

三重項状態の燐光が、選択的に放射されることを説明する機構を初めて提案した。

(受付番号 95021)

新博士紹介

1. 氏名 荒川悦雄 (現:東京学芸大学第三部物理)
2. 論文提出大学 総合研究大学院大学
3. 学位の種類 博士 (学術)
4. 取得年月 1995年3月
5. 題目 斜入射 X線回折法による気液界面単分子膜エイコサン酸カドミウム石鹼構造の決定

6. アブストラクト

脂肪酸のように両親媒性の分子が気液界面上で単分子膜を形成することや、水中に存在する金属イオンが脂肪膜と結合し、いわゆる石鹼構造をとることは古くから知られている。水面上の単分子膜の原子スケールでの構造研究は、最近放射光を用いた斜入射 X線回折法を用いて盛んに行なわれるようになり多くの構造が解明されつつある。また、水中に存在する金属イオンの影響により単分子膜の構造が変化することも観察されている。しかしながら、単分子膜の親水基と金属イオンとの相対的位置関係を原子スケールで明らかにする直接的な研究は、これまで有効な実験手法が無く、ほとんどなされていなかった。膜制御への期待の高まりとともに、これらの位置的相関の解明は重要な問題となり、それが実現できれば界面化学の研究に大きな発展や、新領域への展開が見込まれていた。

本論文では、単分子膜と金属イオンからなる二次元格子によって、ブラッグ散乱されて鉛直方向に伸びた、極めて微弱な棒状の X線回折強度分布 (ブラッグロッドプロファイル) を精密に測定することによる単分子膜と金属イオンとの相対的位置関係を原子スケールで明らかにすることができる

ことを初めて実験的に示した。即ち、エイコサン酸単分子膜によって回折された X線とカドミウムイオン層によって散乱された X線との干渉効果により、ブラッグロッド上の強度分布に、イオン位置に関係した副極大が現れたり、微妙な変化が生ずることを検出し、解析した。この考え方は、固体結晶基盤上の原子や分子の基盤に対する相対的位置の決定において、固体表面からの微弱な X線と、基盤上の原子や分子によって散乱された X線とが干渉しあう現象を利用し、構造研究する方法と同様な視点に立ったものである。しかし、結晶基盤の場合に比べて水面上単分子膜では、原子番号の小さい元素からなる分子が二次元的粉末結晶となっているために、回折強度が極端に弱いこと、対象の結晶完全性が低いことなどのために、この手法の有効性を確認するには、高強度の放射光ビームライン、X線測定に適したトラフ、高効率の検出システムなどの各々を高い性能を引き出す形で使用する必要があった。

試料の調整を含めてこれらを整備し、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設、BL16Xの強力な放射光を用いて実験を行なった。斜入射 X線回折法による精密な測定によると、一つの単分子膜の相に対して三組のブラッグロッドプロファイルが観察された。得られた強度分布と構造モデルから予測される分布とを綿密に比較することにより、単分子膜の分子に対する金属イオンの相対的位置を決定することができた。エイコサン酸は 20°C で pH5.5 のカドミウム水溶液 (10^{-4} mol/l) 上に展開されると、表面圧が 40mN/m より高い相では、純角二等辺三角形二つからなる基本単位格子を組み、長辺上でカドミウムを間に構えた二石鹼

構造を形成する 2×1 超格子となることがわかった。この結果により、上記の解析手法は水面上単分子膜と水中の金属イオンの相対的位置の研究に適用できることを実験的に示すことができた。

更に強い線源を用いて統計精度を向上させ、詳細な構造の区別や、異常分散の効果を利用してこの方法を発展させることが考えられる。この方法

が今後この分野の発展に大きく貢献することを期待する。

指導教官の松下正教授、主査の飯田厚夫助教授、高エ研の竹下邦和博士、原研の大野英雄部長、原見太幹リーダーら多くの方々に御指導賜りましたことを感謝いたします。

(受付番号 95022)

新博士紹介

1. 氏名 白田宏治 (現：(株)東芝
材料・デバイス研究所)
2. 論文提出大学 総合研究大学院大学
3. 学位の種類 博士 (工学)
4. 取得年月 1995年3月
5. 題目 High Precision Lattice Spacing Measurement of LEC GaAs Crystals with Synchrotron Radiation

6. アブストラクト

半絶縁性 LEC-GaAs 単結晶は、Si 単結晶に比べて高移動度、低消費電力性、耐放射線に強い等の特徴を有し、次世代 LSI や超高速デバイス用基板として期待されている。高品質なデバイスの作製には、結晶の高均一化が不可欠で、中でもドーパント (添加不純物) や残留歪み等の格子変化の評価には、非破壊かつ迅速な評価が可能な格子定数測定が有効である。しかしながら、例えば結晶組成の評価のように、 Δd で 10^{-5} \AA 以下の微小な格子定数変化を測定する場合は、その評価結果が一致しないことがある。これは、転位密度 (EPD) が 10^4 cm^{-2} と高い従来の高 EPD 単結晶では成長条件によってもまた格子定数が $\Delta d \sim 10^{-5} \text{ \AA}$ のオーダーで様々に変化するために、測定結果から直接、格子定数の結晶組成依存性が得られないためと考えられる。

ここに、高 EPD 結晶は、転位の束で形成される

数百 μm サイズのセル (ネットワーク) 構造を成すことが特徴で、このセル構造と格子定数の関係が注目される。しかしながら、X線強度を考慮すると、従来のボンド法では入射 X 線サイズに限界があり、高空間分解能でこのセル構造や孤立転位の周りの詳細な情報を得ることは難しい。

本研究は、高輝度である放射光を用いて転位の周りの格子定数変化の詳細を $100 \mu\text{m}$ サイズの X 線ビームを用いて検討し、GaAs 単結晶の高均一化への知見を得ることを目的とした。

GaAs 単結晶の格子定数の高精度測定と高空間分解能測定とを両立可能とするために、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設の BL-6C₂ で、3 結晶法による精密格子定数測定装置を開発した (図 1)。本装置は、X 線平行度の確保と GaAs 単結晶評価に最適化を計るための波長選択が可能でモノリシックモノクロメータを有することを特徴とする。この結果、(001) GaAs 単結晶ウェハーの (008) 回折における格子定数測定精度が $\Delta d/d \sim 5.9 \times 10^{-6}$ 、最小測定ビームサイズが $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ と、従来に比べ桁高い測定精度で従来の $1/100$ の微小面積の格子定数測定が可能となった。

セル構造や孤立転位が格子定数変化に及ぼす影響を高 EPD 単結晶の中で直接分離して評価するのは、実際上困難である。従って、より EPD が低い結晶を準備する必要がある。そこで、転位発生の一原因である結晶表面からの As 抜けを抑えながら