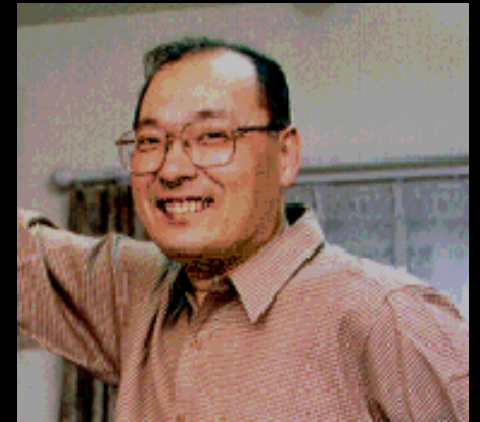


金色の石に魅せられて —光で探る新しい 機能性材料—Part1

東京農工大学工学部
佐藤勝昭



東京農工大学 佐藤勝昭の自己紹介



- 1964 京大工卒、1966 京大院修士修了
- 1966-1984 日本放送協会(1968-1984:NHK技研)
1984-現在 東京農工大学工学部
- これまで行ってきた研究は、半導体、磁性半導体、人工格子磁性体の作製と光学的な研究です。
- 特に、磁気光学効果研究の専門家として知られており、「光と磁気」は、この分野の標準的教科書です。最近は、室温磁性半導体の研究および磁性体ナノ構造の作製と評価に取り組んでいます。

実験室風景：もの作り系(1)



- MBE装置を使って酸化物高温超伝導体の薄膜を作製します。

超伝導ブリッジ構造の作製

基板: SrTiO₃

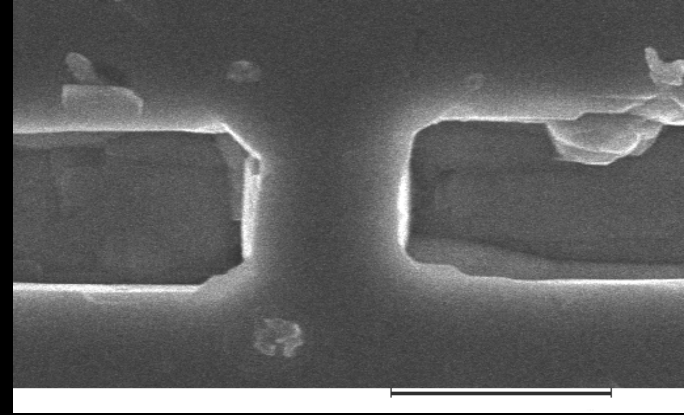
① Bi保護膜蒸着

② FIBにて加工

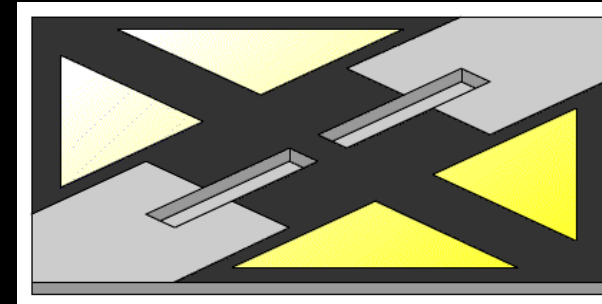
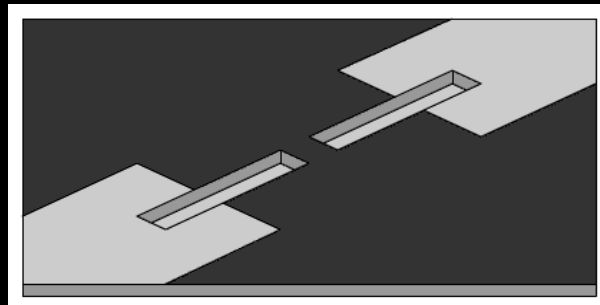
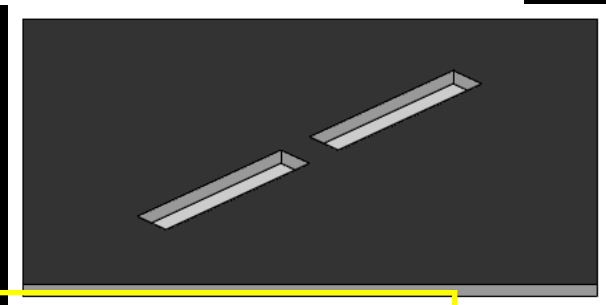
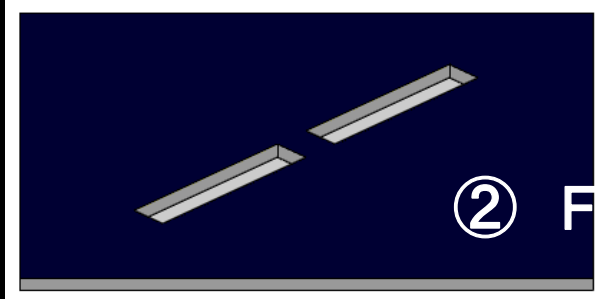
③ 超伝導体を
MBE成膜

④ フォトリソグラフィにて
不要領域の削除

⑤ Au電極の蒸着

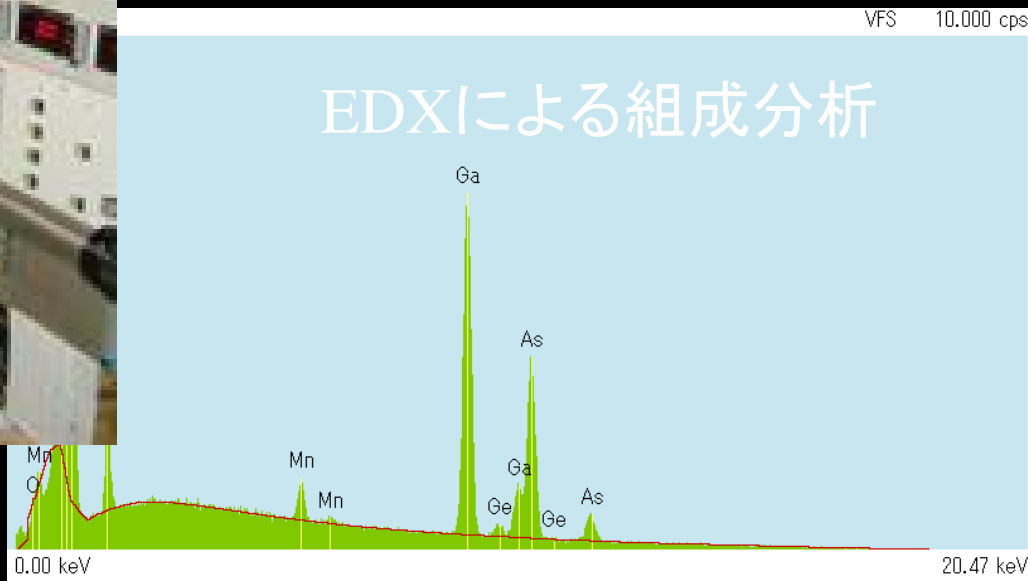


作製したブリッジ構造



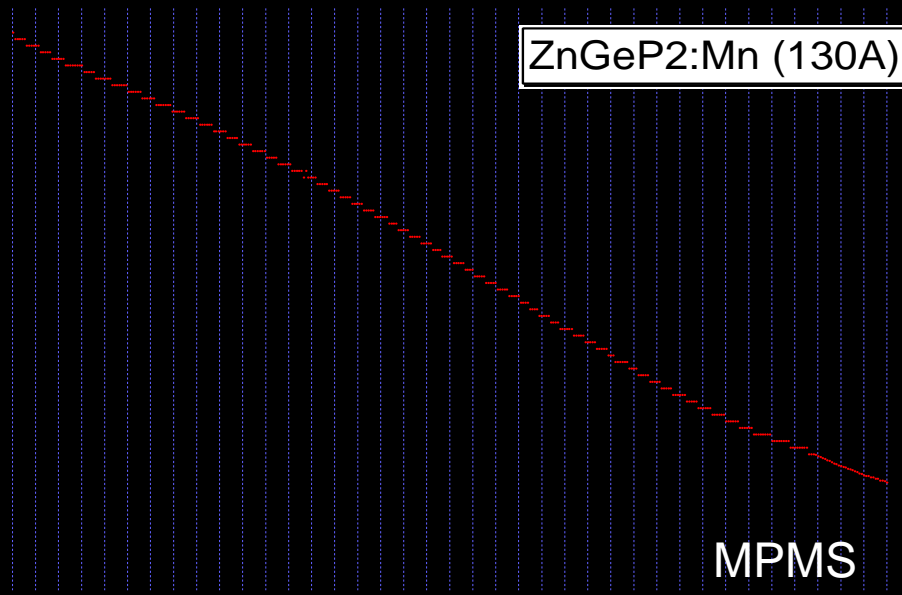
実験室風景 ものづくり系(2)

- MBE法で磁性半導体の薄膜づくりを行っています。

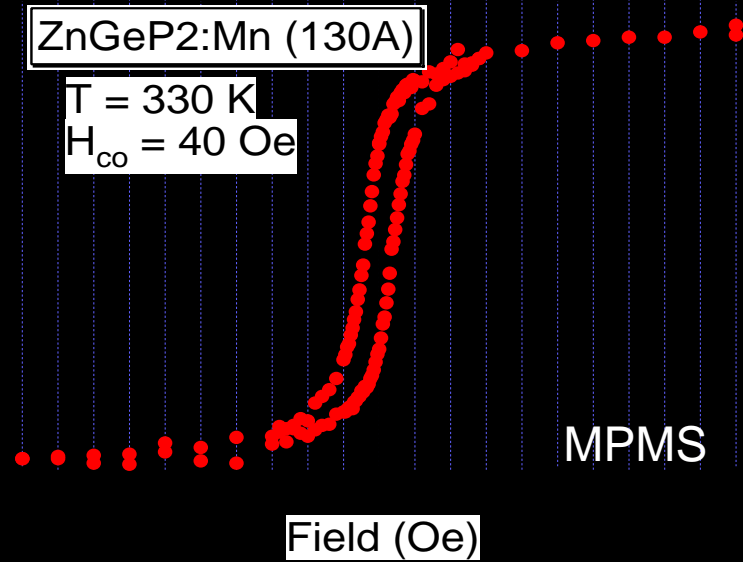


磁性半導体の磁化 (ZnGeP₂:Mn)

Magnetization (e.m.u. / 3x5mm ingot)



Magnetization
(e.m.u. / 3x5mm ingot)



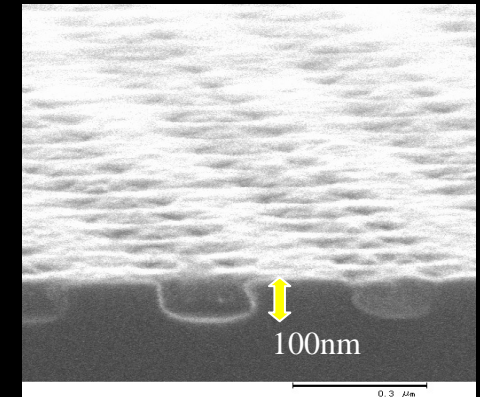
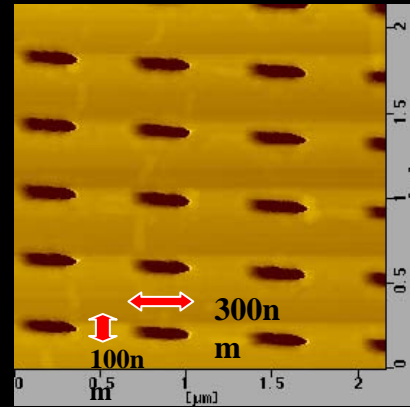
実験室風景： もの作り系(3)



- 電子ビーム描画装置や集束イオンビーム装置を使って磁性体ナノ構造を作っています。

磁性体微細構造の作製

- 電子線描画法
- 微細磁性体埋め込み構造の作製
- MFMによる評価



実験室風景：もの作り系(4)

スパッタ法や電子ビーム蒸着法で磁性体薄膜を作ります。

電子ビーム蒸着装置 ↓



RFマグネトロンスパッタ装置 ↑

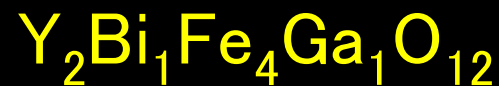
実験室風景：もの作り系(5)

MOD法で磁性体薄膜や超伝導薄膜を作ります。

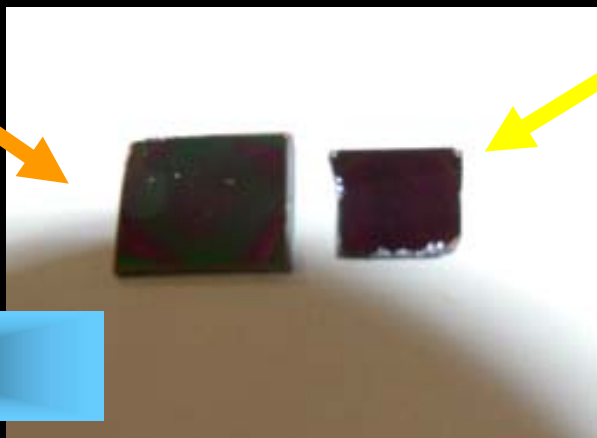


MOD成膜で得られたガーネット膜

ガラス基板



Si基板



学生実験「物理システム工学実験ⅢⅣ」の
テーマにもなっています

実験室風景：評価系(1)



←VSM装置で物質の磁化を測定します。



- 磁気光学スペクトル測定装置を使って磁性体の電子構造などを調べています。→

磁気光学スペクトル測定ソフト

磁気光学(withPL)測定用ソフト

ファイル(F) オプション(O) ヘルプ(H)

残留磁化小
 残留磁化大
 磁石非制御
 ヒステリシス測定
 フォルダ測定

電磁石電源 New Old
 楕円率/回転角 楕円率 回転角

測定値 分光器
 開始点波長 (Å)
 終端波長 (Å)
 ステップ (Å)
 Grating Number
 測定点数

測定幅 (1~20) [kOe] 反復磁界幅 (1~20) [kOe]
 磁界ステップ (0.04) [kOe]

Lock-in Lange [分母] [mV] [μV] [nV]
 Lock-in Lange [分子] [mV] [μV] [nV]
 Time Constant [S] [mS]

入力積分回数 (1~) 最初の 回は破棄する

電磁石 ウェイト [mS] PEM ウェイト [mS]

保存先フォルダ=フォルダ内ファイル(.txt)一覧

D:\ Program Files Microsoft Visual Stu VB98 Setup Template

d: [KAT.]

保存フォルダの予約

ファイル: 自

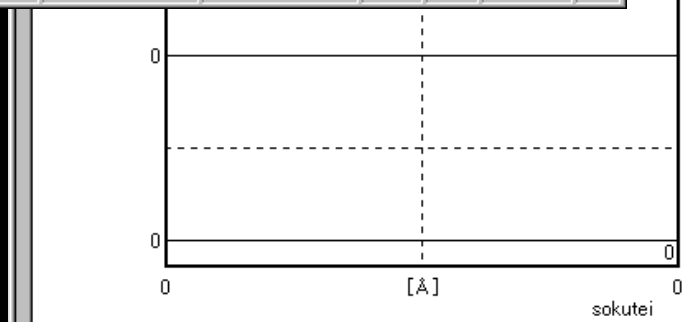
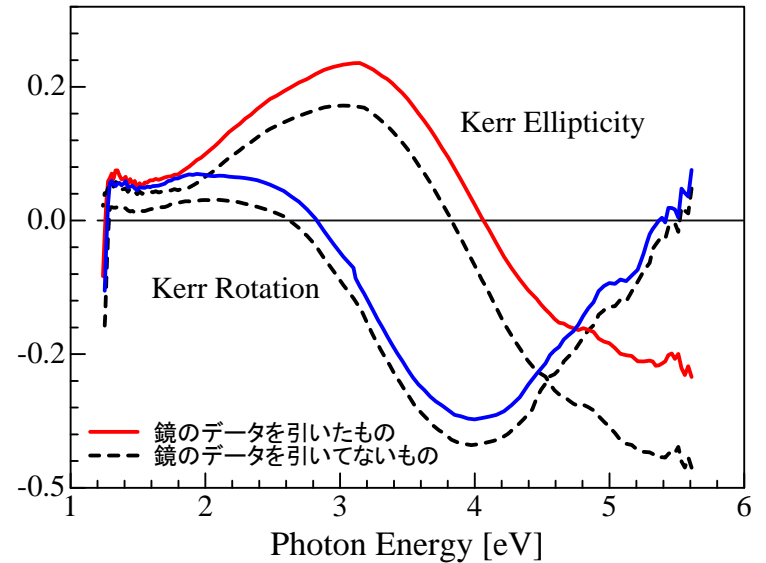
コメント:

開始 回までは破棄測定を行う
 終了時に分光器を巻き戻す

PROGRESS

AI DI 画面切替/グラフ 測定開始

分母 分子 0/0 CAPS NUM 03/01/12 0:53



現在測定位置

最新の測定値
 + 最大値 -

SCALE

自動調整 倍率調整

設定を反映させるためには再描画ボタンを押してください

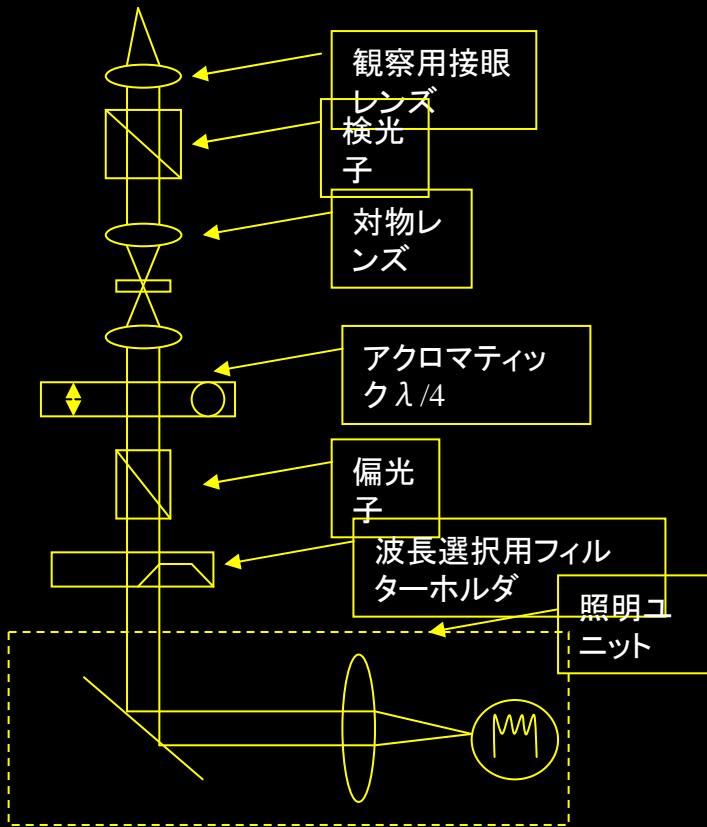
再描画

開始 回までは破棄測定を行う
 終了時に分光器を巻き戻す

PROGRESS

AI DI 画面切替/グラフ 測定開始

実験室風景：評価系(2)



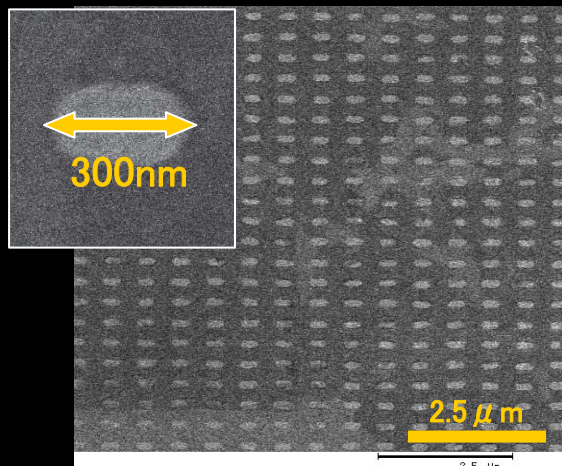
実験室風景：評価系(3)

AFM

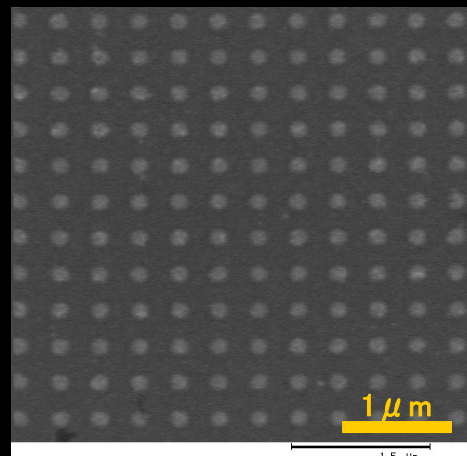
- AFMやSEMを使って
ナノメートル領域の表面
を観察します。



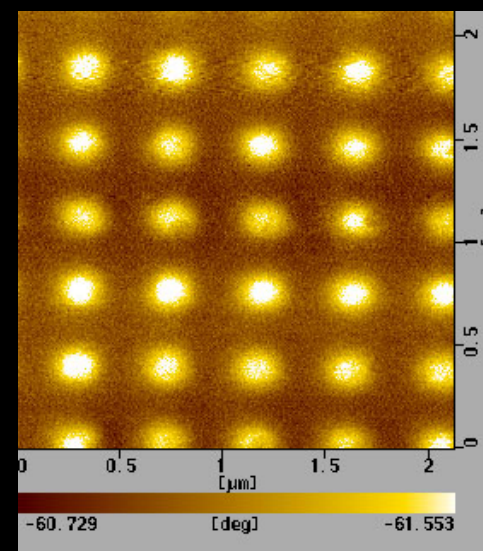
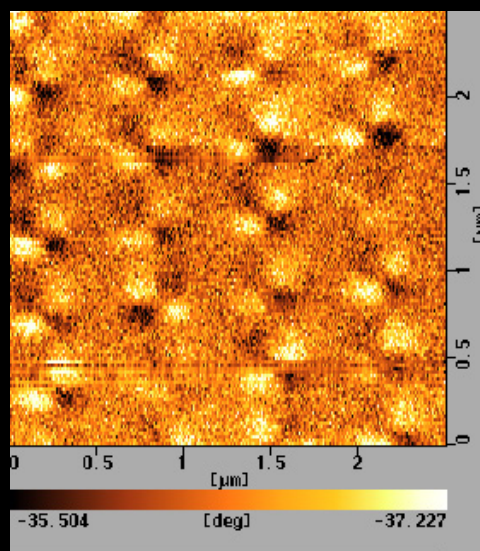
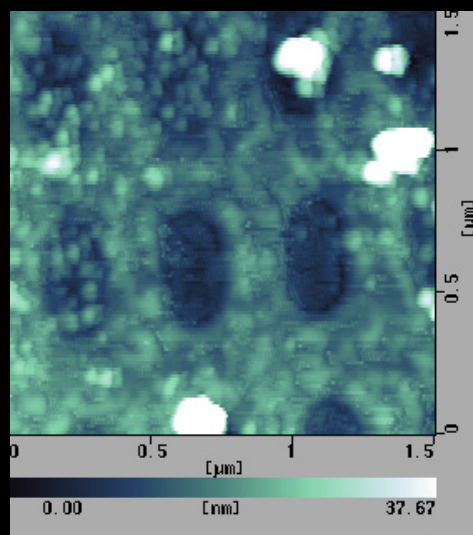
長方形ドット



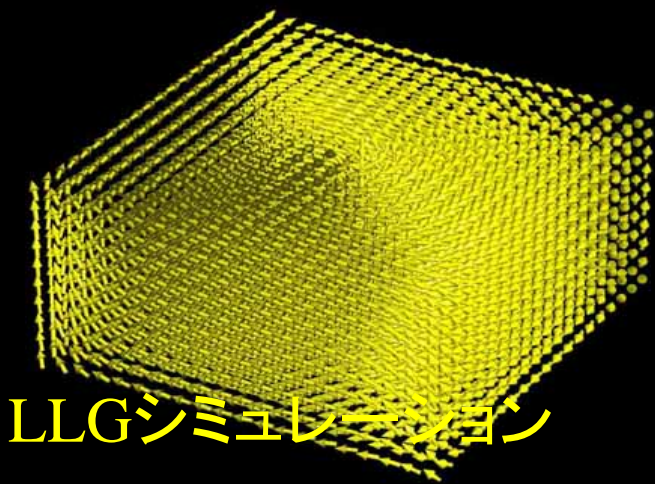
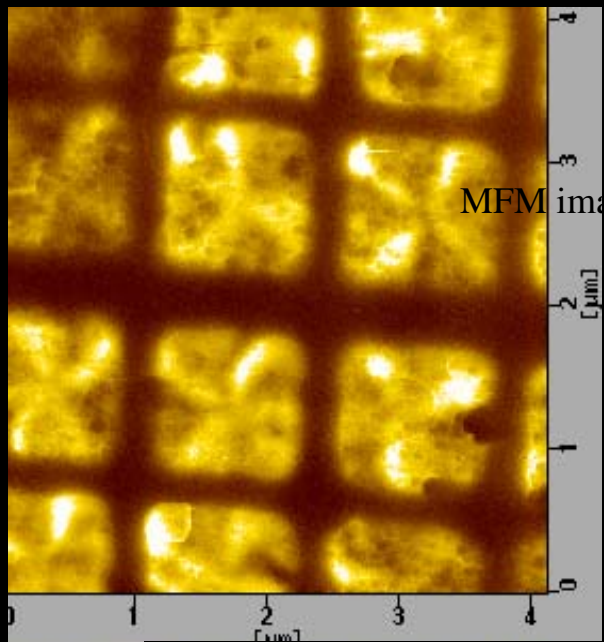
・円形ドット



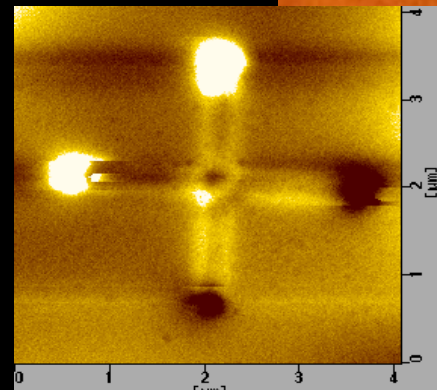
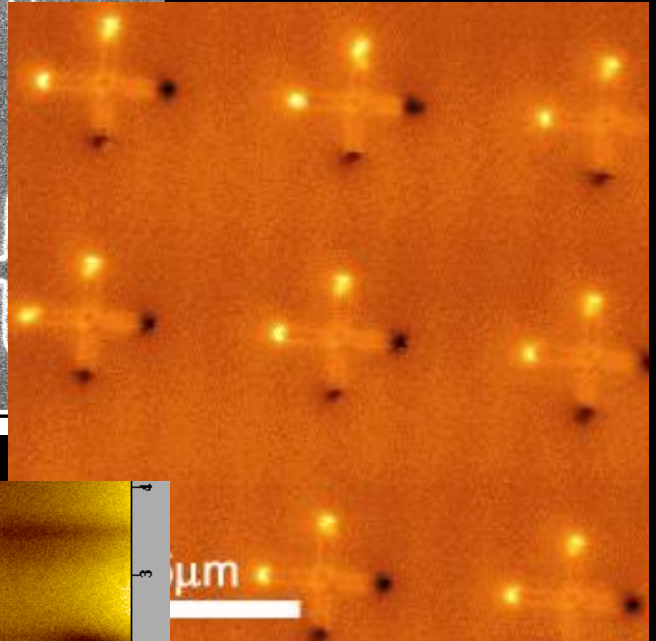
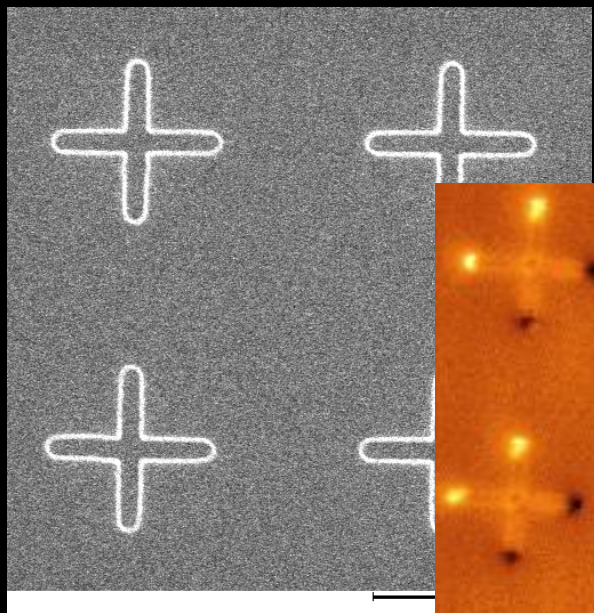
原子間力顕微鏡像



▪ Square dot



▪ Cross dot



ファイル名 : cross3m-0303.xqp
コメント 1 : plane
コメント 2 : 消磁
コメント 3 :

実験室風景：評価系(4)

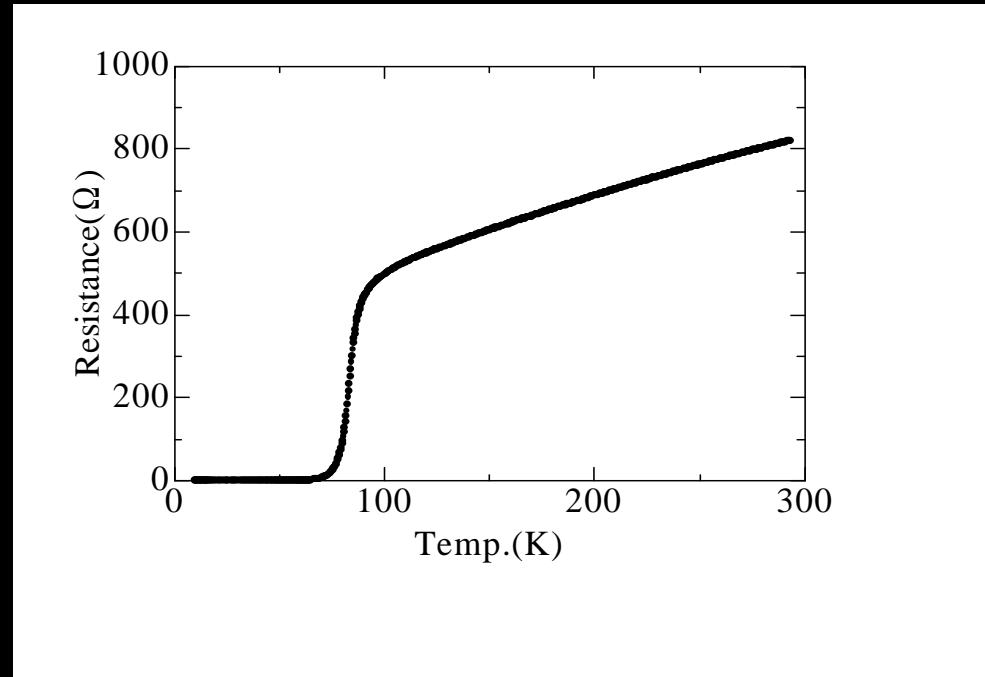
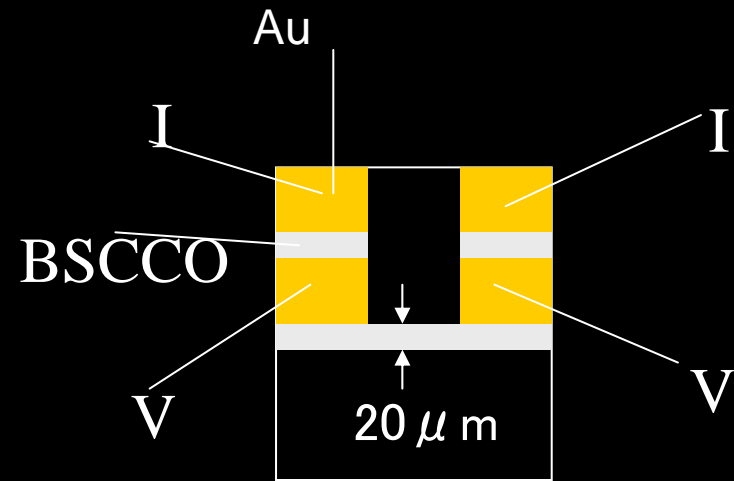
- 100フェムト秒という超短パルスレーザを用いて非線形磁気光学の実験をしています。



実験室風景：評価系(5)



電気抵抗の温度依存性



- 試料 : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (BSCCO)

講義内容

1. 色の不思議
2. 金属と光
3. 半導体と光
4. 宝石と光
5. 光エレクトロニクス材料
6. 磁性体と光
7. ナノ観察技術



理科室の思い出

- むかし、理科室には不思議な魔力がありました。
- 標本箱には、金でないのに、金ぴかの石があって、いつもなぜだろうと考えていました。

1. 色の不思議

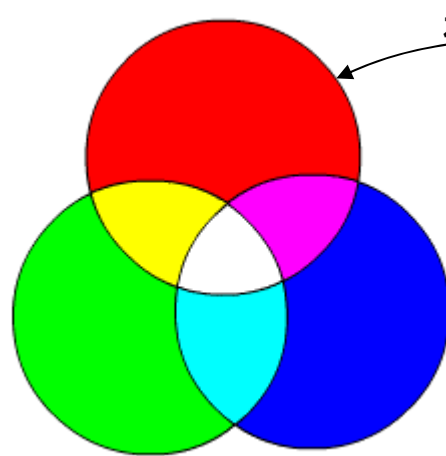
- 金は、なぜ金ぴかなのでしょうか。黄鉄鉱の金色って何でしょうか。絵の具には何が使われているのでしょうか。カラーテレビは、なぜ赤・緑・青の3色ですべての色が出せるのでしょうか。CDはなぜ虹色に輝くのでしょうか。
- この講演では、色の不思議から出発して、さまざまな物質と光の結びつきを解き明かしながら、機能材料探索への橋渡しをしたいと思います。

三原色

- 光の3原色（加法混色）
- 各色の強さを変えて混ぜ合わせると、いろいろな色の光になる。赤い光，緑の光，青い光を同じ強さで混ぜ合わせると，白い光になる。
- 色の3原色（減法混色）
- 各色を混ぜ合わせると，いろいろな色ができる。マゼンタ・シアン・イエローを同じ割合で混ぜると黒になる。

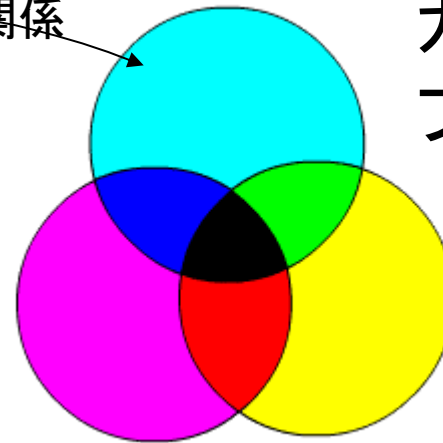
カラーテレビ

赤(red)
緑(green)
青(blue)



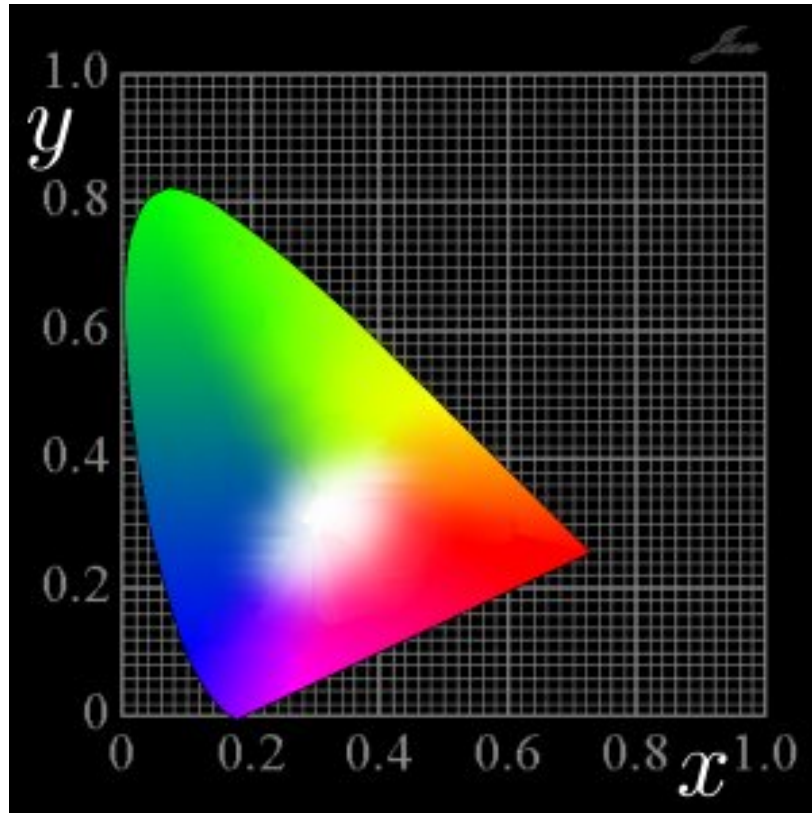
補色の関係

カラーフィルム
プリンタ



マゼンタ(red)
シアン(blue)
イエロー(yellow)

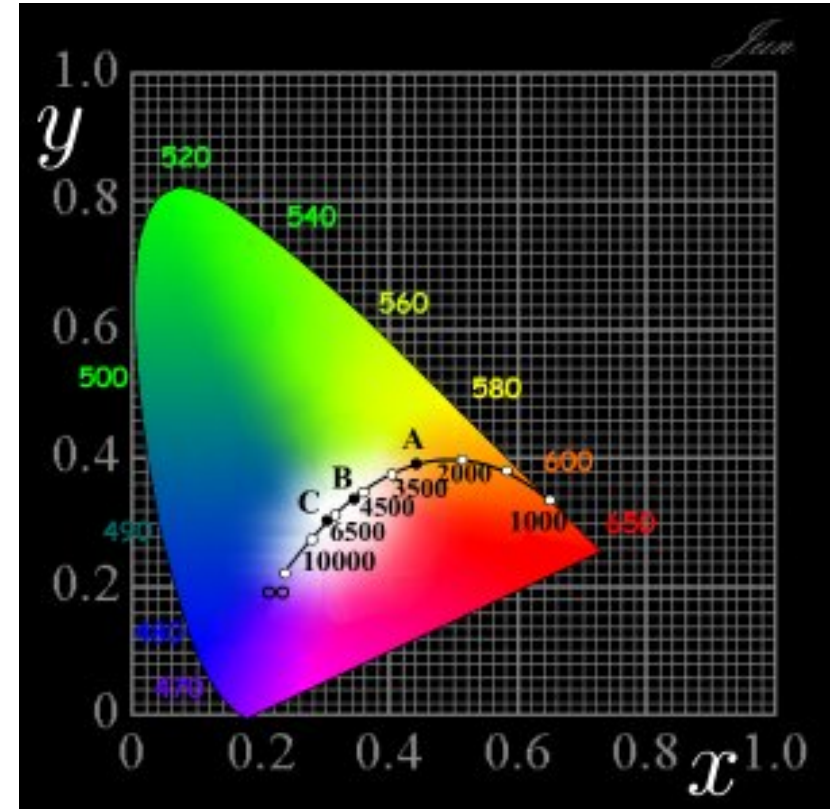
CIE色度図



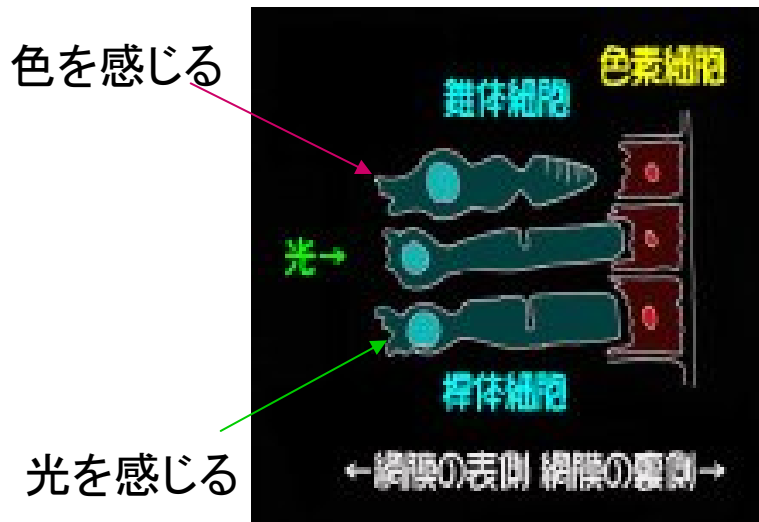
- 色を表す(表色)ためには、一般に3つの数値が必要であるが、明るさの情報を犠牲にして2つの数値で色を表し、2次元の図に表現したものを、色度図という。
- 実際には感覚的な3原色RGBだけでは表せない色もあるので、機械による測色、表色、目の波長感度特性を詳しく調べて数値化した“表色上の3原色”である3刺激値XYZを使う。その3刺激値XYZにもとづいて、上記のような考え方にしたが、2つの数値 (x, y) を使って xy 座標空間で色を表したものを、**xy色度図**と呼ぶ。

CIE色度図と色温度

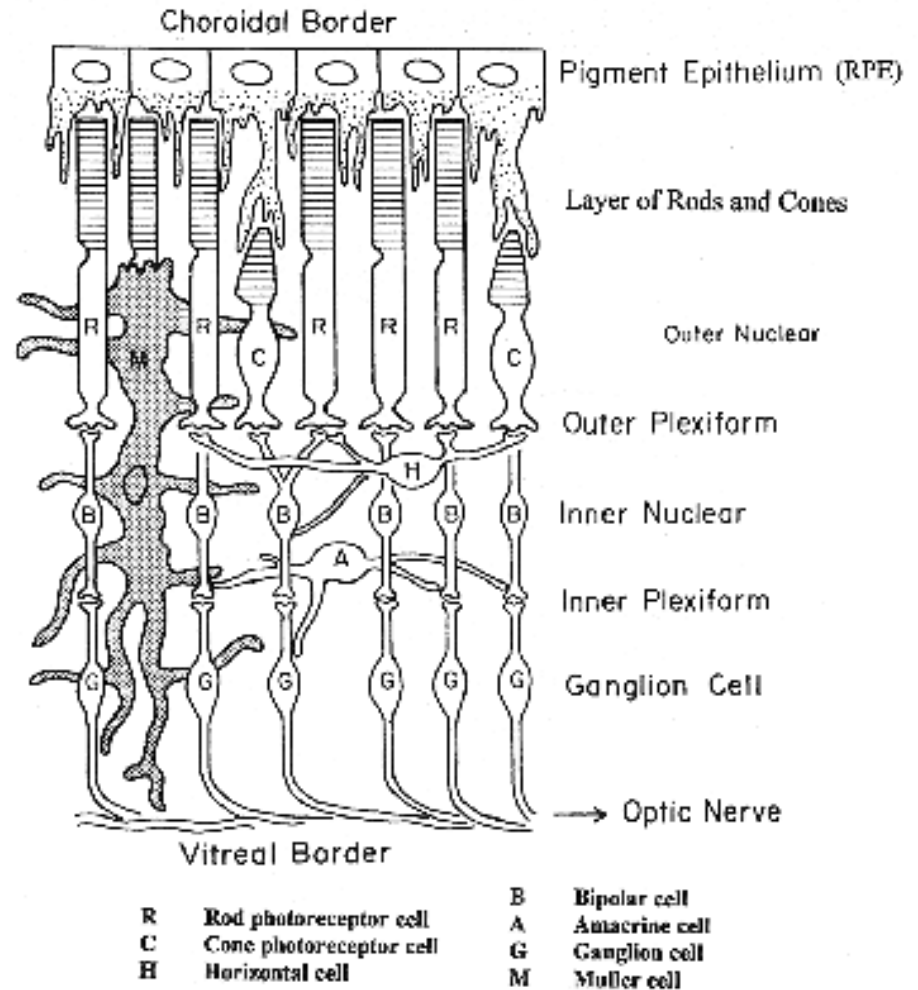
- ある温度で光っている(熱放射・黒体輻射している)物体の色を測定して、温度と色の関係を色度図上に描くことができます。この曲線は黒体輻射の色軌跡と呼ばれます。なお、一般の光源は黒体輻射をしているわけではないので、色軌跡の上のある色で光っている光源の温度が、その点に対応する温度になっているとは限りません。そのため、色から決まる温度を色温度といいます



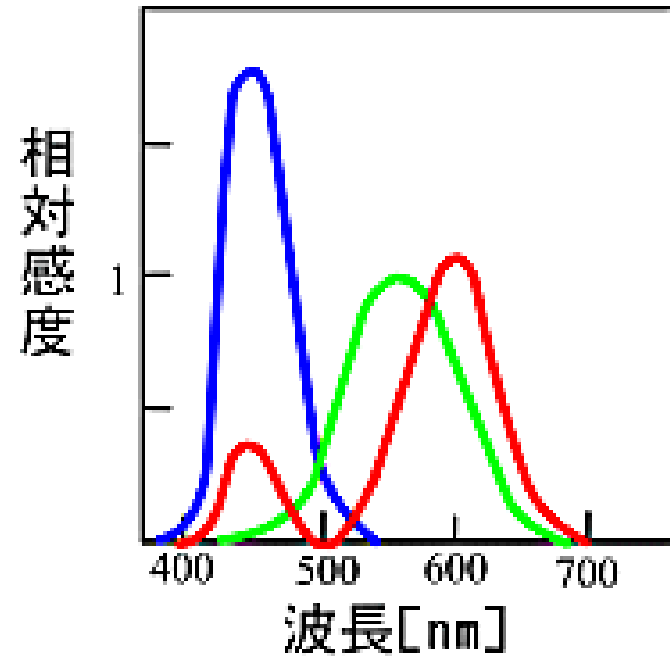
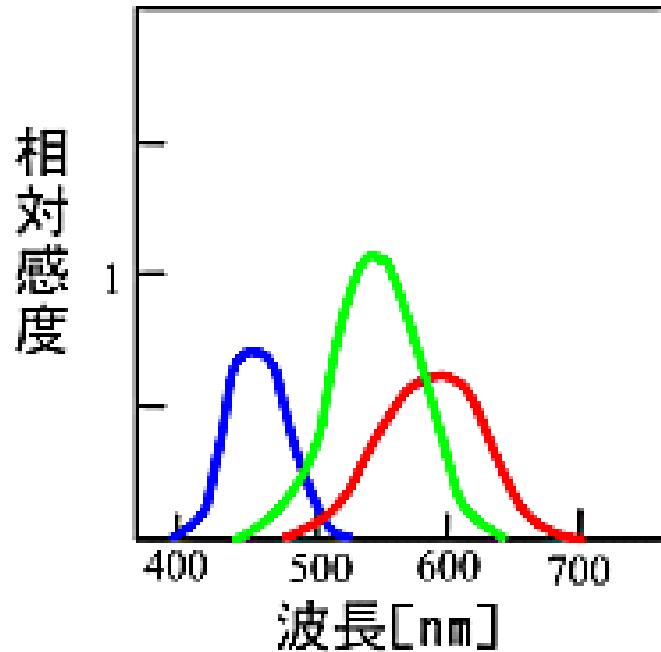
ヒトはどのように色を認識するか



なぜ3原色で表せるか。それは人間の色を感じる細胞が3種類あるからである。これらの細胞は錐体(すいたい)と呼ばれ, 三種の錐体の送り出す信号の強さの違いによりさまざまな色を感じることができる。



RGB感度曲線とXYZ等色曲線



- **RGB感度曲線**

- 人間の眼やRGB感度曲線は、あくまでも特徴的な波長(赤緑青)で一つのピークをもつ曲線になります。人間の眼では、主に感度領域の中央(緑色の光)で明るさを捉え、感度領域の両端(青や赤)で色合いを決めているのです

- **XYZ等色曲線**

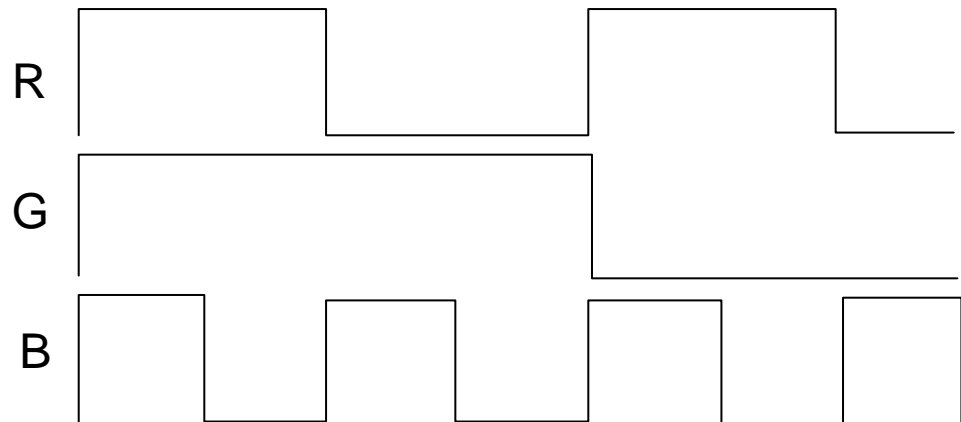
- 一方、XYZ表色系はRGBでは再現できない色をも表現するシステムです。XYZ表色系などにおける3色の“感度”曲線は、たとえば赤が2山のピークをもつなど少し変わった形になっています。

SMPTEカラーバー



色	白	黄	シア ン	緑	マ ゼ ン タ	赤	青
R	1	1	0	0	1	1	0
G	1	1	1	1	0	0	0
B	1	0	1	0	1	0	1

- White=R+G+B,
Yellow=R+G,
Cyan=G+B,
Magenta=R+B



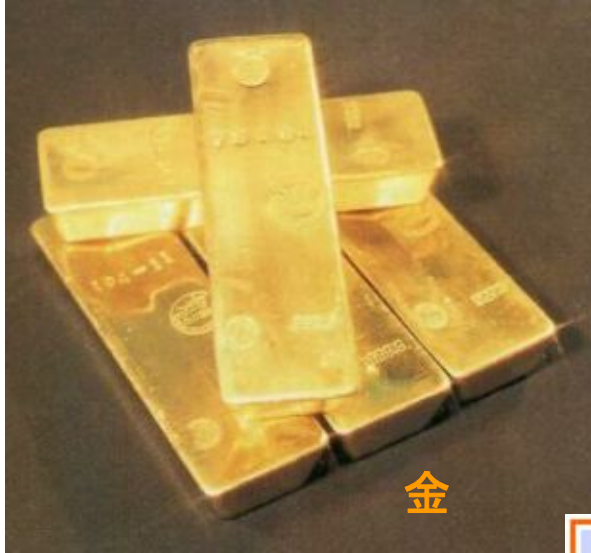
さまざまな光学現象による色

- 選択反射による色：金属の色
- 選択吸収による色：宝石の色、カラーフィルム
- 散乱による色：空の色
- 干渉による色：薄膜の色
- 屈折による色：虹の色、プリズムからの色
- 回折による色：オパールの色、CDの色
- 発光による色：CRTの色

2. 金属と光

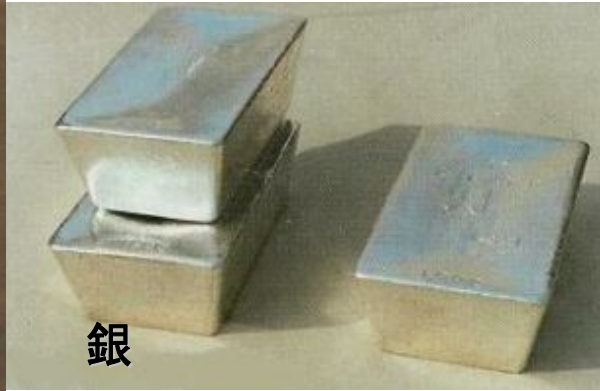
- 金属には、高密度の自由電子があつて、金属結合に寄与している。
- この自由電子の存在のために、金属独特の反射光沢、高い伝導性、展性・延性などがもたらされる。

さまざまな金属の色



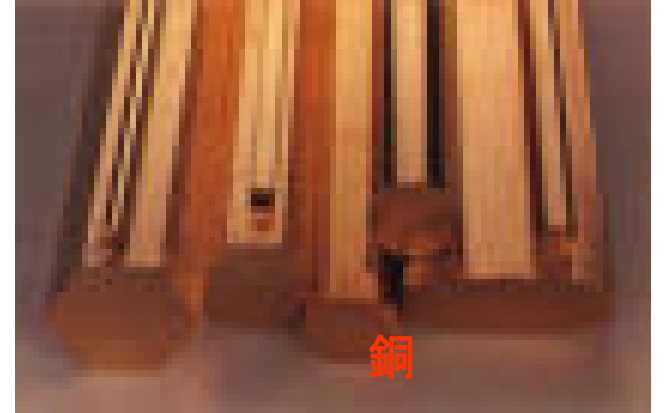
金

こがね



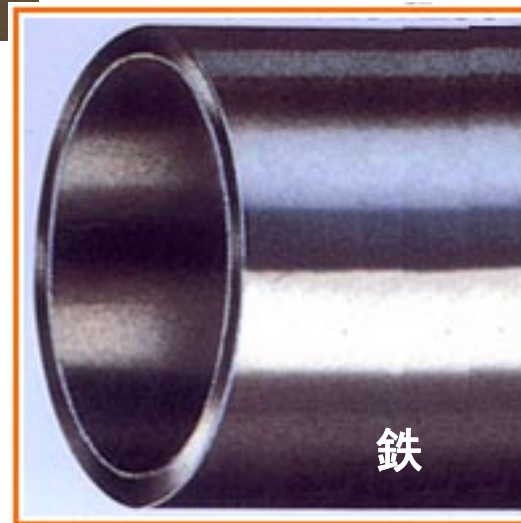
銀

しろがね



銅

あかがね



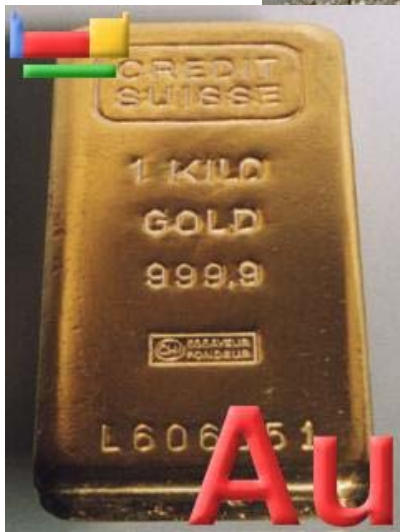
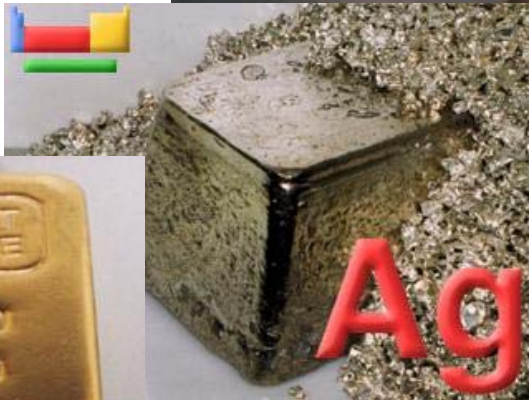
鉄

くろがね

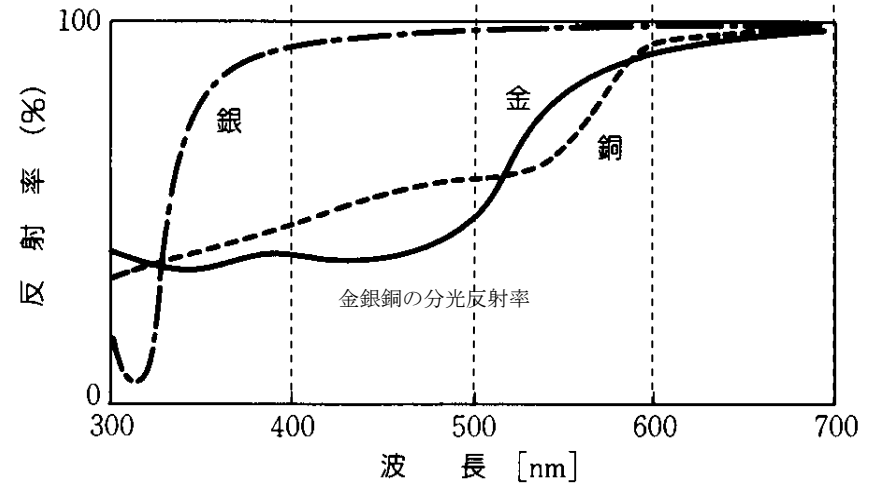
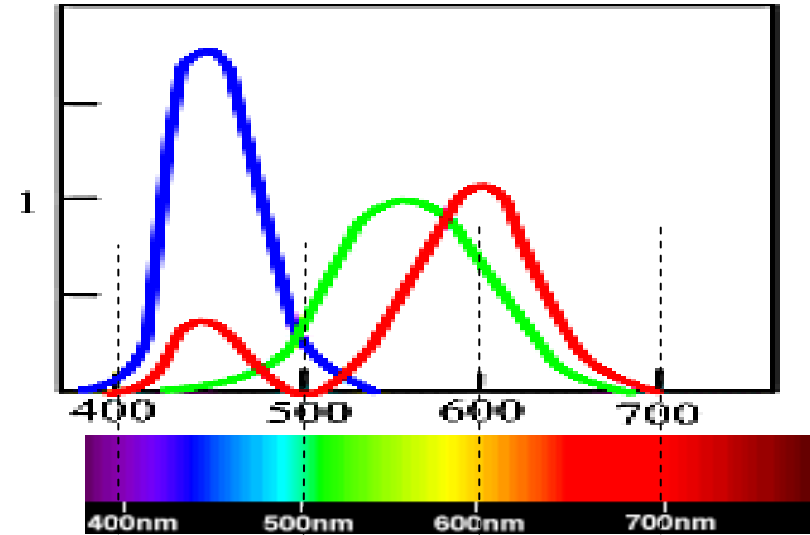


白金

XYZ等色曲線と金属の色

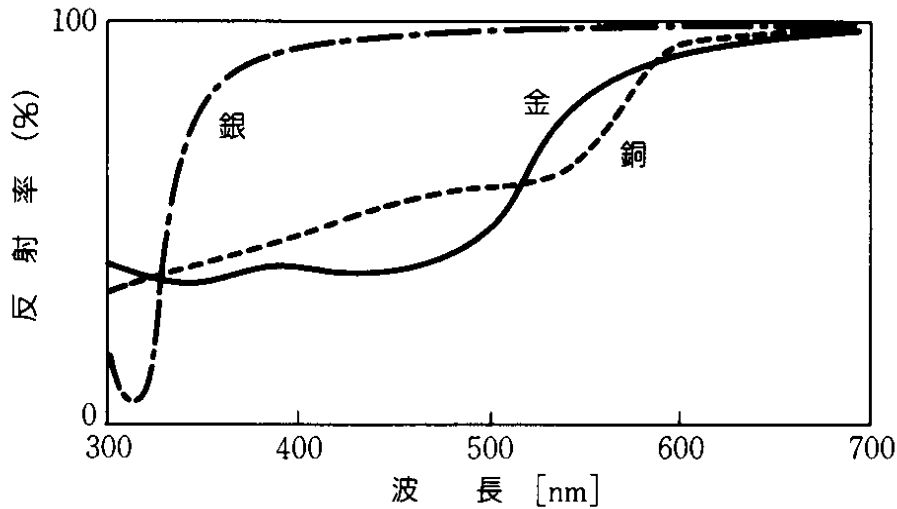


相対感度

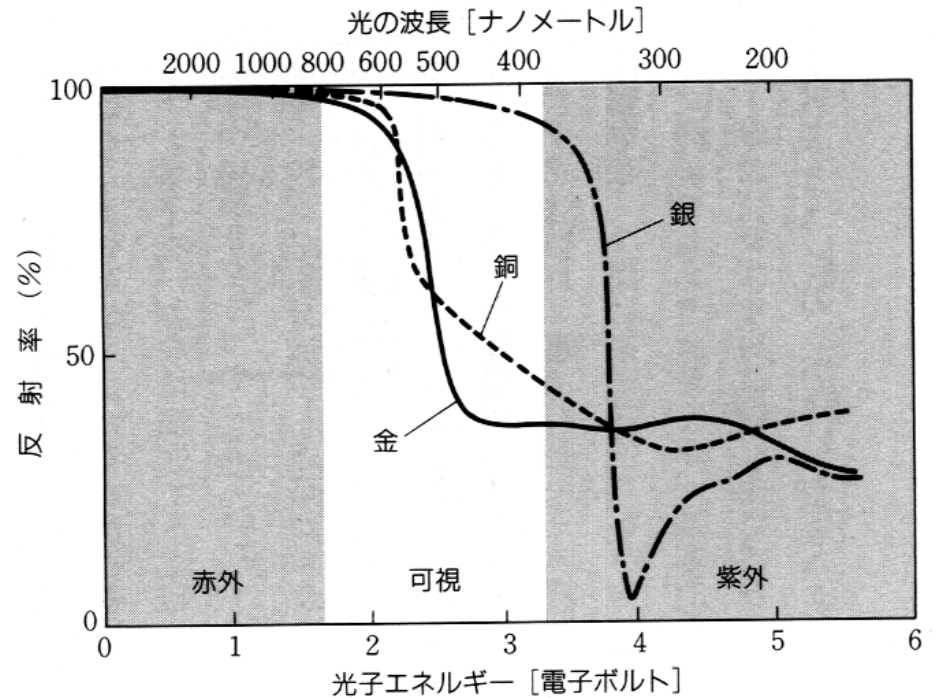


金銀銅の反射スペクトル

波長表示



エネルギー表示



$$E[\text{J}] = h[\text{J} \cdot \text{s}] \nu[\text{s}^{-1}] = \frac{h[\text{J} \cdot \text{s}] c[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]}{\lambda[\text{m}]}$$

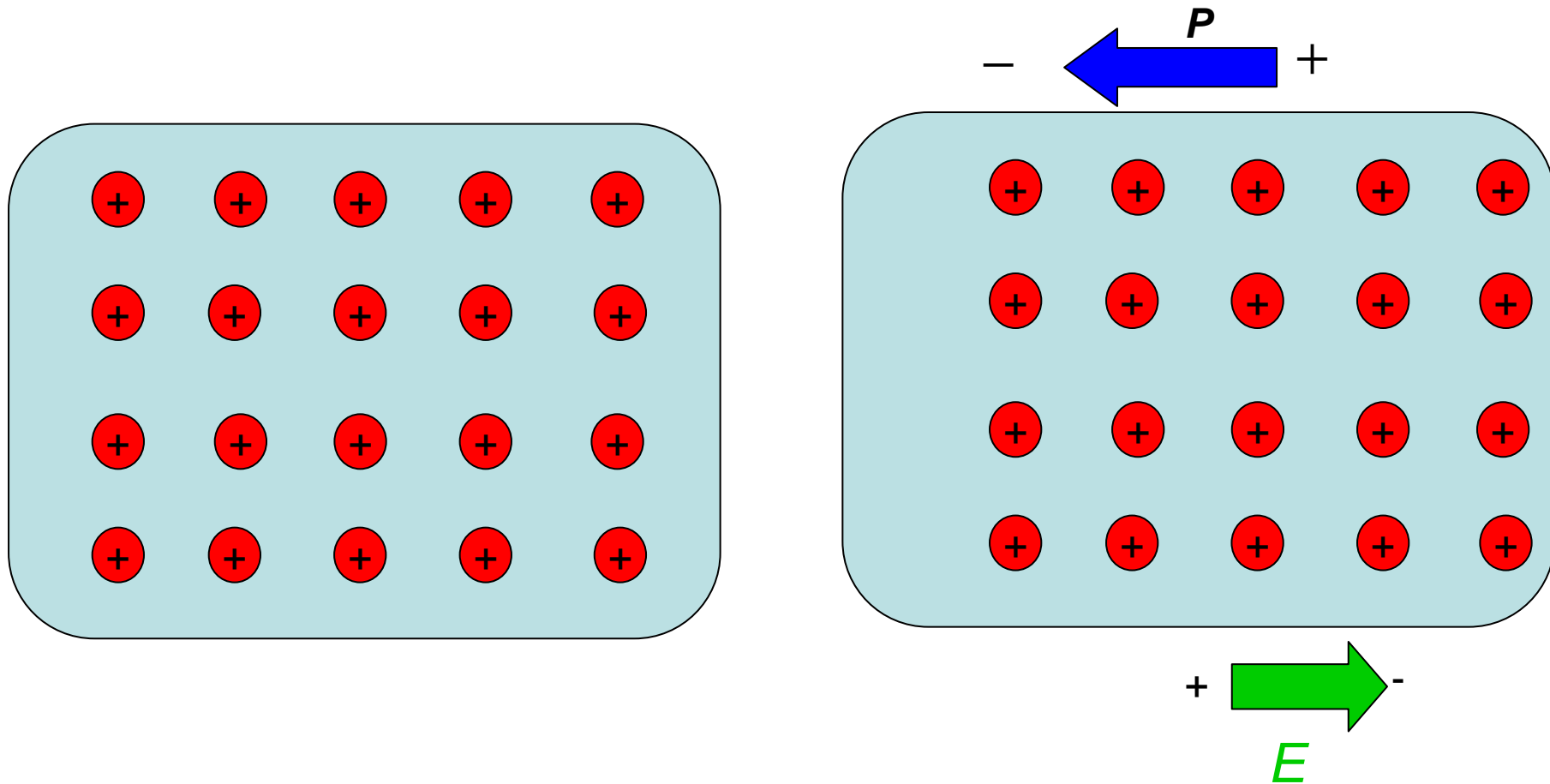
$$E[\text{eV}] = \frac{h[\text{J} \cdot \text{s}] c[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]}{\lambda[\text{m}] e[\text{C}]} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8}{\lambda[\text{nm}] \times 10^{-9} \times 1.602 \times 10^{-19}} = \frac{1240}{\lambda[\text{nm}]}$$

佐藤勝昭: 金色の石に魅せられて

貴金属の選択反射の原因

- 光は電磁波の一種である。つまりテレビやラジオの電波と同じように電界と磁界が振動しながら伝わっていく。
- 金属中に光がはいると金属中に振動電界ができる。この電界を受けて自由電子が加速され集団的に動く。
- 電子はマイナスの電荷を持っているので、電位の高い方に引き寄せられる。その結果電位の高い方にマイナスの電荷がたまり、電位の低い側にプラスの電荷がたまって、電気分極が起きる。
- 外から金属に光の電界が進入しようとするすると、逆向きの電気分極が生じて電界を遮蔽してしまつて光は金属中に入れないことを示す。光が入れないということは、いかえれば、光が全部反射されてしまうということの意味する。

自由電子による電子分極



$$D = \epsilon_0 E + P$$

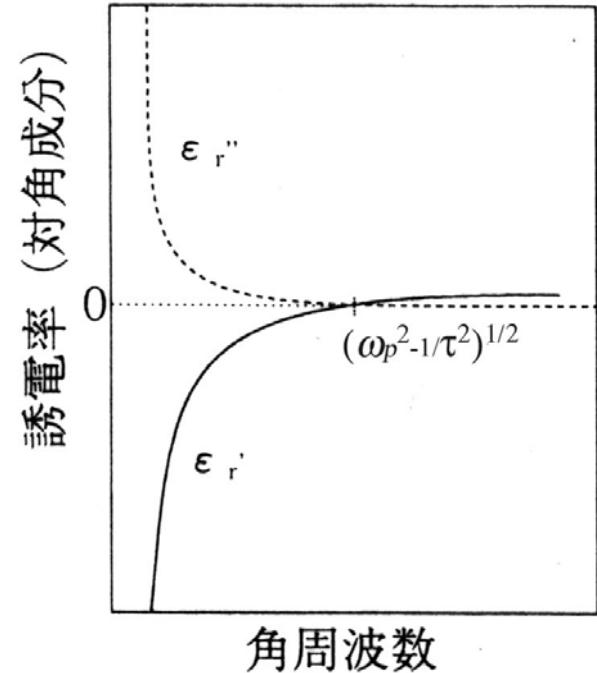
電界の印加により電子と核の
相対位置が変化し、逆向きの分極を生じる

ドローデの式

$$\epsilon_r' = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + 1/\tau^2}$$

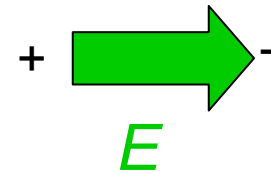
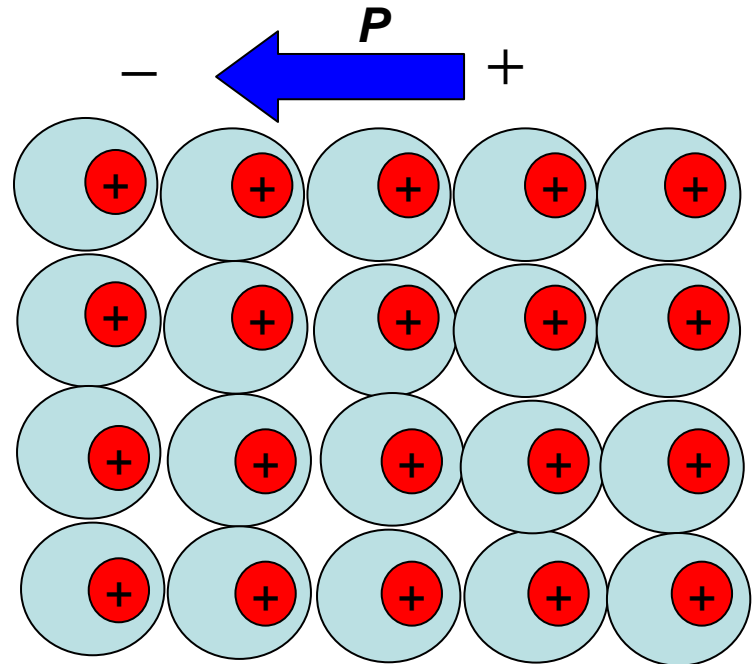
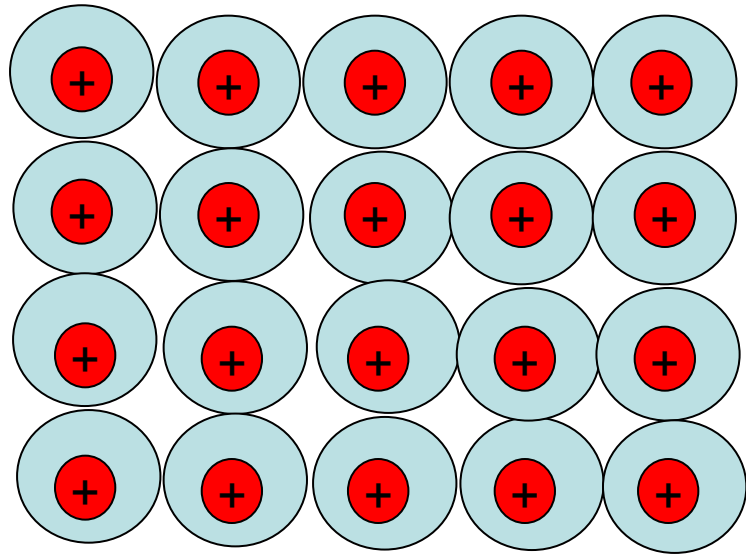
$$\epsilon_r'' = \frac{\omega_p^2}{\omega\tau(\omega^2 + 1/\tau^2)}$$

$$\omega_p = \sqrt{N_f q^2 / m^* \epsilon_0}$$



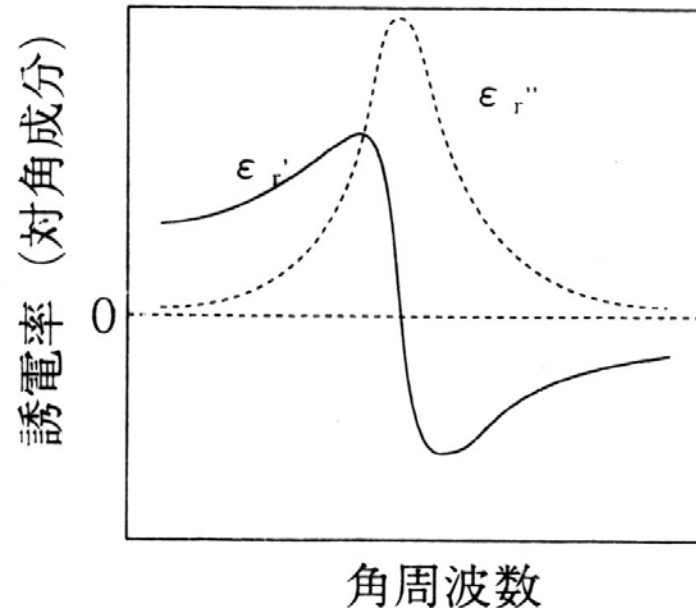
- 誘電率の実数部は $\omega = \sqrt{\omega_p^2 - 1/\tau^2}$ において0を横切る。
- 負の誘電率をもつと、光は中に入り込めず、強い反射が起きる。

束縛電子系の電子分極



ローレンツの分散式

- この式の実数部と虚数部は、それぞれ
 - $\epsilon_r' = 1 - \omega_b^2(\omega^2 - \omega_0^2) / \{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\omega/\tau)^2\}$
 - $\epsilon_r'' = \omega_b^2(\omega/\tau) / \{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\omega/\tau)^2\}$
- となる。これはいわゆるローレンツの分散式である。



光学定数：屈折率と消光係数

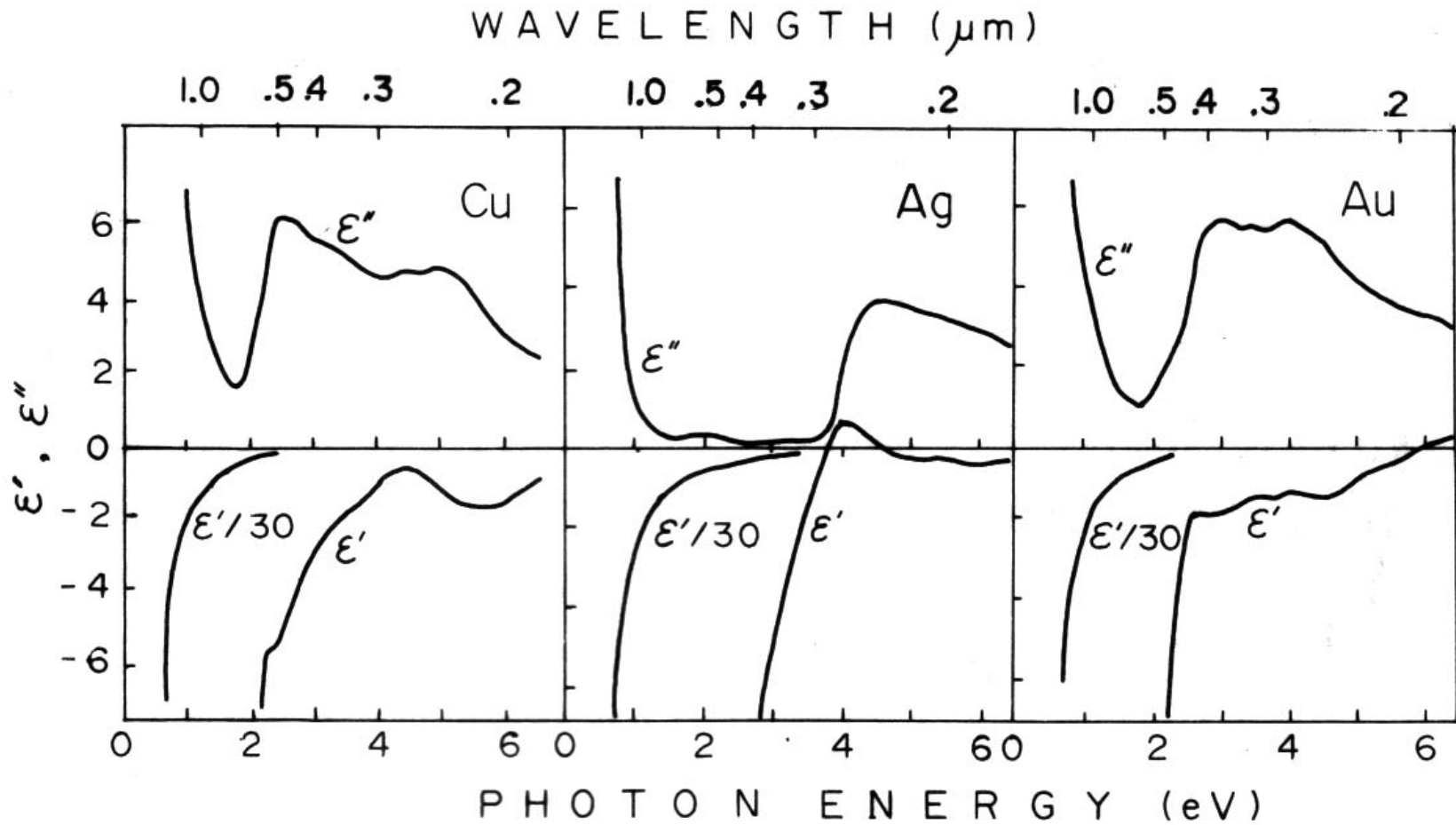
- 連続媒質中をx方向に進む光の電界ベクトル E は

$$E = \exp\left(-i\omega t + i\frac{\omega(n+i\kappa)}{c}x\right) = \exp\left(-\frac{\omega\kappa}{c}\right) \exp\left\{-i\omega\left(t - \frac{n}{c}x\right)\right\}$$

で表される。ここに n は屈折率と κ は消光係数である。 n と κ を併せて光学定数という。

- $N = n + i\kappa$ を複素屈折率とよぶ。
- Maxwell方程式に代入することにより、 $N^2 = \epsilon_r$ を得る。
従って $(n+i\kappa)^2 = \epsilon_r' + i\epsilon_r''$ 実数部同士、虚数部同士を等しいとおいて
- $\epsilon_r' = n^2 - \kappa^2$ $\epsilon_r'' = 2n\kappa$ を得る。

貴金属の誘電率スペクトル



貴金属の色(まとめ)

- 自由電子のプラズマ振動により、光の電界と逆極性の電束が生じ、電界を遮蔽するため反射率が高い。
- 実際には、バンド間遷移の吸収があるために、ハイブリッドプラズマという状態になっており、可視域に反射率の急落が生じる。
- 金では、赤～緑の波長の光を選択的に反射するので、反射光は黄色く見える。これに周りの映り込みが加わるため、複雑な色に見える。

3. 半導体と光

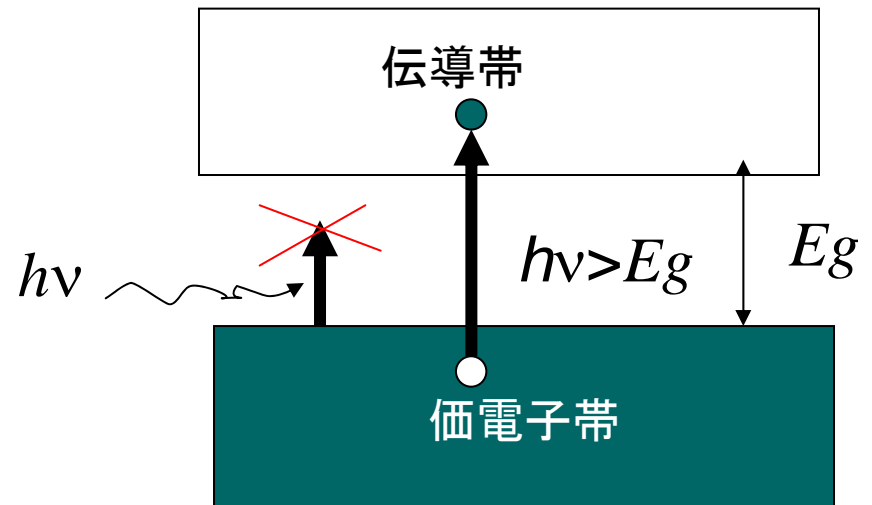
- 半導体を特徴づけるのはバンドギャップである。
- バンドギャップを超える光子エネルギーの光は吸収されるので、透過光はバンドギャップより小さな光子エネルギーをもった光である。
- 半導体の反射光は、強いバンド間遷移によりもたらされる高い屈折率による。
- 半導体レーザや発光ダイオードは半導体のpn接合を順バイアスすることで、電子とホールが再結合するときの発光現象を利用している。

バンドギャップと半導体の吸収端

・ 光子エネルギー $E=h\nu$ がエネルギー・ギャップ E_g より小さいとき、価電子帯の電子が $E=h\nu$ を得ても、伝導帯に遷移できないので、光は吸収されず透過する。

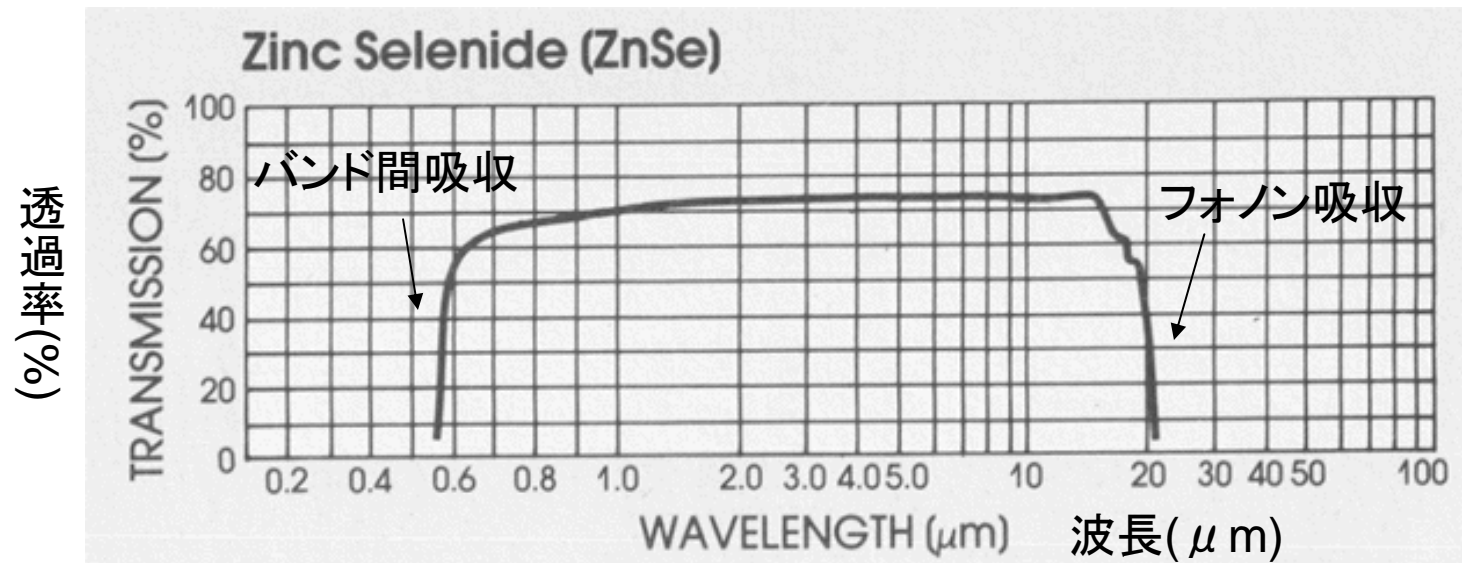
光子・エネルギーがエネルギー・ギャップよりも大きいと、価電子帯の電子が伝導帯に遷移することができるので、光吸収が起きる。吸収が始まる端っこということで、エネルギー・ギャップを吸収端のエネルギー、それに相当する波長を吸収端の波長という。吸収端の波長より長い波長の光は透過する。

$$\lambda = 1240 / h\nu$$

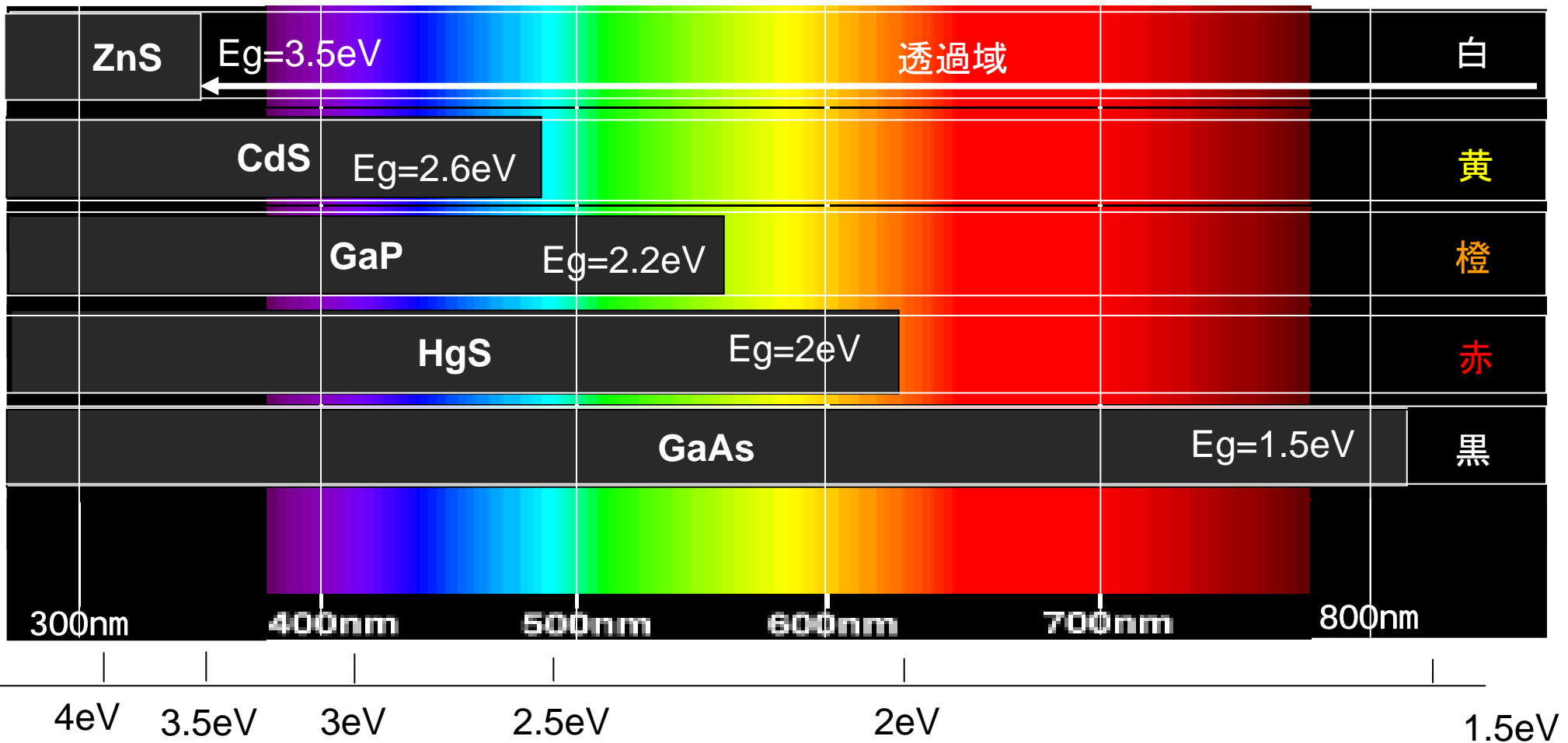


透過波長領域

- 下の図は赤外線検出器の窓材として用いられるセレン化亜鉛 (ZnSe) の光透過スペクトルである。ZnSe のエネルギーギャップは 2.67eV であり、吸収端の波長は 463nm である。実際には、吸収スペクトルは吸収端の長波長側まで裾を引いているので、図のように 550nm 付近より短い波長では光が通らなくなる。 $20\mu\text{m}$ 付近の吸収はフォノン(格子振動の量子)による。



半導体のバンドギャップと透過光の色



半導体のバンドギャップと絵の具の色

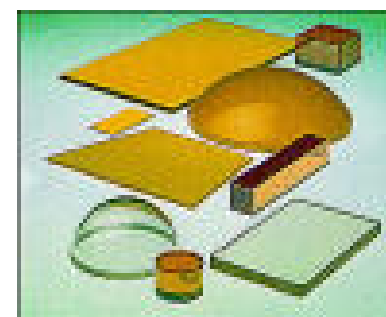


Color of some band-gap semiconductors				
Substance	Mineral	Pigment	Band	Color
	name	name	gap (eV)	
C	Diamond	-	5.4	Colorless
ZnO	Zincite	Zinc white	3	Colorless
CdS	Greenockite	Cadmium yellow	2.6	Yellow
CdS _{1-x} Se _x	-	Cadmium orange	2.3	Orange
HgS	Cinnabar	Vermillion	2	Red
HgS	Metacinnabar	-	1.6	Black
Si	-	-	1.1	Black
PbS	Galena	-	0.4	Black

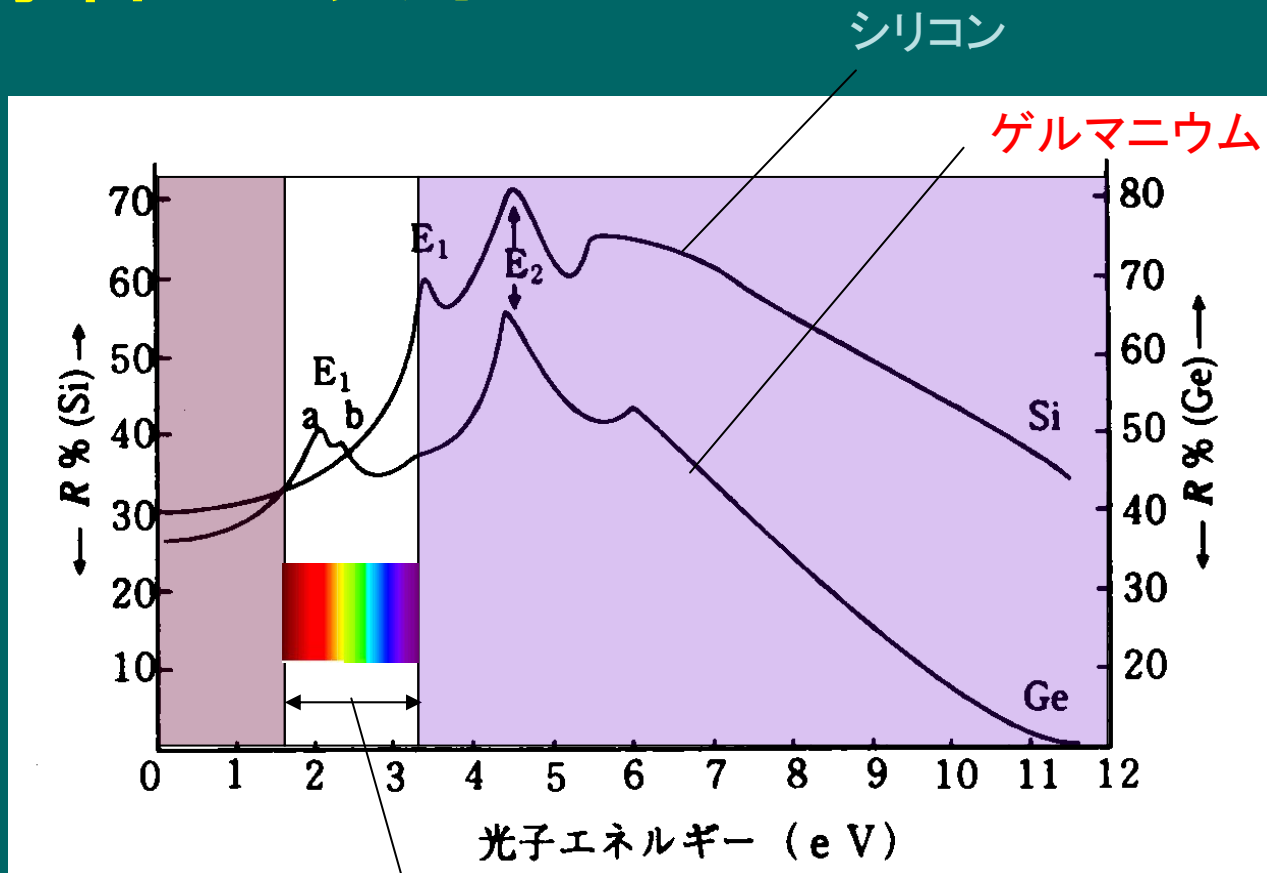
Mixed crystals of yellow cadmium sulfide CdS and black cadmium selenide CdSe, showing the intermediate-band-gap colors

半導体の吸収端

半導体	E_g [eV]	λ_g [nm]	透過色
• InSb	0.18	6889	不透明
• Ge	0.67	1851	不透明
• Si	1.11	1117	不透明
• InP	1.35	919	不透明
• GaAs	1.42	873	不透明
• CdTe	1.56	795	不透明
• CdSe	1.74	712	赤
• GaP	2.26	549	橙
• CdS	2.42	512	黄
• ZnSe	2.67	463	淡黄
• GaN	3.39	366	無色透明
• ZnS	3.68	337	無色透明



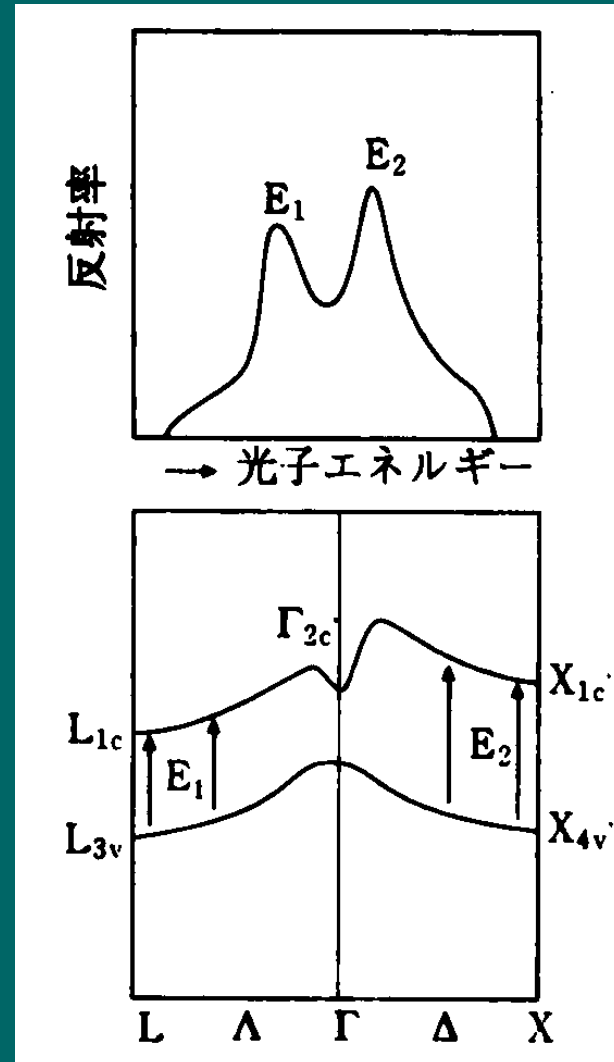
半導体の反射色



可視光領域

反射スペクトルのピーク

- シリコンやゲルマニウムはバンドギャップ付近の光子エネルギーに対しては間接遷移であるが、バンドギャップより高いエネルギーでは、 k 空間の広い範囲にわたって直接遷移である。これが高い屈折率→反射率をもたらす



半導体の色 (まとめ)

- 半導体の透過光の色は、バンド間遷移が始まる光子エネルギー以下の光によって決まる。
 - 青より短い波長を吸収するとその補色: 黄色
 - 緑より短い波長を吸収するとその補色: 橙
 - 黄より短い波長を吸収するとその補色: 赤
- 半導体の反射色は、バンド間直接遷移によってもたらされる高い屈折率によってもたらされる。

金色の石

(1) 黄鉄鉱(パイライト FeS_2)を例に

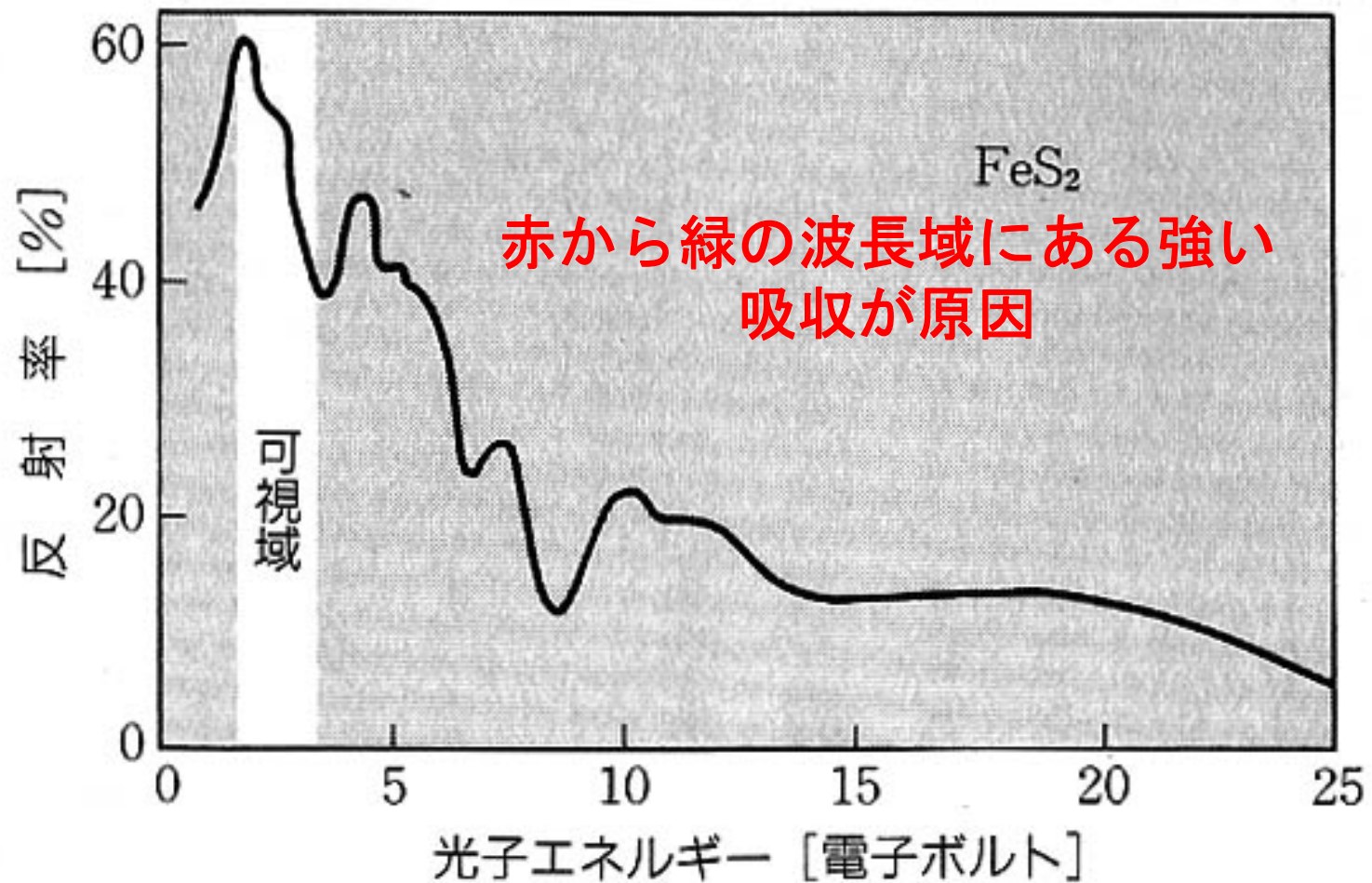


research.kahaku.go.jp/geology/sakurai/033.GIF



staff.aist.go.jp/takumi-sato/koubut/ryuka/B018.jpg

FeS₂:なぜ金ぴか？

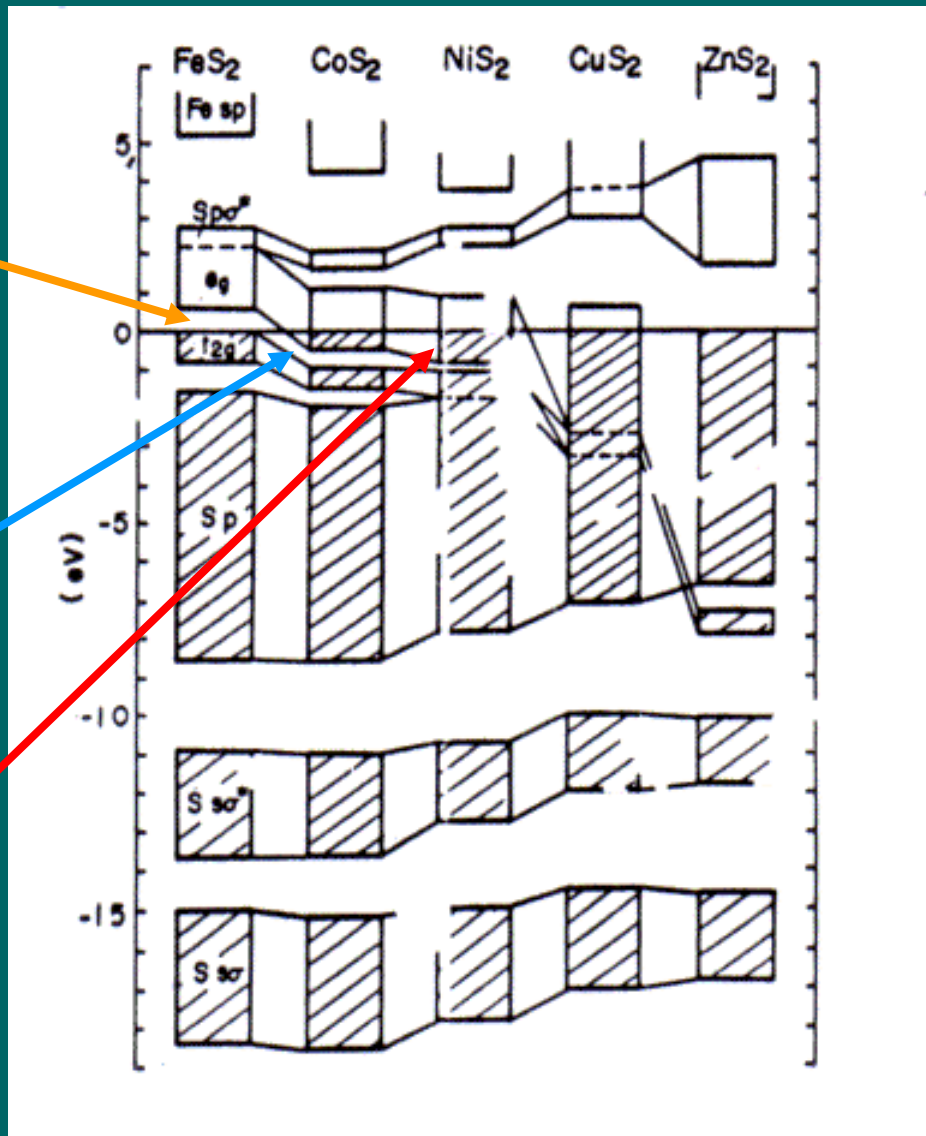
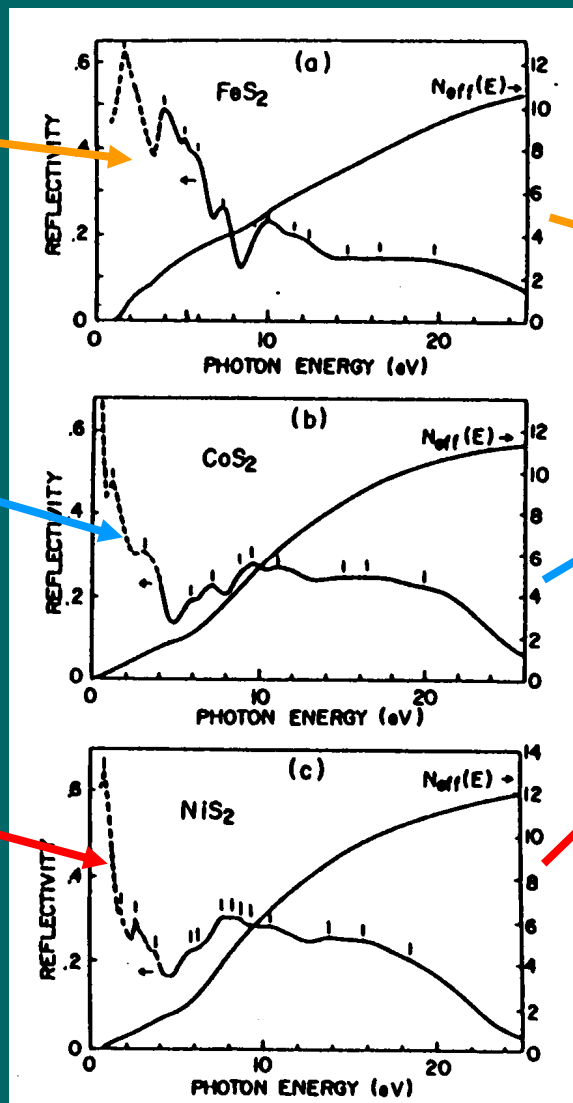


パイライトの反射スペクトルとバンド構造

FeS₂
半導体
反磁性

CoS₂
金属
強磁性

NiS₂
半導体
反強磁性



金色の石

(2) 黄銅鉱(カルコパイライト CuFeS_2)

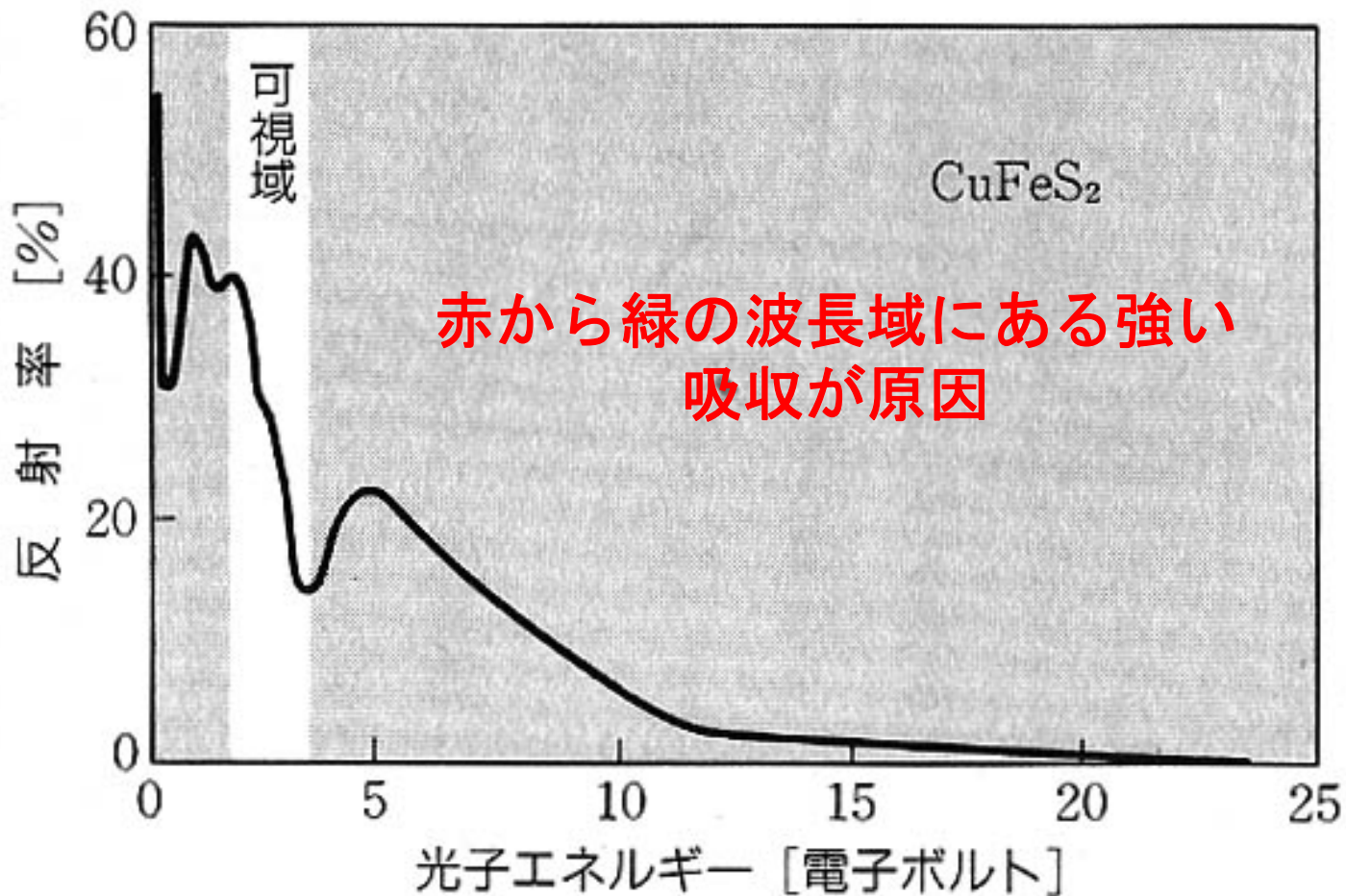


www.dsUPER.net/~marcouet/my1.htm



www.hyogokenshin.co.jp/discover/Nakatyo/image/no16.jpg

CuFeS₂:なぜ金ぴかか



黄鉄鉱、黄銅鉱の金色(まとめ)

- 鉄のd電子が関係した強いバンド間遷移が近赤外～可視に存在し、赤から緑付近にかけて高い反射率をもたらす。
- 金や銀と異なり、自由電子のプラズマ振動には関係しない。

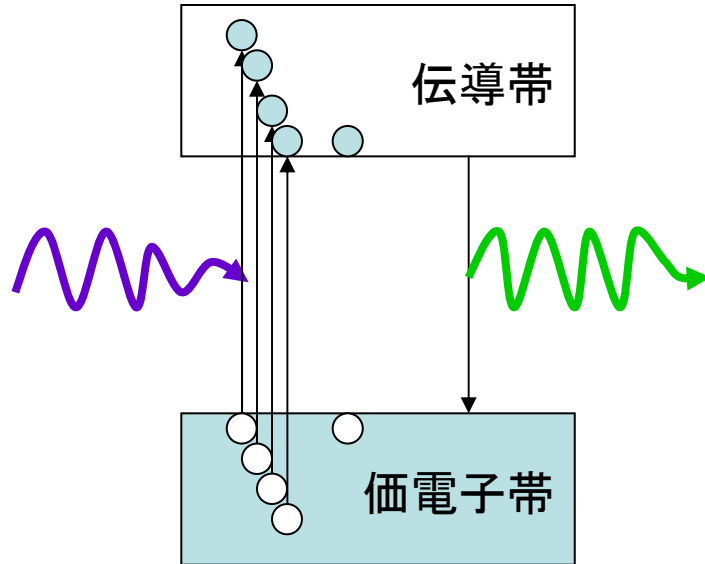


★ 光る半導体

- 基底状態から何らかの形で励起状態に遷移が起きたとき、基底状態に戻るときに、熱や光の形でエネルギーを放出する。光を放出する現象をルミネセンスという。
 - 光で励起: フォトルミネセンス(PL): 蛍光灯、PDP
 - 電界で励起: エレクトロルミネセンス(EL)
 - キャリア注入で励起: 発光ダイオード(LED)
 - 電子線で励起: カソードルミネセンス(CL): CRT

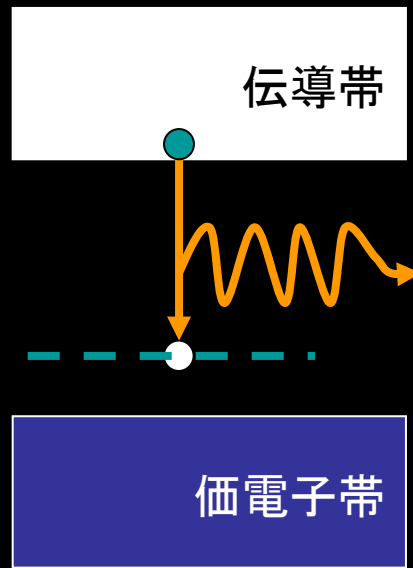
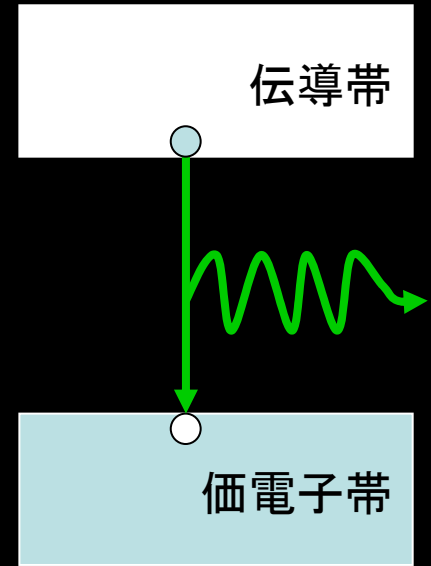
フォトルミネセンス

- 光子($h\nu > E_g$)入射
- 価電子帯から伝導帯へ電子が遷移
- 伝導帯に電子、価電子帯にホール生成
- 電子、ホールが移動
- 再結合してエネルギー差を光子として放出

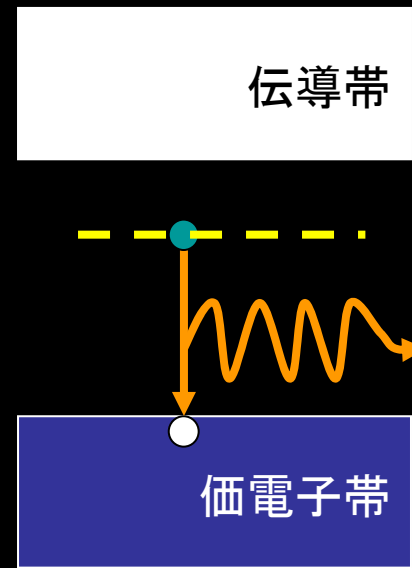


さまざまな発光過程

- バンド間遷移
- バンド・不純物準位間遷移



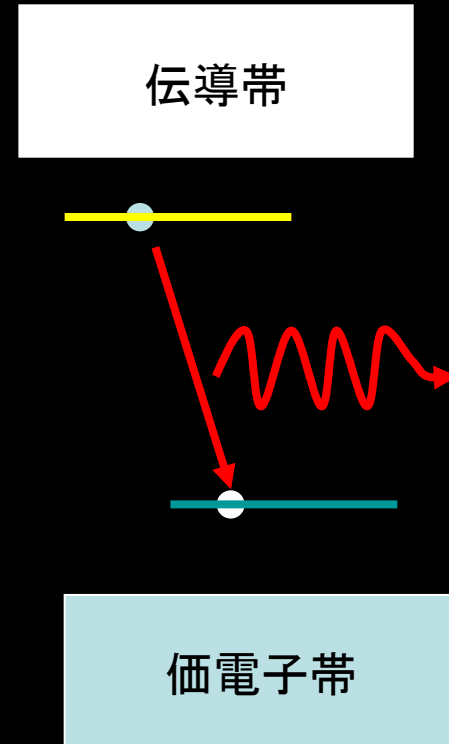
伝導帯→アクセプター



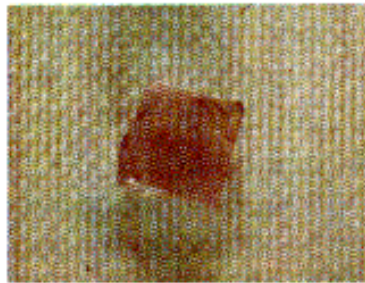
ドナー→価電子帯

ドナーアクセプター対遷移

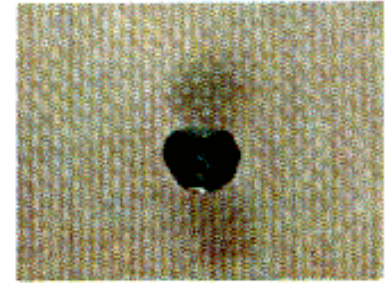
- ドナーに捉えられた電子とアクセプターに捉えられたホールとの再結合



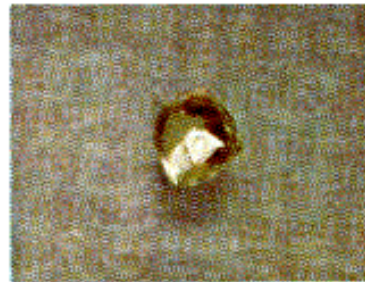
4. 宝石の色 と遷移金属



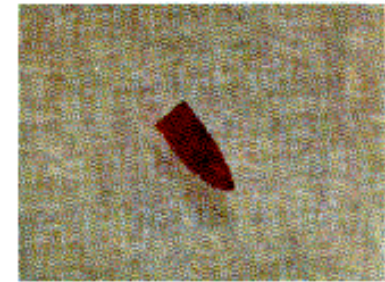
KMnF_3



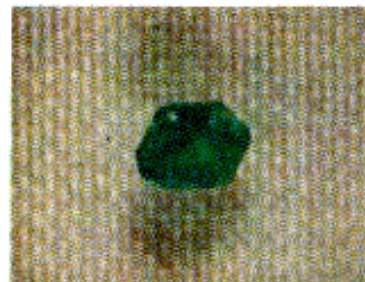
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Cr}$



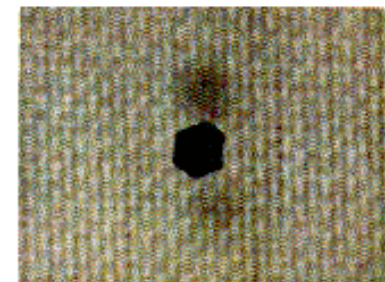
$\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$



$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$



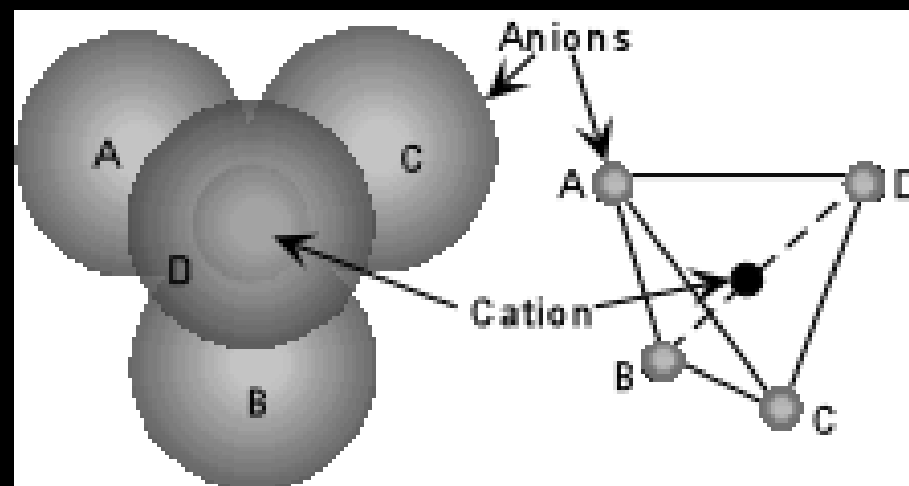
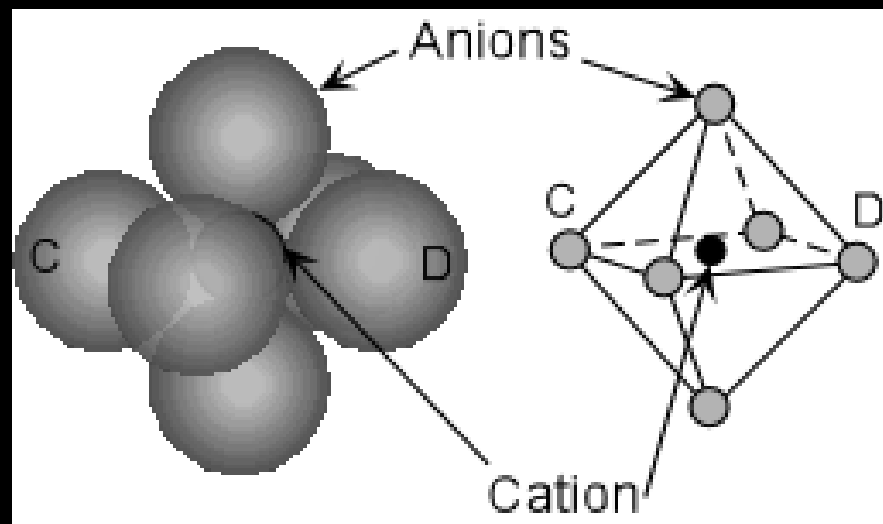
RbNiF_3



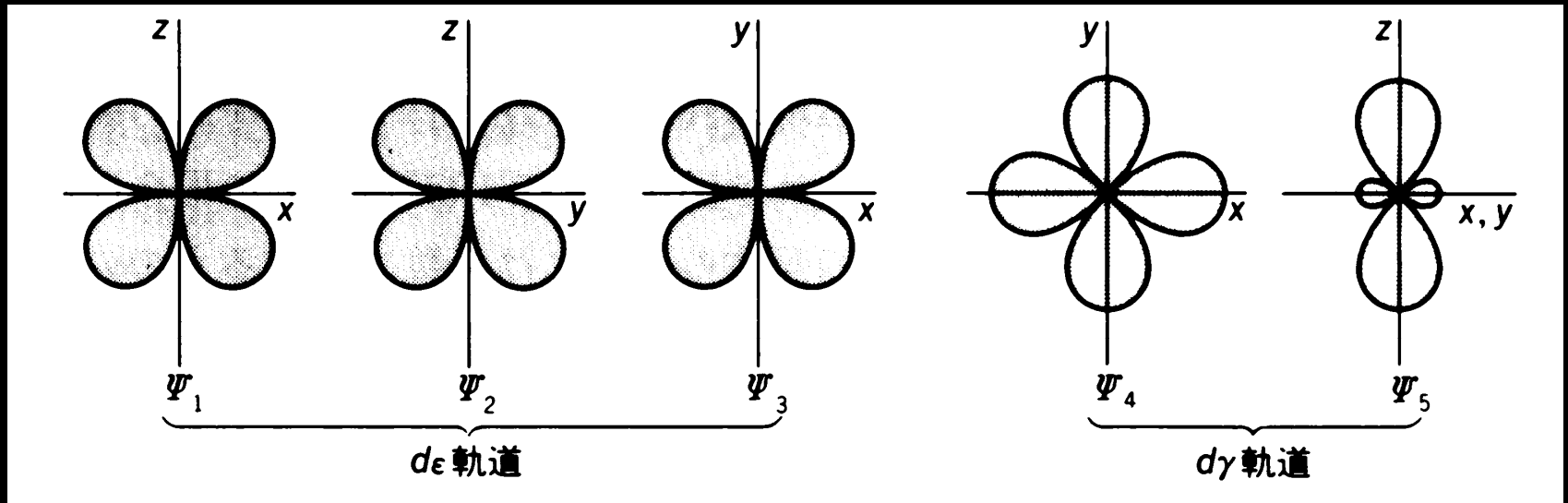
$\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} : \text{Fe}$

「配位子場理論
とその応用」
より

遷移金属イオンを取り囲む酸化物イオンの 配位子八面体(上)および四面体(下)



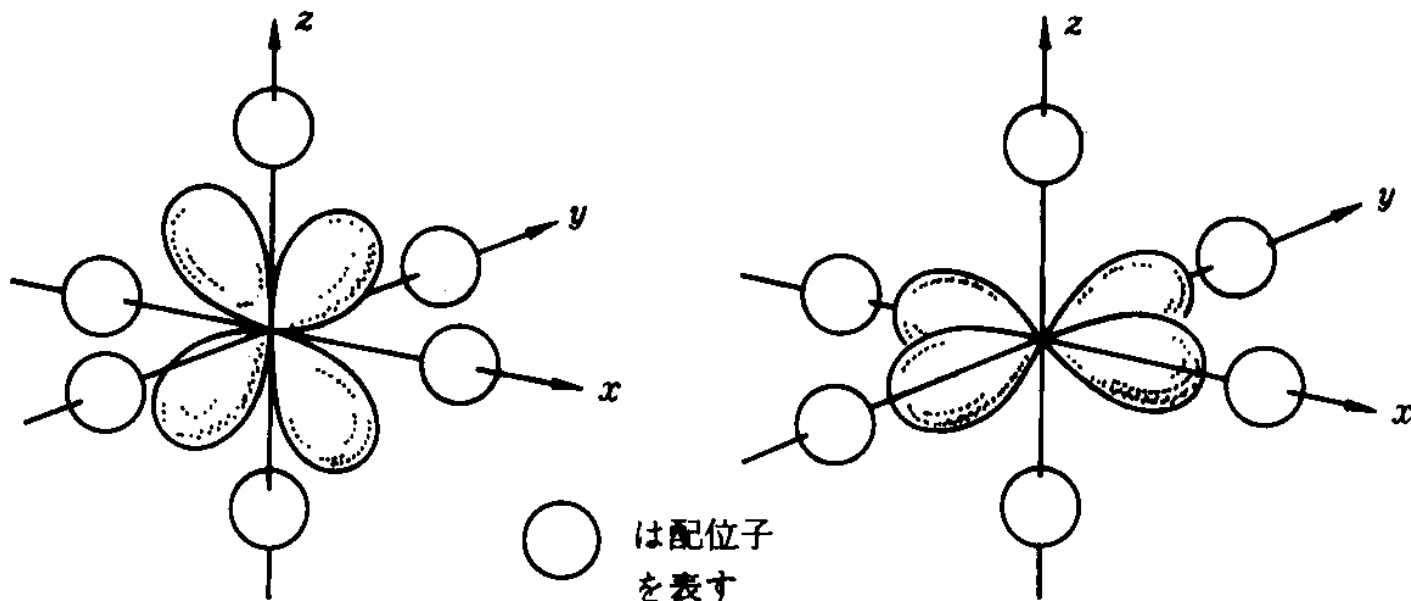
$t_{2g}(d\gamma-\pi)$ 軌道と $e_g(d\varepsilon-\sigma)$ 軌道の広がり



(a) t_{2g}

(b) e_g

結晶中の t_{2g} ($d\gamma-\pi$)軌道と e_g ($d\varepsilon-\sigma$)軌道



(a) t_{2g} 軌道

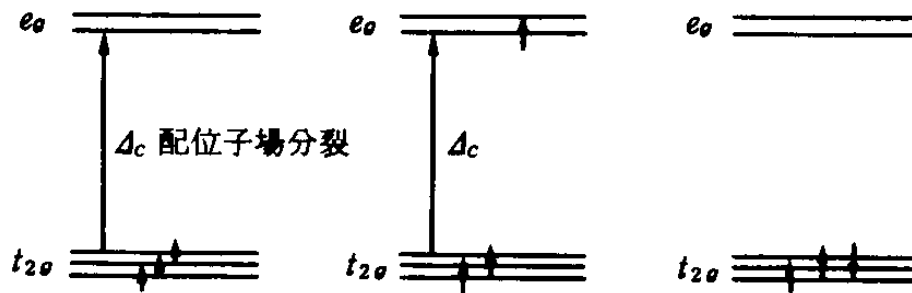
xy , yz , zx の三つの波動関数のうち zx について示してある

(b) e_g 軌道

$x^2 - y^2$, $2z^2 - (x^2 + y^2)$ の二つの波動関数のうち $x^2 - y^2$ について示してある

多電子状態と配位子場遷移

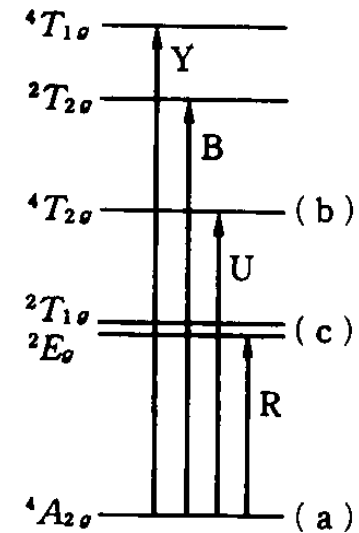
Al₂O₃:Cr³⁺の多電子状態



(a) 基底状態
 スピン多重度
 $2S+1=4$
 軌道の縮重度 0
⁴A_{2g} 状態

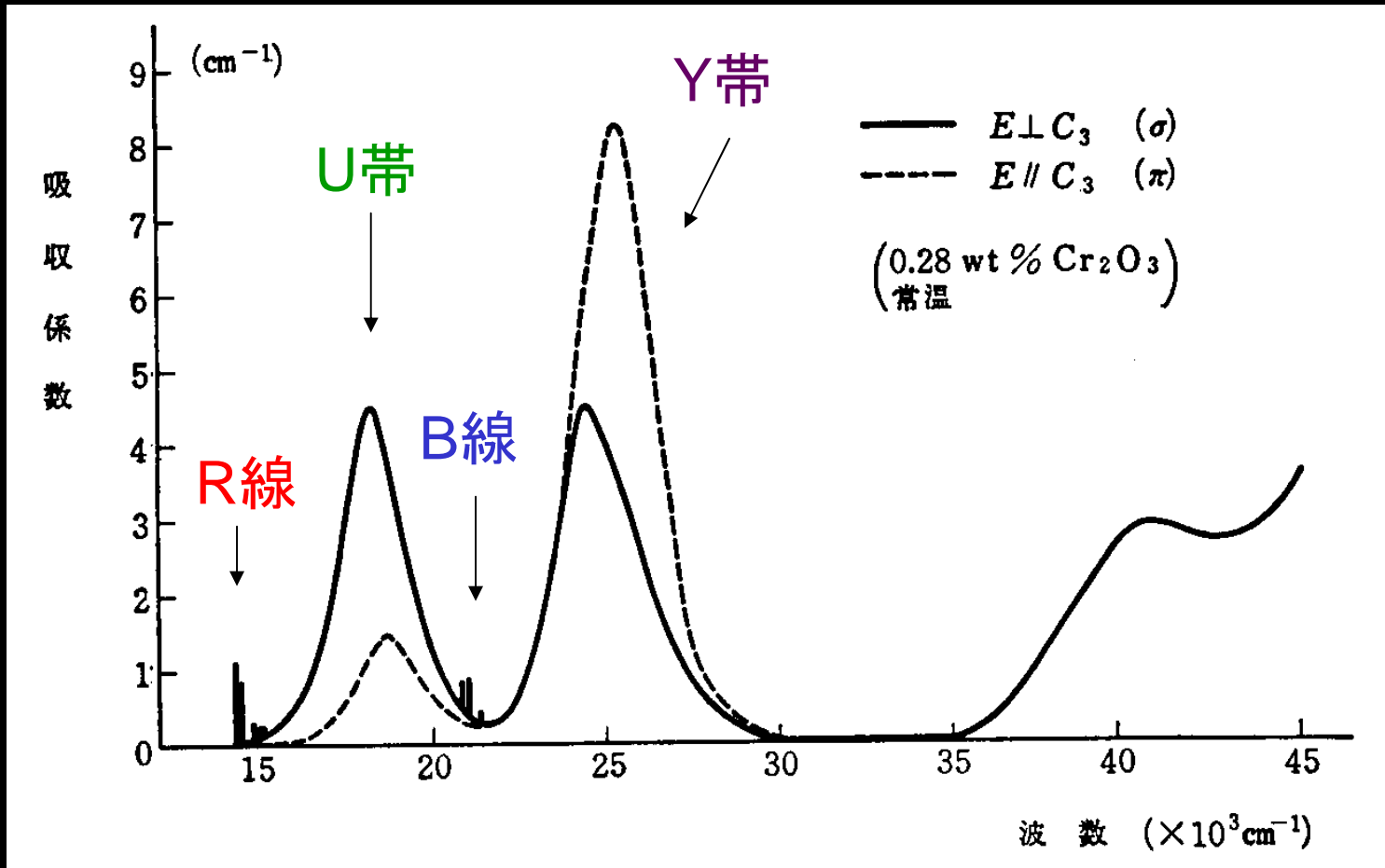
(b) 励起状態(1)
 スピン多重度 4
 軌道の縮重度 3
⁴T_{1g}, ⁴T_{2g}

(c) 励起状態(2)
 スピン多重度 2
 軌道の縮重度 2
 または 3
²E_g, ²T_{1g}



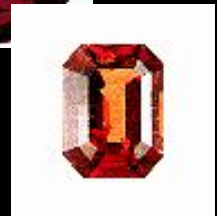
(d) Al₂O₃ 中の
 Cr³⁺の多電子エネルギー準位

ルビーの光吸収スペクトル



さまざまな宝石の色と遷移金属

- ルビー: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$
- サファイア: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ (blue)
- サファイア: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}$ (green)
- ガーネット(アルマンダイト) $\text{Fe}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$
- ガーネット(スペサタイト) $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$



★ 宝石の色 (まとめ)

- ルビーやサファイアなど宝石の色は、母体のバンド間遷移によらず、不純物として含まれる遷移金属イオンのd電子系の局在遷移によってもたらされる。

構造色

- 薄膜の干渉色(シャボン玉、油膜、干渉フィルタ)
- 微細構造による回折色(オパール、CDの虹色)
フォトニック結晶
- 散乱による着色(空の色)

物質の色まとめ

- 金属：自由電子のプラズマ振動
- 半導体：バンドギャップを超える遷移
- 宝石：遷移金属イオンの局在遷移
- 構造による着色；干渉、回折、散乱