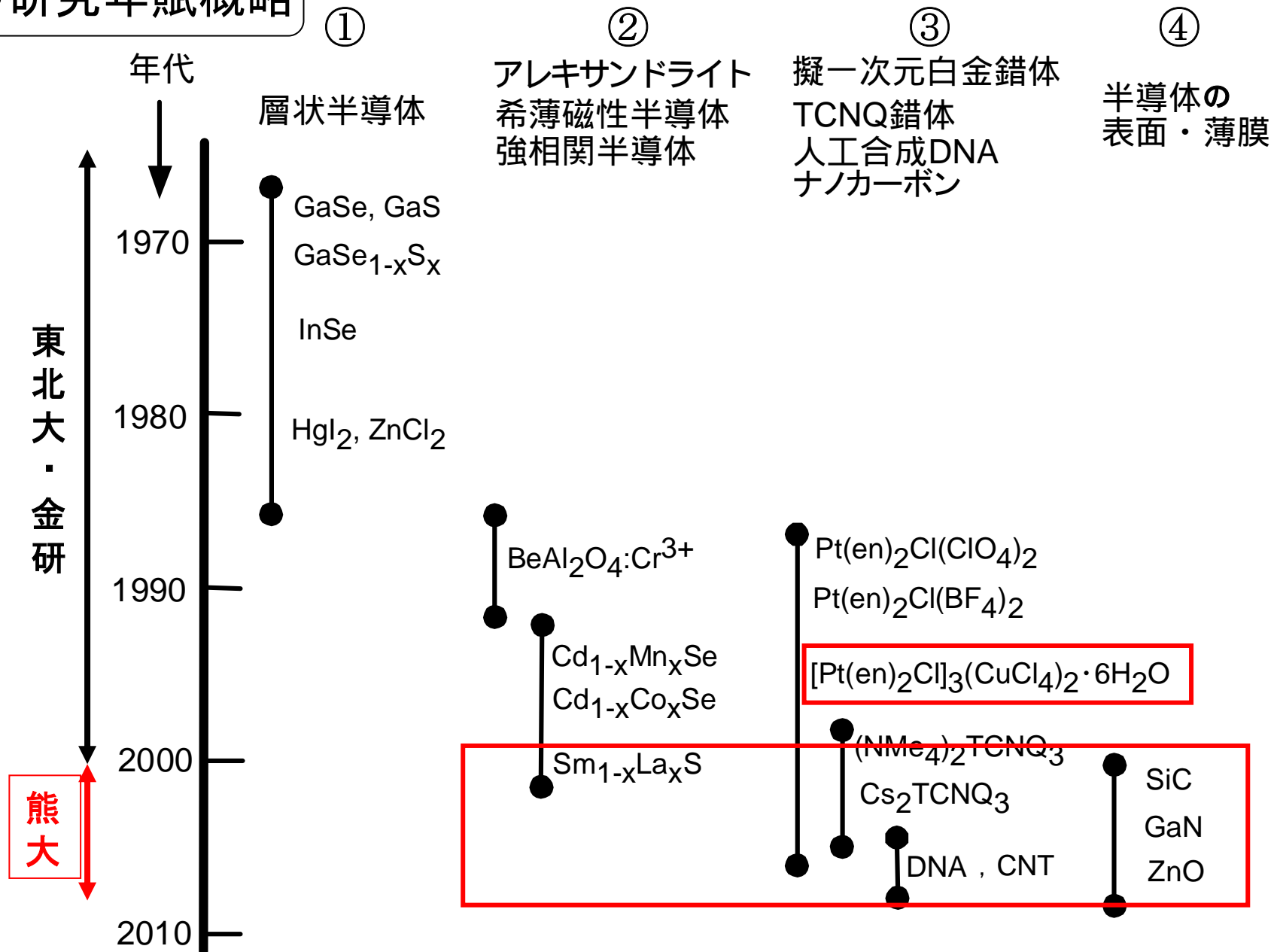
そのため, 化合物半導体やカーボンのナノ構造物性, 1次元性の金属-有機化合物, さらには導電性ポリマーなどの光・電子機能に強い関心を持っています。

最近ではDNA結晶のポリヘリックス中を伝わる電子の運動を光の実験で解明する研究も行っています。



黒田 規敬
教授

私の研究年賦概略



① 層状半導体

GaS, GaSe, InSe : III-VI 族化合物

1 分子当り価電子9個=8+1

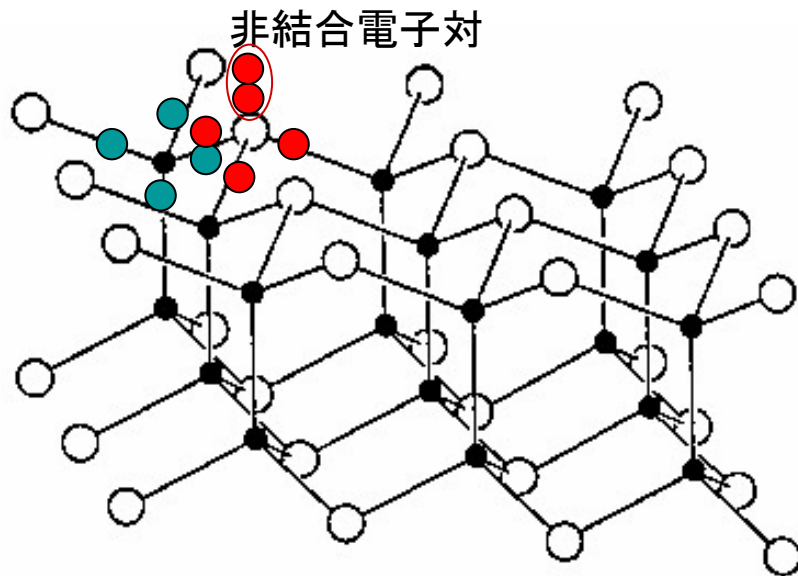


図 1 GaS 型層状化合物の単位層. 黒丸は金属, 白丸はカルコゲン原子を, それぞれ表す.

黒田, 化学総説No.42「伝導性低次元物質の化学」
(学会出版センター,1983)

GaSe 薄膜結晶の赤外線吸収

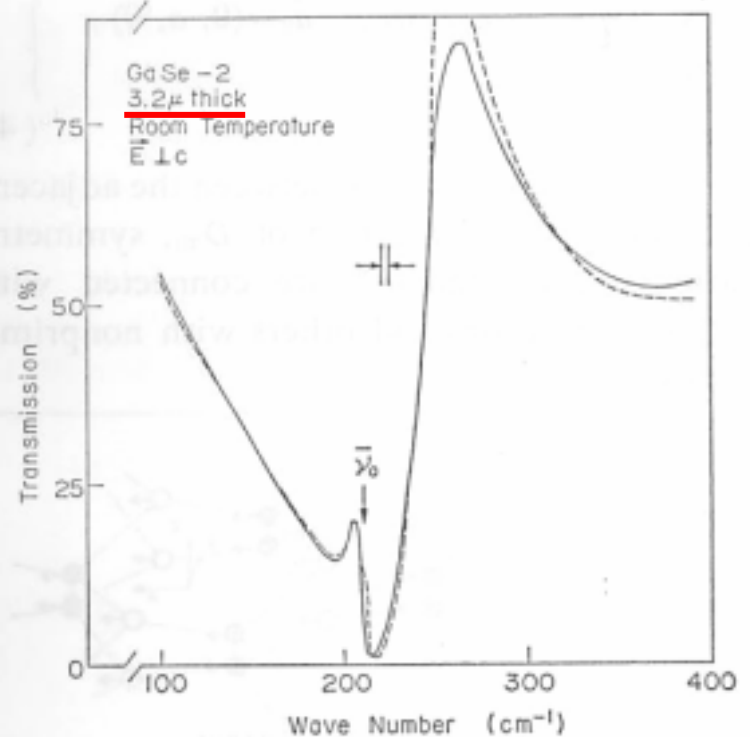


Fig. 3. The numerical fit of the transmission spectrum of the sample GaSe-2 in terms of the classical oscillator model with its characteristic wave number ν_0 . Other constants are given in § 3.1. The solid line is the experimental curve and the broken line is the calculated one.

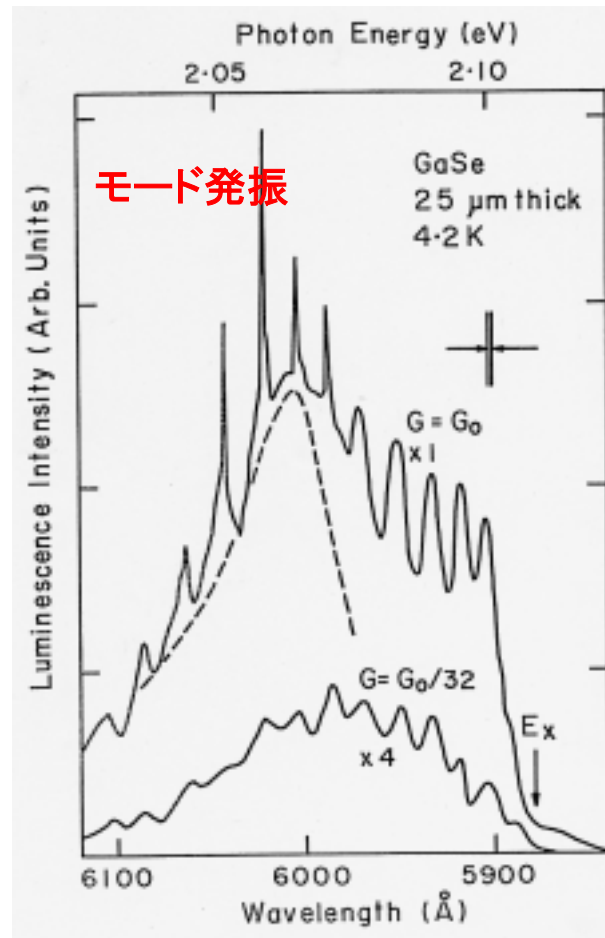
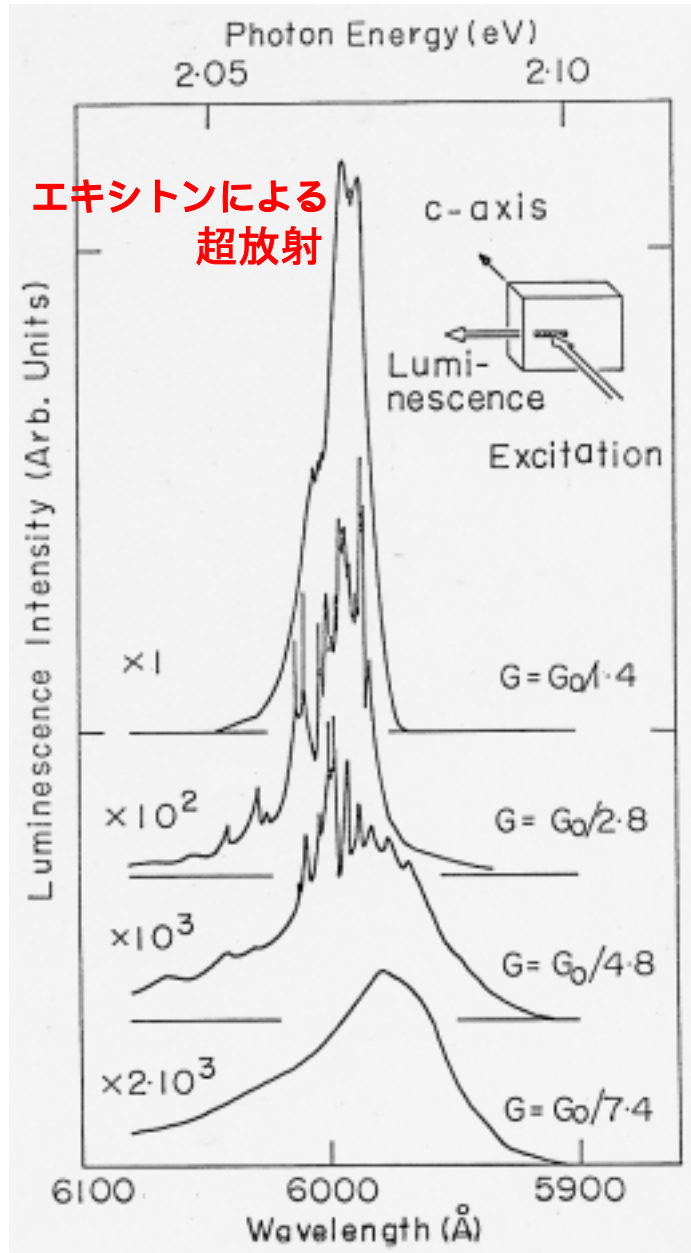
(Journal of the Physical Society of Japan,1970)

III-VI 族層状半導体で初めて赤外吸収により, フォノン(格子振動)を観測して群論で理論解析.

GaSeのレーザポンプ誘導放射(1975)

Q-スイッチNd-YAGレーザ, KDP第2高調波発生器, GaSe結晶のすべてを自作

各種半導体についての世界中の集中的な研究で、この頃に半導体レーザの基礎学理が確立した。



InSe の強磁場磁気光効果 (1982年)

半導体の磁気光二色性を40Tのパルス強磁場で初めて測定
 リドベルク-ランダウ遷移問題を考究

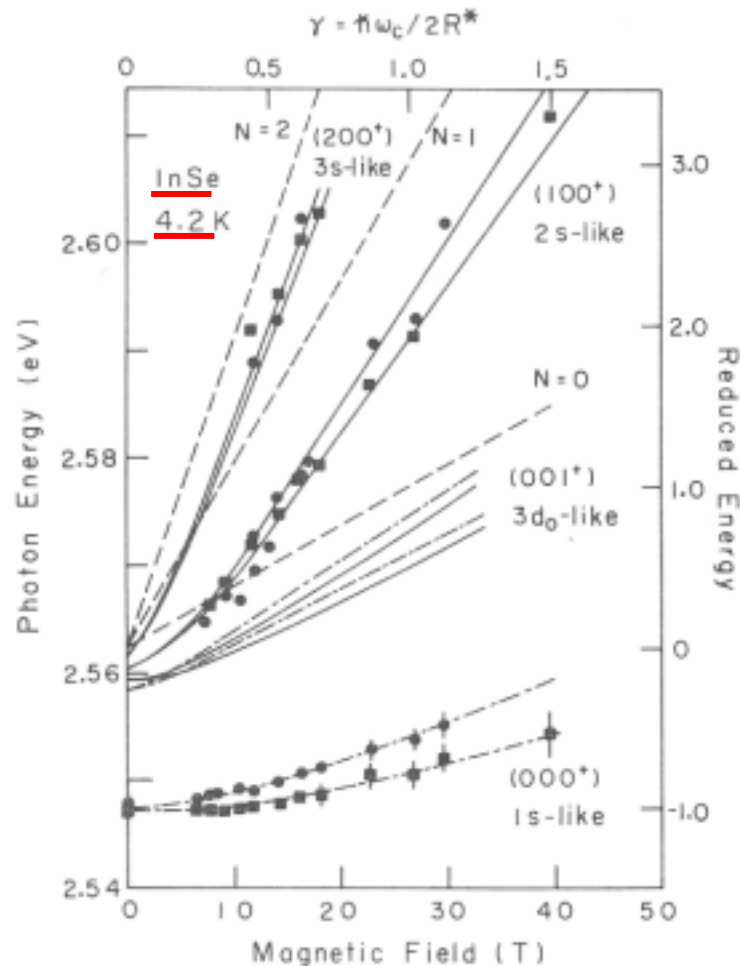


FIG. 2. Magnetic field dependences of energies of absorption peaks measured with rcp (circles) and lcp (squares) light. Theoretical curves of the lowest three

connects to the 2s-like line observed by the present authors.⁸ If one applies the same argument to the third absorption band, it is assigned to the 3s-like (200⁺) state after experiencing the interaction with 4d₀ and 5g₀ levels.³

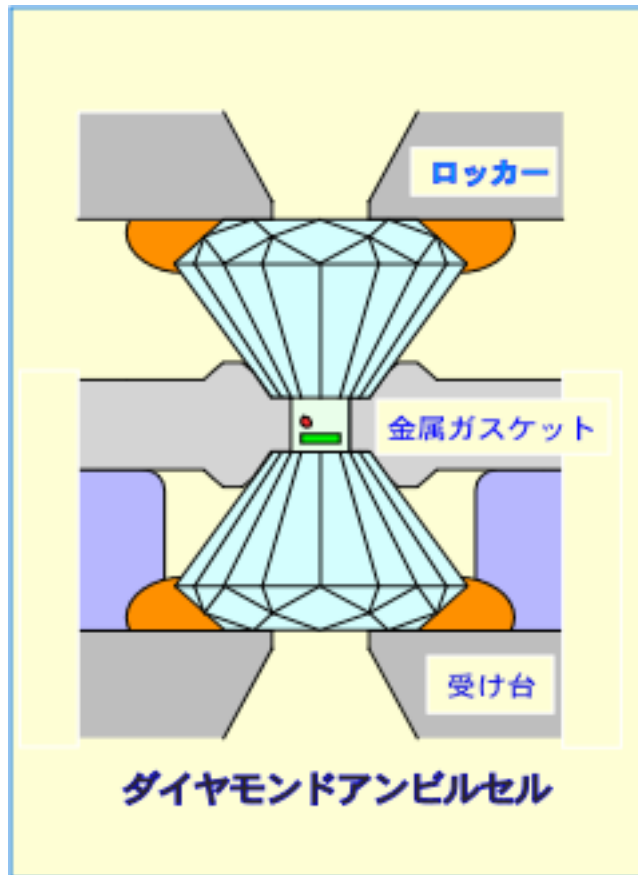
From the above results, one can conclude that the level connection of a hydrogenic exciton upon the Rydberg-to-Landau transition satisfies the nodal-surface-number conservation rule, although the detail of interactions between excitonic levels is not clear yet. Besides the works of TS and CFF, numerical calculations of energy levels have been reported by a number of groups.^{4, 16-18} Apart from Ref. 16, their results show obvious violations of the noncrossing rule [see the (210) level in Ref. 4, the 3d₀ level in Ref. 17, and the (210) and (110) levels in Ref. 18], but no contradiction with SAHT's rule. Furthermore SAHT's rule can explain all of the experimental results cited^{4, 5, 7, 8, 9, 18} in this paper.

The authors would like to acknowledge the valuable technical assistance by Mr. Y. Mori in the course of measurements. This work was supported in part by a Grant-in-Aid for Scientific Research from the Ministry of Education, Sci-

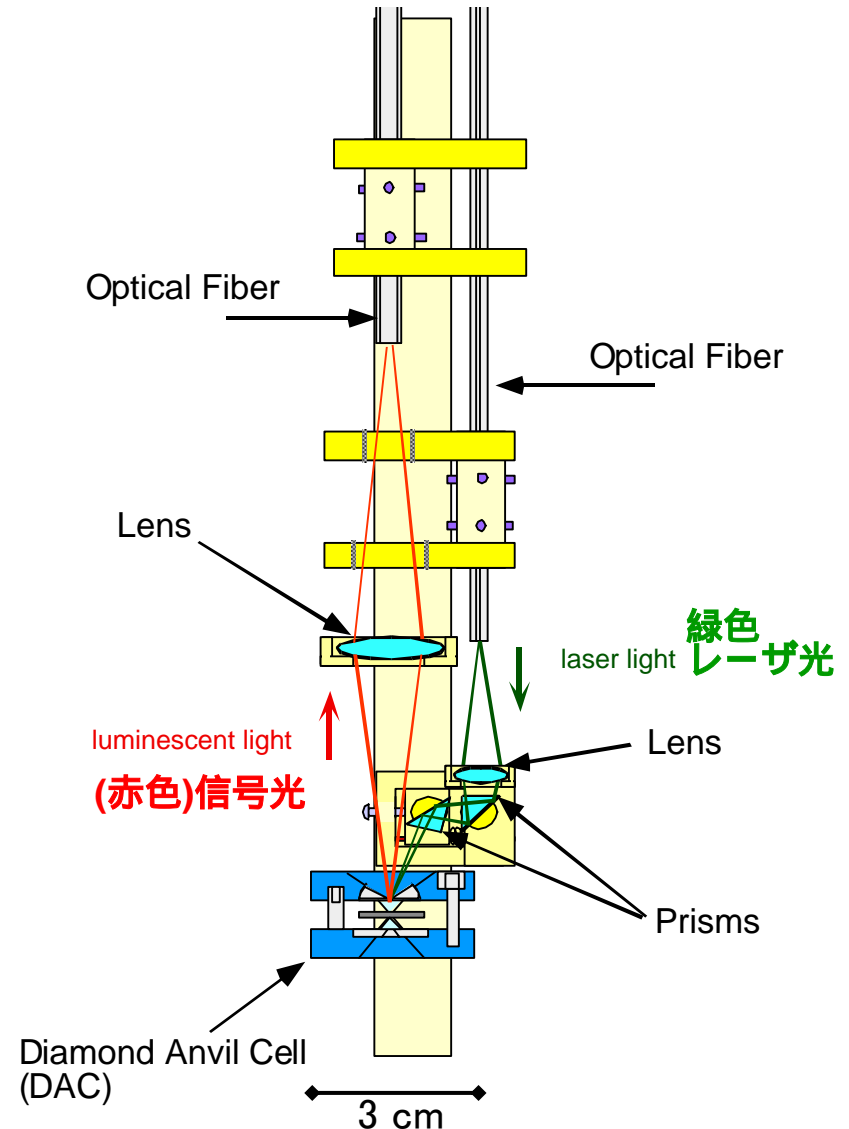
② 低温, 強磁場 に 初めて超高压力を組み合わせる

超高压力の発生

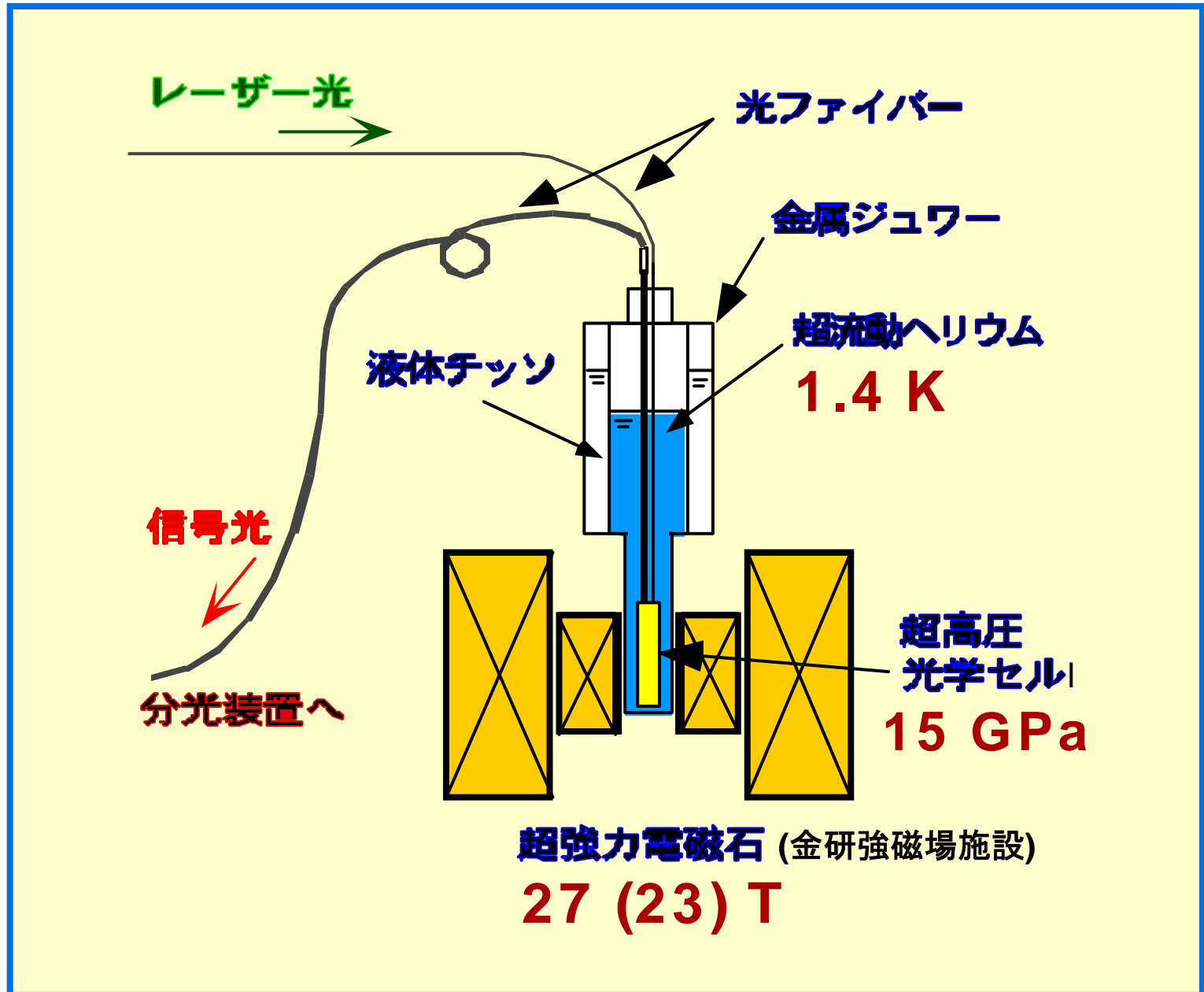
Diamond Anvil Cell



1980 年頃から作って, 層状半導体の高压光効果の研究に使っていた



実験システム



Pressure Dependence of Hole-Mn and Mn-Mn Exchange Interactions in Cd_{0.95}Mn_{0.05}Se

Noritaka Kuroda and Yasuhiro Matsuda

Institute for Materials Research, Tohoku University, Katahira 2-1-1, Sendai 980-77, Japan

(Received 4 December 1995)

Magnetophotoluminescence due to the *A* exciton has been studied in a diluted magnetic semiconductor Cd_{0.95}Mn_{0.05}Se under hydrostatic pressures of 0–2 GPa at 1.4 K. The experimental data on the pressure dependencies of the hole-Mn *p-d* and Mn-Mn *d-d* exchange interactions suggest that in concurrence with an increase in the *p-d* transfer integral the on-site Coulomb energy *U* and *p-d* charge-transfer energy Δ decrease with increasing pressure. The deduced value, $d \ln U/dP = -2.5 \times 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$, of the relative pressure coefficient of *U* is about 4 times in magnitude as great as the linear compressibility of lattice. [S0031-9007(96)00840-X]

PACS numbers: 71.45.Gm, 75.30.Et, 75.50.Pp, 78.20.Ls

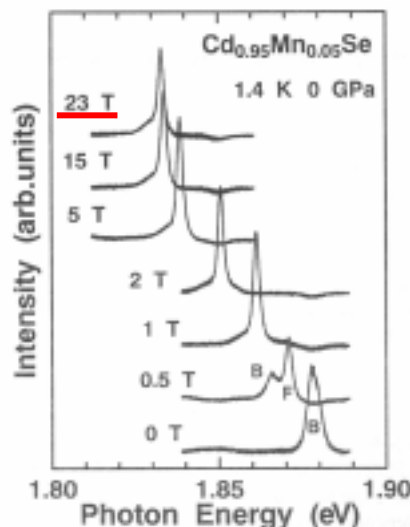


FIG. 1. Photoluminescence spectra in Cd_{0.95}Mn_{0.05}Se under various magnetic fields at 1.4 K and 0 GPa. The magnetic field is applied parallel to the *c* axis of the crystal. The features denoted as *B* and *F* are due to bound and free excitons, respectively.

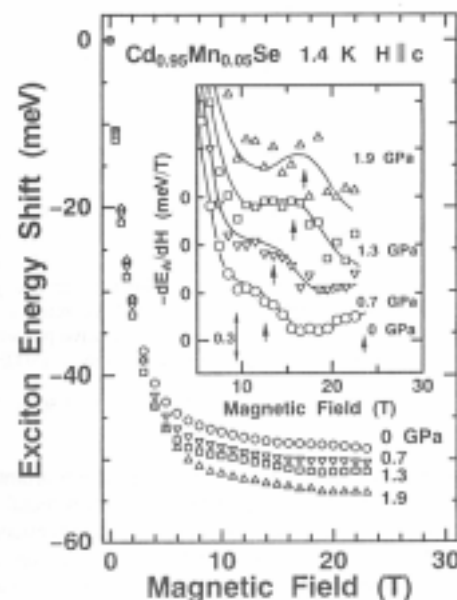


FIG. 2. Energy shift of the free exciton line in Cd_{0.95}Mn_{0.05}Se induced by the external magnetic field under 0 (○), 0.7 (▽), 1.3 (□), and 1.9 (△) GPa at 1.4 K. The inset shows the derivative of the exciton energy with respect to the external magnetic field under 0 (○), 0.7 (▽), 1.3 (□), and 1.9 (△) GPa. Solid lines

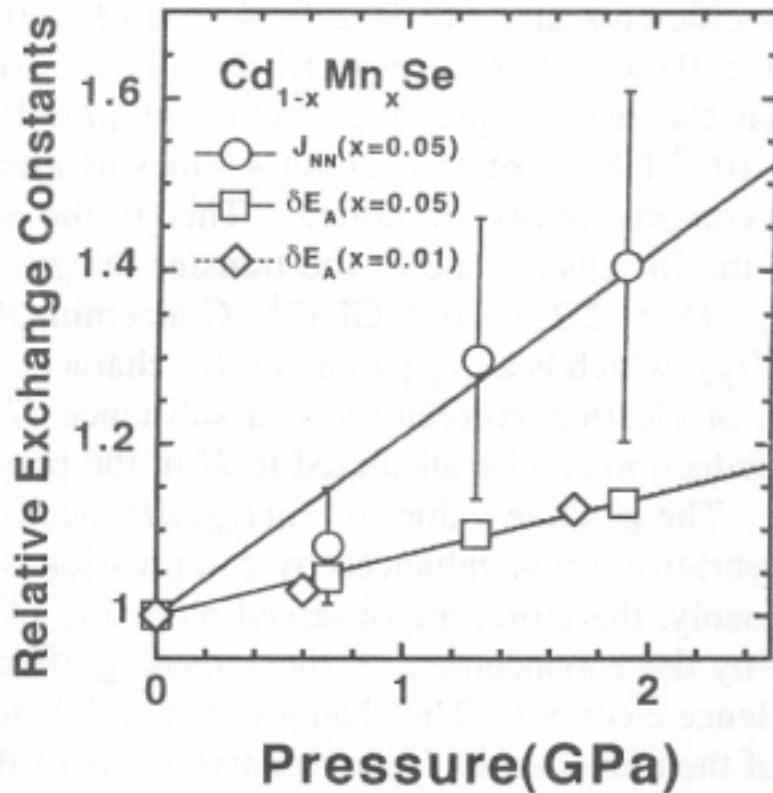


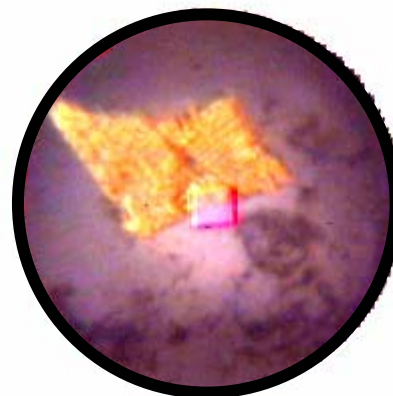
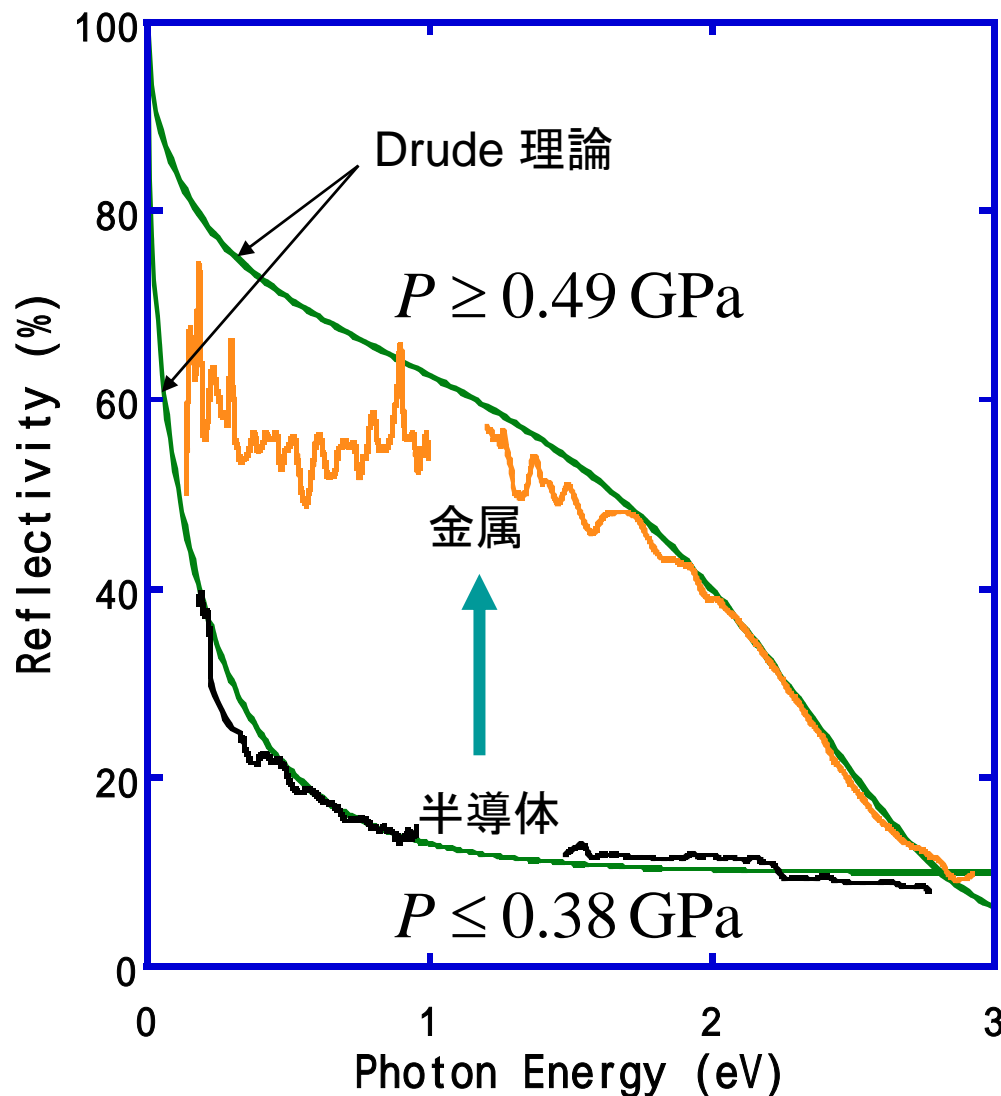
FIG. 4. Pressure dependencies of δE_A at 10 T (\square) and J_{NN} (\circ) in $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}$, and of δE_A at 10 T (\diamond) in $\text{Cd}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Se}$. All data are normalized by the values at 0 GPa. The solid lines are the linear fits to the experimental data.

交換相互作用の圧力変化を初めて実験で直接に観測

➡ 半導体における磁氣的相互作用の内部に深く踏み込んで考究できた

Sm_{0.9}La_{0.1}S の圧力誘起半導体-金属転移

熊大での研究
光で電導度を測った



比抵抗(mΩcm)

直流測定	光測定
0.3	0.3



$P = 0.5$ GPa



比抵抗(mΩcm)

直流測定	光測定
1.2	3.0

↑

↑


ピストンセル DAC

もう1つの極限条件

低次元化 : 1次元

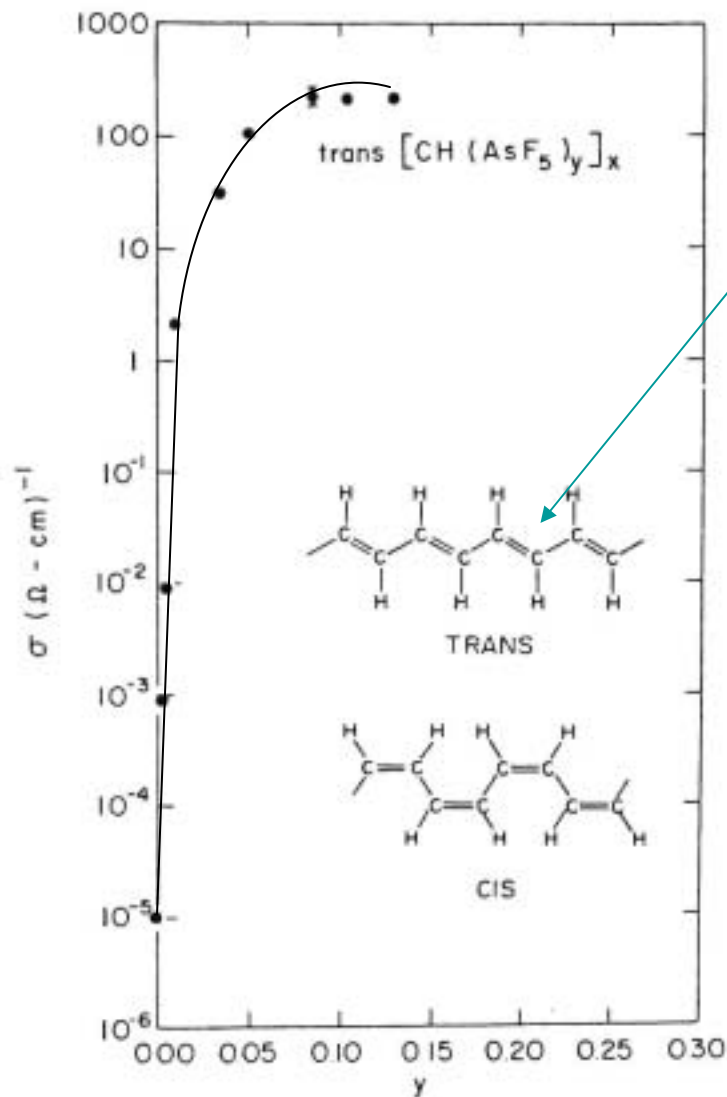
極微小サイズ : 薄膜(2次元), ナノ粒子(ドット=0次元)

電子を低次元空間に閉じ込めると,

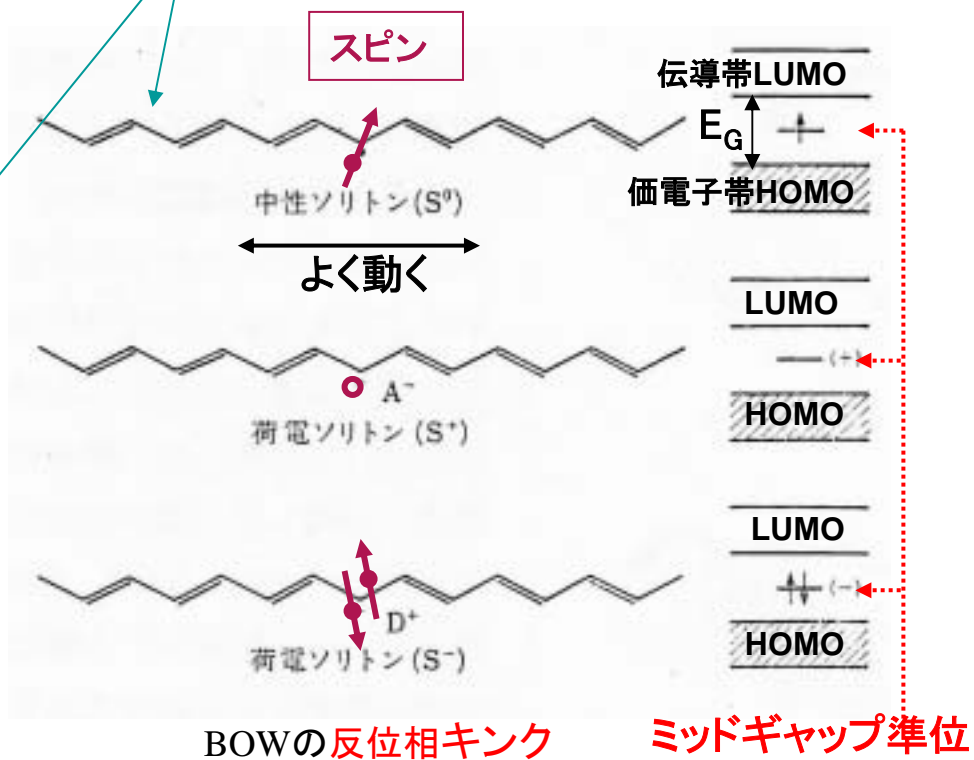
平面内
直線上
ドット中 }  顕著で特異な量子性が発現

③ 擬一次元白金錯体

【参考】ポリアセチレンのソリトン



trans 異性体=左右の二重結合が縮重した結合交替波(Bond Order Wave)

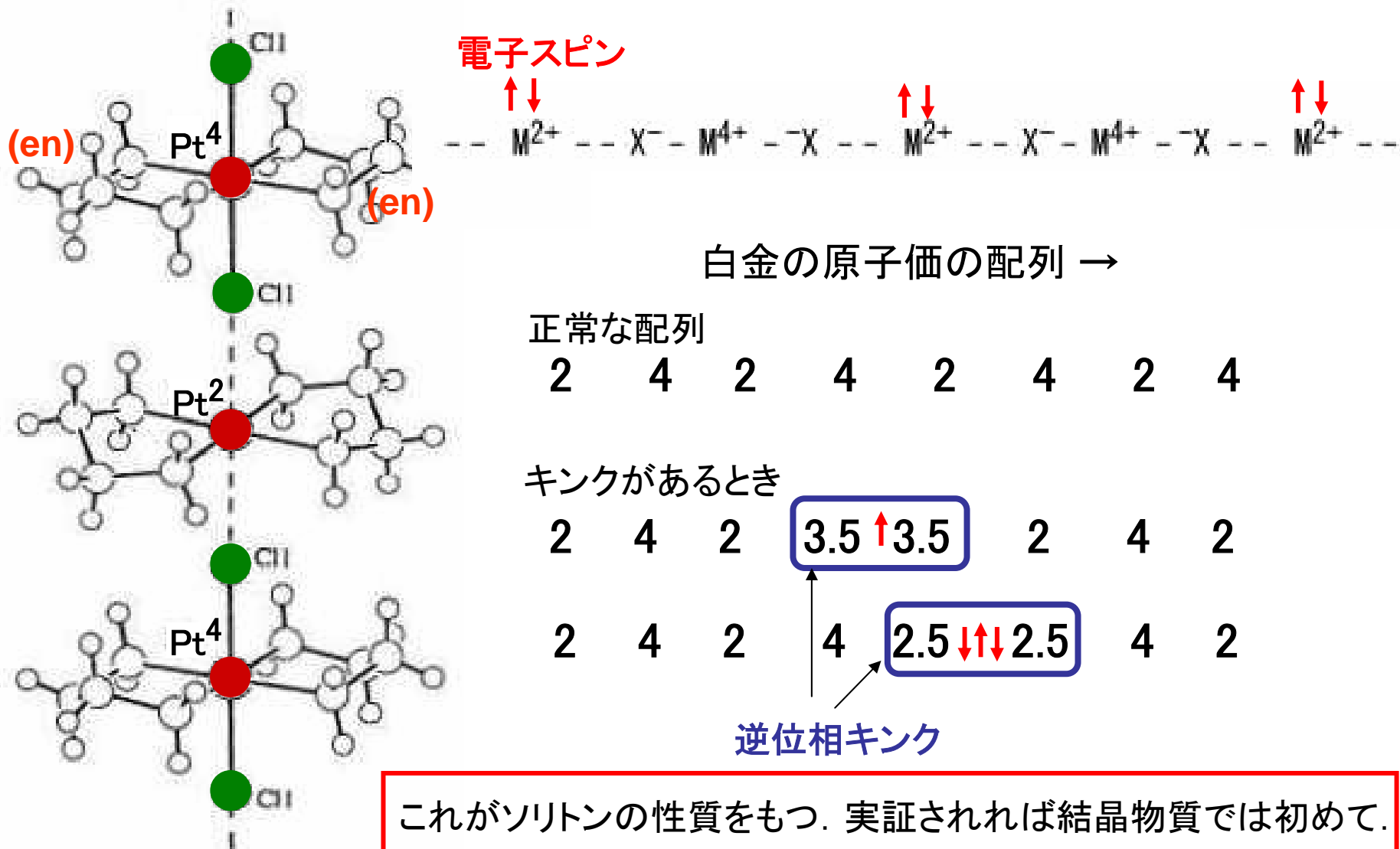


白川, 化学総説No.42「伝導性低次元物質の化学」
(学会出版センター,1983)

(A.J.Heeger, H. Shirakawa, A.G. MacDiarmid, 1977)

2000年ノーベル化学賞

擬一次元白金錯体の電荷密度波とソリトン: 孤立波



Soliton-to-Band Optical Absorption in a Quasi One-Dimensional $\text{Pt}^{\text{II}}\text{-Pt}^{\text{IV}}$ Mixed-Valence Complex under Hydrostatic Pressure

N. Kuroda, M. Sakai, and Y. Nishina

The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Katahira, Sendai 980, Japan

and

M. Tanaka and S. Kurita

Laboratory of Applied Physics, Faculty of Engineering, Yokohama National University, Hodogaya-ku, Yokohama 240, Japan

(Received 7 October 1986)

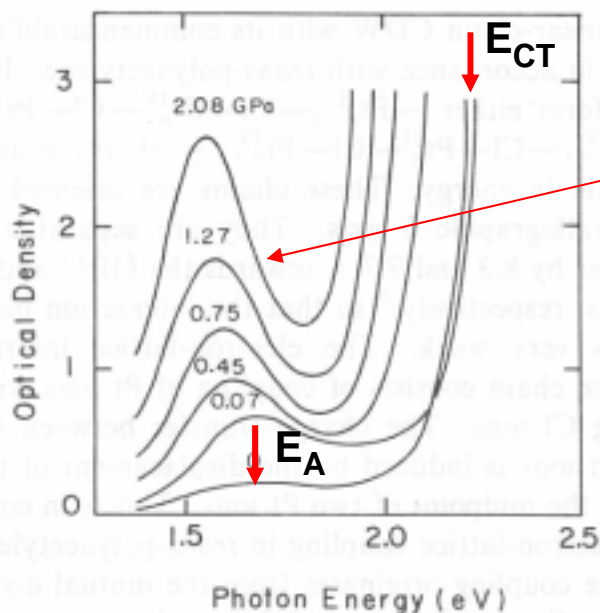


FIG. 1. Pressure dependence of the absorption spectra of $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_4$ for E_{IIb} .

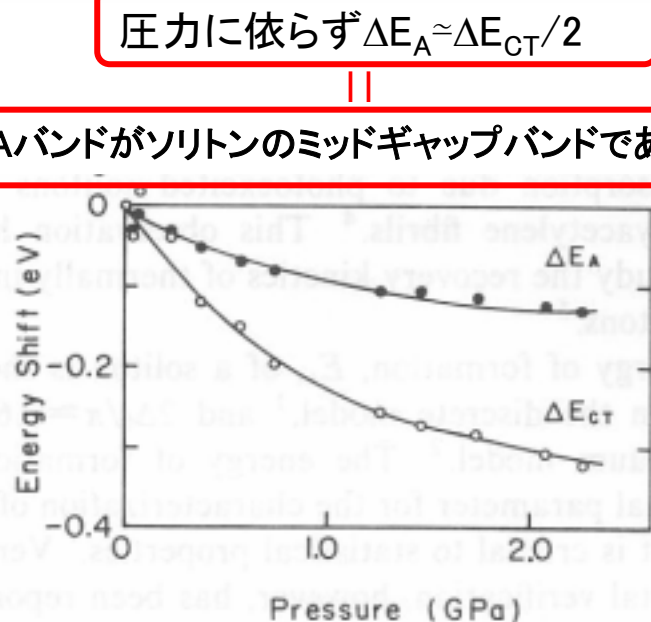
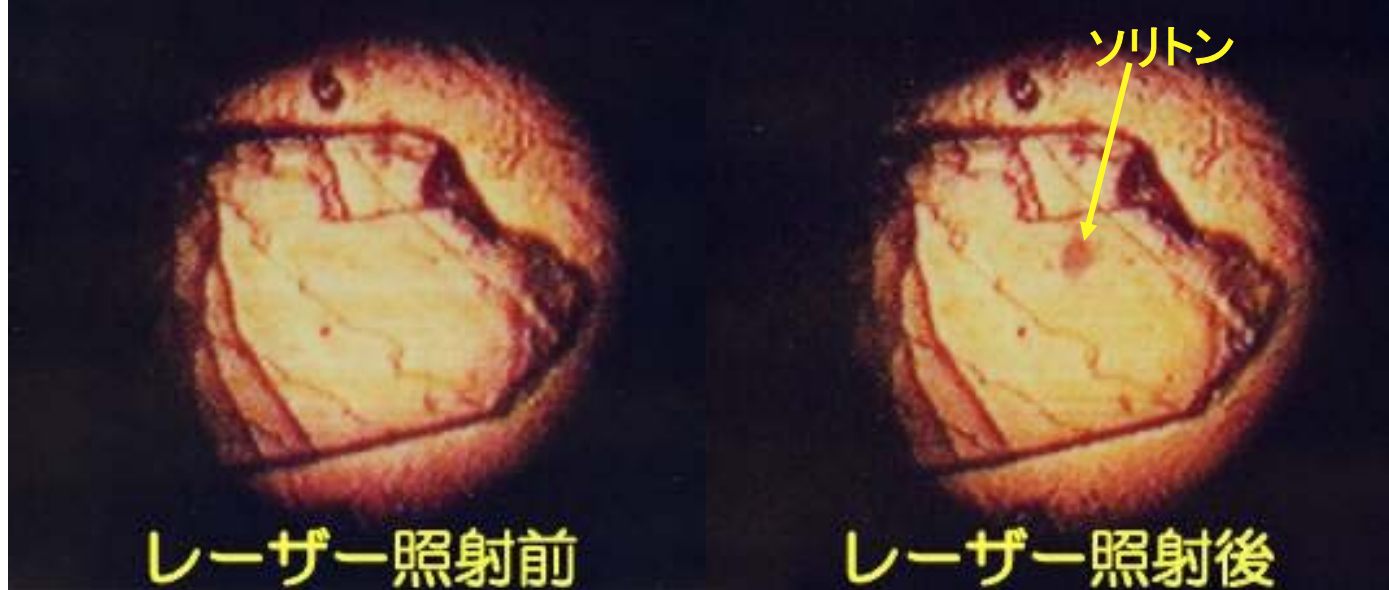
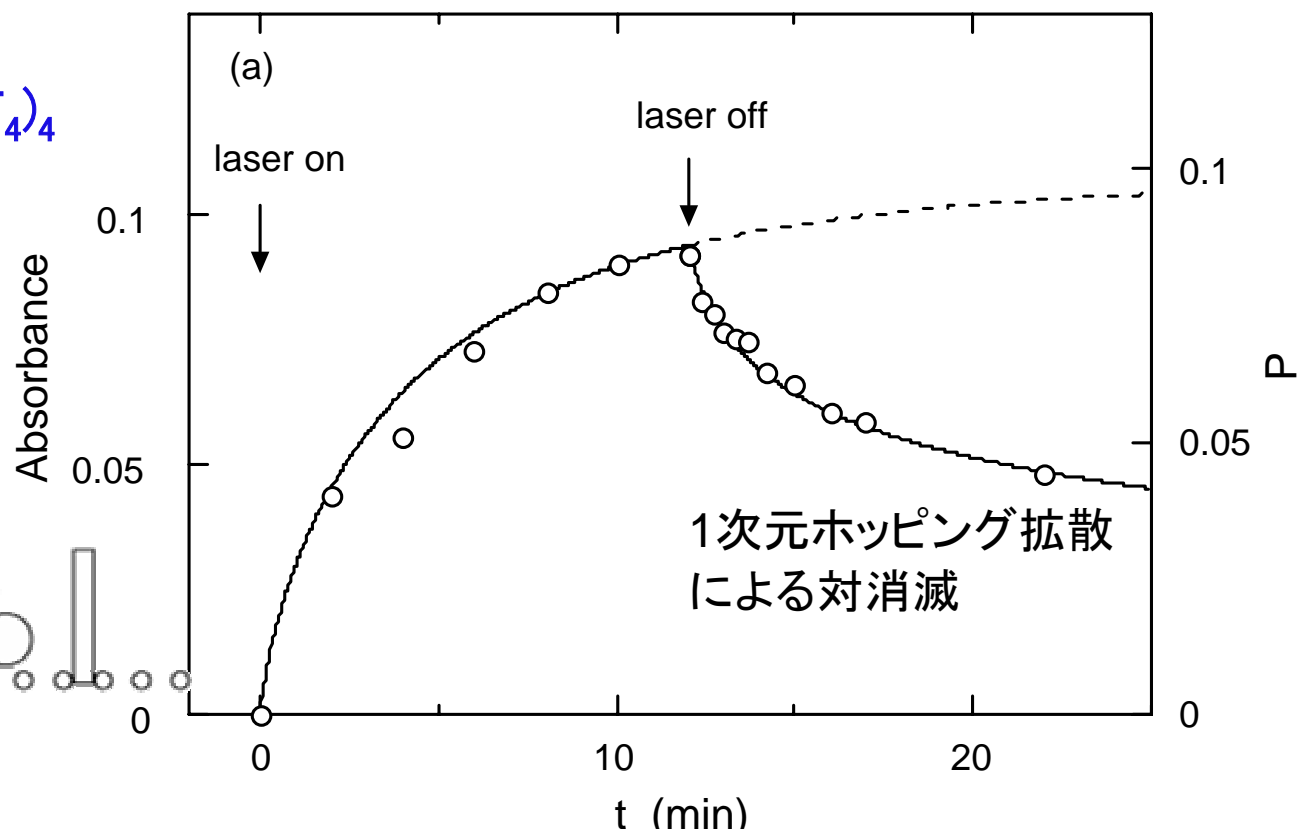
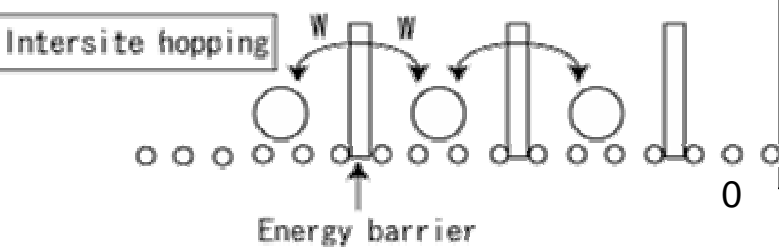


FIG. 2. Pressure dependence of the shift of A and CT bands.

Aバンドがソリトンのミッドギャップバンドである証拠



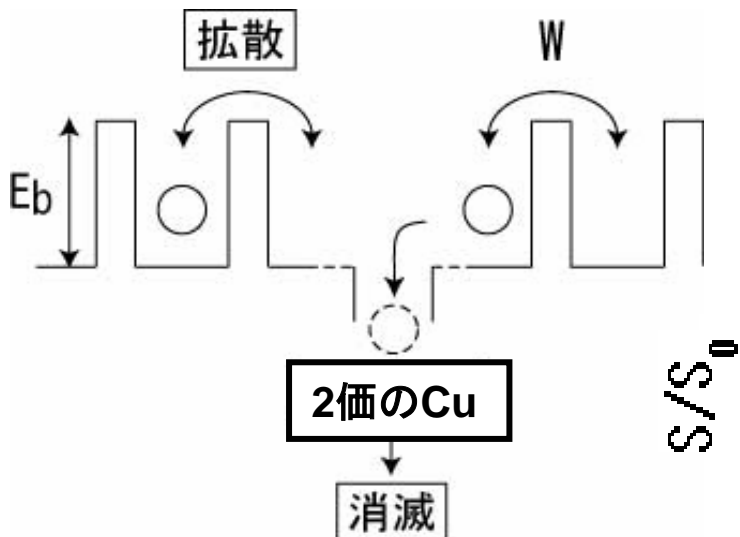
$[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{BF}_4)_4$
のレーザー誘起ソリトン



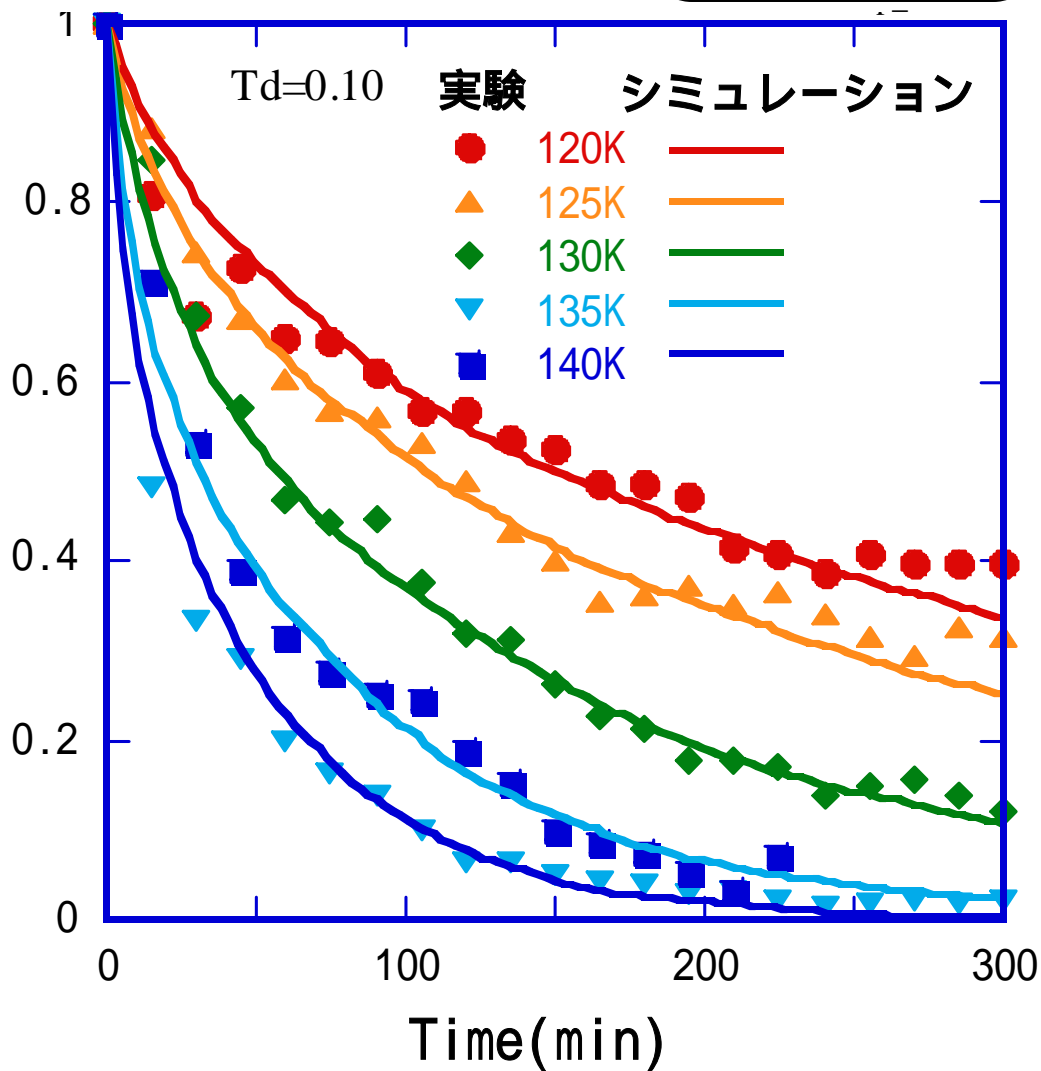
カウンターイオンを変えた,

$\{[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\}_3(\text{CuCl}_4)_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の場合

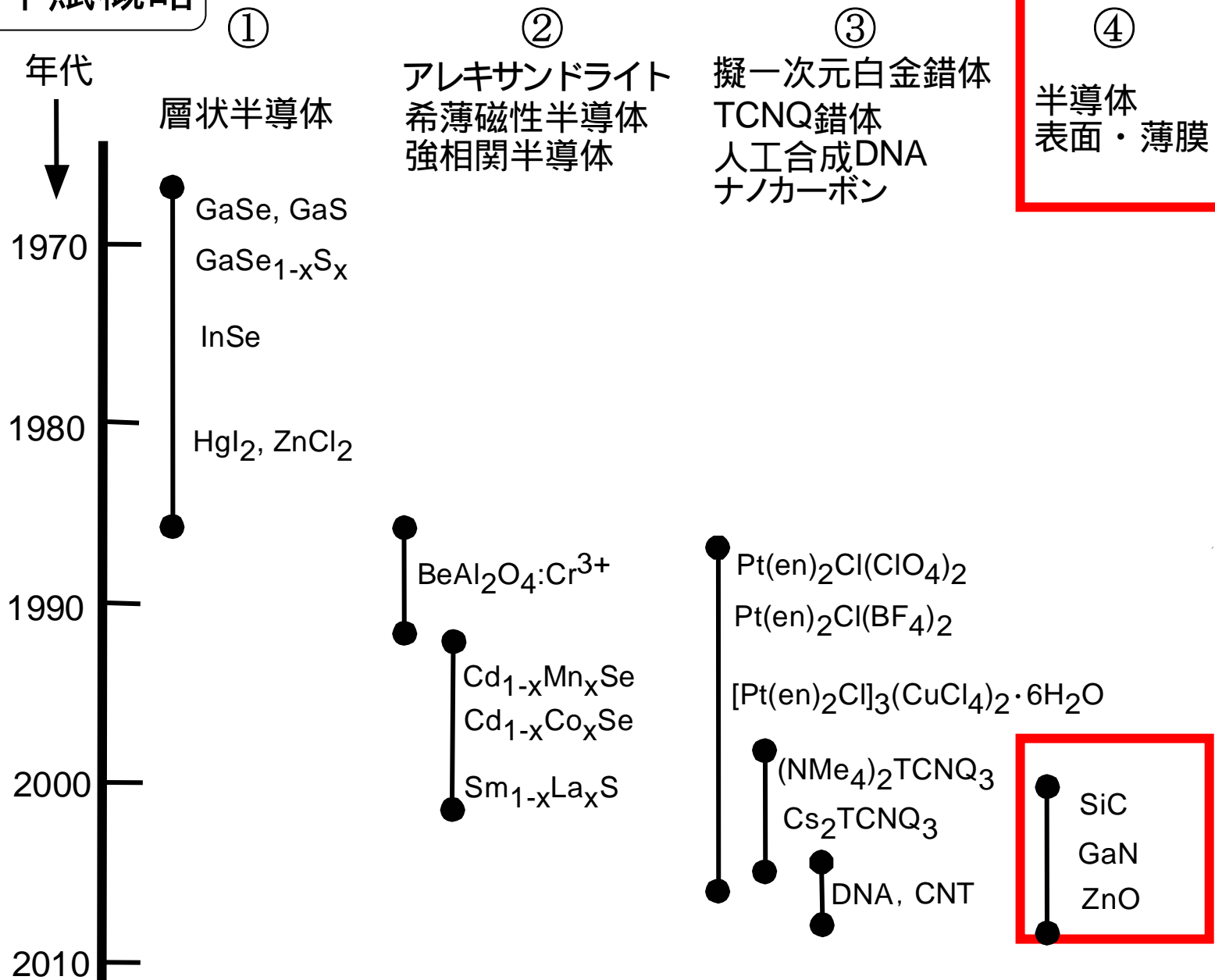
熊大での
研究



- ★ 拡散対消滅と捕獲消滅が共存
- ★ $E_b = 0.17 \text{ eV}$
- ★ Cu^{2+} は10サイトに1個の割合で等間隔に分布



私の研究年賦概略



Infrared Characterization Of GaN Films Grown On Sapphire By MOCVD

Noritaka Kuroda*, Kazuya Saiki*, Hasanudin*, Junji Watanabe*, and Meoungwham Cho[†]

*Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Kumamoto University, Kumamoto, Japan

[†] LG Electronics Institute of Technology, Seoul, South Korea

Abstract. Reststrahlen reflection and attenuated total reflection due to the surface phonon-polariton waves have been measured for 2 μm -thick films of n-GaN deposited on the (0001) surface of sapphire. It has emerged that the lattice of the top 1 μm -thick portion has a high quality while a large strain remains in the inner half of the films.

A drastic improvement of the electron mobility of n-GaN by the two-flow MOCVD method [1] has accelerated the development of blue LED and LD of group III-V nitrides. Nowadays the similar methods are employed widely. In the present work, by the reststrahl reflection and infrared attenuated-total-reflection techniques we examine the quality of the lattices of the (0001) oriented n-GaN films obtained at the primary stage of fabrication of those diodes. Our concern is the variation of residual strains of the GaN lattice along the thickness of the films.

The thickness of the films studied in this work is in a range of 2.0 to 2.4 μm . Figure 1 shows an example of the reststrahlen spectrum. Since the optical pass of our FTIR spectrometer has the angle of incidence of 10° the s-polarization is chosen for this measurement. The spectrum is typical of the composite of two different

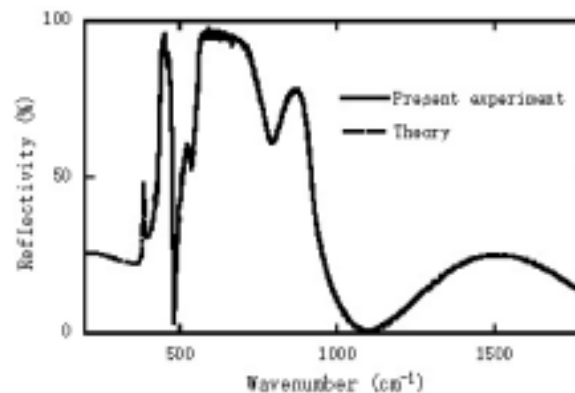
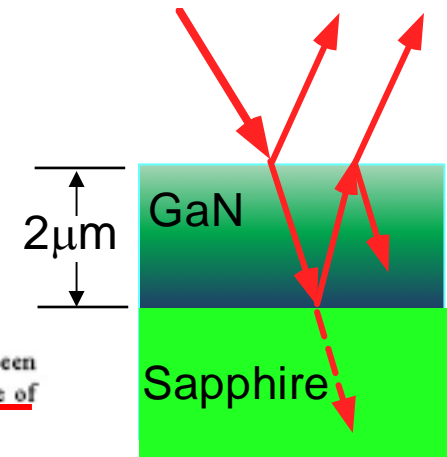


FIGURE 1. Heteroreststrahlen spectrum of GaN/sapphire. Solid and dotted lines are the experimental and theoretical curves, respectively.



GaN 結晶の品質が厚さ方向で顕著に傾斜していることが判明



極薄膜結晶内部の品質の傾斜を非破壊で評価できる！

斜入射赤外反射によるフォノン分光の新しい手法と GaN, ZnO エピ薄層評価への応用
A New Phonon Spectroscopy by Oblique-Incidence Infrared Reflection and Its Application to Epitaxial Films of GaN and ZnO

熊本大学大学院
 産業技術総合研究所

*熊谷雄児, 横井裕之, 黒田規敬 (*現富士電機)
 反保衆志, 柴田肇, 仁木栄

Graduate School of Science and Technology, Kumamoto Univ. : Y. Kumagai, H. Yokoi and N. Kuroda
 National Institute of Advanced Industrial Science and Technology : H. Tampo, H. Shibata and S. Niki
 E-mail : kuroda@msre.kumamoto-u.ac.jp

1. はじめに

フォトリソグラフィ工学の最近の発展に伴って半導体薄膜についての精度の高い物性研究の必要性が増している。その1つに赤外反射によるフォノンの分光エリプソメトリー[1]の研究があるが、得られるスペクトルが従来の残留線バンドよりも多様になり、観測されたモードの誘電関数を得るには手の込んだ数値計算が必要である。

分光エリプソメトリーでは p -偏光と s -偏光の反射率の比を測定するので、1からの偏差を大きく出すために水平に近い入射角にする。われわれはこの点を見直してほぼ垂直な入射で p -偏光と s -偏光の反射を個別に測定し、ラマン散乱のように線スペクトルとして光学フォノンを観測する方法を検討している[2, 3]。

2. 理論背景

異方性のある結晶やそれらの薄膜の積層構造について上述のような視点で行われた研究例はこれまでほとんどないが、現象自体は分光エリプソメトリーの枠内[4]で取り扱うことができる。いま仮にサファイア基板の a -面の上に c -面 ZnO を 100 nm の厚さに堆積成長させた場合、その反射率は100%と見做すことができる。この場合、

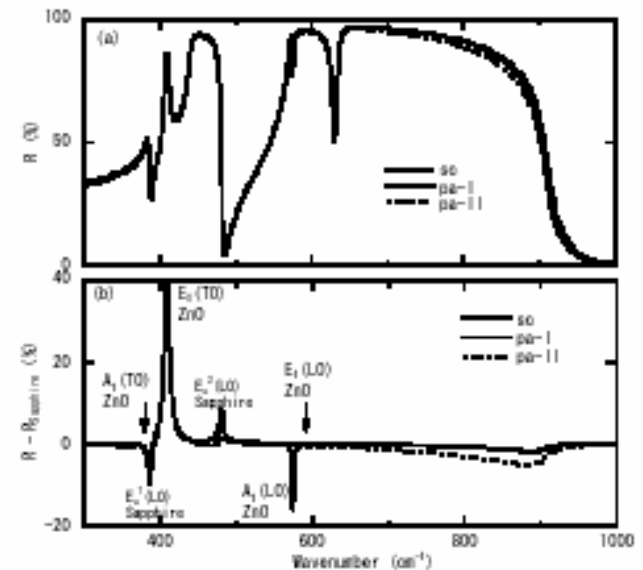


Fig. 1. (a) Theoretical reflection spectrum of a c -ZnO/ a -Sapphire system for sc and pa geometries, and (b) their differences from the spectrum of pristine sapphire.

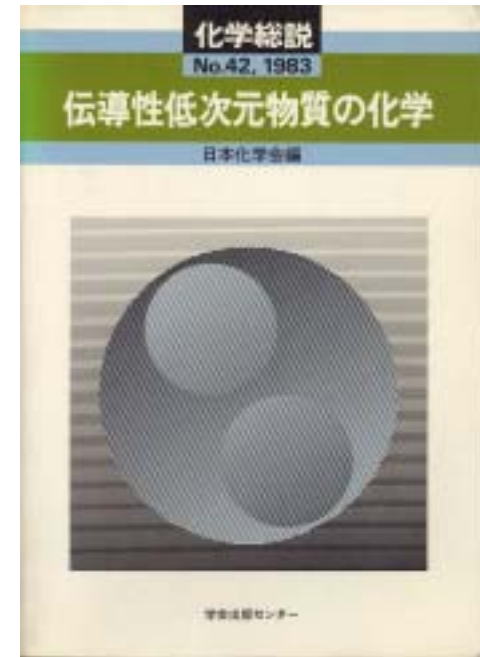
まとめ：これらの研究のレベルとカテゴリー

期間	“発見”事項	レベル	カテゴリー
1965 -1970	① GaSe, GaSの 赤外フォノンの観測	II	A <u>[層状化合物として大きく発展]</u>
1970 -1975	① レーザポンプ誘導放射	II	A, B <u>誘導放射のメカニズムを同定</u>
30 ~ 40代 1975 -1982	① 超強磁場磁気光効果	III	A
1987	② 磁性半導体の複合極限効果	III	A <u>[現在スピントロニクスとして発展中]</u>
- 2006	③ Pt-Cl の光誘起ソリトンと それらのカイネティクス	II IV	A, B A <u>ソリトンを確定</u>
2000 -2008	④ 半導体薄膜の斜入射反射効果	III	A <u>[1990 から2002 頃まで物理学会で 1つのセッション]</u>

レビュー論文 (15 編) すべて極限物性学に関連

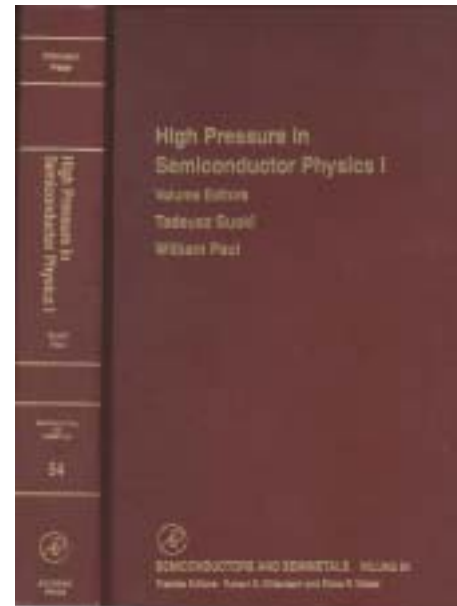
学会誌

- ★ 日本物理学会誌 3 編 (InSe, CdMnSe, PtCl)
生涯(40年)に1編依頼掲載される会員は5 -10人に1人
- ★ 高圧力の科学と技術 2 編
- ★ 圧力技術 2編
- ★ 日本金属学会会報 1 編
- ★ 応用物理 1編



出版社

- ★ 固体物理(アグネ) 2 編
- ★ 化学総説(学会出版センター) 1 編
- ★ Semiconductors and Semimetals (Academic Press) 1 編
- ★ 実験物理学講座 (丸善) 1 編
- ★ 極限環境技術講座 (共立) 1 編 (近刊)



研究室名「極限物性学」の命名(2000年)事情

★ 「超高压・強磁場・低温における磁気光学測定」 **固体物理** 25 (No.12) 63-70 (1990)

“最高圧力7.8GPa, 最高磁場15 T, 最低温度4.2 K という複合条件下...”

★ 「高压下での磁気光効果測定」 **日本物理学会誌** 47 (No.12) 974-980 (1992)

“高压と強磁場に加えてさらに低温が重要な役割... そのような極限的環境...”

★ 「高压, 強磁場, 低温下での光物性測定」 **圧力技術** 36 (No.5) 10-16 (1998)

“そのような複合極限条件下で半導体やイオン結晶に現れる興味ある現象...”

ちなみに,

- ・大阪大学極限科学研究センターは1996年4月に設立.
- ・熊本大学衝撃・極限環境研究センターは1999年4月に設立.

私における“極限” のルーツ

尾川正二氏著
昭和44年(1969年)刊 →

2才のとき(1944年)
ニューギニアにて父戦死
(享年39才, 陸軍大尉)

尾川正二
極限のなかの人間

— 極楽島の島 —



第1回
大宅壮一ノンフィクション賞受賞
太平洋戦争下、ニューギニア戦線の死闘の
なかに探りとられた「人間」

¥ 500. 発売元 創文社



[平成19年度熊本大学学術出版助成]

講義

- 物理学基礎
- 工業物理-物性物理学
- 固体物理学-固体物性学
- 医学部・物理学 I, II
- 大学院・応用量子物性学

毎회가 発見 :

* 強制振動とMRIなど各種共鳴現象の同等性

* 音波のエコーと透過を決める条件が物体中の応力の作用・反作用の法則から生じていること.

* ボイル・シャルルの法則

$$PV = nRT$$

が熱力学第1法則から厳密に導出できること.
etc.

本日使ったデータについての共同研究者 (既出者は割愛, 1人1件のみ引用)

層状半導体

袋井忠夫(東北大教授)
仁科雄一郎(東北大助教授-教授)
伊達宗行(阪大教授)
堀秀信(阪大助教授-北陸先端大教授)

DAC, 磁性半導体

岩淵達郎(東北大院生-旭化成)
大枝靖雄(東北大院生-昭石)
松田康弘(東北大院生-准教授)
木戸義勇(東北大教授, 物材機構主管)
藤原史明(熊大卒研生-宮崎大医学生)
桑原(吉原)麗子(熊大院生-小松電子)
加賀山朋子(熊大-阪大准教授)

擬一次元白金錯体

酒井政道(東北大院生-埼玉大准教授)
栗田進(横国大教授)
田中正俊(横国大助教授-教授)
西田真達(東北大院生-ソニー)
若林裕助(慶応大院生-高エネ研)
田端淑矩(北陸大講師)
佐々木一夫(東北大教授)
桑山哲史(熊大院生-トステム)
丹生啓佑(熊大院生-東洋製罐)
村上弘一(熊大院生-パナソニック)

半導体表面薄膜

佐伯和也(熊大院生-凸版印刷)
ハサヌディン(東北大院生-熊大客員研究員)
曹 明煥(東北大准教授)
渡邊純二(熊大教授)

その他の主な、論文共著者=親しく討論した方々(あいうえお順)

飯田陽平(熊大院生-アルプス)	武田全康(東北大院生)	八木健一郎(関学大院生)
伊藤 幹(東北大卒研生)	竹津伊織(東北大院生)	八代正昭(東北大院生)
岩崎俊樹(東北大院生-教授)	田尻健治(熊大院生-東芝)	柳澤一向(東北大院生-オリンパス)
岩崎 博(東北大教授)	多田俊樹(阪府大教授)	山下正廣(都立大-東北大教授)
上田一夫(阪府大)	谷口正輝(阪大助教)	若林信義(慶応大教授)
上野 修(東北大院生-富士ゼロックス)	寺内 輝(関西学院大教授)	渡邊和男(東北大教授)
江川孝志(名工大)	豊倉完治(藤田保健大講師)	渡邊洋佑(東北大助手)
大久保紀夫(NEC)	豊田直樹(東北大教授)	H.Y.Fan (米 Purdue大教授)
巨海玄道(九大教授)	中岡監一郎(東北大院生)	J.R.Anderson (米 Maryland大教授)
梶谷 剛(東北大教授)	中川康昭(東北大教授)	W.Giriat (米 Maryland大)
片岡光生(いわき明星大教授)	中島審也(東北大卒研生)	
河盛阿佐子(関西学院大教授)	西 洋平(熊大卒研生)	
河原田元信(東北大院生-富士通)	橋本 悟(東北大卒研生-日立)	
神田裕之(東北大院生-Jエナジー)	日元武史(熊大院生)	
北山琢也(熊大卒研生)	松井広志(東北大准教授)	
小島憲道(東大教授)	松下信之(東大准教授)	
小寺義夫(関西学院大院生)	宗像一郎(東北大院生-ソニー)	
後藤武生(東北大教授)	村山伸樹(熊大教授)	
末沢正志(東北大教授)	茂木 巖(東北大助教)	
杉本豊成(阪府大教授)	本河光博(東北大教授)	

大勢の方々に支えられて、
茫茫40余年の物性研究

莊子曰

井の中の蛙大海を知らず
夏虫氷を知らず，曲士道を知らず...

古人曰 されど ^{せいあ}井蛙は井の深さを知る
また，天の碧さを知る

ご清聴ありがとうございました。