

内殻電子励起法により生成したZnエキシマー構造体の結晶学的特徴と構造緩和の研究

著者	小原 益己
ファイル(説明)	博士論文要旨 博士論文全文
学位授与番号	17701乙理工論第62号
URL	http://hdl.handle.net/10232/12578

学位論文の要旨	
氏名	小原 益己
学位論文題目	内殻電子励起法により生成したZnエキシマー構造体の 結晶学的特徴と構造緩和の研究
<p>本論文は亜鉛(Zn)単一元素に低エネルギー(240 eV以下)電子線照射をすることで内殻電子状態を変化させ、量子学的遷移メカニズムを結晶成長過程に応用し内殻励起した長寿命のZnエキシマー(励起二量体)に関連した結晶構造を明らかにした。この手法は、ナノレベルの原子結合制御を可能にし、新材料創製法として有望であることを明らかにしている。</p> <p>第1章は研究の背景を述べる 新しい材料創製において、電子状態を制御することで結晶構造を制御することが重要であるが、これまでの化合物材料は外殻電子の電子状態を変化させることにより化合物を形成して物性を変化させるというものであった。原子内において電子状態を変える手段に、電子励起と呼ばれる手法がある。この手法により新しい材料創製の研究を行うものである。</p> <p>第2章 理論 本研究で必要な結晶成長理論、X線回折(XRD)による結晶構造解析の基礎的理論を記述する。 結晶成長理論の基礎的事項として成長様式・核成長理論・表面拡散について記述する。 次にXRDの基礎的理論のブラッグ反射と散漫散乱、原子配列の乱れ、不完全結晶格子による回折現象と散漫散乱を説明し、特にZnダイマーの構造解析において、大きさの異なる構成原子の混合した原子比の等しい1次元合金の回折理論について述べる。</p> <p>第3章は実験装置と実験方法 本研究で開発したElectron-assisted PVDの装置は透過電子分光法を応用し、透過電子電流値をモニタし電子アシスト成膜を同時に行う一体型装置である。その構成は、蒸着原料原子ビーム照射加熱セル、熱電子放出用の電子銃と、バイアスを制御できる基盤ホルダーよりなっている。基盤ホルダーは外部より回転可能である。詳細な実験環境や実験方法を本論で記述する。</p>	

第4章は実験結果及び解析結果を述べる

XRD測定による結晶構造・散漫散乱測定結果、散漫散乱時間依存性の実験結果を示し解析結果を述べる。

- ① 非常に強い散漫散乱が入射電子エネルギー10eV、90eV、100eV、230eVで観測された。このエネルギーは、Znの結合エネルギーとの相関がある。
- ② 散漫散乱分布が最大の90eVのサンプルを選び解析する。
成膜後219日、453日、さらに3年経過したのち観測した散漫散乱時間依存性を示す。219日経過後の結晶学的特徴は、2つのローレンツ関数の合成からなり長距離秩序の相互作用の存在を示している。453日後では、幅広い分布の散漫散乱は低波数側にシフトしランダムに分散した状態から秩序化する過程を示し部分的秩序状態の一次元格子と完全無秩序の一次元格子構造の混在した形へと変化した。低波数域 ($k < 0.4 \text{ \AA}^{-1}$) に見出された3つのピークは一次元合金モデルに位相シフトを取り入れたモデルで近似できた。
- ③ 成膜から3年経過後の散漫散乱ピークは完全に消滅し六方晶系のZnの結晶構造とFCC構造の格子定数 $a=4.07 \text{ \AA}$ の新しい結晶構造に緩和した。

第5章は考察を述べる

最も強いXRDの散漫散乱は90eVの入射電子エネルギーで蒸着されたZn薄膜で観測された。成膜後219日の散漫散乱は2つのローレンツ関数によって表わされ波数 $k=0.4 \text{ \AA}^{-1}$ のまわりに分布し特殊な長距離秩序を示している。

453日後、強い散漫散乱は原子の再配列のために秩序化し、3種の面間隔を持った一次元合金で構成され、 $d=2.73, 2.54, 2.37 \text{ \AA}$ で近似できる。励起したZnダイマーの原子間距離 $d=2.73 \text{ \AA}$ 、と2.54Åは文献と一致した。 $d=2.37 \text{ \AA}$ の原子間距離は最も小さい値で3dホールの影響により強く結合していることを暗示している。

第6章は結論を述べる

強いXRDの散漫散乱強度は、入射電子エネルギー10eV、90eV、100eV、230eVで観測された。これらは、Znの結合エネルギー3s、3p、3dに関係している。これらの実験事実は新しい材料の発展プロセスとして内殻電子系の励起プロセスの応用の有効性を示唆する。このプロセスは、イオン再結合プロセスと準安定状態の存在が重要である。炭素原子の存在は、電子の混成によりZnの励起した状態の寿命を引き伸ばし、電子の拡散により緩和するプロセスを誘発している。 C^{2-} のサイズは直径3.23Åから中性の炭素1.54Åへと変化する。

よって中性の炭素原子と励起したZn原子系の結合が本研究の結果に強く関与していることが明らかになった。

論文審査の要旨

報告番号	理工論 第 62 号	氏名	小原 益己
審査委員	主査	小原 幸三	
	副査	藤井 伸平	堀江 雄二
		中村 祐三	
<p>学位論文題目 内殻電子励起法により生成したZnエキシマー構造体の結晶学的特徴と構造緩和の研究 (A study of the crystallographic characteristics and relaxation processes of the structure generated by Zn excimer due to inner-core electron excitation.)</p> <p>審査要旨 提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文は内殻電子励起法で成膜した亜鉛薄膜の構造緩和を測定し複数の励起状態の原子間距離を取り入れて構造緩和の特徴が説明できることを述べたもので、全文6章より構成されている。 第1章は、研究の背景として従来の外殻電子を用いた材料形成法に対し、内殻を励起して長寿命の励起電子状態を用いた材料合成法の背景について述べている。 第2章では、結晶成長理論、X線回折による結晶構造解析の基礎理論を述べている。ブラッグ反射、散漫散乱と原子配列の乱れの関係と1次元合金の回折理論を述べている。 第3章で、実験装置と実験方法について述べている。結晶成長過程を透過電子でモニターしながら成膜するシステムについて記述し、成膜過程を調べる工夫を述べている。 第4章では、実験結果と解析について述べている。主な結果として、非常に強い散漫散乱が室温で亜鉛の内殻電子の結合エネルギーに関連した時のみ発生したことを述べている。内殻励起状態の特性を散漫散乱強度の経時変化として観測し、散乱強度の波数依存性の解析を行っている。 第5章は、実験結果の考察を述べている。成膜後219日で観測された散漫散乱は2種のローレンツ関数で近似され、原子間距離を中心に特殊な長距離秩序が存在することを示している。453日後には原子配列の秩序化が観測され、1次元合金のモデルを複数組合わせて位相調整することで実験結果とモデルの良い一致を得ている。用いたパラメタが外殻励起のエキシマーのパラメタと一致し、新しく見出されたもっとも小さい原子間隔は3d殻の励起状態に起因していることを述べている。 第6章は、結論を述べている。散漫散乱が内殻電子の励起過程に依存して発生し、励起状態の寿命に炭素が関与していることを述べている。 以上、本論文は内殻励起した亜鉛薄膜の構造緩和過程を、1次元合金モデルを拡張して外殻励起亜鉛エキシマーパラメタと内殻励起したエキシマーのパラメタを用いて解析した最初の論文である。この成果は、内殻電子励起法を用いた材料生成後の調整法や、劣化の過程を研究する基礎となるもので、内殻電子励起法を用いた材料生成分野の発展に大きく寄与する。 よって、審査委員会は博士(工学)の学位論文として合格と判定する。</p>			

学力確認結果の要旨

報告番号	理工論 第 62号	氏名	小原 益己
審査委員	主査	小原 幸三	
	副査	藤井 伸平	堀江 雄二
		中村 祐三	

英語に関する学力は、4回の国際会議発表とその中で口頭発表の実績があること、及び英語で論文を執筆していることで十分な学力があると判断した。

2月13日の15時30分から1時間実施した論文発表会において、論文の内容に関連した学力を確認した。以下にその内容を示す。

- 1) なぜ複数の格子定数を組み合わせて近似するのか (質問1)

回答：散漫散乱の回折は欠陥によるものであり、長距離秩序を表すものではない。1種のパラメタでは表現できなかったために3種組み合わせてそれらの位相まで考慮してよい近似を行うことができたことを説明した。

- 2) なぜ散漫散乱が3つのピークを形成するようになるのか (質問2)

回答：成膜直後は、様々な励起状態が含まれ、位相が合わないために回折強度は非常に弱い、スピンによる磁気的力と拡散効果により秩序化が促進された結果、長距離の秩序が出現してくるためであることを説明した。

- 3) FCC構造の物質は今後どのような役割を期待できるのか (質問3)

回答：内殻励起した物質の安定な構造と考えられる。この構造は、外殻が励起した励起状態の亜鉛と炭素が結合に関与していると考えている。電子移動で炭素の有効直径が変化するために拡散しやすい構造と考えられ水素吸蔵等に応用可能と考えられることを説明した。

- 4) なぜ炭素の C^{2-} を考えるのか (質問4)

回答：見出されたFCC構造の格子定数を説明する組み合わせを考えた。亜鉛に関係したパラメタのみでは、どれも小さくて説明できなかった。そのために組成分析で見出された炭素と酸素を考慮した。外殻が励起したエキシマのパラメタと C^{2-} の組み合わせが正確に結果を表現できたのでこれを採用した。

以上の内容より、質問に適切に答え、博士にふさわしい十分な学力を持っていることを確認した。