

# 博士論文

イオン再結合による内殻電子励起を用いた気相成長における

亜鉛原子の量子力学的凝縮過程の研究

A study on quantum dynamic approaches for condensation processes of  
zinc atoms with the excitation of inner-core electron systems due to  
ion-recombination in vapor phase growth

濱崎 貢

博士（理学）

鹿児島大学大学院 理工学研究科  
博士後期課程 ナノ構造先端材料工学専攻

2012年 3月

（平成24年）



## 概 要

本論文は気相成長過程において、亜鉛の表面イオン再結合 (Surface-Ion-Recombination, SIR) を用いた新しい物質の生成に関する基礎的研究をまとめたものである。結晶成長過程は凝縮、拡散、蒸発の三つの過程を含み、これらは全て界面の原子の挙動に関する現象である。気相成長過程にとって凝縮は、運動エネルギーをもった自由原子が表面でそのエネルギーを散逸する過程である。

本研究は、生成した薄膜のX線回折強度の入射電子の離散的エネルギー依存性と入射角度依存性を解析し、凝縮事象における量子力学的過程を明らかにした。解析の結果から入射電子のエネルギーに応じて非常に強い散漫散乱強度と強いブラッグ回折が現れるモデルを提案するとともに、一次元的に成長する二種類の結晶成長過程があることを見出した。物理的にシンプルな立証のため、研究は亜鉛の単一元素にイオン化によって異なるパリティを与え凝縮過程を確認した。また、反応場として表面相の概念を導入した。表面相は固相と気相の間の中間媒体として、気相、液相、固相の混在した概念をもつ二次元の流動的な場として定義される。運動量やエネルギー変換など凝縮過程に伴う量子力学的事象は、この数原子層 (1nm 程度) の領域で起こる。

結晶成長に必要な理論は凝縮過程、拡散過程などのエネルギー移行、凝縮過程を支配する原子間相互作用、電子励起の選択則およびイオン再結合、分子形成に関する理論である。特に原子のパリティと電子のスピン状態は、選択則や原子結合を規定する重要な事項である。また、基板表面の物理的、化学的性質、電荷密度や電荷間距離を支配する基板の境界条件、透過電子電流分光システム、X線回折および電子スピン共鳴に関する理論についても扱った。

実験システムは独自に開発した「透過電子電流分光システム」である。基板は酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を用い、周辺部にはバイアス用の Au 薄膜の電極を設けた。Au 電極の正のバイアスと中心部の絶縁域に帯電した負の電荷によって、絶縁域の表面近傍には厚さ数マイクロメートルの反応空間が形成される。実験はバイアスを制御して、正負のイオンを表面相でイオン再結合させる。表面イオン再結合は反応空間で得た正イオンの運動エネルギーが、表面相で内部エネルギーとして正負イオンの電子系に与えられ、エキシマーを形成する過程である。本研究の表面イオン再結合は、エキシマーを室温で二次元凝縮相に高収率でトラップできる新たな手法でもある。このイオン再結合過程の本質的事象は内殻電子の励起であり、入射電子のエネルギーおよびイオン電子系の始状態と終状態に依存する。

実験で得られた Zn 薄膜の X 線回折のデータ (XRD) には強い散漫散乱強度と強いブラッグ回折が含まれ、離散的エネルギー依存性を示している。データの積分強度は 10 eV, 90 eV, 100 eV, 230 eV で強い散漫散乱強度が、10 eV, 100 eV, 140 eV, 230 eV で強いブラッグ回折が観測された。これらの離散的エネルギーは、Zn 原子の内殻電子 (3d, 3p, 3s) の結合エネルギーに対応し

ている。さらに実験結果から回折強度は入射電子に対して角度依存性を示し、薄膜が電子スピン共鳴 (ESR) の強い信号を呈していることも確認した。

XRD に現れた強い散漫散乱強度と強いブラッグ回折から、離散的エネルギー依存性と量子力学的選択則 ( $\Delta l = \pm 1$ ) の相関について解析した。解析には一つのイオンが 1 回の衝突過程で 1 回励起するモデルを用いた。10 eV, 90 eV, 140 eV の励起のうち、90 eV の励起では強い散漫散乱強度が現れ、140 eV の励起では強いブラッグ回折が観測されることを確認した。100 eV (10 eV + 90 eV) と 230 eV (90 eV + 140 eV) では、 $Zn^+$  と  $Zn^-$  が非同時に励起するモデルを用いた。10 eV のを除けば、解析結果から「 $Zn^+$  の励起は強い散漫散乱を誘発し、 $Zn^-$  の励起は強いブラッグ回折を誘発する」という仮説が成り立つ。

10 eV では量子力学的選択則 ( $\Delta l = \pm 1$ ) によって、 $Zn^-$  の 3d から 4p への励起は許容されるが、 $Zn^+$  の 3d から 4s への励起は禁制である。したがって、10 eV では強い散漫散乱強度は現れないことになり実験結果と矛盾する。しかし、 $Zn^+$  には、Ar [ $3d^9 4s 4p$ ] の励起項が存在することを示すスペクトルデータがある。これを考慮すれば、10 eV では  $Zn^-$  と  $Zn^+$  の双方とも 3d から 4p への励起が可能であり、解析結果のエネルギー依存の仮説が全ての実験事実に適合することになる。

本研究の結果は、次の (1) と (2) および (3) にまとめることができる。

- (1) 凝縮過程に現れる強い散漫散乱強度と強いブラッグ回折の離散的エネルギー依存性は、内殻電子の励起に対応していることを明らかにした。
- (2) 「気相側の  $Zn^+$  が励起すれば強い散漫散乱が誘発され、基板（表面相）側の  $Zn^-$  が励起すれば強いブラッグ回折が誘発される」という凝縮のモデルを提案した。
- (3) エキシマーを核とする結晶成長には、一次元的に成長する強磁性的成長と反強磁性的成長パターンがあることを明らかにした。

また、本研究は表面イオン再結合の凝縮過程において、量子力学的過程の確認を可能にする重要な次の二つの事実も見出したことになる。

一つは、電子励起はイオンの状態で起こることである。その根拠は、電荷移行が先に起これば正負のイオンは中性の亜鉛原子（同一パリティ）になり量子力学的挙動は確認できないからである。もう一つは、表面イオン再結合によるエキシマーを核とする結晶成長のパターンは、エキシマーの波動関数に依存するということである。

# 目 次

<b>第1章 序 論</b> .....	<b>1</b>
1.1 研究の背景 .....	1
1.2 研究の目的 .....	1
<b>第2章 理 論</b> .....	<b>3</b>
2.1 原子間相互作用 .....	3
2.1.1 原子間力とポテンシャル .....	3
2.1.2 イオンの凝集エネルギー .....	5
2.2 波動関数のパリティ .....	6
2.2.1 空間反転と波動関数 .....	6
2.2.2 選択則とパリティ .....	7
2.2.3 二原子分子の項 .....	8
2.3 分子の形成 .....	8
2.3.1 水素分子の軌道関数 .....	9
2.3.2 水素分子のエネルギー .....	10
2.3.3 等核二原子分子の軌道関数 .....	11
2.4 イオン再結合 .....	12
2.4.1 負イオンの形成 .....	12
2.4.2 再結合におけるエネルギー消失 .....	14
2.5 個体の表面 .....	14
2.5.1 表面の自由エネルギー .....	14
2.5.2 物理吸着と化学吸着 .....	15
2.5.3 安定吸着と振動エントロピー .....	16
2.6 内殻電子励起 .....	17
2.6.1 内殻電子の励起と緩和 .....	17

2.6.2	内殻正孔の局在化	19
2.6.3	亜鉛の励起二量体	19
2.7	透過電子電流分光法	21
2.7.1	透過電子電流	21
2.7.2	金属膜成長と透過電子電流	25
2.7.3	電子照射による絶縁基板の帯電	25
2.8	X線回折と散漫散乱	26
2.8.1	一つの電子による散乱	26
2.8.2	複数の電子による散乱	27
2.8.3	原子配列の乱れ	29
2.8.4	欠陥と散漫散乱	30
2.9	電子スピン共鳴 (ESR)	30
2.9.1	電子スピンと磁気モーメント	30
2.9.2	共鳴条件とゼーマン分裂	31
2.9.3	スピン-軌道相互作用と $g$ 値	31
2.10	結晶場による電子軌道	33
2.10.1	結晶場のポテンシャルと $d$ 軌道の分離	33
2.10.2	ヤン-テラー効果	34
2.10.3	$d$ 軌道の反強磁性的秩序	37
<b>第3章 実験装置および実験</b>		<b>38</b>
3.1	実験の理念	38
3.2	実験装置	38
3.2.1	装置の構成	38
3.2.2	仕様	39
3.3	基板	41
3.3.1	基板の電荷分布と容量	41
3.3.2	基板の電荷密度と電荷距離	43

3.3.3	基板の電位と電界	44
3.4	基板の境界条件	46
3.4.1	反応空間	46
3.4.2	表面イオン再結合	47
3.4.3	表面相	48
3.5	実験	49
3.5.1	成膜の条件と手順	49
3.5.2	測定法	50
<b>第4章</b>	<b>実験結果</b>	<b>52</b>
4.1	X線回折(XRD)結果	52
4.1.1	入射電子のエネルギー依存	52
4.1.2	入射電子の入射角度依存	53
4.2	基板の回転による(XRD)結果	54
4.3	電子スピン共鳴(ESR)の測定結果	55
<b>第5章</b>	<b>解析</b>	<b>57</b>
5.1	亜鉛原子の励起	57
5.1.1	Zn <sup>+</sup> のエネルギー準位	57
5.1.2	Zn <sup>-</sup> の電子親和力とエネルギー準位	58
5.2	X線回折(XRD)の解析	59
5.2.1	散漫散乱強度とブラッグ回折強度の入射電子エネルギー依存	59
5.2.2	励起過程とX線回折強度	60
5.2.3	10eVによる遷移過程	62
5.2.4	入射電子の入射角度とX線回折強度	62
5.2.5	90eVによるX線回折強度と基板の回転角	63
5.2.6	230eVによるX線回折強度と基板の回転角	64

5.3 電子スピン共鳴(ESR)の解析	66
5.3.1 薄膜の混在元素	66
5.3.2 ESR シグナルと $g$ 値	67
<b>第6章 考察</b>	<b>69</b>
6.1 表面相におけるエネルギー移行	69
6.1.1 凝縮過程の基本概念	69
6.1.2 凝縮過程のダイアグラム	70
6.2 励起と凝縮のモデル	71
6.2.1 XRD 回折強度とイオン種	71
6.2.2 凝縮過程のモデル	71
6.3 エキシマーと結晶成長	72
6.3.1 エキシマーの形成	72
6.3.2 エキシマーを核とする成長	75
6.4 エキシマーの安定性	77
6.4.1 励起による Zn の準安定項	77
6.4.2 エキシマーの安定	77
6.4.3 エキシマーと近接原子の相互作用	78
6.4.4 凝縮相とエキシマー	79
6.4.5 入射電子の角度とエキシマーの生成量	80
<b>第7章 結論</b>	<b>81</b>
<b>参考文献</b>	<b>83</b>
<b>発表論文</b>	<b>91</b>
<b>謝 辞</b>	



# 第1章 序論

## 1.1 研究の背景

### 材料科学への社会的要請

産業革命を契機に発展を遂げた科学文明は、物質と経済に基づく消費型社会の形成を押し進めてきた。特にこの数十年の間に科学技術の発展に伴って、著しい経済成長や産業構造の転換がもたらされた。しかし、これらの成長の側面として人口の爆発的増加、資源・エネルギーや食糧需給のひっ迫、気候変動・地球温暖化、水資源の汚染や枯渇など地球規模の問題が顕在化している[1]。発生源や被害地が一定の地域にとどまらず、次世代への影響が懸念されるこれらの問題の解決は喫緊の課題であり早急な対応が求められる。科学技術はこれらの地球規模の諸問題の解決に率先して取り組み、社会に持続可能な発展の契機を提供してきたが、いまなお実りある成果を得るまでには至っていない。

2011年3月、我が国で起きた原子力発電所の事故は、広く国の内外に大きな衝撃を与えたばかりでなく、その復旧に莫大なコストと時間を要することが確実である。この事実は我々の社会に成長の限界を示唆したことになる。21世紀においても人類が持続可能な成長を維持するには、これまでの「消費による成長」から「持続的成長」への転換を図らなければならない[2]。この革命的課題の解決には、人間の情緒的な連携と科学的英知に基づく技術のイノベーションが必要である。その一例として、今回の原子力発電所の事故を契機に我が国の国家的戦略として、ナノサイエンスとナノテクノロジーを融合した「原子スケール・サイエンジニアリング」が大きく胎動を始めた[3]。

「原子スケール・サイエンジニアリング」の本質は、ナノスケールにおける物質の新しい事象に注目した材料創製である。とりわけ期待される新材料として「エネルギー貯蔵材料」、 「低環境負荷材料」、 「高機能・多機能材料」などがその例である。今日、希薄磁性半導体や磁性金属化合物と半導体の組み合わせによって、スピン状態の制御を行うスピントロニクスデバイスに関する研究が驚異的に進歩しつつある。しかし材料創製において、外殻電子を制御する手法だけで開発することは不十分である。本研究の内殻電子を操作した凝縮過程に関する知見は、材料創製の基礎技術に大きな寄与をもたらすものと期待される。

## 1.2 研究の目的

### 学問的意義

本研究は気相成長過程において、表面イオン再結合を用いた新しい物質の生成に関する基礎的研究である。研究の目的は、凝縮過程が入射電子の離散的エネルギーに依存しているという実験事実を解析し、凝縮事象にみられる量子力学的過程を明らかにすることである。

全ての凝縮は量子力学的事象であるがその過程を明快に確認し、凝縮事象を量子力学的過程として捉え論じた研究は皆無である。したがって従前の結晶成長の学問的課題は、専らピュアな結晶生成の方法に集中していた。このような背景に対して凝縮過程を量子力学的に確認することは、結晶成長の分野に新たな学問領域を拓くことになる。本研究では量子力学的な過程を明快に立証するため、亜鉛の単一原子をイオン化し異なるパリティを与えた。励起や波動関数の形状及び結合などの量子力学的過程はパリティによって支配されるから、凝縮過程のホストがいずれのイオンであるかを確認することが可能になる。

気相中の正負イオンは大きな衝突断面積をもち衝突確率の極めて高い直衝突を起こす[4]。しかし、衝突の運動エネルギーはそれぞれのイオンの初期のポテンシャルで規定されており、それを制御することはできない。本研究のイオン再結合は、基板の表面相に配置された  $\text{Zn}^-$  イオンに  $\text{Zn}^+$  イオンを衝突させる表面イオン再結合の手法である。基板のバイアスによって衝突のエネルギーを制御する本手法は、気相中のイオン再結合にない優れた利点である。

次の (1) から (3) に、研究の意義と特徴をまとめた。

- (1) 基板の表面相は二次元的流動相であるから、イオン再結合は非弾性衝突である。したがって、衝突の運動エネルギーは内部エネルギーとしてイオンの電子系に変換され、内殻電子の励起や磁気モーメントの形成など量子力学的過程を規定する[5]。
- (2) 基板の表面相には  $\text{Zn}^-$  イオンが配置され制御可能な負のポテンシャルを形成するから、衝突による凝縮過程は基板のポテンシャルで制御できる。
- (3) 本研究は凝縮体としてのエキシマーを、室温で基板表面の二次元凝縮相に高収率でトラップする新たな手法である。

本研究ではイオン再結合のエネルギーを制御し、内殻電子を励起させた。内殻電子の励起はいわゆる原子の改質であるから、内殻電子が励起した亜鉛原子は中性のそれとは異なる原子であると捉えてよい[6]。凝縮過程に関する従前の研究は、価電子の電子状態に関するものが主流であった。本研究では内殻電子を励起させ、基底状態の亜鉛原子には見られない結合性の軌道や磁気モーメントを与えることによって、凝縮における量子力学的過程を確認することができた。

表面イオン再結合による薄膜の生成は、手法の優位性から材料創製に関して学問的にも技術的にも新たな展望を生むものと期待される [7]。

## 第2章 理論

### 2.1 原子間相互作用

#### 2.1.1 原子間力とポテンシャル

古典論では中性原子の相互作用は説明できない。原子は時間平均で球状であっても、それぞれの時間では原子核と電荷雲との間に双極子モーメントが存在する。図 2.1 のように電荷間距離  $a$  の二つの双極子が距離  $r$  だけ離れて置かれているとき、二つの双極子は相互に相手の電界  $E$  を感じる。

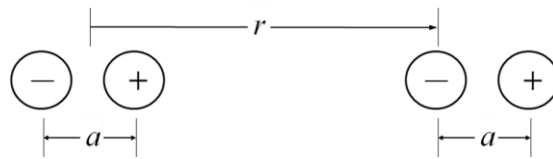


図 2.1 双極子の相互作用

図 2.1 において左側の双極子のポテンシャルは、右側の双極子の正負の電荷を無限遠点から  $r$  の位置まで個別に近づける仕事量の和である[1]。

$$V_0(r) = \int_{\infty}^r Eqdr - \int_{\infty}^{r+a} Eqdr = -\int_r^{r+a} Eqdr = -Eqa = -Em \quad (2.1)$$

ここで、 $m = qa$  は双極子モーメントである。

原子は、お互いの存在によって相手原子に双極子モーメントを誘起する。永久双極子モーメントをもつ原子では、相互作用のポテンシャルは分極率  $\alpha$  と永久双極子モーメント  $\mu$  を用いて、次のように与えられる[2]。

$$V_1(r) = -\frac{1}{2}\alpha\langle E^2 \rangle = -\frac{\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0 r^3)^2} \quad (2.2)$$

$\langle E^2 \rangle$  は原子の配向や歪みのため平均の電場である。

(2.2) は原子が永久双極子モーメントをもっていることを前提にしている。He や Ar のような原子の電荷雲は、時間平均として球状であるから平均的には双極子モーメントをもたない。しかし、電子の運動によって瞬間的な双極子モーメントが存在し、それらが引き合うように配向すれば系のエネルギーは下がる。この場合の相互作用のポテンシャルは分散のエネルギーと呼ばれ、次のように与えられる[3]。

$$V_2(r) = -\frac{3}{4}h\nu_0\left(\frac{\alpha_0}{4\pi\epsilon_0 r^3}\right)^2 \quad (2.3)$$

$\alpha_0$  は分極率,  $h\nu_0$  はイオン化エネルギーである。(2.2) と (2.3) の和  $V(r) = V_1(r) + V_2(r)$  は原子間相互作用のエネルギーで極めて小さいが, ファンデルワールス (van der Waals) ポテンシャルとして良く知られ  $r^{-6}$  で減少する。 $r$  が小さくなれば相互の原子の電荷雲は重なり, 原子間に斥力が生じる。反発のエネルギーは  $r^n$  に反比例する。反発のエネルギーを含めた全相互作用のエネルギーを,

$$V(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^n} \quad (2.4)$$

で表すと, 第 1 項は遠距離で作用する引力の項であり, 第 2 項は近距離で作用する反発力による項である。 $A, B, n$  を経験的に定めた,

$$V(r) = -4\varepsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right\}, \quad \sigma = \frac{a}{2^{1/6}} \quad (2.5)$$

をレナード - ジョーンズ・ポテンシャル (Lennard-Jones potential) という[4]。図 2.2 はそのポテンシャルカーブである。 $\varepsilon$  と  $\sigma$  はビリアル係数 (Virial coefficients) と呼ばれ, それぞれポテンシャルの深さと原子の最近接距離を表している。表 2.1 はビリアル係数の実測値である。

この表は興味深い事実を提供している。 $\text{He}$  と  $\text{H}_2$  では  $\sigma$  の差はほとんどないが,  $\varepsilon$  の値から  $\text{He}$  のポテンシャルの深さは  $1/3$  以下である。 $\text{H}_2$  のスピンの異なる二つの電子は, 同一軌道を占有し一重項状態の共有結合を生む。一方,  $\text{He}$  は個々の原子が既に一重項であり, 二つの  $\text{He}$  原子によって電子を占有する軌道をもたないからである。したがって, 基底状態の  $\text{He}$  原子は結合しない[5]。原子結合については, 本章の 2.3 節で論じる。

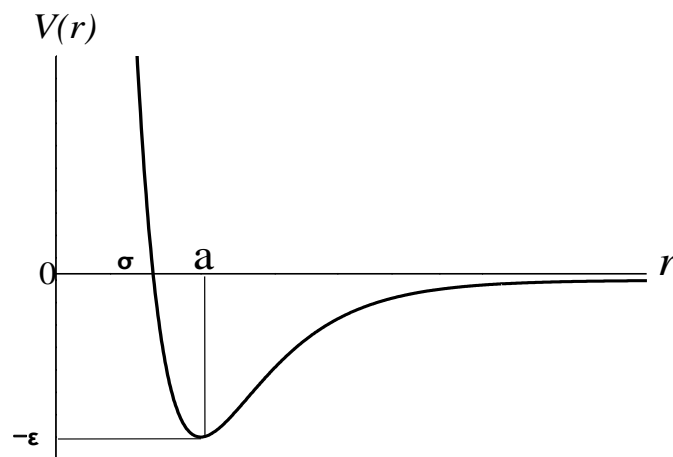


図 2.2 レナードジョーンズポテンシャル

表 2.1 ビリヤル係数

	$\epsilon(10^{-3}\text{eV})$	$\sigma(\text{\AA})$
He	0.93	2.57
Ar	10.30	3.41
Xe	14.00	4.31
H <sub>2</sub>	3.16	2.96
N <sub>2</sub>	4.10	3.85

### 2.1.2 イオンの凝集エネルギー

イオン結晶の凝集エネルギーは、クーロン力による相互作用のエネルギーである。一般にイオン結合による化合物は結晶を構成し、単一の分子として取り扱いにくい。しかし、融解を経て気化すれば、二原子分子の蒸気として存在する[6]。

一価の正負のイオンが距離  $r$  離れているときの相互作用のエネルギーは、次で与えられる。

$$u_m(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{\infty}^r \frac{e^2}{r^2} dr = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.6)$$

実際の結晶は同種および異種のイオンに囲まれているから、全体としての相互作用のエネルギーは、(2.6)の重ね合わせと補正を加えることによって、

$$U_M(r) = -\frac{NAe^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.7)$$

と表される。

イオンが接近し相互の電子雲が重なり始めると、ボルン-メイヤー (Born-Mayer) の反発力が生じる。反発のエネルギーは中性原子のレナード-ジョーンズ・ポテンシャルと同じように  $b/r^n$  で表されから、全体の相互作用 (凝集) のエネルギーは次のように与えられる。

$$U(r) = -\frac{NAe^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{b}{r^n} \quad (2.8)$$

ここで、 $A$  はマデルング (Madelung) の定数と呼ばれ、 $N$ 、 $n$  はとともに結晶の種類によって定まった値である[7]。(2.8)の  $b$  の値を求め書き改めると、

$$U(r) = -\frac{NAe^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left[ \frac{r_0}{r} - \frac{1}{n} \left( \frac{r_0}{r} \right)^n \right] \quad (2.9)$$

と表記される。平衡イオン間距離  $r = r^0$  での凝集エネルギーは、次のように表される。

$$U_c(r) = -\frac{NAe^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \quad (2.10)$$

## 2.2 波動関数のパリティ

### 2.2.1 空間反転と波動関数

ある粒子が中心力場に置かれている場合は、その波動関数は原点からの距離  $r$  のみに依存する。その波動関数  $\varphi(x, y, z)$  は動径成分  $R(r)$  と極座標  $Y(\theta, \phi)$  を用いて、

$$\varphi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (2.11)$$

と表示できる。(2.11) を角運動量演算子  $\Lambda$  に作用させ、定数を  $\lambda$  とおけば次の方程式になる。

$$\Lambda Y(r, \theta) + \lambda Y(\theta, \phi) = 0$$

この解は球面調和関数  $Y_l^m(\theta, \phi)$  で、

$$Y_l^m(\theta, \phi) = (-1)^{(m+|m|)/2} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (2.12)$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad m = l, l-1, \dots, +l$$

と表される。球面調和関数の数学的特性は空間反転に対して偶奇性をもつから、次の関係式が成り立つ[8,9]。

$$Y_l^m(\theta, \phi) \rightarrow Y_l^m(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.13)$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad m = l, l-1, \dots, +l$$

(2.13) の  $l$  は角運動量量子数、 $m$  は磁気量子数である。また、次をパリティ (parity) と呼ぶ。

$$\pi_p = (-1)^l \quad (2.14)$$

ある粒子の座標を反転操作させたとき波動関数の符号が変わらなければ、波動関数のパリティは偶パリティ (even parity) であるという。また絶対値は変わらないが、関数の符号が逆転すれば奇パリティ (odd parity) であるという[10]。

1 電子系の原子の  $s$  状態 ( $l = 0$ ) の波動関数は、(2.14) によって  $\pi_p = (-1)^0 = +1$  であり、 $p$  状態 ( $l = 1$ ) の波動関数は、 $\pi_p = (-1)^1 = -1$  となる。多電子系の原子のパリティは全電子のパリティ  $\pi_{Pi} = (-1)^{l_i}$  の積で、 $\sum l_i$  が偶数なら偶パリティ、奇数なら奇パリティになる。パリティはその量子状態に特有の良い量子数であるから、配置間相互作用 (configuration interaction) によって混ざるいろいろな電子配置の関数もパリティの関数である[11,12]。偶パリティを“e”，奇パリティを“o”で区別して、その状態の対称性を  $^{2S+1}L_J^e$  ,  $^{2S+1}L_J^o$  と表す。 $J$  は回転角運動量または全角運動量と呼ばれる。

### 2.2.2 選択則とパリティ

原子が光子を1個吸収または放出して、始状態  $\phi_i(\mathbf{r})$  から別の量子状態（終状態  $\phi_j(\mathbf{r})$ ）に遷移する双極子遷移（E1 遷移）の場合、選択則 (selection rule) は、波動関数のパリティに依存する。その遷移確率は次のように表記される。

$$w = \left(\frac{\pi}{h}\right)^2 \left| m_{ji} \cdot \mathbf{H}' \right|^2 \quad (2.15)$$

$m_{ji}$  は遷移モーメント、 $\mathbf{H}'$  は摂動のハミルトニアンである。遷移モーメント  $m_{ji}$  は、双極子モーメント  $\boldsymbol{\mu}$  を含む次の積分で与えられる[13]。

$$m_{ji} = \langle j | \boldsymbol{\mu} | i \rangle = \int \phi_j^*(\mathbf{r}) \boldsymbol{\mu} \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.16)$$

(2.16) の被積分関数の双極子モーメント  $\boldsymbol{\mu}$  は反転操作に対して奇関数であるから、 $\phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r})$  も奇関数でなければならない。このことは  $\phi_j(\mathbf{r})$  が偶関数で  $\phi_i(\mathbf{r})$  が奇関数のとき、またはその逆のときだけ成り立つ。したがって E1 遷移は波動関数の偶 (g) と奇 (u) の間で許容され、偶状態間 (g → g) または奇状態間 (u → u) では禁制である。E1 遷移の基本的選択則は、(2.14) によって波動関数のパリティが反転するような遷移を許容するということである。

多電子系の E1 遷移では電子の「スピン - 軌道相互作用」が小さいときは、波動関数のパリティを含め、以下の (1) から (4) の選択則が規定される[14]。

(1) $\Delta M = 0, \pm 1$ (ただし $\Delta M = 0 \rightarrow 0$ は除く) (2) $\Delta L = 0, \pm 1$ (ただし $\Delta L = 0 \rightarrow 0$ は除く) (3) $\Delta J = 0, \pm 1$ (ただし $\Delta J = 0 \rightarrow 0$ は除く) (4) $\Delta S = 0$ (5) $\pi_p = (+) \rightarrow (-), (-) \rightarrow (+)$	(2.17)
--	--------

(2.17) で注意すべきことは、1電子系では軌道角運動量が変わらない E1 遷移は禁制であるから、(2) と矛盾するように見える。しかし、1電子系には不自然パリティがないので、軌道角運動量が変わらなければパリティも不変で、パリティ選択則 (5) に反するために禁制になる。

同様のことが分子の回転状態間の E1 遷移にも現れる。回転の量子数  $j$  についての選択則は (2.17) の (2) と同じく、

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad (\text{ただし } \Delta L = 0 \rightarrow 0 \text{ は除く})$$

である。

二原子分子や線形多原子分子のように線形回転子で表される回転状態では、 $\Delta j = 0$  は禁制である。その理由は、線形回転子の波動関数は1電子系の球面調和関数で成り立つから、不自然パリティがない[15]。したがって、 $\Delta j = 0$  はパリティ選択則 (5) に反するからである。

### 2.2.3 二原子分子の項

二原子分子は分子軸のまわりの角運動量が量子化されている。この角運動量成分を表す量子数  $\Lambda$  は、 $\Lambda=0, 1, 2, \dots$  の値をもち、それぞれの値に分子の項を示す記号が与えられている。 $\Lambda$  の値は分子内の全ての電子の角運動量成分の合成値である。また、閉殻の外側の電子のスピン状態は、スピンの合成値  $S$  によって表す。原子の場合と同様、スピン多重度は  $(2S + 1)$  である。本章の2.2.1項で扱った波動関数の対称性を含めて  $\Lambda$  を表示すれば、次のとおりである[16]。

$\Lambda$	0	1	2	3
記号	$\Sigma$	$\Pi$	$\Delta$	$\Phi$

二原子分子の選択則は (2.17) に準じて、次のとおりである。

(1)  $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$  (ただし  $\Delta\Lambda = 0 \rightarrow 0$  は除く)  
 (2)  $\Delta J = 0, \pm 1$  (ただし  $\Delta J = 0 \rightarrow 0$  は除く)  
 (3)  $\Delta S = 0$   
 (4)  $(g) \rightarrow (u), (u) \rightarrow (g)$

(2.18)

$\Sigma$  項 ( $\Lambda = 0$ ) では、” $\pm$ ” で分子軸を含む平面に対する鏡映操作で項の対称性を表す。 $\Sigma^+$  は鏡映操作に対して対称であり、 $\Sigma^-$  は非対称である。したがって、選択則は (2.18) の他に、項に関する次の制約が加わることになる。

$$\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \rightarrow \Sigma^- \quad (\text{ただし } \Sigma^+ \rightarrow \Sigma^- \text{ は禁制}) \quad (2.19)$$

## 2.3 分子の形成

分子の波動関数を求める方法には、原子価結合法 (VB 法) と分子軌道法 (MO) が用いられる。VB 法は原子に局在した原子軌道関数 (AO) の対から、分子の波動関数を構成する方法である[17]。これに対して、MO 法は原子軌道の概念を分子に拡張したものである。すなわち、分子を構成する全ての原子わたり広がった波動関数である。この理論は固体の電子状態や電気伝導の理論に取り込まれている[18]。本節では MO 法に基づいて分子の形成理論を論じ、これを本研究のエキシマーの電子配置の考察に取り入れる。



### 2.3.1 水素分子の軌道関数

水素原子は構成粒子が原子核と電子だけであるから、波動方程式の解は厳密に得られる。一方、分子では構成粒子（原子核、電子）が複数であり、波動方程式の厳密解は得られない。しかし、原子核と電子の質量差は極めて大きいことから、原子核は空間に固定されていると近似してよい。これをボルン - オッペンハイマー (Born-Oppenheimer) 近似という[19]。したがって、電子のエネルギーは原子核座標の波動関数の固有値としてシュレーディンガー方程式を解けばよい。

水素分子 ( $\text{H}_2^+$ ) の電子のハミルトニアンは、

$$H = -\frac{\hbar}{2m_e} \nabla_1^2 + V \quad , \quad V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{R} \right) \quad (2.20)$$

である。これによってシュレーディンガー方程式の解を求めることはできるが、他の分子への拡張を考慮し近似解を求める[20]。

電子が原子核 A, B の双方の軌道に属しているとする、その波動関数  $\Psi$  はそれぞれの原子軌道関数の重ね合わせにとり、次のように表記する。

$$\Psi = C(\phi_A \pm \phi_B) \quad (2.21)$$

水素の基底状態では  $\phi_A$  と  $\phi_B$  は 1s 関数であり、次のように与えられる。

$$\phi_A = \frac{e^{-r_A/a_0}}{(\pi a_0^3)^{1/2}} \quad , \quad \phi_B = \frac{e^{-r_B/a_0}}{(\pi a_0^3)^{1/2}} \quad (2.22)$$

ここで、 $r_A$  と  $r_B$  は原子核 A, B からの電子の距離、 $a_0$  はボーア半径 (Bhor radius) である。このように分子軌道関数を構成する原子の原子軌道関数の一次結合で表すことを、LCAO-MO (linear combination of atomic orbitals) 近似という[21]。  $\Psi$  の規格化から次の関係が得られる。

$$\begin{aligned} \int \Psi^* \Psi dv &= \int |\Psi|^2 dv = C^2 \left\{ \int \phi_A^2 dv + \int \phi_B^2 dv \pm 2 \int \phi_A \phi_B dv \right\} \\ &= C^2 (1+1 \pm 2S) = 1 \end{aligned} \quad (2.23)$$

$$C = \frac{1}{\{2(1 \pm S)\}^{1/2}} \quad , \quad S = \int \phi_A \phi_B dv \quad (2.24)$$

ここで、 $C$  は規格化因子、 $S$  は重なり積分 (overlap integral) で、原子核間に電子が見出される確率を表している[22]。(2.21)、(2.23) および (2.24) の符号 “ $\pm$ ” が “+” であれば、原子間領域に電子が蓄積され原子軌道が強め合うように干渉をする。すなわち、原子間領域の電子は双方の原子核と強く相互作用し、一つの原子核と相互作用する場合よりエネルギーが低くなる。これが結合性分子軌道である。一方、符号 “ $\pm$ ” が “-” であれば、 $\phi_A$  と  $\phi_B$  の間に

は節面が存在し原子軌道は相互に弱め合う。これが反結合性分子軌道であり節面には電子が見出されない [23]。

結合性の分子軌道が二つの原子核 A, B の間に節面をもたなければ, 分子軌道関数は中心に対して対称になり, 節面をもてば反対称になる。(2.21) と (2.24) から対称 (偶 ; gerade) と反対称 (奇 ; ungerade) の分子軌道関数は, 次のようにそれぞれ  $\Psi_g$  と  $\Psi_u$  で表す。

$$\left. \begin{aligned} \Psi_g &= C(\phi_A + \phi_B) & , & & C &= \frac{1}{\{2(1+S)\}^{1/2}} \\ \Psi_u &= C(\phi_A - \phi_B) & , & & C &= \frac{1}{\{2(1-S)\}^{1/2}} \end{aligned} \right\} \quad (2.25)$$

### 2.3.2 水素分子のエネルギー

分子軌道のエネルギーは  $\Psi_g$  と  $\Psi_u$  を用いて, 次のようにハミルトニアン  $H$  の期待値として  $E_g$  と  $E_u$  を求めればよい。

$$\begin{aligned} E_{g,u} &= \int \Psi_{g,u} H \Psi_{g,u} dv \\ &= \frac{1}{2 \pm 2S} \left\{ \int \phi_A H \phi_A dv + \int \phi_B H \phi_B dv \pm \int \phi_A H \phi_B dv + \int \phi_B H \phi_A dv \right\} \end{aligned} \quad (2.26)$$

(2.26) において  $\phi_A$  と  $\phi_B$  は水素原子の 1s 関数であるから, { } 内の第 1 項と第 2 項, 第 3 項と第 4 項はそれぞれ等しい。したがって,

$$H_{AA} = \int \phi_A H \phi_A dv \quad , \quad H_{AB} = \int \phi_A H \phi_B dv \quad (2.27)$$

とすれば,

$$E_g = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1+S} \quad , \quad E_u = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1-S} \quad (2.28)$$

を得る。(2.27) に (2.20) のハミルトニアンを用いれば  $H_{AA}$  は,

$$H_{AA} = \int \phi_A H \phi_A dv = \int \phi_A \left\{ \left( -\frac{\hbar}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_{A1}} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{R} \right) \right\} \phi_A dv \quad (2.29)$$

となる。{ } 内の第 1 項を 1s 軌道の  $E_{1s}$  とすると  $\phi_A$  は規格化されているから,

$$H_{AA} = E_{1s} + \epsilon_{AA} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{R} \quad , \quad \epsilon_{AA} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2 \phi_A^2}{r_{B1}} dv \quad (2.30)$$

となる。ここで,  $E_{1s}$  は水素原子の 1s のエネルギー,  $\epsilon_{AA}$  は原子核 A に属する電子密度が原子核 B から受けるクーロンエネルギー,  $(e^2/4\pi R\epsilon_0)$  は A と B の核間のクーロン反発エネルギーである。したがって,  $H_{AA}$  はクーロン積分 (coulomb integral) という[22]。

同様の手続きで (2.24) の重なり積分を考慮すれば,

$$H_{AB} = E_{1s}S + \varepsilon_{AB} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{R} \cdot S, \quad \varepsilon_{AB} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{e^2 \phi_A \phi_B}{r_{AB}} dv \quad (2.31)$$

を得る。 $\varepsilon_{AB}$  は二つの原子核 A, B 間の重なりに属する電荷密度と核 A との相互作用のエネルギーである。したがって,  $H_{AB}$  は共鳴積分 (resonance integral) という。(2.30) と (2.31) を用いれば, (2.28) は次のように示される[24]。

$$E_g = E_{1s} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{R} + \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{AB}}{1+S}, \quad E_u = E_{1s} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{R} + \frac{\varepsilon_{AA} - \varepsilon_{AB}}{1-S} \quad (2.32)$$

### 2.3.3 等核二原子分子の軌道関数

等核分子は全く同じ AO をもっているから, MO の理解に最も適する。ここでは, 第 1 周期の水素分子とヘリウム分子の MO を確認する。水素分子の MO は, 近似的に二つの電子 1s 軌道からなる波動関数の 1 次結合によって表現できる。二つの電子を 1, 2 とすれば水素分子分子の MO とそのエネルギーは, (2.21) と (2.25) に準じて次のように表記できる。

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma(1s) \propto \phi_A(1s) + \phi_B(1s) \\ \sigma^*(1s) \propto \phi_A(1s) - \phi_B(1s) \end{array} \right\} \quad (2.33)$$

$$\varepsilon(1s) = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1+S}, \quad \varepsilon^*(1s) = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1-S} \quad (2.34)$$

電子のスピンを考慮すれば,  $\alpha$  スピンと  $\beta$  スピンがパウリ (Pauli) の原理に従って配置され, 水素原子 A と B は  $\sigma(1s)$  の結合性の分子軌道を形成する[25]。

同様にヘリウム原子も 1s 軌道を提供にして  $\sigma(1s)$  と  $\sigma^*(1s)$  の分子軌道が形成され, 4 個の電子がそれぞれの軌道に 2 個ずつ配置される。エネルギー  $\varepsilon(1s)$  と  $\varepsilon^*(1s)$  は,  $\varepsilon(1s) < \varepsilon^*(1s)$  であるから (2.32) によって  $|E_{1s} - \varepsilon(1s)| < |E_{1s} - \varepsilon^*(1s)|$  となる。したがって, 分離したヘリウム原子よりエネルギーが高く, 安定なヘリウム分子は形成されない[26] (本章の 2.1.1 項を参照)。

次に第 3 周期 ( $n = 3$ ) を例にして分子軌道を確認する。第 3 周期は 3s 軌道と 3p 軌道, および 3d 軌道をもつ。3s 軌道は (2.33) に準じて,  $\sigma(3s)$  と  $\sigma^*(3s)$  を供与する。3p 原子軌道は縮退した  $3p_z$ ,  $3p_x$ ,  $3p_y$  の三つの軌道成分をもつ。原子 A, B を結ぶ分子軸を z 軸にとると, 双方の  $3p_z$  が結合する場合と二つの  $3p_x$  あるいは  $3p_y$  が結合する場合では異なる[27]。 $3p_z$  同士の重なりは,  $3p_x$  同士あるいは  $3p_y$  同士の重なりに比べてはるかに大きい。 $3p_z$  同士の重なりは結合性と反結合性の  $\sigma$  軌道を形成し, (2.33) と同様に表記できる。係数を省略して表すと, 次のようになる。

$$\begin{cases} \sigma(3p) \propto \phi_A(3p_z) + \phi_B(3p_z) \\ \sigma^*(3p) \propto \phi_A(3p_z) - \phi_B(3p_z) \end{cases} \quad (2.35)$$

$3p_x$  と  $3p_y$  はそれぞれ  $x$  軸と  $y$  軸方向の軌道関数であり、相互の電子雲を重ね  $\pi$  軌道として以下のように表すことができる。

$$\begin{cases} \pi(3p_x) \propto \phi_A(3p_x) + \phi_B(3p_x) \\ \pi^*(3p_x) \propto \phi_A(3p_x) - \phi_B(3p_x) \end{cases} \quad \begin{cases} \pi(3p_y) \propto \phi_A(3p_y) + \phi_B(3p_y) \\ \pi^*(3p_y) \propto \phi_A(3p_y) - \phi_B(3p_y) \end{cases} \quad (2.36)$$

(2.36) の四つの軌道うち  $\pi(2p_x)$  と  $\pi(2p_y)$  ,  $\pi^*(2p_x)$  と  $\pi^*(2p_y)$  はそれぞれ縮退している。

次に  $3d$  原子軌道関数について論じる。 $d$  原子軌道は  $3d_z^2$  ,  $3d_{xy}$  ,  $3d_{yz}$  ,  $3d_{zx}$  ,  $3d_{x^2-y^2}$  の五つの軌道成分をもつ。 $3d_z^2$  同士の重なりは結合性の  $\sigma(3d)$  と反結合性の  $\sigma^*(3d)$  軌道を形成し、(2.33) と (2.35) に準じて次のように表記することができる。

$$\begin{cases} \sigma(3d) \propto \phi_A(3d_{z^2}) + \phi_B(3d_{z^2}) \\ \sigma^*(3d) \propto \phi_A(3d_{z^2}) - \phi_B(3d_{z^2}) \end{cases} \quad (2.37)$$

$3d_{xy}$  と  $3(d_x^2 - d_y^2)$  は  $(x-y)$  平面上に存在して  $\pi$  軌道を形成し、(2.36) に準じて次のように表記することができる。

$$\begin{cases} \pi(3d_{xy}) \propto \phi_A(3d_{xy}) + \phi_B(3d_{xy}) \\ \pi^*(3d_{xy}) \propto \phi_A(3d_{xy}) - \phi_B(3d_{xy}) \end{cases} \quad \begin{cases} \pi(3d_{x^2-y^2}) \propto \phi_A(3d_{x^2-y^2}) + \phi_B(3d_{x^2-y^2}) \\ \pi^*(3d_{x^2-y^2}) \propto \phi_A(3d_{x^2-y^2}) - \phi_B(3d_{x^2-y^2}) \end{cases} \quad (2.38)$$

もう一つの組み合わせは、 $(y-z)$  面の  $3d_{yz}$  と  $(z-x)$  面の  $3d_{zx}$  である。この組み合わせは、 $3p$  軌道になかった新たな  $\delta$  軌道を形成する。

$$\begin{cases} \delta(3d_{yz}) \propto \phi_A(3d_{yz}) + \phi_B(3d_{yz}) \\ \delta^*(3d_{yz}) \propto \phi_A(3d_{yz}) - \phi_B(3d_{yz}) \end{cases} \quad \begin{cases} \delta(3d_{zx^2}) \propto \phi_A(3d_{zx}) + \phi_B(3d_{zx^2}) \\ \delta^*(3d_{zx^2}) \propto \phi_A(3d_{zx}) - \phi_B(3d_{zx^2}) \end{cases} \quad (2.39)$$

しかし、我々の取り扱う二つの亜鉛原子のうち一方は内殻励起をしており、等核二原子分子の議論をそのまま適応することはできない。内殻励起した原子は、外殻の電子を強く引き付けるからであり、ポーリング (Pauling) とマリケン (Mulliken) の電気陰性度の概念を考慮しなければならない[28,29]。

## 2.4 イオン再結合

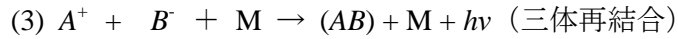
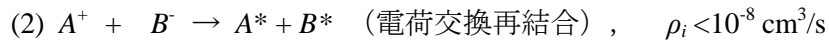
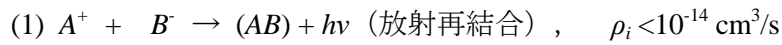
### 2.4.1 負イオンの形成

気相中に正イオンと負イオンが存在すると、イオン再結合を起こす。正負イオンの密度を  $n^+$  ,  $n^-$  とすれば、再結合の原因はイオンの衝突であるから、

$$\frac{dn}{dt} = -\rho_i n_+ n_- \quad (2.40)$$

が成立する。 $\rho_i$  は再結合係数で温度や圧力に依存する[30]。

イオン再結合は次のように分類され、いずれも電荷交換を伴う。



(1) と (3) の場合、 $A^+$  と  $B^-$  のイオン系のエネルギーが適切であれば、 $(AB)$  はエキシマー  $(AB)^*$  を形成することがある[31]。

原子が電子を捕獲して中性の基底状態よりも安定な状態になれば、負イオンが形成される。正イオンは無数個の許容エネルギー状態をもつが、負イオンは束縛状態をもたない[32]。それは、電荷  $Ze$  の正イオン内にある電子は核からの距離が大きくなると  $(Z+1)e$  の正電荷を感じるのに対し、 $(-e)$  の電荷をもつ負イオンは、核が内側の電子によってほぼ完全に遮蔽されてしまうからである。正イオンの場合、距離  $r$  の大ききところでは電子を束縛する相互作用は、 $(Z+1)e^2/r$  で減少していくが、負イオンの場合の減少はこれよりもはるかに急激である。したがって負イオンの場合、電子に対する相互作用は十分小さくゼロや負になる場合もある。基底状態にある負イオンから電子を引き離すのに必要なエネルギーをイオンの分離エネルギーという。これは運動エネルギーゼロの電子が、中性原子に捕獲されて負イオンを形成するとき放出されるエネルギーに等しい。これを電子親和力という。

電子親和力は最外殻の電子配置によって傾向が決まり、ハロゲン原子 (7B 族) や酸素族原子 (6B 族) では大きい (1.5~3.6eV)。一方、希ガス (0 族)、亜鉛族原子 (2B 族) やアルカリ土類原子 (2A 族) は負の値であり、安定な負イオンは形成されない[33]。

負イオン形成過程には、次のような場合がある[34]。

(1) 放射付着

低速の電子が中性原子の電子軌道に一時的に捕獲され、光を放出して負イオンとして安定になる。

(2) 三体付着

電子が分子と衝突するとき、特に一時的に振動励起された負イオンが形成されるとき、第三体が運動エネルギーの形で余剰のエネルギーを吸収することで安定な負イオンが形成される。

(3) 解離付着

電子が分子に付着するとき、分子が解離してエネルギーを吸収して安定な負イオンを形成する。

## 2.4.2 再結合におけるエネルギー散逸

イオン相互作用における基本的な概念は原子間の衝突と再結合である。固体表面に入射したイオンは、固体の原子との衝突という力学的作用と、相互に衝突する原子の電子系の相互作用の二つの過程によってエネルギーを散逸する。このエネルギー散逸は二つの過程を互いに独立した現象として取り扱い、それらの二つの成分の和によって表記される[35]。

$$-\frac{dE_k}{dz} = \left| -\frac{dE_k}{dz} \right|_n + \left| -\frac{dE_k}{dz} \right|_e \quad (2.41)$$

ここで  $z$  は入射イオンの移動距離、 $E_k$  は入射イオンの運動エネルギーである。右辺の第1項は核衝突によって散逸するエネルギー、第2項はイオンの電子系に転換されるエネルギーである。

(2.41) をポテンシャルを伴う表面相に局在する負イオンに、気相中から正イオンが衝突する表面イオン再結合過程に拡張する。表面相から一定の距離にある正イオンは、お互いの距離が近づいて直衝突を起こす。つまり、衝突確率  $P$  は大きく ( $P=1$ ) と近似してよい[36]。この場合、衝突に関与するエネルギーは運動エネルギー  $E_k$  と表面相のポテンシャルエネルギー  $E_p$  の和になる。本研究のイオン再結合の正イオンは、初期の段階では運動エネルギーはもたず基板にバイアスポテンシャルだけが与えられている。したがって、(2.41) は次のように表される。

$$-\frac{d(E_k + E_p)}{dz} = \left| -\frac{d(E_p)}{dz} \right|_e \cong d(E_{in}) \quad (2.42)$$

表面相におけるエネルギー散逸は、正イオンが基板のポテンシャルエネルギー  $E_p$  を運動エネルギーに変え、最終的にイオンの電子系の内部エネルギー  $E_{in}$  に転換する過程である。

## 2.5 固体の表面

### 2.5.1 表面の自由エネルギー

結晶表面から原子を引き離すときの原子間の引力は、はじめは変位に比例して増加するが増加の仕方は次第に緩慢になり、表面の原子との距離が約  $0.6 \times 10^{-10} \text{ m}$  (10~30%) のとき極大に達する。この値は金属の種類によらないことが確かめられている[37]。この距離を超えると引力は急速に無視できる値にまで減少する。

以上のことから、結晶(基板)の表面から一定の距離以上のところでは、気相の原子は結晶化するほどの束縛力(表面エネルギー)を持たず、液相に近い原子の凝集相を形成する。これは、固体に対する液体の吸着現象である。吸着原子の数は固体表面に露出している原子の数に対して単純な整数関係をなす。吸着現象は化学力によるものではない。

結晶表面の原子を取り除く仕事（自由エネルギー） $\gamma$  は、次のように表され、温度が上がると減少する[38]。

$$\gamma = a - bT \quad (2.43)$$

ここで  $a$  と  $b$  は定数である。この操作は熱攪乱を伴いエネルギーを  $T(dy/dT)$  だけ下げるから表面の全エネルギーは、

$$\gamma_0 = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT} \quad (2.44)$$

である[39,40]。これに (2.43) を用いると、 $\gamma = a$  となる。 $\gamma_0$  は原子間力によるエネルギーで、表面の生成に際して生ずる原子の電磁場のエネルギーである。

固体と外界の境に位置するのが表面であり、そこはバルクとは異なる環境にある。固体内部の原子は周期的な連続した環境に置かれているが、連続性が途切れる固体表面ではこの周期性が崩れる。これが表面に独特な場としての特徴を与える。固体表面に気相や液相から原子や分子が衝突し安定な状態をとる場合、吸着種として表面場に配置される。表面場に配置した原子や分子は表面を動き回っている。すなわち、表面内の移動に伴うエネルギー障壁は、表面場から離れるためのエネルギー障壁よりはるかに小さい。

このような吸着相には固相と気相の間の中間媒体として、表面相の概念が導入されている。表面における運動量やエネルギー変換など、凝縮過程に伴う量子力学的過程はこの数原子層 (1nm) の表面相領域で起こる事象である。このように表面相は気相、液相、固相の混在した特性をもつ二次元の流動的な場として定義される。

## 2.5.2 物理吸着と化学吸着

原子や分子が表面に近づき吸着するのは、表面に近づくにつれ系全体のポテンシャルエネルギーが減少し安定化するからである。ポテンシャルエネルギーは一定距離で極小値をとりそれ以上近づくとも反発的になる。この極小値を与える距離が吸着距離であり、極小値が吸着エネルギーである。一般に化学吸着は強い吸着でありエネルギーは 1eV 程度であるが、物理吸着は弱く数 meV から数十 meV 程度である。

気相からの原子や分子が固体表面から数 Å の距離まで近づくと、表面との間に“van der Waals”力が働くようになる。この“van der Waals”力による吸着が物理吸着である。希ガスや閉殻系の安定な原子は、表面との間に強い化学結合を形成することはできず、表面から比較的遠方でごく弱く束縛されるだけである。二つの原子 A と B との間に働く“van der Waals”力によるポテンシャルエネルギーは原子間距離を  $R$ 、それぞれの原子の分極率を  $\alpha_A(iu)$ 、 $\alpha_B(iu)$  とすると、

$$E(R) = -\frac{1}{R^6} \frac{3}{\pi} \int_0^\infty du \alpha_A(iu) \alpha_B(iu) = -2\varepsilon \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \quad (2.45)$$

で与えられる[41]。(2.45)はAとBの電子雲が重ならないとして導いたものであり、本章の2.1.1項の(2.2)と(2.3)に対応している。しかし、AとBが3~4Åよりも近づいてくると電子雲同士が重なりを避けるように変形し、強い斥力(交換斥力)を受けるようになる(本章の2.3.1項を参照)。

原子が表面に近づくと数Åの距離から物理吸着による相互作用が働く。物理吸着は長距離で働く数m eV程度の弱い相互作用である[42]。原子が表面の極めて近くに接近すると吸着原子と表面との間で電子の授受がおき、いわゆる化学結合が形成され吸着原子は表面に強く束縛されるようになる。これが化学吸着である。典型的な化学吸着は共有結合であり、吸着原子の波動関数が混じり合って分子軌道をつくる。

吸着によって系のポテンシャルは変化するので物理吸着と化学吸着を一つのポテンシャルで表すことは厳密さを欠くが、図2.3は物理吸着から化学吸着へ移行する過程を単純化して示したものである。化学吸着が起こると吸着粒子の脱離エネルギー $E_d$ は吸着エネルギー $E_a$ よりも大きくなるのが化学吸着の特徴である。空間から基板に接近してくる原子は基板に捕われ物理吸着状態をおこして、弱いエネルギー障壁 $E_c$ で束縛される。物理吸着状態にある吸着粒子は、電子的または熱的過程によって $E_c$ を乗り越えることができる。この活性化エネルギー $E_t$ は、 $E_t = E_c + E_p$ である[43]。

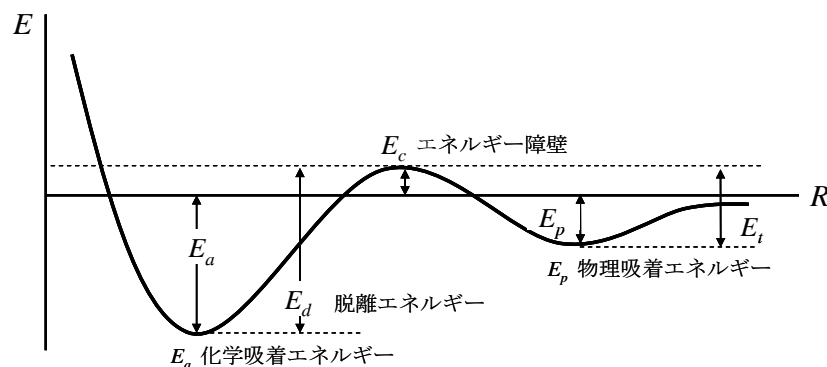


図 2.3 物理吸着と化学吸着のエネルギー

### 2.5.3 安定吸着と振動エントロピー

基板表面に対して吸着分子の被覆率が小さい場合、吸着分子間の相互作用は無視できる。このような条件下では吸着サイトの安定性が議論される。図2.4のように、吸着分子は基板表面の原子の直上サイト(on-top site)と二つの原子の間サイト(bridge site)に吸着することができる。オントップサイトからブリッジサイトへのホッピングの速度定数を $k_{TB}$ 、その逆の場合を $k_{BT}$ とすると、オントップサイトに吸着している分子の減少速度は、

$$-\frac{d\theta_T}{dt} = -k_{TB}\theta_T + k_{BT}\theta_B \quad (2.46)$$



である。熱平衡状態ではこの値はゼロであるから、

$$\frac{\theta_T}{\theta_B} = \frac{k_{BT}}{k_{TB}} = K \quad (K \text{ は平衡定数}) \quad (2.47)$$

となる。 $\theta_T$  と  $\theta_B$  はオントップサイト、ブリッジサイトに吸着している分子数である[44]。

一定温度下で各サイトに吸着している分子数の比は、その温度における平衡定数  $K$  で与えられる。オントップサイト、ブリッジサイトの基底状態のエネルギー差を  $\Delta\varepsilon$  とし、各振動モードの分配関数を  $Q$ 、縮退度を  $n$  とすると、平衡定数  $K$  は次のように表される。

$$K = \frac{N_T}{N_B} = \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right) \cdot \left(\frac{Q_T^{nT}}{Q_B^{nB}}\right) \quad (2.48)$$

右辺の指数関数部分はエンタルピー項、分配関数部分はエントロピー項に相当する。一般的に吸着サイト間のエネルギー差  $\Delta\varepsilon$  が大きいため、吸着サイト間の存在比は基底状態の差で決まり、エントロピー項の寄与は小さい。しかしたとえば、Ni(100) 面の CO 分子の吸着では、サイト間のエネルギー差が小さい (10~20 meV) ため、サイトの分配に振動エントロピーが大きく寄与する。実際に低温 (83 K) ではブリッジサイトへの吸着が優先するのに対し、200 K から室温ではオントップサイトへの吸着が優先することが確かめられている[45]。

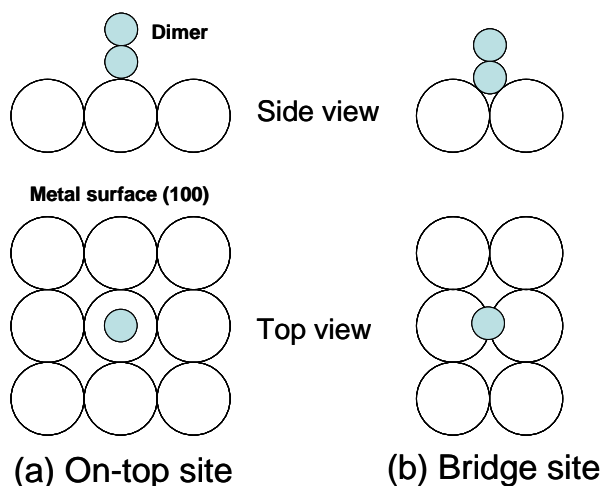


図 2.4 ダイマーの金属(100)表面の吸着サイト

## 2.6 内殻電子励起

### 2.6.1 内殻電子の励起と緩和

原子の内殻電子は価電子のように分子や固体の結合に直接関与することはないが、X線照射や高速の電子の衝撃によって内殻電子が励起され内殻正孔が作られることがある。内殻励起状態が価電子励起状態と顕著に異なる点は、内殻正孔の強い局在性により励起された内殻電

子がクーロン相互作用で励起原子サイトの周りに束縛される点である。このため、価電子励起では電子および正孔の波動関数が分子あるいは結晶中全体に広がり、実質的に電子格子相互作用の効果を受け流してしまう。しかし、内殻励起状態では、内殻から励起された電子が効果的に分子内振動あるいは結晶フォノンと強く結合する。したがって、価電子励起では生じない分子変形や構造変化が内殻励起によっては引き起こされるなど、内殻電子の励起後の緩和過程は価電子励起の場合とは本質的に異なってくる。

一般的に内殻正孔の寿命は短く、数フェムト秒のオーダーでオージェ崩壊 (Auger decay) する。したがって、内殻励起による気体分子の形成や脱離や散漫散乱の要因となる結晶内の原子移動は、オージェ崩壊後に起こると考えられていた。しかし 1993 年、Y. Ma によるダイヤモンドとグラファイトの X 線共鳴発光分光の実験によって、オージェ崩壊が完了する前、すなわち内殻励起の寿命内に大きな原子移動が起こることが証明された[46]。これは、内殻正孔の寿命が振動緩和時間と同程度であれば、内殻励起状態での強い電子格子相互作用が生じることを示す実験事実である。

萱沼らは、 $\text{CF}_4$  気体分子の  $\text{C}1s$  内殻準位から束縛的な  $\text{C-F}$  間の  $\sigma^*$  反結合軌道への遷移に伴う吸収スペクトルを分析し、内殻励起状態に電子的な縮退がある場合、分子結合にヤーンテラー (Jahn-Teller) 相互作用および擬ヤーンテラー相互作用が本質的に重要な役割を演じることを確認した[47]。図 2.5 にモデルとして示したように、 $\text{C}1s$  内殻電子は四つの等価な  $\text{C-F}$  間  $\sigma^*$  反結合軌道に励起される。四つの  $\sigma^*$  軌道間にはトランスファーが存在し、双極子遷移禁制の  $s$  状態と許容の  $p$  状態 (三重縮退) に分離する。電子が  $\sigma^*$  軌道の一つに局在すると  $\text{C-F}$  間ボンド軸を伸ばし、分子変形が生じエネルギーが安定化する[48]。

内殻電子励起状態は価電子励起の場合と対照的に、励起電子を原子サイトに良く束縛し電子格子相互作用の影響を強く受ける。特に内殻励起状態が縮退している場合、非対称的分子振動あるいはフォノンモードとの結合によって対称性の破れを伴う分子変形が生じる。

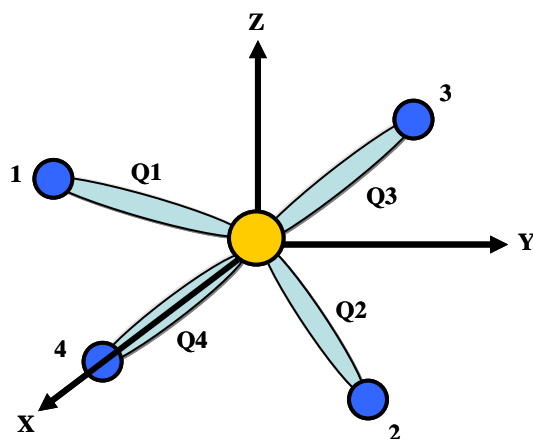


図 2.5  $\text{CF}_4$  分子のクラスターモデル[48]。電子軌道は  $\sigma^*$  軌道 (Q1~Q4 はボンド軸に沿った伸縮座標)

### 2.6.2 内殻正孔の局在化

等核二原子分子の内殻励起状態には双方の原子の反転対称性を壊した描像が成立する。等核二原子分子 A, B の A(1s) 軌道 ( $\approx 1\sigma_g + 1\sigma_u$ ) あるいは B(1s) 軌道 ( $\approx 1\sigma_g - 1\sigma_u$ ) に空孔が局在していると,  $D_{\infty h}$  から  $C_{\infty v}$  に対称性を低下させた“Hartree-Fock”解による電子状態が記述できる [49]。このような場合を局在化した内殻空孔と呼ぶ。しかし, 基底状態の  $N_2$  や  $O_2$  分子は  $D_{\infty h}$  点群に属し, 内殻 1s 軌道は対称軌道の  $1\sigma_g$  と反対称軌道の  $1\sigma_u$  の二つの分子軌道を構成する。このように, 分子構造の対称性を満たす軌道に空孔が存在する場合[50,51] を非局在化した空孔と呼ぶ。しかし, 対称性を満たさない軌道は局在化した空孔をもつ。

1s 軌道の  $g$ - $u$  分裂幅と寿命幅の比 ( $\tau_{\text{lifetime}}/\tau_{\text{hopping}}$ ) から, 局在の程度に関する情報が得られる [52]。ここで,  $\tau_{\text{lifetime}} \equiv -\hbar/\Delta E$  は  $1\sigma_g$  軌道空孔と  $1\sigma_u$  軌道空孔の状態間に関する“hopping time”を特徴付ける量であり,  $\Delta E$  は 1s 軌道が構成する二つの分子軌道のエネルギー差である。また,  $\tau_{\text{lifetime}}$  は空孔状態の寿命を表している。

$\Delta E$  を実験的に観測することは成功していないため, 理論計算の値が参考にされている。このような局在化の程度の考え方によって,  $N_2$  および  $C_2H_2$  分子の内殻空孔の局在化の程度としての ( $\tau_{\text{lifetime}}/\tau_{\text{hopping}}$ ) は, それぞれ 0.75 および 0.60 であると報告されている。この値から, 内殻空孔の局在化の程度は小さく, むしろ非局在化しているといえる。非局在化の裏付けは, ノルドゲレン (Nordgren) のグループによる  $O_2$  分子の内殻励起状態からの軟X線発光スペクトルの測定による[53]。二原子分子に関して反転対称が壊れ, 空孔が局在化した内殻励起状態を経て共鳴発光が起きるのなら, 反転対象 ( $g$ ) 状態, 非反転対象 ( $u$ ) 状態のいずれも観測されるはずである。実験の結果は ( $g$ ) 状態への共鳴発光だけが観測された。したがって, 内殻励起状態では内殻空孔が非局在化し, 反転対称が保たれていると結論付けられる。

しかし最近, 共鳴軟X線吸収後の蛍光過程に関する理論的研究から, 等核二原子分子の内殻励起後の共鳴蛍光に関して光学的な遷移則が成立することが確認されている[54]。ところが多原子分子の共鳴X線発光過程は, 振電相互作用により光学的な選択則の破れを生じる可能性を理論的に示している。

重要な結論は光学的な遷移則の破れを引き起こすのは本質的には振電相互作用であり, 内殻空孔の局在化はその結果の現れである[55]。

### 2.6.3 亜鉛の励起二量体

$Zn_2$ ,  $Cd_2$ ,  $Hg_2$  などの分子は, 希ガス二量体レーザーに相当する興味ある可能性をもつ[56]。これらの (2B) グループ金属の二量体は, 基底状態で浅い“van der Waals”極小値をもち基本的に反結合性である。ここでは  $Zn_2$  の二量体が基底状態の ( $^1S$ ) 項の原子と, 励起状態の ( $^3P$ ,  $^1P$ ) 項の原子によって形成される場合を取り扱うことにする。

## (1) II B 族原子状態

表 2.2 は Zn, Cd, Hg 原子の低準位状態の励起エネルギーを, シングレット項とトリプレット項についてまとめている[57]。最初の "Rydberg state" は ( $4s \rightarrow 5s$ ) の励起で起こるが, そのエネルギーは 6.92 eV である。この準位以上の "Rydberg state" は十分に記述することはできない。表をもとに計算すれば,  $\text{Zn}_2$  の  $\text{Zn}(^3P) + \text{Zn}(^3P)$  の解離エネルギーは 8.04 eV である。重原子に見られる傾向であるが, Cd は Zn に比較して低いイオン化エネルギーと低い励起エネルギーをもっている。逆に Hg は高いイオン化エネルギーと高い励起エネルギーをもっている。これは Hg の  $4f$  殻の存在と大きな「スピン - 軌道相互作用」の効果である[58]。その他の違いとして, Hg では内殻電子の励起エネルギーがイオン化閾値よりわずかに低い。

表 2.2 Zn, Cd, Hg の電子状態

State	Zn	Cd	Hg
$^1S_0(4s)^2$			
$^3P_2(4s\ 4p)$	4.01	3.73	4.67
$^3P_1$	4.03	3.80	4.89
$^3P_0$	4.08	3.95	5.46
$^1P_1(4s\ 4p)$	5.80	5.42	6.70
$^3S(4s\ 5s)$	6.92	6.38	7.73
$^1P(3d\ 4p)$	11.18	12.13	8.54
Ionization	9.39	8.99	10.43

## (2) $\text{Zn}_2$ の価電子の電子状態

$^1\Sigma_g^+$  項は二つの Zn の基底状態 ( $^1S$ ) から形成され, 浅い "van der Waals" 極小値を伴うが基本的には反発性である。表 2.2 に示しているように  $\text{Zn}(^1S) + \text{Zn}(^3P)$  によって形成される項は, それぞれ二つの結合性の項と反結合性の項をつくる。 $\text{Zn}_2$  の波動関数は, 本章の 2.3.1 項の (2.21) と同様に表すことができる。

$$\psi_{g,u} = C(\phi_A \pm \phi_B) \quad (2.49)$$

ここで,  $C$  は規格化因子を表し, 符号が " + " であれば  $^3\Sigma_u^+$  と  $^3\Pi_g$  項を表す。この場合  $p_\sigma$  と  $p_\pi$  軌道がそれぞれ占有されている。符号が " - " であれば  $^3\Sigma_g^+$  と  $^3\Pi_u$  項を表す。二つの行列要素の共鳴積分は負であるから,  $^3\Sigma_u^+$  と  $^3\Pi_g$  項は結合性であり,  $^3\Sigma_g^+$  と  $^3\Pi_u$  項は反結合性である。図 2.6 はこれらの項のポテンシャルカーブを示している[59]。

トリプレット項のエネルギーカーブの計算値は予想どおりになっている。 $^3\Sigma_u^+$  と  $^3\Pi_g$  項の計算上の極小値は 2.56 Å と 2.74 Å に現れ, その深さは 1.05 eV と 0.87 eV である。

$\text{Zn}(^1S) + \text{Zn}(^1P)$  に解離する一重項では  $^1\Sigma_u^+$  と  $^1\Pi_g$  が結合性で、 $^1\Sigma_g^+$  と  $^1\Pi_u$  が反結合性になっている。この反結合性は、 $R > 5 \text{ \AA}$  で生じる。 $^1\Sigma_u^+$  と  $^1\Pi_g$  でも核間距離の小さいところでは、ポテンシャルカーブに“こぶ (humps)” を伴って結合性になる。四つのシングレット項は  $2.5 \sim 3.0 \text{ \AA}$  の範囲に極小値をもち、解離エネルギーは  $^1\Pi_g$  (3.18 eV),  $^1\Sigma_u^+$  (1.00 eV),  $^1\Pi_u$  (0.83 eV) および  $^1\Sigma_g^+$  (0.44 eV) である。なお、 $^1\Pi_u$  と  $^1\Sigma_g^+$  項のこぶは、それぞれ 0.19 eV と 0.14 eV である[60]。

$^3\Pi_g$  と  $^1\Pi_g$  項は基底状態の  $^1\Sigma_g^+$  に対して、パリティ則によって厳密に禁制されるから、この二つの項は非常に長い寿命をもつ。したがって、 $\text{Zn}(^3P)$  と  $\text{Zn}_2(^3\Pi_g, ^1\Pi_g)$  間で相互に結合と解離を繰り返して  $^3\Sigma_u^+$  状態に遷移する[61]。

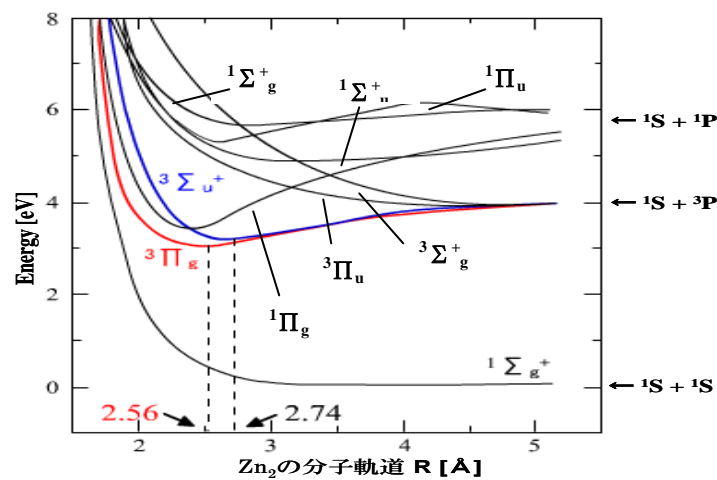


図 2.6  $\text{Zn}_2$  のポテンシャルカーブ,  $\text{Zn}(^1S) + \text{Zn}(^1S, ^3P, ^1P)$

## 2.7 透過電子電流分光法

### 2.7.1 透過電子電流

真空中に置いた表面積  $S$  の基板に対して、タングステンフィラメントから放出される電子密度  $n$  の熱電子を基板に入射した場合、熱電子の電流値を透過電子電流  $I_e$  という[62]。基板を透過する熱電子の確率を  $T$  とすると透過電子電流  $I_e$  は、

$$I_e = enSvT \quad (2.50)$$

で表される。 $e$  は電子の電荷量、 $v$  は電子の郡速度である。 $n$  はリチャードソンの関係式によって、次のように与えられる。

$$n = AT_F^2 \exp(-\Phi/kT_F) \quad (2.51)$$

ここで、 $A$  は定数、 $T_F$  はフィラメントの温度、 $\Phi$  は仕事関数、 $k$  はボルツマン定数である。基板とフィラメント間にバイアス電圧  $V_p$  をかけると、熱電子は  $V_p$  で加速される。したがって、基板のバイアスによるポテンシャルエネルギーと電子の運動エネルギーとの関係は、

$$eV_p = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.52)$$

となる。

以下では透過確率  $T$  に対して金属基板上の酸化膜について考察する。表面に入射した電子は、図 2.7 に示されるように表面のポテンシャルで多重散乱され、真空と表面バリアの界面、表面バリアと金属基板表面の界面の二つを通過し伝導していく。固体表面における散乱過程には、エネルギー損失のない弾性散乱過程と表面での相互作用によりエネルギー消失を伴う非弾性散乱過程がある。入射電子は図 2.8 に示すように膜表面において散乱あるいは透過し、透過した電子は膜表面の電子状態と複雑に相互作用する。電子の輸送過程は真空中の伝導（真空領域 1）、酸化物中の伝導（酸化物領域 2）、電極内の伝導（金属領域 3）との三つの伝導領域により構成される。各領域における波動関数は、

$$\left. \begin{aligned} \psi_1(r) &= Ae^{ik_1r} + Be^{-ik_1r} \\ \psi_2(r) &= Ce^{ik_2r} + De^{-ik_2r} \\ \psi_3(r) &= Ee^{ik_3r} \end{aligned} \right\} \quad (2.53)$$

で与えられる。 $A$ 、 $B$ 、 $E$  はそれぞれ、各領域における入射電子、反射電子、透過電子の波動関数の振幅である。 $C$ 、 $D$  は各領域 2 における金属側に進む波動と真空側に進む波動の振幅である。 $k_1 \sim k_3$  は各領域における波数ベクトルである。振幅  $A \sim E$  はシュレディンガー方程式を解くことにより求められる。

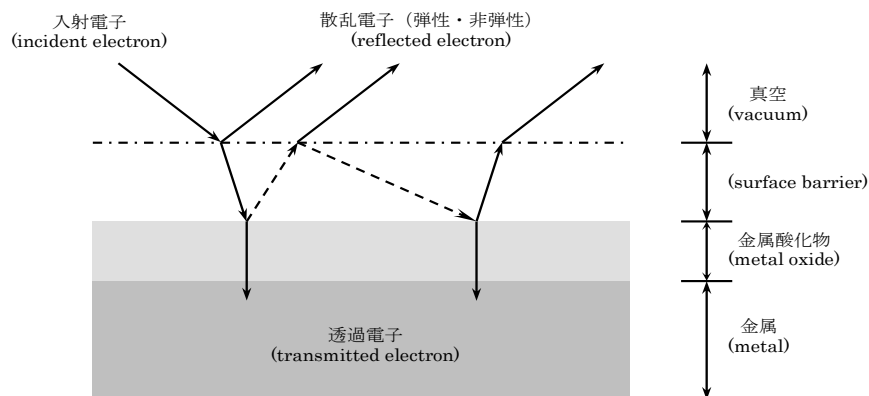


図 2.7 酸化物表面における電子多重散乱

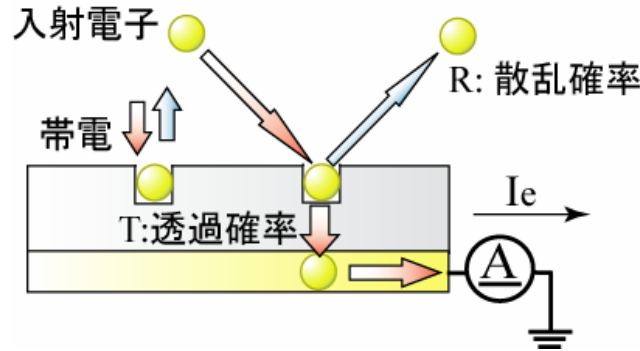


図 2.8 透過電子分光法模式図

電極への透過確率はそれぞれの透過確率の積であるから、

$$T = T_{\text{Vacuum}} \times T_{\text{Oxide}} \times T_{\text{Metal}} \quad (2.54)$$

となる。真空領域の表面でのポテンシャル  $V(z)$  は、 $\alpha$  をバリア固有のパラメータとして、

$$V(z) = -\frac{V_0}{1 + \exp(-\alpha z)} \quad (2.55)$$

で表される。また、表面ポテンシャルは表面の原子による周期的な二次元の関数である。真空領域の界面における透過確率は散乱確率を  $R$  とすると、

$$T_{\text{Vacuum}} = 1 - R \quad (2.56)$$

で与えられる。酸化物領域では伝導体による伝導、ギャップや欠陥状態を使ったホッピング伝導とトンネル伝導を考える必要がある。

半導体内に不純物（欠陥）が存在すると、不純物の濃度に応じて各種の電気伝導が起こる。欠陥が低濃度の場合は、不純物は事実上孤立しているため、電子は周りに束縛された状態になる。したがって電気伝導は起こらない。しかし量子力学的にはトンネル効果のため電子は他の不純物へホッピングすることが可能になり、電気伝導が起こる。この伝導機構をホッピング伝導といい、流れる電流量は非常に小さい。電子は波動関数の重なった二つの状態間を動く。二つの状態のエネルギーは量子化しており、電子が動くためにはフォノンとエネルギーを交換しなければならない。ホッピングの頻度は、電子がフォノンからエネルギーを得る過程に支配される。ここで、ホッピング確率  $T_{\text{hopping}}$  はミラー (Miller) とアブラハムス (Abrahams) の不純物伝導理論から、

$$T_{\text{hopping}} = v_{ph} \exp\left(-2\alpha r - \frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.57)$$

で与えられる。 $v_{ph}$  はフォノンと電子の相互作用の強さに依存する。 $\alpha$  は状態の半径の逆数、 $k_B$  はボルツマン定数である。また、 $\Delta E$  と  $r$  はそれぞれ、ホップサイト間のエネルギー差と距離である[63,64]。酸化物表面にトラップされた電子は入射電子に対して斥力ポテンシャルを与え、トラップ確率  $T_{\text{trap}}$  は透過確率に対して負に働く。欠陥が高濃度の場合は電子密度が高くなるので電子に占有されている準位が増加し、非占有準位のエネルギーが高エネルギー側

にシフトしする。占有順位が伝導体の下端に達すると、注入電子は伝導帯を流れるので電流は急増する。

トンネル伝導には、図 2.9 に示す弾性と非弾性トンネル過程がある。図 2.10 の二重障壁を導入すると、トンネル確率は図 2.11 の実線で示される。図の波線は準古典的に近似したトンネル確率である。実線はエネルギー  $U_0$  以下で、共鳴的に  $T=1$  に達している[65]。この現象を共鳴トンネル効果と呼ぶ。トンネル確率を  $T_{tunnel}$  とおくと酸化物領域内での透過確率は、次のように与えられる。

$$T_{Oxide} = T_{tunnel} + T_{hopping} - T_{trap} \quad (2.58)$$

金属領域での透過確率を近似的に、

$$T_{Metal} = 1 \quad (2.59)$$

とすると、全領域にわたる透過確率  $T$  は次のように表される。

$$T = (1 - R)(T_{tunnel} + T_{hopping} - T_{trap}) \quad (2.60)$$

表面の電子状態および酸化物バルクの状態を反映する情報は、透過電子電流から得られることが報告されている[66,67]。本研究では、(2.60) を酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) 基板上的の亜鉛結晶の成長過程の観測に適用する。

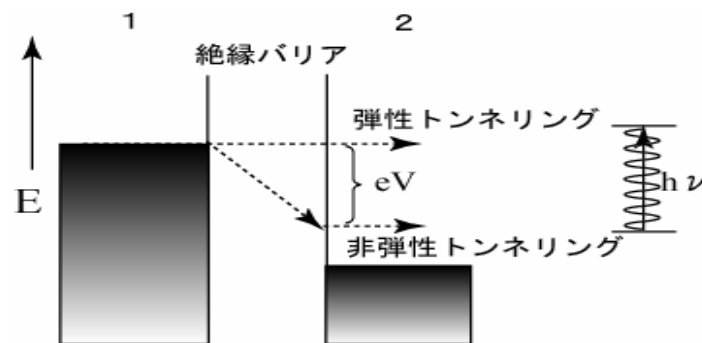


図 2.9 弾性・非弾性トンネリング過程

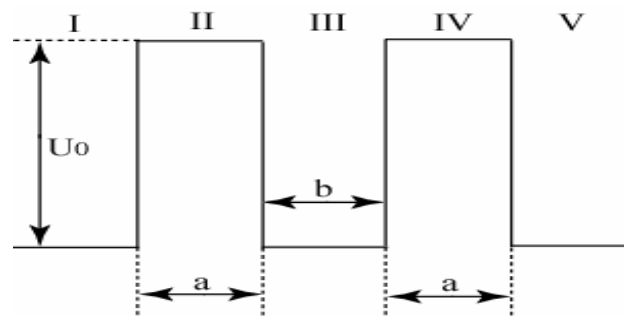


図 2.10 二重障壁ポテンシャル



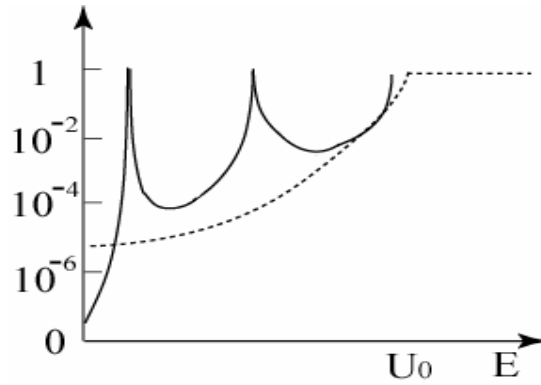


図 2.11 二重双障壁層でのトンネル確率のエネルギー依存性

### 2.7.2 金属膜成長と透過電子電流

本研究で用いる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板は絶縁物であるため、透過電子電流測定のためにガードリング状の電極として Au を蒸着させている。したがって、(2.60) で Zn 蒸着によって変動するパラメータは、金属表面積  $S_{Metal}$  と透過確率  $T$  である。蒸着前の基板表面積  $S$  は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の表面積  $S_{Insulator}$  とガードリング電極の面積  $S_{Au}$  の和として (2.61) で表され、透過電子電流に参与する金属表面積  $S_{Metal}$  は、電極面積  $S_{Au}$  に等しく (2.62) で与えられる [68,69]。

$$S = S_{Insulator} + S_{Au} \quad (2.61)$$

$$S_{Metal} = S_{Au} \quad (2.62)$$

Zn 蒸着前の Zn 領域の表面積を  $S_{Zn} = S - S_{Au}$  とし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  面に Zn が蒸着された面積を  $S_{Insulator}$  とすると、Zn 領域の表面積の変動分  $\Delta S_{Zn}$  は次のように表される。

$$\Delta S_{Zn} = S_{Zn} - S_{Insulator} \quad (2.63)$$

したがって、透過電子電流の変動から、蒸着による表面形状の変動  $\Delta S_{Zn}$  を観測できる。

### 2.7.3 電子照射による絶縁基板の帯電

本研究では絶縁基板を用い電子照射によって基板を帯電させる。ここで基板表面を構成している原子の半径を  $a^*$ 、原子 1 個あたりに溜まる実効的な電荷量を  $q^*$  とすると、これらと電子エネルギー  $E$  との関係は、

$$\frac{q^*}{4\pi\epsilon_0 a^*} = E = eV_p \sin \theta \quad (2.64)$$

で与えられる。 $\theta$  は基板面に対する電子の入射角度である [68]。

また基板を構成している原子数を  $N$  とすると、入射電子エネルギー  $E$  と基板表面への帯電量  $Q$  は (2.64) から、

$$Q = Nq^* = 4\pi\epsilon_0 a^* NeV_p \sin \theta = 4\pi\epsilon_0 a^* NE \quad (2.65)$$

で与えられ、帯電量  $Q$  は入射電子のエネルギー  $E$  に比例する。

電子の透過確率  $T$  は、理論上では金属 - 金属伝導であるから膜に入射すれば、確率 1 で表されると考てよい。しかし、本研究では絶縁基板を用いていることから、帯電により入射電子を反発させるポテンシャルが形成される。ここで面電荷密度  $\sigma$  は、

$$\sigma = Q/S_{Insulator} \quad (2.66)$$

で表される[69]。これは帯電量に応じて散乱確率  $R$  を変化させ、さらには透過確率  $T$  を変化させることを意味する。蒸着による絶縁基板の表面積の減少に伴い  $Q$  が変化しそれに伴って透過確率  $T$  が変動することから、蒸着過程における表面の電子状態の変動を観測できる。

以上のことから、透過電子電流値の測定によって、絶縁基板上の金属膜の成長過程に対する情報を得ることができる[70]。

## 2.8 X線回折と散漫散乱

### 2.8.1 一つの電子による散乱

粉末X線回折 (XRD) 法は単結晶が得られにくいセラミックス、金属材料の相同定および結晶構造解析には不可欠の手法である。XRD は幅広い情報を提供するが、本研究で重要なものはブラグ回折強度と散漫散乱強度である。前者はその強度のフーリエ変換を行うことで結晶の平均構造についての情報を与える。一方、後者は格子の平均構造からの“ずれ”に関する情報を与える。しかし、いずれの場合も基本となるパラメータは「回折角と回折強度」のみである[71]。

物質による X 線の散乱には、弾性散乱と非弾性散乱がある。弾性散乱では波長が変化しないため、散乱波の干渉による回折現象が表れる。非弾性散乱は散乱体によって入射波のエネルギーがもち去られるため、散乱波は様々な波長になり回折は現れない。トムソン散乱は弾性散乱、コンプトン散乱は非弾性散乱に相当する[72]。

一つの電子によって入射強度  $I_0$  の X 線が  $R$  の向きに強度  $I$  で散乱されたとき、 $R$  方向の立体角  $d\Omega$  内に散乱される強度は  $IR^2d\Omega$  である。これと入射 X 線の強度  $I_0$  との比を微分散乱断面積といい、次のように表される。

$$d\sigma = \frac{IR^2d\Omega}{I_0} \quad (2.67)$$

弾性散乱の場合、物質に X 線が入射すると電子は振動電場を受けて振動する。この結果、入射 X 線と同じ振動数の電磁波が散乱波として発生する。1 個の電子による散乱の場合、微分散乱断面積は次によって与えられる。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 (e_0 \cdot e)^2 = r_0^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (2.68)$$

ここで、 $r = e^2 / (mc^2) = 2.82 \times 10^{-15} \text{ m}$  は古典電子半径、 $e_0$  と  $e$  は入射波と散乱波の電場の単位ベクトル、 $2\theta$  は X 線の散乱角である。 $(1 + \cos^2 2\theta) / 2$  を偏向因子という。(2.67) と (2.68) から電子 1 個による散乱波の強度は、次のように表される[73]。

$$I_e = I_0 \frac{r_0^2}{R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (2.69)$$

### 2.8.2 複数の電子による散乱

複数の電子による散乱は、その系に属する電子による散乱波を合成しなければならない。図 2.12 は系の任意の点を原点  $O$  とし、そこから  $r$  離れた原子内の点  $A$  の電子による散乱を示している。入射波と散乱波の波数ベクトルを  $k_0$ 、 $k$  とすれば、 $A$  による散乱は  $O$  の散乱波より位相が、 $2\pi(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}$  だけ進んでいる。

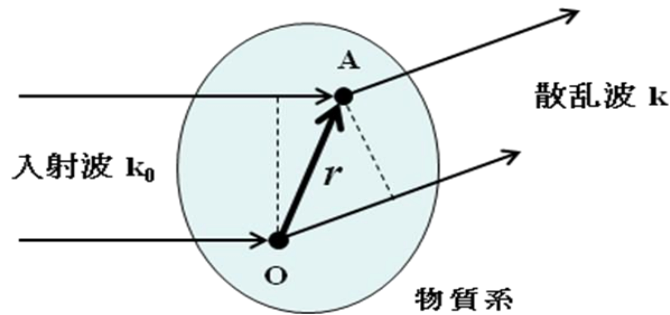


図 2.12 物質系による X 線の散乱

$A$  点の電荷密度を  $\rho(\mathbf{r})$  とおけば、そこでの微小体積  $dv$  内の電子数は  $\rho(\mathbf{r}) \cdot dv$  であるから、系全体の散乱波の強度は次のように与えられる。

$$I = I_e \left| \int \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}} dv \right|^2 \quad (2.70)$$

1 個の原子による散乱は上述の系を原子に置き換えればよい。(2.70) の積分の部分は散乱振幅で、原子散乱因子 (atomic scattering factor) と呼ばれ  $f$  で表す[71]。

$$f = \int_{Atom} \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}} dv \quad (2.71)$$

(2.71) から電子密度の大きい重原子ほど原子散乱因子が大きく、散乱角が大きいほどさらに外殻側の電子ほど、原子散乱因子への寄与が小さいことがわかる。

散乱強度を電子単位で表すと散乱強度  $I(\mathbf{K})$  は、結晶全体の電荷分布  $\rho(\mathbf{r})$  をフーリエ変換して得られる散乱振幅の 2 乗であるから、次のように表示される。

$$I(\mathbf{K}) = \left\langle \left| \int \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 \right\rangle \quad (2.72)$$

ここで、 $\mathbf{K}$  は逆格子ベクトルを表す。積分は結晶全域について行い、 $\langle \dots \rangle$  は時間あるいは空間の可能な分布について統計平均をとることを意味する。実在の結晶は格子の熱振動や各種の格子欠陥が含まれているため、結晶格子に乱れがある。また、結晶相転移点の近くでは格子の不安定性に由来する“ゆらぎ”も起こる。したがって、電荷分布  $\rho(\mathbf{r})$  を単位胞が規則正しく並んだ単なる周期関数とみなすことはできない。そこで  $\rho(\mathbf{r})$  は結晶の全域に対して平均的な周期構造の部分  $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$  と、それからの“ずれ”の部分  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  からなると考えられる。すなわち  $\rho(\mathbf{r})$  は、

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle + \Delta\rho(\mathbf{r}) \quad (2.73)$$

で与えられる。(2.73) を (2.72) に代入し、 $\langle \Delta\rho(\mathbf{r}) \rangle = 0$  であることを考慮すると、 $I(\mathbf{K})$  もまた二つの項の和の形に表される。

$$I(\mathbf{K}) = \left| \int \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 + \left\langle \left| \int \Delta\rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 \right\rangle \quad (2.74)$$

(2.74) の第 1 項の  $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$  は単位胞をもとにした周期関数であるから、フーリエ展開することができる。(2.74) を項別に積分すると、第一項は散乱ベクトルと逆格子点一致したときのみに値をもつ。この項がブラッグ反射を表す項である。一方、 $\Delta\rho(\mathbf{r})$  は平均構造からの“ずれ”であって、一般に広い範囲に及ぶ周期性はない。したがって、それをフーリエ変換して得られる強度分布は逆格子点で鋭いピークを示さず、緩やかに変わる関数となる。この第 2 項は鋭いブラッグ回折に対して緩慢な散乱であるので、散漫散乱項と呼ばれる。

散漫散乱項は  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  のフーリエ変換の積で表されるので、フーリエ変換に関する定理を用いて書き直すことができる。すなわち、 $\Delta\rho(\mathbf{r})$  と  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  の“畳み込み”のフーリエ変換で表現できる。これを用いると散漫散乱の強度  $I_{diff}(\mathbf{K})$  は、次のように表記できる。

$$I_{diff}(\mathbf{K}) = \int \langle \Delta\rho(\mathbf{r})^* \Delta\rho(\mathbf{r}) \rangle \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.75)$$

ここで、 $\langle \Delta\rho(\mathbf{r})^* \Delta\rho(\mathbf{r}) \rangle$  は電荷分布の“ずれ”の相関関数である[73]。これは密度の“ゆらぎ”ともいえる。そのフーリエ変換が散漫散乱強度を与えるということが出来る。また  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  は各単位胞内の“ずれ”  $\Delta\rho_m$  の和であり、

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \sum_m \Delta\rho_m * \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) \quad (2.76)$$

と書ける。これを考慮して (2.75) の積分を行うと、次のように表すこともできる。

$$I_{diff}(\mathbf{K}) = N \sum_m \langle \Delta F_m^* \cdot \Delta F_m \rangle \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_m) \quad (2.77)$$

ここで、 $\Delta F_m$  は、 $\mathbf{r}_m$  だけ離れた格子点の電荷分布の“ずれ”  $\Delta\rho_m$  をフーリエ変換した量で

ある。 $m$  についての和は格子全体 ( $N$ ) について行う。 $\langle \Delta F^* \cdot \Delta F_m \rangle$  は  $\mathbf{r}_m$  だけ離れた格子間の相関であるから、そのような 2 体相関のフーリエ和が散漫散乱の強度分布を表している。

本研究で用いた X 線回折法は集中法であり、基板に対して垂直方向の逆格子ベクトルを捉えているため、基板を回転させても逆格子ベクトルは変化しない。測定結果の散漫散乱強度に変化が見られたのは、(2.76) が示すように結晶格子の乱れによる電荷密度分布の“ずれ”  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  が存在しているからである[73]。

### 2.8.3 原子配列の乱れ

固溶体合金の規則格子についてこれまで様々な研究がなされている。特に Cu - Au 系合金では多くの研究報告がある。しかし、規則 - 不規則転移点 ( $T_c$ ) 以上の温度における不規則状態、あるいはこれを室温に焼入れした状態での性質、特に原子配列に関する知識は、規則状態に関して得られているものに比べれば十分ではない。Cu - Au 系合金の場合、不規則状態においても短範囲の規則性が存在し、Au 原子は Cu 原子によって、一方 Cu 原子は Au 原子によって囲まれる傾向がある[74]。長範囲規則度をもたない Cu - Au 合金の場合、平均格子は面心立方をもち各格子での電子分布は  $m_A\rho_A(r) + m_B\rho_B(r)$  で示される。ここで、 $m_A$  および  $m_B$  は合金中の A 原子 (たとえば Cu) および B 原子 (Au) の原子濃度比率であり、 $\rho_A$  および  $\rho_B$  は A および B 原子の電子密度分布を表す。したがって、基本格子反射の消滅則は面心立方結晶に対するものと同じで、その強度は規則化には関係なく  $|m_A f_A + m_B f_B|^2$  に比例する。 $f_A$  および  $f_B$  は原子散乱因子である。

散漫散乱強度は平均構造からの偏移、すなわち、格子点を A 原子または B 原子が占める確率が、完全無秩序な原子配列の場合の占有確率からどれだけずれているかによって変わる。この偏移を表すパラメータとして、ウァーレン - コウレイ (Warren-Cowley) の短範囲規則度  $\alpha_i$  が用いられる[75,76]。合金中の一つの A 原子が占める格子点を原点 O として、これより  $r_i$  だけ離れた  $i$  番目の隣接格子点が B 原子で占められる確率を  $P_{AB,i}$  とするとき、 $\alpha_i$  は次のように定義される。

$$\alpha_i = 1 - (P_{AB,i} / m_B) \quad (2.78)$$

$P_{AB,i} + P_{AA,i} = 1$ ,  $m_A + m_B = 1$  の関係があるから、 $P_{AA,i} = m_A + m_B\alpha_i$  となる。A, B 両原子が完全に無秩序に分布している時は、 $P_{AB,i} = m_B$  であるから  $\alpha_i = 0$  となる。異種原子対 (A - B) が平均より多い場合には、 $P_{AB,i} > m_B$  であるから  $\alpha_i < 0$  となる。反対に同種原子対 (A - A) が多い場合には、 $P_{AB,i} < m_B$  であるから  $\alpha_i > 0$  となる。また、中心原子からの距離  $r_i$  が大きくなり、長範囲の規則性が存在しない時には、 $P_{AB,i}$  は  $m_B$  に近づくから  $\alpha_i$  も 0 に近づく。

$\alpha_i$  で定義される短範囲規則度がある場合の散漫散乱強度  $I_{diff}(\mathbf{K})$  は、熱振動および A, B 両原子の大きさの差による影響を無視すると、

$$I_{diff}(\mathbf{K}) = Nm_A m_B (f_A - f_B)^2 \sum_i \alpha_i \exp(-2\pi\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i) \quad (2.79)$$

で与えられる。ここで  $N$  は原子の総数、 $\mathbf{K}$  は逆格子ベクトルである。

#### 2.8.4 欠陥と散漫散乱

ひずみを伴う点欠陥の X 線散漫散乱の研究は、古くはエクスタイン (Ekstein) とハング (Huang) によってなされた[71]。ハングは不純物のひずみ場による X 線散漫散乱の計算を行うことにより、逆格子点近傍に散漫散乱 (Huang 散乱) が生ずることを指摘した。これまでに多くの "Huang" 散乱に関する研究が行われている。BCC 金属の Mo, Nb や HCP 金属の Zn, Cd, Mg 等で 5K において電子線照射を行った際の "Huang" 散乱が測定されている[73,74]。結果は Mo では (110) 方向に "Split" した格子間原子であり、Zn では c 軸方向に "Split" していることが報告されている[74]。Nb, Mg, Cd では格子間原子は 5K の電子線照射で、すでにクラスターが形成されている報告もある。

### 2.9 電子スピン共鳴 (ESR)

#### 2.9.1 電子スピンと磁気モーメント

原子内の電子の軌道運動を記述する量子数は主量子数 ( $n$ )、軌道角運動量量子数 ( $l$ )、磁気量子数 ( $m_l$ ) の三つのである。しかし、原子が不対電子をもつような場合にはスピン量子数 ( $s$ ) を加えなければならない。スピン運動に対するスピン角運動量  $\mathbf{S}$  と、スピンの付随して自転による磁気モーメント  $\mu_s$  の間には次の関係がある。

$$\mu_s = -g_e \mu_B \mathbf{S} \quad (2.80)$$

ここで  $\mu_B$  はボーア磁子 (Bohr magneton) であり、"g" は g 因子または g 値とよばれる。"- " 符号は、スピン角運動量  $\mathbf{S}$  と磁気モーメント  $\mu_s$  が反対向きであることによる。ボーア磁子は水素原子の軌道運動に起因する磁気モーメントで、その値は  $\mu_B = 9.27408 \times 10^{-27} \text{ (JT}^{-1}\text{)}$  である。

g 値は自由電子については  $g_e = 2.00320$  であるが、一般には電子スピンが置かれた磁気的環境に依存した値になるから、g 値は電子スピン共鳴の重要なパラメータである。電子の自転面に対して、垂直な (z 軸) 向きのスピン角運動量  $\mathbf{S}$  の成分は  $S_z = \pm(1/2)\hbar$  であるから、 $g_e = 2.0$  とおけば (2.80) から次が得られる[77,78]。

$$\mu_s(\alpha) = -\mu_B, \quad \mu_s(\beta) = +\mu_B \quad (2.81)$$

### 2.9.2 共鳴条件とゼーマン分裂

スピンによる磁気モーメントは、外部磁場によりエネルギー準位が分裂する。外部磁場  $H$  の中ではスピンのエネルギーは、次のように与えられる。

$$U_S = -\mu_S \cdot H = g_e \mu_B \mathbf{S} \cdot H \quad (2.82)$$

$H$  を  $z$  軸方向にとるとスピン角運動量  $\mathbf{S}$  の  $z$  成分  $S_z$  は、電子の  $\alpha$ ,  $\beta$  スピンに対する磁気量子数  $m_s = +1/2$ ,  $m_s = -1/2$  によって (2.82) から、

$$U_S(\alpha) = +\frac{1}{2} g_e \mu_B H, \quad U_S(\beta) = -\frac{1}{2} g_e \mu_B H$$

$$\Delta E = U_S(\alpha) - U_S(\beta) = g_e \mu_B H_0 \quad (2.83)$$

が得られる[79]。これは外部磁場がないとき縮退していたスピンのエネルギーが、磁場  $H_0$  で分裂するゼーマン分裂 (Zeeman split) を示す。  $\Delta E = h\nu$  の電磁波を照射すると (2.83) は、

$$h\nu = g_e \mu_B H_0 \quad (2.84)$$

となる[80]。これを共鳴条件という。図 2.13 にゼーマン分裂と共鳴条件の関係を示した。

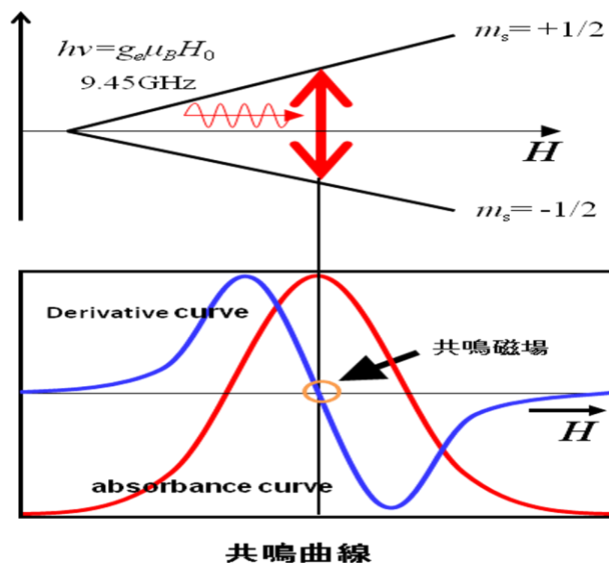


図 2.13 ゼーマン分裂と共鳴条件

### 2.9.3 スピン - 軌道相互作用と $g$ 値

電子の全体のハミルトニアンは、原子やイオンが置かれた電氣的ポテンシャル場 (結晶場) による 1 次の摂動ハミルトニアンの他に、「スピン - 軌道相互作用」による部分と外部磁場のゼーマン相互作用による 2 次の摂動ハミルトニアンを含む。1 次の摂動ハミルトニアンと 2 次

の摂動ハミルトニアンは、それぞれ次のように表す。

$$H_0 = g_e \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} \quad (2.85)$$

$$H_{LS} + H_{Ze} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \mu_B (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) \cdot \mathbf{H} \quad (2.86)$$

ここで、 $\lambda$ は「スピン - 軌道相互作用」定数である。ここで次のようなテンソル、

$$\Lambda = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathbf{L} | n \rangle \langle n | \mathbf{L} | 0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (2.87)$$

を定義すると、(2.85) と (2.86) から全体のハミルトニアンは次のようになる[81]。

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_{LS} + H_{Ze} \\ &= \mu_B \mathbf{S} \cdot (g_e \mathbf{1} - 2\lambda \Lambda) \cdot \mathbf{H} - \lambda^2 \mathbf{S} \cdot \Lambda \cdot \mathbf{S} + \mu_B \mathbf{H} \cdot \Lambda \cdot \mathbf{H} \end{aligned} \quad (2.88)$$

(2.88) の第1項は、( $g_e \approx 2$ )によって

$$g = g_e \mathbf{1} - 2\lambda \Lambda = 2(1 - \lambda \Lambda) \quad (2.89)$$

となる。これはランダウの  $g$  因子と呼ばれ、「スピン - 軌道相互作用」による有効  $g$  値である。

(2.86) から、「スピン - 軌道相互作用」のハミルトニアンは次のようになるから、

$$H_{LS} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} \lambda (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) \quad (2.90)$$

定数  $\lambda$  は亜殻の電子数  $n$  によって、(2.88) から次のようになる。

$$\left. \begin{array}{l} \text{Less than half } (n < 2l+1, J = |L-S|), \quad H_{LS} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \lambda LS \quad \therefore \lambda > 0 \\ \text{More than half } (n > 2l+1, J = L+S), \quad H_{LS} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = -\lambda LS \quad \therefore \lambda < 0 \\ \{n = 2l+1, n = 2(2l+1), L=0\}, \quad H_{LS} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \lambda LS \quad \therefore \lambda = 0 \end{array} \right\} \quad (2.91)$$

自由電子の場合も  $L=0$  であるから  $\lambda = 0$  となる。表 2.3 は主な  $3d^n$  イオンの  $\lambda$  をまとめたものである[82]。

表 2.3 主な  $3d^n$  イオンのスピン - 軌道相互作用定数  $\lambda$

$n$	イオン	$\lambda$ (cm <sup>-1</sup> )	$n$	イオン	$\lambda$ (cm <sup>-1</sup> )
1	Ti <sup>3+</sup> , V <sup>4+</sup>	154	6	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup>	-100
2	V <sup>3+</sup>	104	7	Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>3+</sup>	-180
3	V <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	87	8	Ni <sup>2+</sup>	-335
4	Cr <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup>	57	9	Cu <sup>2+</sup>	-850
5	Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	—	10	Zn <sup>2+</sup>	—



(2.89) と (2.91) によって、ランダウの  $g$  因子と自由電子の  $g_e (= 2.002316)$  との比較は、次のようになる。

$$\begin{aligned} \text{Less than half } (J = |L-S|), \quad g < g_e \\ \text{More than half } (J = L+S), \quad g > g_e \end{aligned} \quad (2.92)$$

本研究では ESR スペクトルから、Zn 薄膜の  $g$  値の測定を行う。 $g$  値が正確に決定された標準試料 (normal) と測定試料 (sample) に同一の電磁波を照射し共鳴条件を比較すれば、(2.84) から次の関係が得られる。

$$h\nu = g_{normal}\mu_B H_{normal} = g_{sample}\mu_B H_{sample} \quad (2.93)$$

$H_{normal} - H_{sample} = \Delta H$  とおけば、測定試料の  $g_{sample}$  は次で与えられる。

$$g_{sample} = \frac{H_{normal}}{H_{sample}} g_{normal} \cong g_{normal} + \frac{g_{normal}\Delta H}{H_{normal}} \quad (2.94)$$

この手法は、第 5 章、5.3.2 項で用いることにする。

## 2.10 結晶場による電子軌道

### 2.10.1 結晶場のポテンシャルと $d$ 軌道の分離

結晶中で磁性イオンが周りのイオンから受けるクーロンポテンシャルを、結晶場ポテンシャルと呼び次のように表される。

$$V(r) = \sum_n \frac{e_n}{|r - R_n|} \quad (2.95)$$

また、磁性イオンの価電子の座標  $r$  と球面調和関数  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  を用いて、次のように与えられる。

$$V(r) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k A_{km} r^k Y_{km}(\theta, \varphi) \quad (2.96)$$

ここで、 $A_{km}$  は周りのイオンの配列によって求められ、 $k=1, 2, 3, 4 \dots$  は結晶場の対称性を表す次数である。

孤立した磁性イオンが六つのイオンによる正八面体の中心にあり、周りのイオンが立方対称性を満たすとき、結晶場ポテンシャルは四次の立方称の場として次のように表記される[80]。

$$V^{(4)}(r) = \frac{15}{4\sqrt{\pi}} A_{4,0} \left( x^4 - y^4 - z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) \quad (2.97)$$

$$A_{4,0} = -\frac{4\pi Ze}{9} \frac{1}{a^5} \frac{21}{2\sqrt{4\pi}} \quad (2.98)$$

しかし、正方対称性のように磁性イオンを取り囲む正八面体が、 $z$  軸方向に伸縮している場合には、次のような二次の結晶場も存在する。

$$V^{(2)}(r) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} A_{2,0} (3z^2 - r^2) \quad (2.99)$$

孤立した原子の波動関数は  $d$  電子では五重に縮退しているが、結晶中では結晶場のポテンシャル、(2.97) と(2.99) によって分離する。 $d$  電子の波動関数内の球面調和関数は複素関数であるが、これらの一次結合によって五つの独立な軌道関数（実関数）をつくる[83]。これらの軌道関数と軌道面または軌道方向、および縮退軌道の相関は、

$$\left. \begin{array}{l} d_{xy} (x - y \text{ 面}) \cdots \cdots \varphi_{\zeta} = xy \cdot f(r) \\ d_{yz} (y - z \text{ 面}) \cdots \cdots \varphi_{\eta} = yz \cdot f(r) \\ d_{zx} (z - x \text{ 面}) \cdots \cdots \varphi_{\xi} = zx \cdot f(r) \end{array} \right\} t_{2g} \text{ 軌道} \quad (2.100)$$

$$\left. \begin{array}{l} d_{x^2-y^2} (x \text{ 軸} - y \text{ 軸方向}) \cdots \cdots \varphi_v = \frac{1}{2} (x^2 - y^2) f(r) \\ d_{z^2-r^2} (z \text{ 軸方向}) \cdots \cdots \varphi_v = \frac{1}{2\sqrt{3}} 3(z^2 - r^2) f(r) \end{array} \right\} e_g \text{ 軌道} \quad (2.101)$$

で与えられる。ただし(2.100) と(2.101) の  $f(r)$  は、次のとおりである。

$$f(r) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{R(r)}{r^2}$$

また、縮退した  $d_e$  軌道と  $d_y$  軌道のエネルギーは、次のように求められている。

$$\left. \begin{array}{l} e_g = E_0 - \frac{4}{35} eC \int_0^\infty r^4 |R(r)|^2 r^2 dr \\ t_{2g} = E_0 + \frac{8}{105} eC \int_0^\infty r^4 |R(r)|^2 r^2 dr \end{array} \right\} \quad (2.102)$$

ここで、 $E_0$  は孤立イオンのエネルギーである。 $C$  は負であるから、 $e_g$  軌道は  $t_{2g}$  軌道よりエネルギーが高いことになる。[84]

### 2.10.2 ヤン - テーラー効果

前項で論じた結晶場による  $d$  軌道のエネルギーの分離は、 $\text{CuO}_2$  面をもつ銅酸化物で確認できる[85]。図 2.14 にその概要を示した。

$\text{CuO}_2$  面は  $\text{Cu}^{2+}$  が  $(3d)^9$ 、 $\text{O}^{2-}$  が  $(2p)^6$  の電子配置であるため、 $\text{Cu}$  の  $3d_{x^2-y^2}$  軌道は電子が一つ不足した状態となる。 $\text{Cu}^{2+}$  の  $3d$  電子は、 $3d_{xy}$  ( $x$ - $y$  面)、 $3d_{yz}$  ( $y$ - $z$  面)、 $3d_{zx}$  ( $z$ - $x$  面) および、 $3d_{x^2-y^2}$  ( $x$  軸と  $y$  軸方向)、 $3d_{z^2-r^2}$  ( $z$  軸方向) の軌道をとる。これらの軌道は孤立イオンの状態では五重に

縮退しているから同じエネルギー準位である。しかし、結晶内では Cu を囲んで八面体配位している酸素の影響を受け、(2.101) が示す  $(3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2-r^2})$  は配位子の酸素方向を向いた  $\sigma$  結合の  $e_g$  軌道をつくる。一方、(2.100) が示す  $(3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{zx})$  は配位子の方向を直接に向いていない  $\pi$  反結合の  $t_{2g}$  軌道をつくる。そのため五重に縮退していた  $3d$  軌道は、 $\sigma$  軌道の  $e_g$  ( $3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2-r^2}$ ) と  $\pi$  軌道の  $t_{2g}$  ( $3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{zx}$ ) の二つの準位に分裂したバンド構造をとる[80,86]。これが結晶場による影響である。

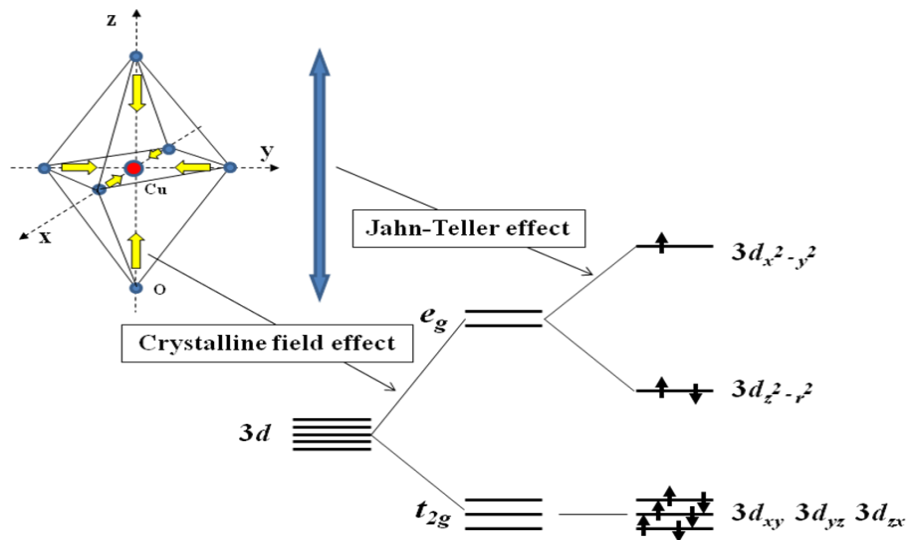


図 2.14 結晶場効果とヤン・テラー効果の影響 ( $\text{CuO}_2$ )

孤立イオンでは電子軌道が縮退している。しかし、縮退した電子状態が現れるときにはその縮退を壊す基準振動状態が存在し、分子の幾何学的配置は不安定になる。その結果、振動座標に沿う変形によって構造の対称性が低下し、系のエネルギーも高対称性のときより安定になる。これを静的ヤン・テラー効果 (Jahn-Teller effect) という[87]。イオンの幾何学的構造が低下して対称性が崩れることを、ヤン・テラー歪み (Jahn-Teller distortion) という。

静的ヤン・テラー効果は、原子核の運動エネルギーを考慮に入れない概念である。この例として図 2.15 の (a) に示した  $\text{AB}_4$  タイプ ( $D_{4h}$ ) の平面分子を考える。 $D_{4h}$  に属する結晶は、 $d$  電子の波動関数の向きに対応した五つの振動モードをもつ。このうち、 $e_g$  軌道の  $d_{x^2-y^2}$  波動関数と  $d_{z^2-r^2}$  波動関数は、周囲のイオンの方向に向いているため振幅が大きい[88]。すなわち、 $D_{4h}$  対称性の  $E_g$  電子状態 (二重縮退) は、図に矢印で示した  $B_{1g}$  振動モードが結合してヤン・テラー変形が生じる。ここで基底状態の  $e_g$  軌道のエネルギーを  $E_0$ 、 $B_{1g}$  振動の基準点を  $Q$ 、振動の弾性定数を  $K$ 、ヤン・テラーエネルギーを  $E_{JT}$ 、パイブロンニック相互作用の結合定数を  $a$  とすれば、二重に縮退した  $E_g$  の断熱ポテンシャルは次のように与えられる。

$$\left. \begin{aligned} U^+(Q) &= E_0 + \frac{1}{2}KQ^2 - aQ = E_0 + \frac{1}{2}K(Q-Q_0)^2 - E_{JT} \\ U^-(Q) &= E_0 + \frac{1}{2}KQ^2 + aQ = E_0 + \frac{1}{2}K(Q+Q_0)^2 - E_{JT} \end{aligned} \right\} \quad (2.103)$$

ただし (2.103) の  $Q_0$  と  $E_{JT}$  は、次のとおりである。

$$Q_0 = \frac{a}{K}, \quad E_{JT} = \frac{a^2}{2K}$$

したがって、図 2.16 に示したように  $U^\pm$  は、 $Q = \pm Q_0$  で最小値をとり、 $Q_0$  に対応した図 2.15 (b) と、 $-Q_0$  対応した図 2.15 (c) の変形構造がエネルギー的に安定になる。いずれの変形構造もエネルギー的に等価で等しい確率で発現する。そこで、核の運動エネルギーを変えれば、系はいずれかの変形構造をとり得る。ESR のスペクトルはどちらの構造であるかで異なるので、ヤン・テラー歪みは実験によって観測可能である。

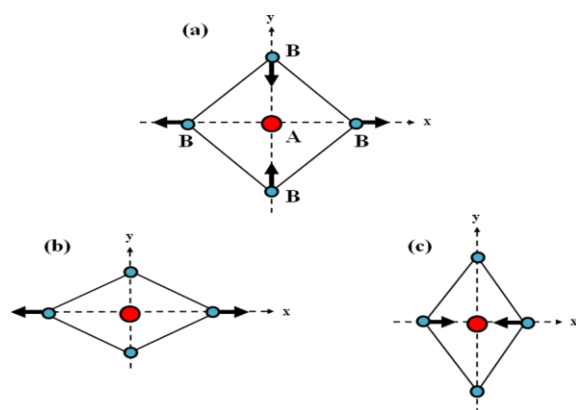


図 2.15  $AB_4$  タイプ平面分子の  $B_{1g}$  振動

- (a)  $B_{1g}$  基準振動モード  
 (b), (c)  $E_g$  電子状態（二重縮退）と  
 $B_{1g}$  振動モードの結合

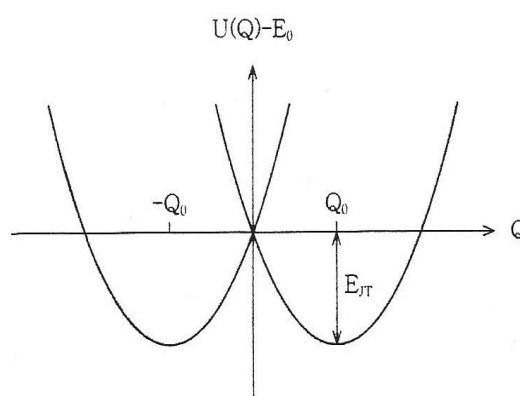


図 2.16  $B_{1g}$  振動モードの断熱ポテンシャル

ここまでの静的ヤン・テラー効果に対して、原子核の運動エネルギーを含めたヤン・テラー効果を動的ヤン・テラー効果と呼ぶ[89]。温度の上昇によって核の運動エネルギーが、図 2.16 の  $E_{JT}$  よりも大きくなると、系は  $Q_0$  と  $-Q_0$  のサイト間を容易に移るようになる。この結果、一つの分子で異なる配置が等しい確率で発現されるため、見かけ上分子変形が生じていないように見える。

動的ヤン・テラー効果で重要なことは、電子と核振動を合わせた系を電子の波動関数と核の波動関数の積で表すことはできない。このように動的ヤン・テラー効果では、結晶の電子の軌道角運動量と核の振動による角運動量とのバイブロニック相互作用

(vibronic-interaction) が生じる。パイブロニック状態では、電子はヤン - テーラー歪みのない場合に比べて移動度が減少し、実効的な質量が大きくなるため ESR の  $g$  値は小さくなる[90]。この現象はハム効果 (Ham effect) と呼ばれ、結晶の不純物に関する ESR や光吸収の実験で観測される。

### 2.10.3 $d$ 軌道の反強磁性的秩序

$\text{CuO}_2$  面の軌道は図 2.17 のように、Cu の  $3d_{x^2-y^2}$  軌道と O の  $2p_\sigma$  軌道からなる混成軌道を形成する。また、 $\text{CuO}_2$  面の電子状態は、 $\text{Cu}^{2+}(3d)^9$  の  $3d_{x^2-y^2}$  バンドが半分だけ埋まった状態であるから金属的な性質を示すはずである。しかし、実際には伝導性はなく絶縁体として振舞う。これは、電子間に強い相関が働いているためで、このような系を強相関電子系と呼ぶ[91]。

伝導が起こるには、 $3d_{x^2-y^2}$  の電子が Cu サイト間を飛び移らなければならない。強相関電子系では二電子が同一サイトにいると電子間に強いクーロン相互作用が働いて伝導が起こるための電子の飛び移りが抑制され、電子は各 Cu サイトに局在する。このように大きな電子相関によって、Cu の  $3d$  バンドは電子で満たされた下部ハバードバンドと空の上部ハバードバンドの二つに分裂し、その間にモット - ハバードギャップ(Mott-Hubbard gap)を形成する。したがって、本来電気伝導があるはずの銅酸化物の母物質は絶縁体の状態になる。この結果、Cu サイトには一つの正孔と  $3d_{x^2-y^2}$  軌道にスピン  $1/2$  をもった局在電子が存在し、磁性イオンになり母物質に反強磁性的秩序が現れる。

図 2.17 (a) の Cu サイト上の  $S=1/2$  のスピンの反強磁性的秩序は、O サイトの二つの電子のスピンの効果による。O サイトは電子が詰まっているので見かけ上二つのスピンが反平行状態になっている。図 2.17 (b) に示したように、O サイトのスピンを介して隣接する Cu サイトのスピンの相互作用する。これを超交換相互作用という[91]。

超交換相互作用は、本研究の Zn エキシマーに見いだされている反強磁性的な結晶成長パターンの考察に深い示唆を与える。

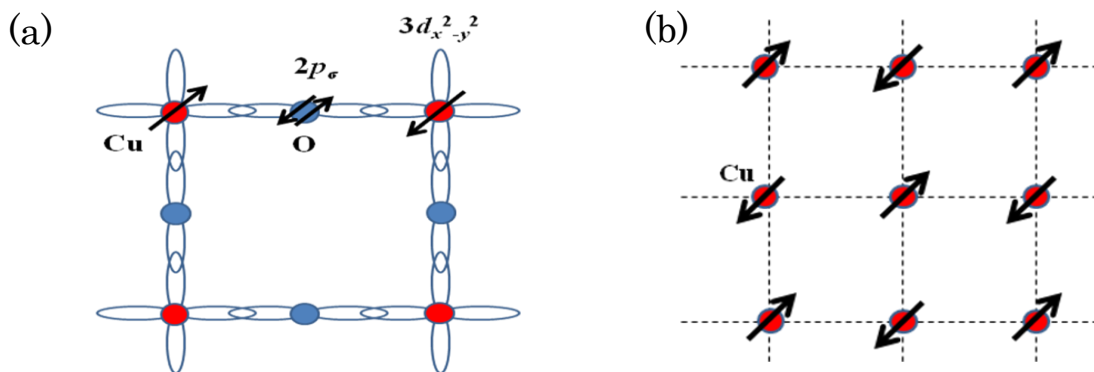


図 2.17  $d$  軌道とスピンによる反強磁性的秩序

## 第3章 実験装置および実験

### 3.1 実験の理念

一般的なプラズマアークデポジション (plasma arc-deposition) 法は、高エネルギーの荷電粒子の照射によって、原子へのノックオンやカスケードによる欠陥の生成、消滅など材料に物性変化を与える手法である。

本実験は入射電子エネルギーを連続的に変化させ、基板の電荷密度、結晶核のサイズや密度などの初期条件を制御し、凝縮過程に量子力学的メカニズムを見いだそうとするものである。したがって、一般的なアークデポジション法とは異なる手法である。

その理念は、次のとおりである。

#### (1) 絶縁基板のバイアス依存性

一般に絶縁基板を用いたプラズマアークデポジションでは、基板のバイアス依存は見出されない。本実験は入射電子の照射によって亜鉛原子を正負のイオンし、同時に基板表面にポテンシャル場を形成する。このポテンシャル場は、イオン再結合の反応空間として重要なはたらきをする。基板のバイアスに依存するイオン再結合による気相成長法は、本実験の最大の特徴である。

#### (2) 反応場としての表面相

イオン再結合が量子力学的過程を支配するためには、反応のホストとなるイオンを特定しなければならない。本実験では  $Zn^+$  イオンを気相中に、 $Zn^-$  イオンを基板表面の表面相 (surface phase) 内に配置した。表面相は二次元の固相、液相、気相の特性を持つ二次元の流動層であり、厚さは3原子層程度 (1nm) と仮定する。凝縮の量子力学的過程は表面相内でのイオン再結合に伴うエネルギー変換過程として確認できる。

## 3.2 実験装置

### 3.2.1 装置の構成

図3.1は本研究室が独自に開発した透過電子電流を”in-situ”測定する透過電子分光システムと電子アシスト成膜を行う “physical vapor-deposition”(PVD) 装置である。その構成は45° 間隔に五つの入出力ポートを配置している。それらは熱電子放出用の電子銃、蒸着原料 (亜鉛) の加熱セル、ビューイングポート、マスフローコントローラによる Ar ガスならびに  $O_2$  ガス入力の各ポートである。入出力ポートにはモータで制御できるスリットを取り付け、入射電子や入射ガスを遮断している。また、残留ガスや回転機構によるパーティクルの発生を防ぐため、分子ポンプによる差動排気によって真空度を上げている。

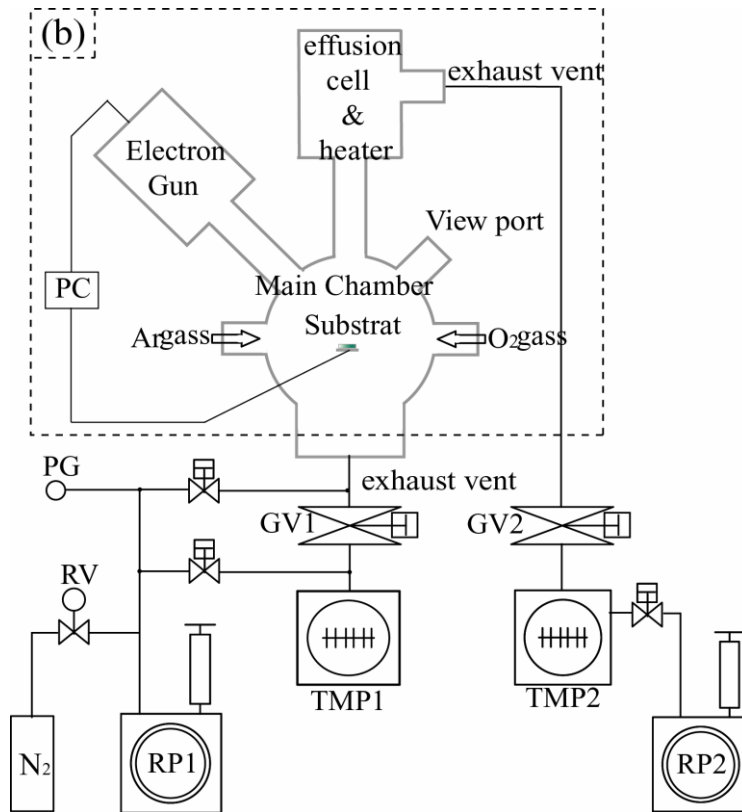


図 3.1 装置の概要図

### 3.2.2 仕様

#### (1) チャンバー

チャンバーは、図 3.1 に示すロータリーポンプ 1 (RP1) とターボ分子ポンプ (TMP1) によって約 10 時間の排気を行い、 $5.0 \times 10^{-7}$  Torr 程度の真空到達度を実現している。電子銃は亜鉛の原料ポートと  $45^\circ$  に、さらに基板面に対して  $45^\circ$  の角度に設定されている。

#### (2) 電子源

図 3.2 は、透過電子分光一体型蒸着システムの模式図である。電子源には、走査型電子顕微鏡 (SEM) などに利用するヘアピン型タングステンフィラメントから放出される熱電子を用いた。フィラメント電源には定電圧電流源を使用し、フィラメント電流は  $I_F = 2.3 \sim 3.0 \text{ mA}$  の値にした。さらに、ウェーネルト電圧にはマンガン電池を用い、 $V_W = 9.6 \text{ V}$  とした。電子銃から放出された熱電子は基板の電極にかけたバイアス電圧 ( $V_B = 0 \sim 240 \text{ eV}$ ) によって加速され、基板面積より広い範囲を照射する。

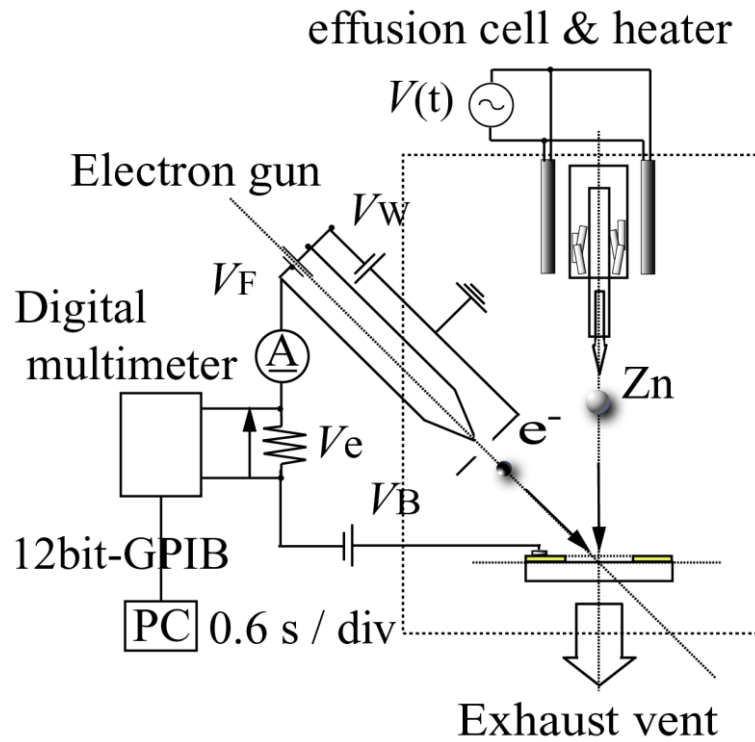


図 3.2 透過電子分光評価一体型蒸着システムの概念図

### (3) 絶縁基板

図 3.3 に示した基板には、酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を用いた (縦:10.2 mm, 横:14.8 mm, 厚さ:1.5 mm)。基板の周辺には透過電子電流の電極として、Au のガードリングを  $1000 \text{ \AA}$  の厚さに真空蒸着させた。ガードリングによって、基板の絶縁部の内径は  $\phi 6.5 \text{ mm}$  になるようにした。なお Zn 原子と入射電子の角度は  $45^\circ$  に固定しているが、基板は回転できる機構のため、基板面に対する電子の入射角は  $\theta = 0 \sim 90^\circ$  で可変である[1,2]。

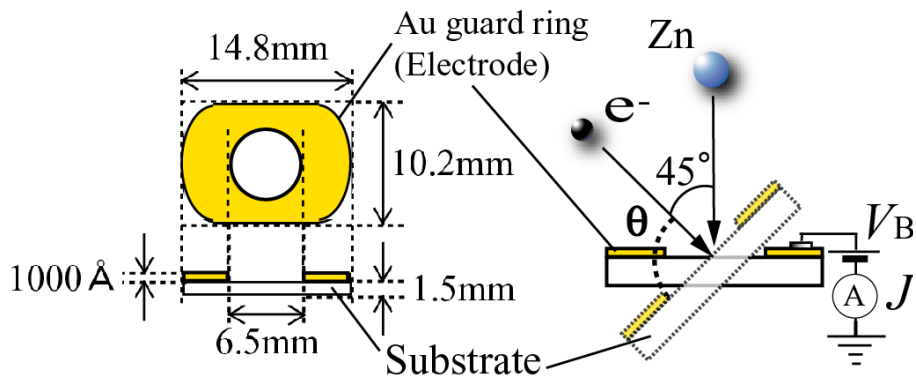


図 3.3 基板と Zn の入射原子および入射電子の概念図



### 3.3 基板

#### 3.3.1 基板の電荷分布と容量

基板の帯電量は Au のガードリングにかけるバイアス電圧と静電容量に依存し、静電容量は基板のサイズに依存する。本実験ではマイクロな基板 ( $\phi 2\sim 5\text{ nm}$ ) の帯電をシミュレートし、その結果から実際の基板 ( $\phi 6.5\text{ mm}$ ) の静電容量を求めた。図 3.4 は、基板に 1453 個の電荷を分布させたときの帯電のシミュレーションである。

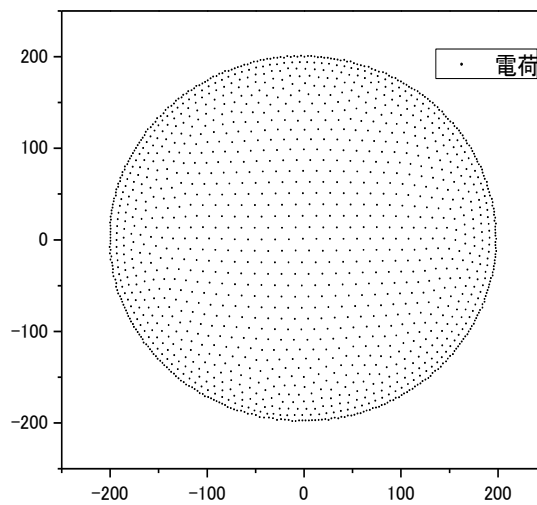
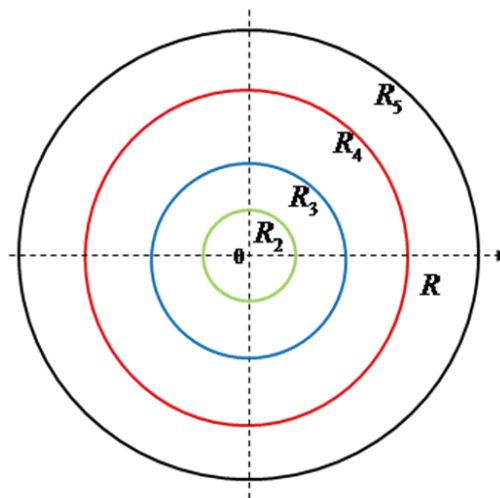
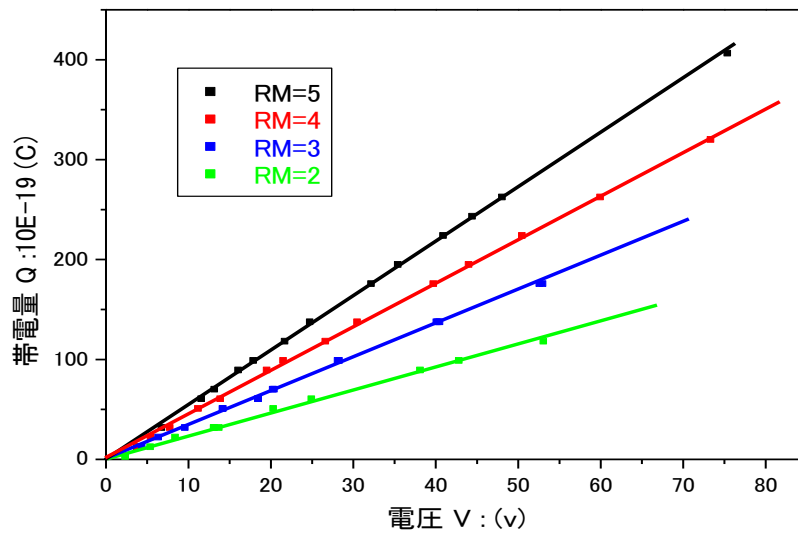


図 3.4 帯電のシミュレーション (電荷数, 1453 個)

電荷は基板を等電位に保つように分布するため、境界条件によって周辺部の電荷密度が高くなっている。電荷分布の関数は、本節の 3.3.2 項で論じる。



(a) 基板の半径 ( $\phi 2\sim 5\text{ nm}$ )



(b) 基板の帯電量と電圧

図 3.5 基板の半径と帯電量

図 3.5 は基板の半径 ( $\phi 2 \sim 5 \text{ nm}$ ) を変化させた場合、基板の帯電量と電圧の相関を示したもので、これらの間には  $Q = CV_B$  の関係がある。ここで、勾配  $C$  は基板の電気容量である。さらに、図 3.6 は勾配 (電気容量)  $C$  と基板の半径との相関を示している。図から基板の電気容量は、半径に比例していることが分かる。

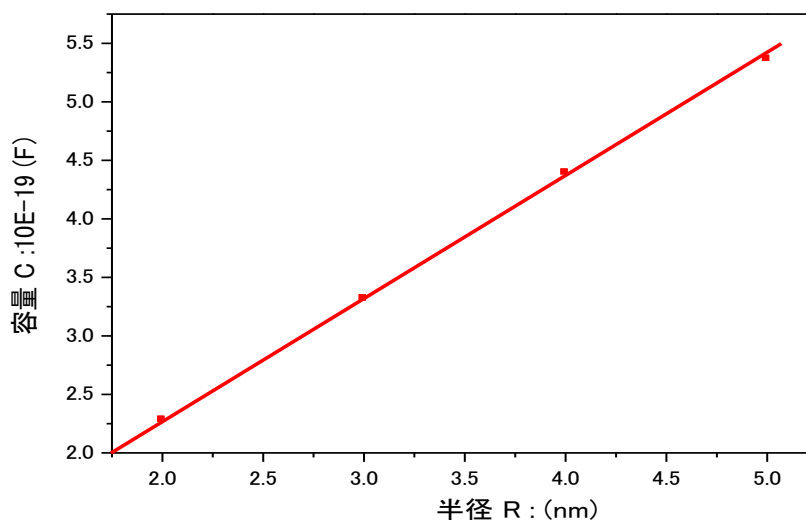


図 3.6 基板の半径と電気容量

図 3.6 から容量  $C$  と半径  $R$  の間には  $C = C_0 R$  の関係が成り立つ。これによって、基板容量の比例定数として、 $C_0 = 1.104 \times 10^{-19} \text{ F/nm}$  の値を得る。この値は正確に  $4\pi\epsilon_0$  に等しいことから、基板の容量は半径  $R$  の球の容量に等価で、次のように与えられる[3]。

$$C = 4\pi\epsilon_0 R \quad (3.1)$$

### 3.3.2 基板の電荷密度と電荷距離

イオン再結合や薄膜の形成には、基板の電荷密度が重要な要素になる。シミュレーションの結果、(3.1) に示したように基板の容量は同一半径の球の容量に等しいことから、余緯度法を用いてその電荷密度を示すことにする。

半径  $R$  の球の電圧が  $V$  のとき帯電量  $Q$  と電荷数  $N$  は、(3.1) を用いて次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} Q &= Ne = CV = 4\pi\epsilon_0 RV \\ N &= \frac{4\pi\epsilon_0 R}{e} \end{aligned} \right\} \quad (3.2)$$

電荷は球面に一様に帯電するから、電荷密度は  $N/4\epsilon_0 R^2$  である。球面の電荷分布を正射影したものが、半径  $R$  の円盤すなわち基板の電荷分布である。図 3.4 にシミュレートしたとおり周辺部の電荷密度は中心部よりも高くなる。この電荷密度  $\sigma$  を余緯度法によって表せば、

$$\sigma = \frac{N}{2\pi R(R^2 - r^2)^{1/2}} \quad (3.3)$$

となる[4]。(3.3) に(3.2) を用いると半径  $R$  の円形基板の電荷密度は、中心からの位置  $r$  に依存し(3.4) のように表記できる。また、電荷距離は (3.5) で与えられる。

$$\sigma = \frac{2\epsilon_0 V}{e(R^2 - r^2)^{1/2}} \quad (3.4)$$

$$d = \left(\frac{1}{\sigma}\right)^{1/2} = \left[\frac{e(R^2 - r^2)^{1/2}}{2\epsilon_0 V}\right]^{1/2} \quad (3.5)$$

図 3.7 の計数線は図 3.4 の半径方向の分布をカウントしたものであり、関数線は(3.4) を表している。表 3.1 は本実験で用いた基板の電荷密度と電荷距離を、(3.4) および (3.5) から求めたものである。基板の周辺部の電荷密度は中心部に比べ 10 倍程度大きく、電荷距離は中心部に比べて 3 分の 1 程度に小さくなることが分かる。

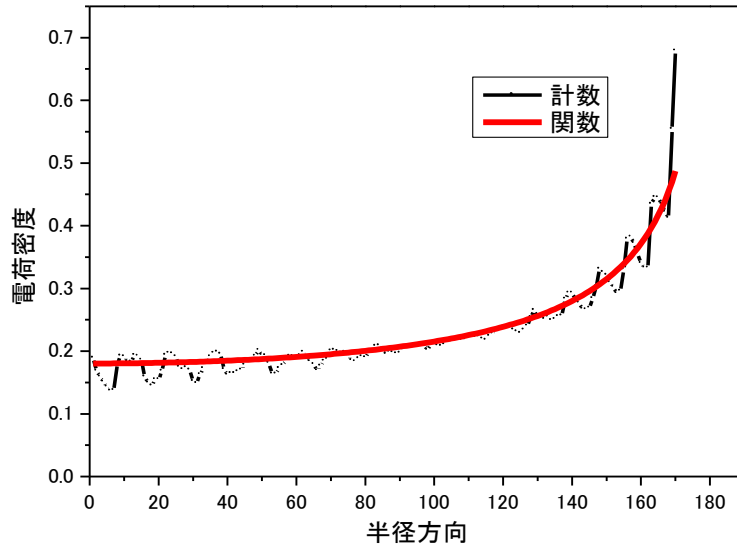


図 3.7 基板の電荷密度 (基板の直径  $R = 6.5\text{mm}$ )

表 3.1 電荷密度と電荷距離

バイアス	電荷密度 (個/ $\text{mm}^2$ )		電荷距離 (mm)	
	中心部	周辺部	中心部	周辺部
90 V	$3.061 \times 10^6$	$3.904 \times 10^7$	$5.715 \times 10^{-4}$	$1.600 \times 10^{-4}$
230 V	$7.822 \times 10^6$	$9.979 \times 10^7$	$3.575 \times 10^{-4}$	$1.002 \times 10^{-4}$

### 3.3.3 基板の電位と電界

基板の電位は個々の電荷の電位を全電荷にわたって重ね合わせたものである。図 3.8 に示すように、電荷  $j$  の近傍  $r_{i,xyz}$  の基板表面の電位  $V(r)$  は、 $j$  以外の電荷による重ね合わせの値  $V_0$  に  $j$  自体の電位が加わるから、次のように与えられる。

$$\left. \begin{aligned}
 V(r) &= \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{1}{|r_i - r_j|} \approx V_0 + v(r) \\
 v(r) &\approx \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|}
 \end{aligned} \right\} \quad (3.6)$$

(3.6) の  $V_0$  はバイアス電圧に相当する連続的な電位であるが、 $V(r)$  は個々の電荷による局在的な電位である[5]。

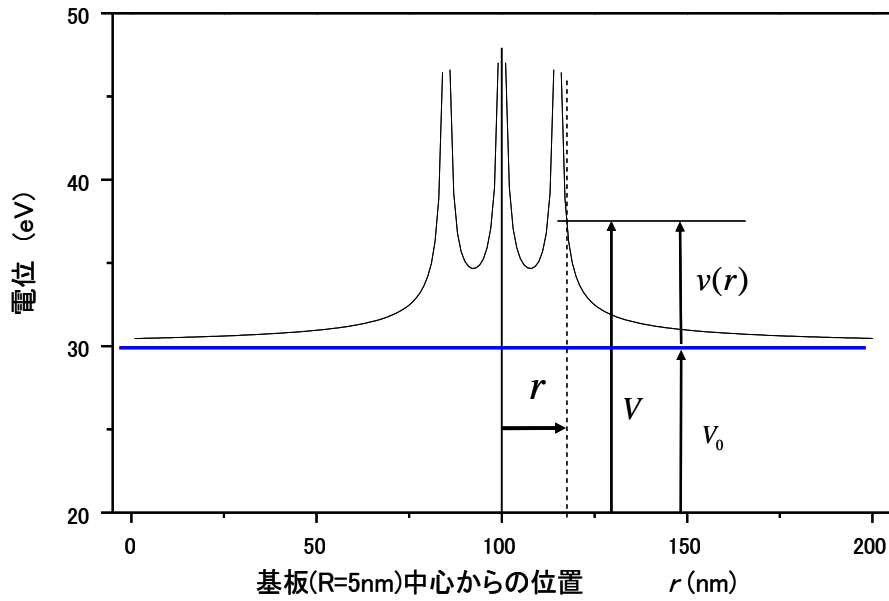


図 3.8 基板表面の電位

基板の電界は (3.6) の  $grad(V_0)$  がゼロであることから,

$$E(r) = -grad(V_0) - grad\{v(r)\}$$

$$= -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} grad\left(\sum_j \frac{1}{|r_i - r_j|}\right) \quad (3.7)$$

である。図 3.9 は基板中心の電荷近傍の電界をシミュレートしたもので、(3.7)によって電荷に近い ( $r_i \approx r_j$ ) ほど電界が大きくなることを示している。

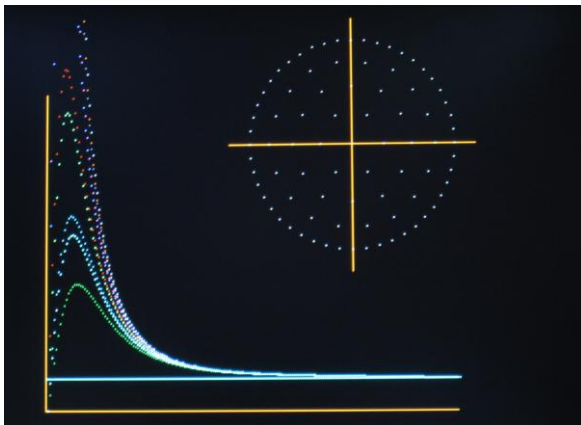


図 3.9 基板中心の電荷近傍の電界

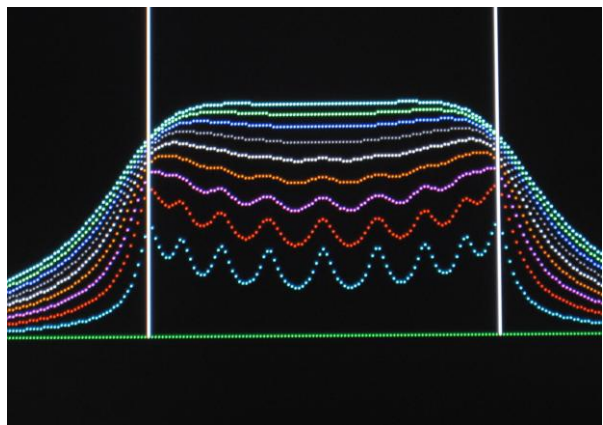


図 3.10 基板からの高で変化する電界

一方、図 3.10 は基板からの高さで変化する電界をシミュレーションしたもので、基板からの高さが高くなるに伴い、電界は一様になることが分かる。また、電荷  $j$  はクーロン力の基板方向の成分がゼロになるように配置するから、

$$F_{//}(r) = -eE_{//}(r) = e \sum_j \text{grad}(V_0) = 0 \quad (3.8)$$

となる。したがって、電荷が存在する位置では、基板の電界の水平成分はゼロである。

$$E_{//}(r) = - \sum_j \frac{e \cdot r_j}{4\pi\epsilon_0 r_j^3} = 0 \quad (3.9)$$

もちろん基板上の電荷は、熱力学的な振動のエネルギーをもつことから、基板の各点のまわりに調和振動をしている[5,6]。

### 3.4 基板の境界条件

#### 3.4.1 反応空間

図 3.11 は、基板近傍の反応空間の概念図である。酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 基板は、入射電子のバイアス電圧を与えるための Au フィルムを備えている。半径  $R$  の絶縁部に帯電した電子は負の電場を形成する。絶縁部のポテンシャルは負であるが、その絶対値はバイアスのポテンシャル  $eV_B$  に等しい。

基板の絶縁部による負の電場の大きさは、次のように与えられる。

$$E_{negative} = \frac{\sigma\pi R^2}{4\pi\epsilon_0 R_{cri}^2} = \frac{C_0 R V_B}{4\pi\epsilon_0 R_{cri}^2} \quad (3.10)$$

一方、Au フィルムによる正の電場は一様電界であるから、電子源の高さ  $h$  を用いて次のように表される。

$$E_{positive} = \frac{V_B}{h} \quad (3.11)$$

クリティカルポイントは電界の極性が負（下向き）から正（上向き）に入れ替わる位置であり、その高さは (3.10) と (3.11) によって次のように表される。

$$R_{cri} = \left( \frac{C_0 h R}{4\pi\epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (3.12)$$

(3.12) は基板に一様に帯電した場合であるが、実際は基板の電荷分布は一様ではないので、クリティカルポイントは基板表面から一定の高さではない。

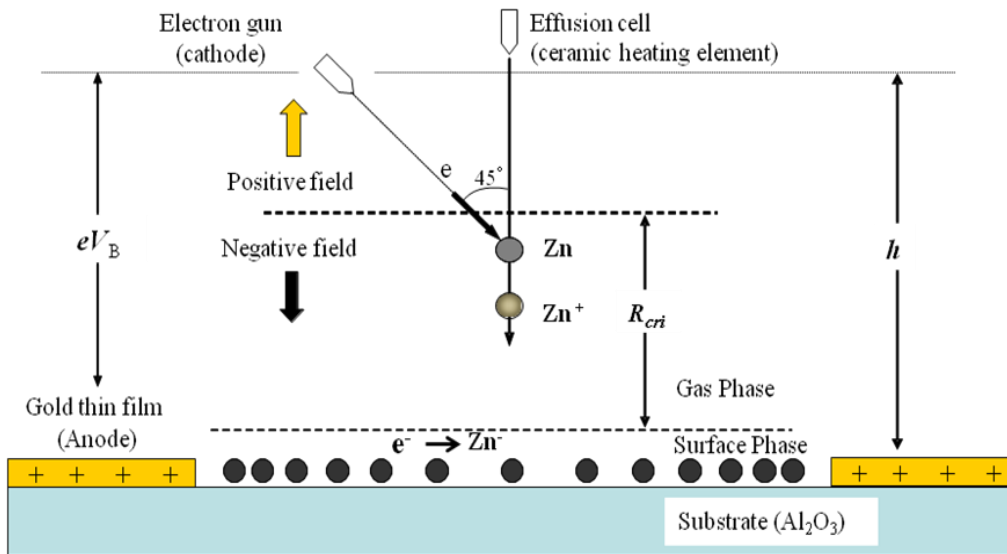
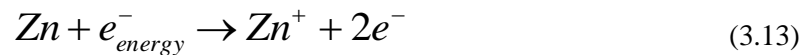


図 3.11 反応空間の概念図

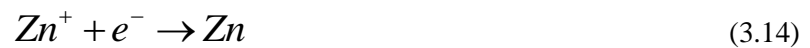
### 3.4.2 表面イオン再結合

内殻電子励起を用いた気相成長では、イオン再結合が本質的な役割を果たす。図 3.11 の反応空間でのイオン再結合とエキシマー形成の概要を示す。

“effusion cell” 内の亜鉛は加熱され真空チャンバー内に拡散していくが、電子銃からの電子による衝撃を受けて、(3.13) によって 1 価の正イオンを形成する。



この場合、電子は亜鉛の第 1 イオン化エネルギー 9.39eV よりも高いバイアス電圧で照射されなければならない。基板には予めバイアス電圧によって電子が帯電しているため、下向き（負）の電界が形成されている。したがって、リティカルポイント内で生成された正イオンは基板に達し、(3.14) によって電子を捕獲し中性の亜鉛原子として置き換わる。



さらに、電子銃から飛来した電子は基板表面で電子反発によって運動エネルギーを失い、(3.15) によって基板上的亜鉛原子に付着する。これが図 2.11 の表面相 (surface phase) に示す Zn<sup>-</sup>イオンである。



この表面相の Zn<sup>-</sup> に (3.13) で生成された Zn<sup>+</sup> が気相中から衝突し、(3.16) のイオン再結合によってエキシマーが形成される。



正負のイオンの衝突のエネルギーは基板のポテンシャルエネルギーであり、バイアス電圧によって規定される。 $\text{Zn}^+$ はこのポテンシャルエネルギーを運動エネルギーに変換し、イオン再結合によって、 $\text{Zn}^+$ と $\text{Zn}^-$ の内部エネルギーとして電子系に与えられる。したがって、エキシマー形成には離散的なエネルギー依存性が伴う。

### 3.4.3 表面相

結晶成長過程の微視的理解には、原子の挙動に対する異なった二つの概念が用いられる。その一つは入射原子の挙動であり、他の一つはグループとしての固体表面の原子の挙動である。従来の学問的認識は、この二つの物理事象の場に気相と固相を単一の界面で区別している[6]。しかし、単一の界面での衝突はロックオン衝突によって、入射粒子のエネルギーが固体表面およびバルク内の原子で複雑に散逸されるため、個々の粒子のエネルギー授受を定量的に確認することはできない。

本研究では結晶成長の場として、表面相 (surface phase) を導入した。表面相は気相と固相の界面における 1nm 程度の二次元の流動層と定義される (第 2 章の 2.5.1 項を参照)。表面相は熱学的の用語であるが、それぞれの原子の挙動に対する記述を容易にする[7]。したがって本研究でも、表面相を用いて粒子間の運動量やエネルギーの授受による凝縮過程を論じる。本研究において表面相内での凝縮過程を支配する重要な要素は、 $\text{Zn}^+$ と $\text{Zn}^-$ の電子状態である。

図 3.12 は表面相の概念図である[8]。

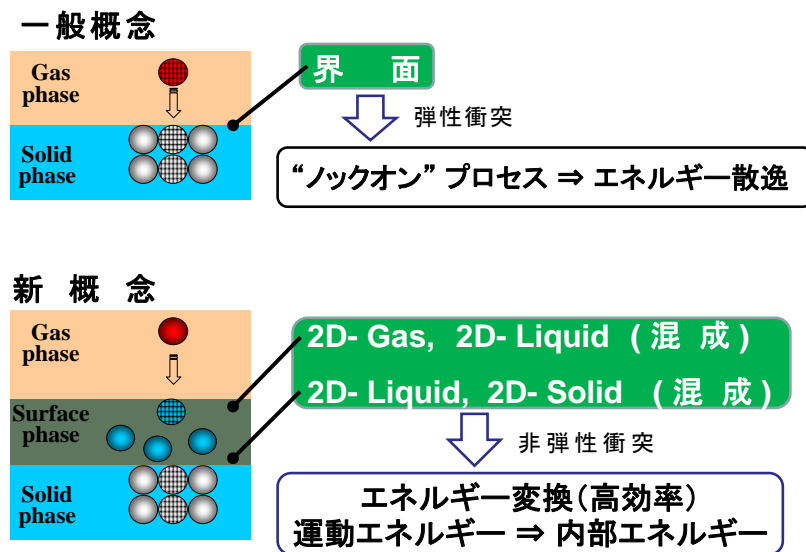


図 3.12 表面相の概念図



## 3.5 実験

### 3.5.1 成膜の条件と手順

図 3.3 に示したように、基板 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) の周辺部に透過電子電流を測定するための電極として、厚さ約  $1000\text{\AA}$  の Au のガードリングを真空蒸着した。これによって基板中心部の絶縁領域は  $\phi 6.5\text{ mm}$  である。Au ガードリングの電極には透過電子電流を取り出すため、 $\phi 0.01\text{ mm}$  の金線をインジウムでボンディングしている。

エフュージョンセルに亜鉛金属を入れ、即温型ヒーターによって  $600^\circ\text{C}$  で急加熱する。亜鉛の融点  $419^\circ\text{C}$  付近からメインチャンバーの圧力が上昇する。亜鉛を未封入の場合のエフュージョンセルの圧力変動を差し引いて亜鉛の分圧を求めた。蒸着時間を約  $1000\text{ sec}$  と見積もった。原料の亜鉛原子のビーム径の広がり、基板の位置で  $\phi 23\text{ mm}$  程度である。

入射電子はエネルギーと入射角度をベクトル量として扱える。電子の入射角度  $\theta_e$  を  $45^\circ$  に固定した場合の実験では、電子エネルギー  $E_e$  は  $0\text{ eV}\sim 240\text{ eV}$  の範囲の値を用いた。一方、入射角  $\theta_e$  を  $0^\circ\sim 90^\circ$  で可変にした場合、電子のエネルギー  $E_e$  は  $75\text{ eV}$  に固定した。表 3.2 に成膜条件を示す。

成膜は次の手順を経て行う。

- (1) 電子銃、エフュージョンセルおよび基板をセットし、RP1 と TMP1 で約 10 時間程度真空を引く。
- (2) 電子銃のフィラメント電源を入れ、フィラメント電流  $I_F$ 、バイアス電圧  $V_p$ 、基板角度を各々設定し、透過電子電流が安定するまで約 5~6 時間放置する。
- (3) セル用ヒーターのスイッチを入れる。透過電子電流、電離真空計による圧力、セル温度、基板温度をそれぞれ 0.6 秒間隔で 2 時間測定しデータを PC に取り込む。

表 3.2 成膜条件

チャンバー内圧力	$5.0 \times 10^{-7}$ Torr
エフュージョンセル温度	$600^\circ\text{C}$ 昇温時定数( $\tau=540\text{sec}$ )
基板温度	$25^\circ\text{C}$
材料 (亜鉛金属シート)	0.1 g 純度 (99.999%)
蒸着時間	1000 sec
入射電子エネルギー	$0\sim 240\text{ eV}$ 入射角 (固定 $45^\circ$ )
入射電子エネルギー	$75\text{ eV}$ 入射角 (可変 $0^\circ\sim 90^\circ$ )
電子銃フィラメント電流	2.6 A

### 3.5.2 測定法

#### (1) 透過電子電流

Zn の蒸着に伴って基板の導電性が変化するため、透過電子電流  $I_e$  の値も変化する。 $I_e$  は抵抗を介して電圧  $V_e$  に変換し 12bit の GPIB-board でパソコンに取り込み、透過電子電流の時間依存性として測定する（図 3.1 と図 3.2 を参照）。同時に透過電子電流が、入射電子のベクトル量（エネルギーと入射角度）にどのように依存しているかを測定する。

#### (2) X 線回折 (XRD)

XRD の測定は散乱 X 線の回折パターンから Zn 薄膜の格子定数、および入射電子と欠陥成長の方向の相関を確認することである。したがって、薄膜の構造に対する入射電子のエネルギー依存と角度依存の測定結果は重要なデータを提供する。実際の測定は試料を回転させて行った。X 線回折装置は理学製 CN4037A1 を用いた。表 3.3 は装置のおもな仕様である。

表 3.3 X 線回折装置のおもな仕様

管電圧	40 kV
管電流	30 mA
X 線波長	1.5418 Å Cu ; K $\alpha$ 線

#### (3) 電子スピン共鳴 (ESR)

電子スピン共鳴 (ESR) 法は、試料の不対電子を観測する優れた手法である。磁場の影響下に置かれた試料中の不対電子は、特定のエネルギーのマイクロ波を吸収して高いエネルギー準位に遷移する。特定の強さの磁場に置かれた試料に対し、照射するマイクロ波の周波数を連続的に変化させることは困難である。したがって、本装置は一定の周波数のマイクロ波を試料に照射し、試料に与える磁場を連続的に変化させる一般的な機構である。

本研究の亜鉛薄膜は内殻にホールを、外殻に不対電子を有していると考えられる。外殻の不対電子のシグナルは常温では確認しにくいいため、液体窒素で試料を冷却する温度調節装置（クライオスタット）を用いた。表 3.4 は装置のおもな仕様と測定条件である。

表 3.4 電子スピン共鳴(ESR)法の仕様と測定条件

測定試料	170 eV, 185 eV, 230 eV Zn 薄膜
標準試料 (DPPH)	2.0036 g 値 (ジユフェニルピクリルヒドラジル)
マイクロ波周波数	9.45 GHz
外部電磁石電圧	10 mV
測定磁場	8.0 kOe ~ 10.0 kOe
減衰率	10 dB
測定温度	77K ~ 300K
感 度	1 mA

試料には 170eV と 185eV および 230eV で製膜したものをを用い、測定は次の手順を経て行う。

- (1) シリコングリースを用いて標準試料 (DPPH) を試料台に乗せ、その上に固定する。
- (2) 試料台をキャビティに装着し ESR 装置に取り付ける。
- (3) マイクロ波の周波数を変化させ、オッシロスコープで共鳴を確認しロックする。
- (4) 試料に直流磁場をかけ、吸収されるマイクロ波のスペクトルを得る。
- (5) 試料の温度を 77K から 300K まで 10K ずつ上げて、(1) ~ (4) の手順を繰り返す。

## 第4章 実験結果

成膜時の入射電子のエネルギーは、基板 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) への Zn の付着量や結晶成長過程を支配している。本章では実験結果に対して、ベクトル量としての入射電子のエネルギー依存性と角度依存性を確認する。扱うデータは試料の X 線回折 (XRD) のエネルギー依存性、基板の回転による測定結果および電子スピン共鳴 (ESR) のデータである[1,2]。

### 4.1 X 線解析(XRD)結果

#### 4.1.1 入射電子のエネルギー依存

図 4.1 は、亜鉛薄膜の X 線回折 (XRD) 測定結果である。入射電子エネルギーは  $E_e = 75\text{eV}$  に固定し、粉末試料の一般的な X 線回折システムと同様、 $\theta \sim 2\theta$  法を用いて測定した。図中の  $2\theta = 36.28^\circ$  と  $77.08^\circ$  に現れるブラッグ回折ピークは Zn の (002) 面と (004) 面であるが、 $2\theta = 38.16^\circ$  のピークは Au の (111) 面である[3]。

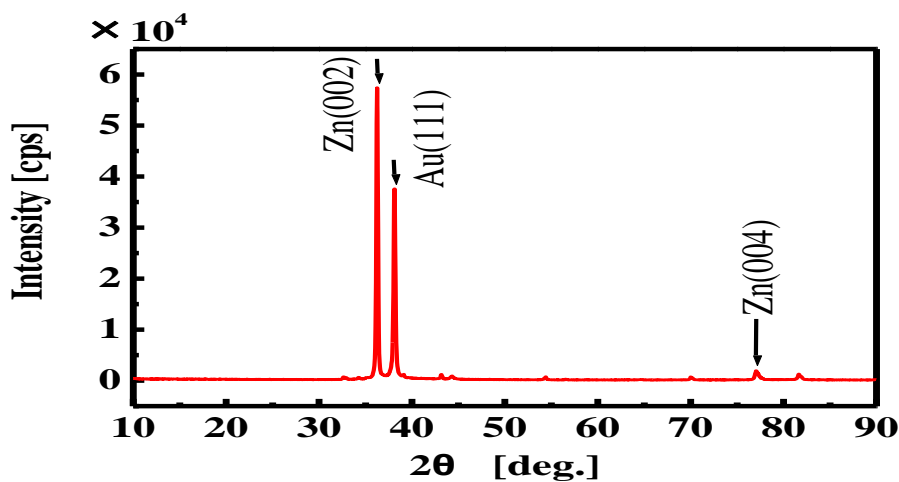


図 4.1 典型的な XRD 測定結果 ( $E_e = 75\text{eV}$ , 縦軸 ; 線形表示)

図 4.2 は、各入射電子エネルギー ( $E_e = 0 \sim 230\text{eV}$ ) による測定結果を対数表示したものである。強い散漫散乱が、 $10\text{eV}$ ,  $90\text{eV}$ ,  $100\text{eV}$  および  $230\text{eV}$  の四つのエネルギーで観測される。シャープなブラッグ回折のピーク (波数  $0.4\text{Å}^{-1}$  近傍) の前後に、散漫散乱による強度の大きいブロードな分布が見られる。 $E_e = 10\text{eV}$  では波数  $0.2\text{Å}^{-1}$  に、 $E_e = 10\text{eV}$ ,  $90\text{eV}$ ,  $100\text{eV}$  では波数  $0.18\text{Å}^{-1}$  に小規模ながらブロードなピークが現れ、ここから波数  $0.4\text{Å}^{-1}$  付近のブラッグ回折のピークに向かって、散漫散乱強度が増加している。 $E_e = 230\text{eV}$  では波数  $0.3\text{Å}^{-1}$  にもブロードなピークが現れている。 $E_e = 90\text{eV}$ ,  $100\text{eV}$ ,  $230\text{eV}$  の散漫散乱の形状は入射電子のエネルギーの増加に伴って広がった分布を示している[4]。

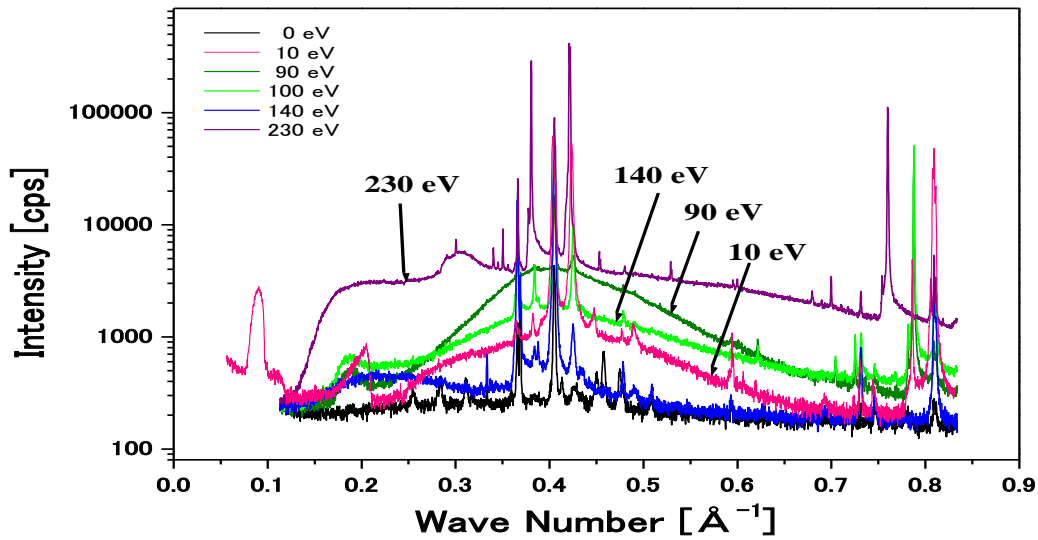


図 4.2 入射電子のエネルギーと XRD 測定結果

#### 4.1.2 入射電子の入射角度依存

図 4.3 は、入射電子のエネルギーが 75 eV における入射電子の入射角度依存性を示している。電子の入射角度は、第 3 章の 3.3.2 項の図 3.3 の機構が示すように、基板を回転させることによって調整する。入射角が  $\theta = 30^\circ$  の場合は、波数  $0.22 \text{ \AA}^{-1}$  近傍に僅かな散漫散乱強度のピークが見られる。入射角が  $\theta = 0^\circ$  の場合には波数  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$  近傍で極大値を示し、全波数にわたって大きな散漫散乱強度が表れ、その分布は図 4.2 の 230eV の場合とほぼ同様の形状である。

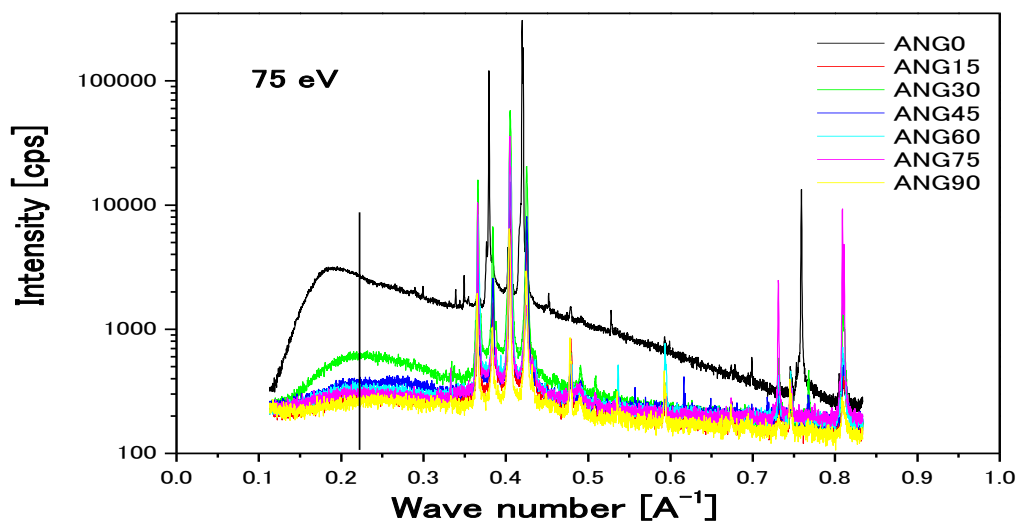


図 4.3 入射電子の入射角と XRD 測定結果

## 4.2 基板の回転による(XRD)結果

図 4.4 は、90 eV における基板の回転による X 線回折の結果を示している。散漫散乱の形状はほぼ同じ傾向を示すが、基板の回転角度による解析強度の変化は大きい。

図 4.5 は 230 eV において基板を  $10^\circ$  ずつ回転させて測定した。k = 0.4044 のピークは Zn の (002) 面に、k = 0.4252 は Au の (111) 面に相当している。しかし、k = 0.8713 は中性の Zn でも Au のものでもない。k = 0.8713 のピークを示す結晶構造は興味深い[4,5]。

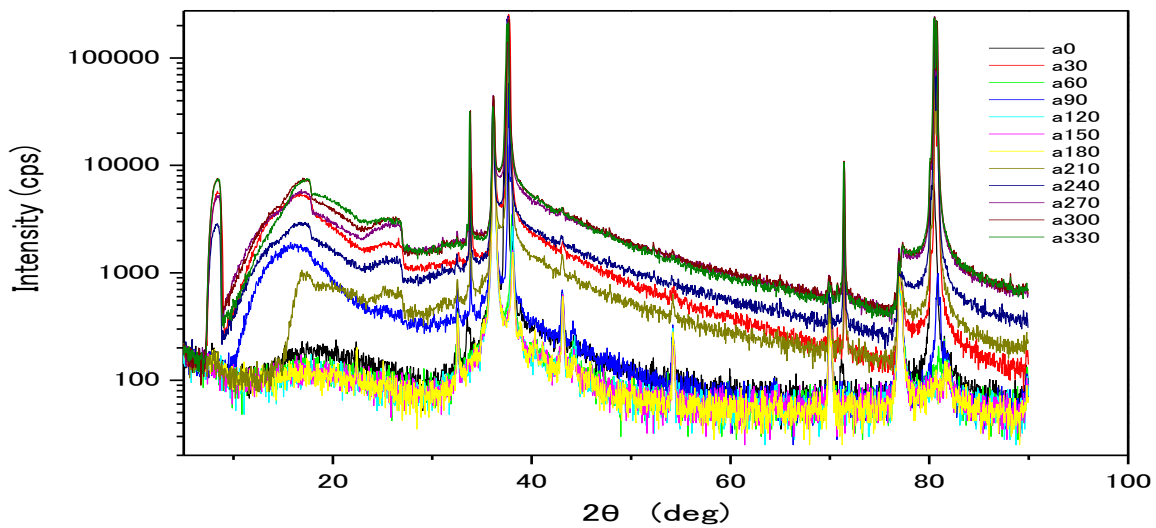


図 4.4 基板の回転による X 線回折強度 (90eV)

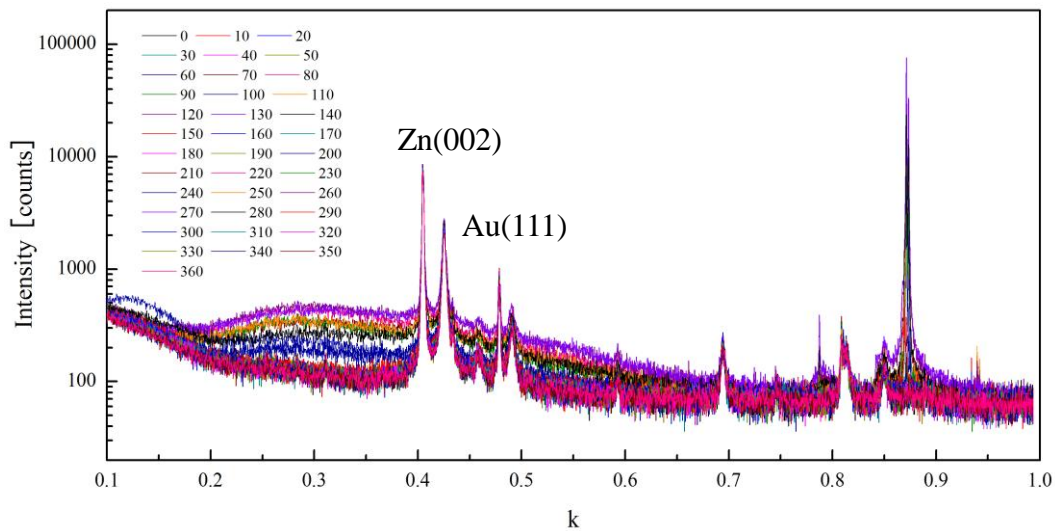


図 4.5 基板の回転による X 線回折強度 (230eV)

### 4.3 電子スピン共鳴(ESR)の測定結果

図 4.6 は 170 eV と 185 eV で製膜した亜鉛薄膜の ESR プロフィールであるが、DPPH 以外に薄膜に由来するシグナルは検出されていない。一方、図 4.7 は 230 eV で製膜した場合のものである。低磁場側 (Line A) には全ての温度で明らかな ESR のシグナルが現れているが、高磁場側 (Line B) では 100 K 未満で弱いシグナルしか確認できない [6]。

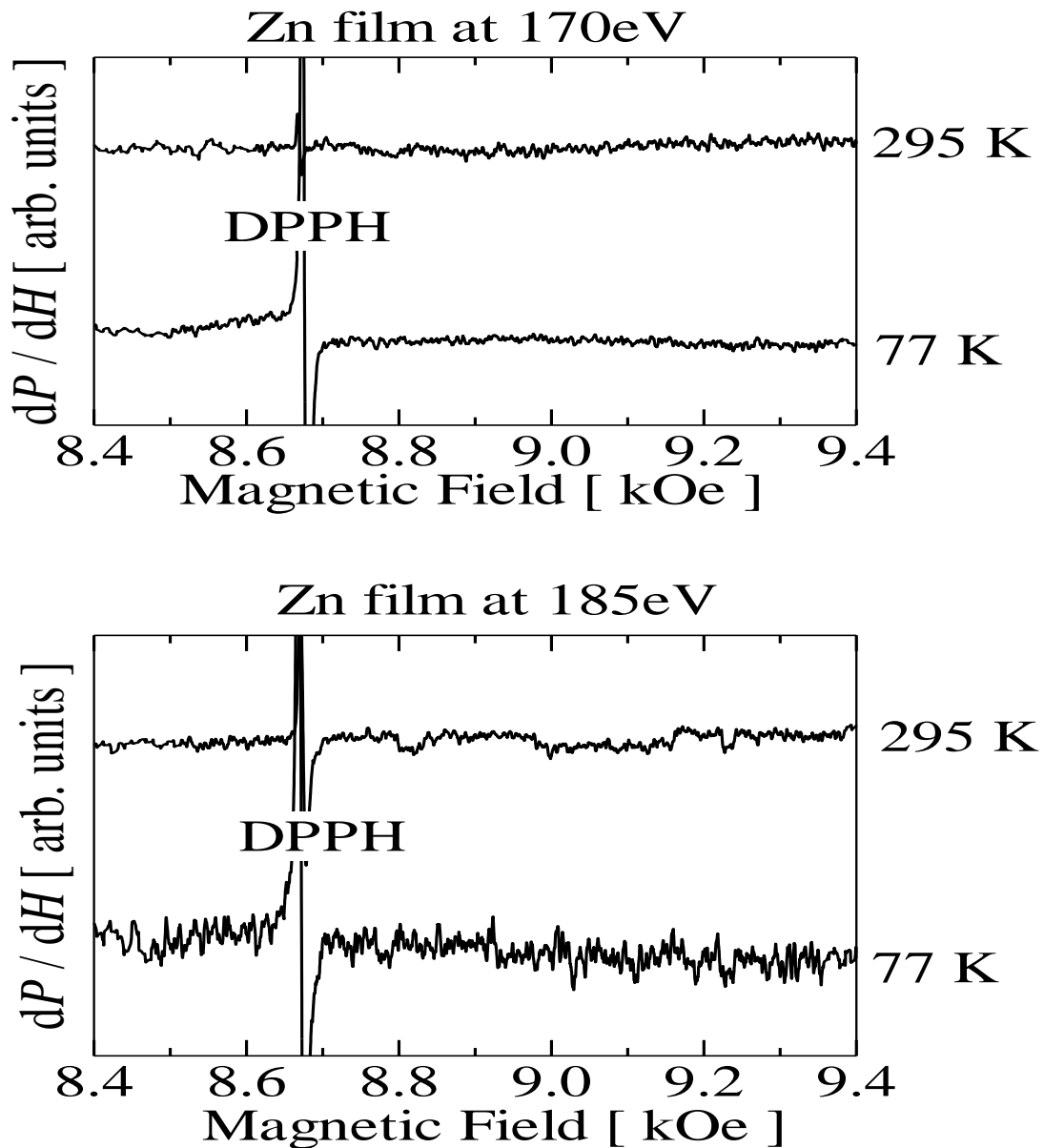


図 4.6 ESR プロフィール (170 eV, 185 eV)

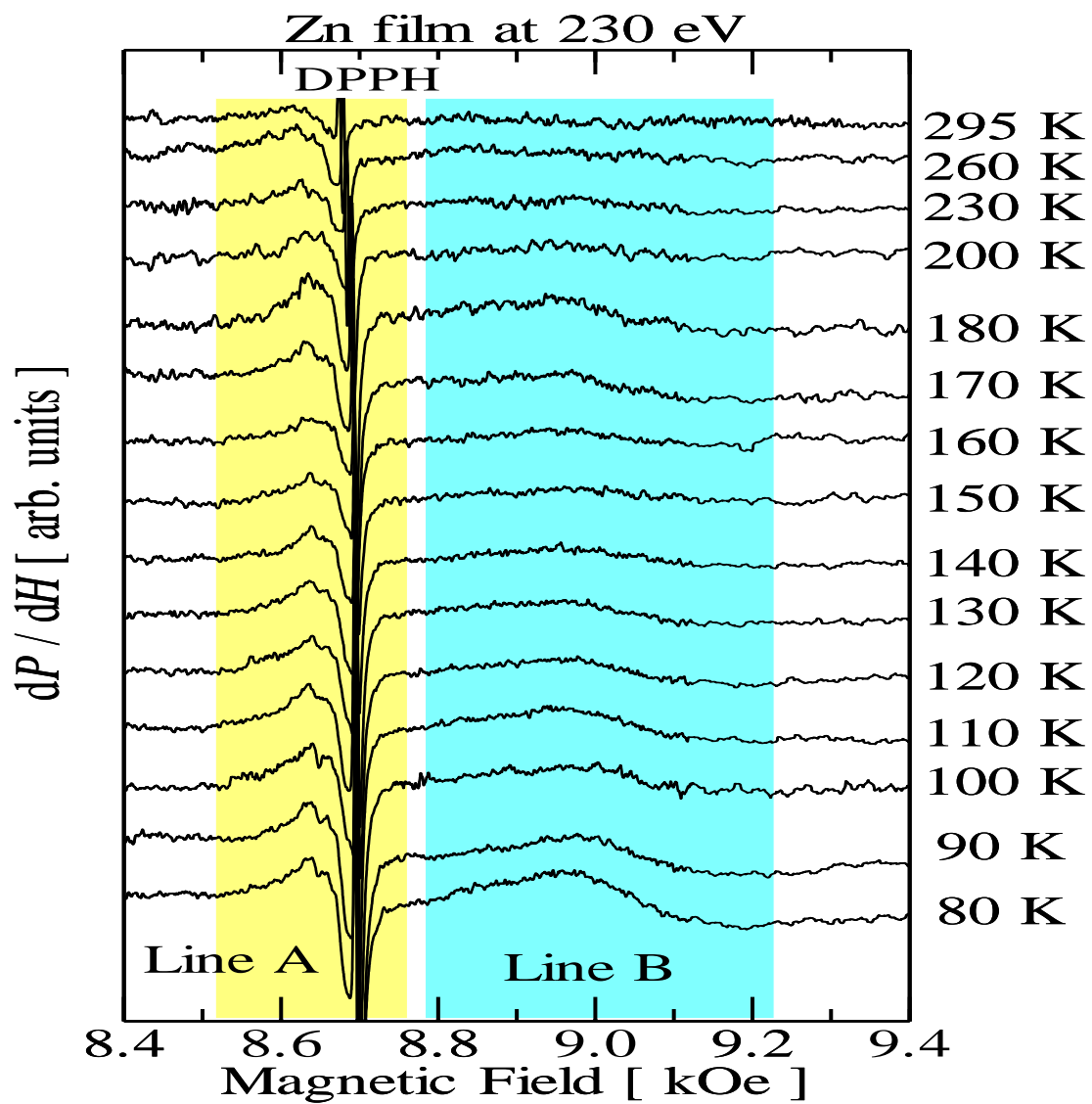


図 4.7 ESR プロフィール(230eV)



## 第5章 解析

本章では  $Zn^+$  イオンと  $Zn^-$  イオンの内殻励起の過程を確認し、第4章で得られた X 線回折 (XRD) のデータと電子スピン共鳴 (ESR) のデータについて解析する。

### 5.1 亜鉛原子の励起

#### 5.1.1 $Zn^+$ のエネルギー準位

図 5.1 は、90 eV によって励起された  $Zn^+$  イオンのエネルギー準位を、3s より内殻の電子配置を省略して示した。エネルギー値は  $Zn^+$  イオンの基底状態を基準にした。また、各準位のパリティに留意し、パリティが負の場合はスペクトル項の右肩に "o" を付した[1]。

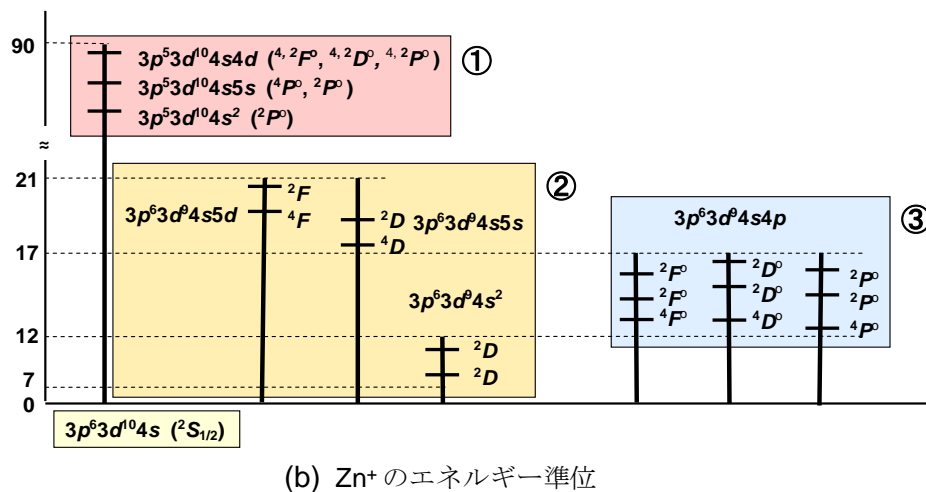
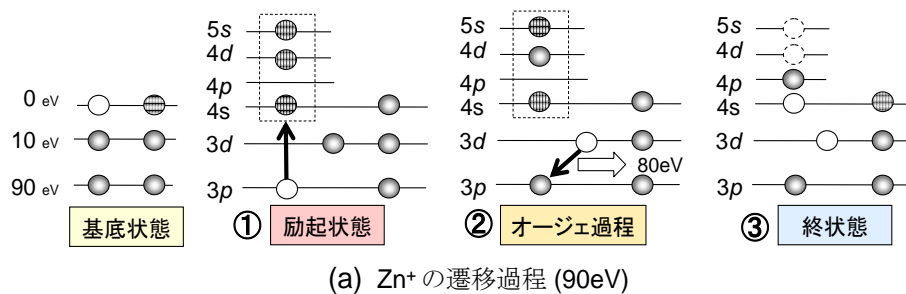


図 5.1 亜鉛の正イオン ( $Zn^+$ ) のエネルギー準位

90 eV によって内殻の 3p 電子が、4s または "rydberg" 準位の 4d, 5s の三つの内のいずれかの準位に励起される (①の準位)。その後 "auger" 過程によって 3d 電子が 3p を埋め、3d にホールが形成される (②の準位)。5s, 4d の "rydberg" 準位に励起された電子は 4p 準位に遷移し、4s 準位の電子は "auger" 過程やイオン再結合に伴う余剰エネルギーによって 4p 準位に昇位

することができる。これらのいずれかの過程を経て終状態 (③の準位) に移行する。終状態 (③の準位) は、 $3p^63d^94s4p$  で  $4^2F^o$ ,  $4^2D^o$ ,  $2^4P^o$  のスペクトル項を有する。これは基底状態  $3p^63d^{10}4s(^2S_{1/2})$  に対して、次の (5.1) の各量子数の選択則の全ての項を満たさないので禁制 (長寿命) であることが "NIST data" に、"high leading percentages" 項として表示されている[2]。

$$\Delta S = 0, \Delta L = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1 \quad (J = 0 \rightarrow J = 0, \text{ 禁制}) \quad (5.1)$$

### 5.1.2 Zn<sup>-</sup> の電子親和力とエネルギー準位

原子は最外電子殻による核電荷の遮蔽が不十分であれば、原子全体としては中性であっても 1 個または 2 個の付加電子を取り込むことができる。これが正の電気親和力である。電子親和力を正確に見積もることは極めてむずかしく、そのほとんどが間接的にしか求められない[3]。亜鉛、カドミウム、水銀は最外殻の  $ns$  軌道 ( $n = 4, 5, 6$ ) が満たされ、核電荷が事実上完全に遮蔽されていたため電子親和力は零に近い。亜鉛の電子親和力は 0 eV と見積もられている[4]。したがって、Zn<sup>-</sup> イオンの寿命は極めて短い。

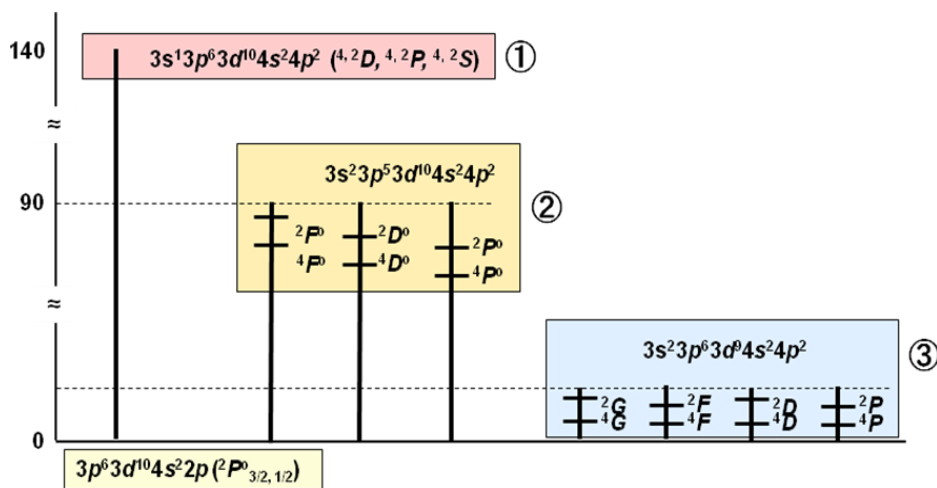
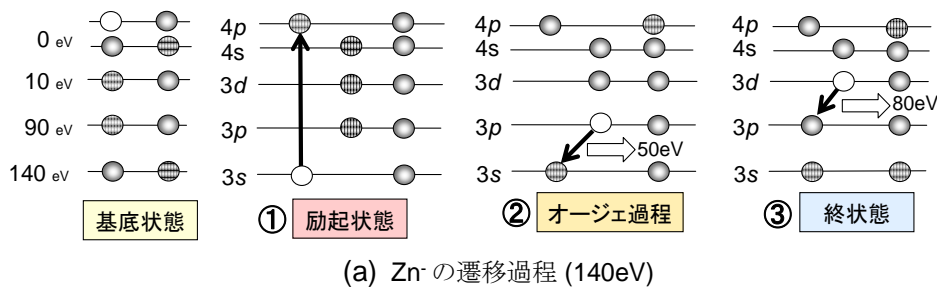


図 5.2 亜鉛の負イオン(Zn<sup>-</sup>)のエネルギー準位

本実験では基板の周辺部の正のバイアスによって  $Zn^-$  を引き付けている。また、電子照射によって基板には常に一定量の  $Zn^-$  イオンを確保することが可能である。

図 5.2 は 140 eV によって励起された  $Zn^-$  イオンのエネルギー準位を、 $3p$  より内殻の電子配置を省略して示した。なお、パリティの表示は、 $Zn^+$  の場合と同様である。亜鉛の電気親和力は 0eV であるから、エネルギーの基準値は中性の  $Zn$  の基底状態にとっている。140 eV によって  $3s$  電子は  $4p$  準位に励起される (①の準位)。その後“*auger*”過程が継続し、 $3p$  電子が  $3s$  ホールを埋める (②の準位)。さらに、 $3d$  電子が  $3p$  を埋め  $3d$  にホールが形成され終状態となる (③の準位)。終状態 (③の準位) は、 $3s^2p^63d^94s^24p^2$  で  $^4,2G$ ,  $^4,2F$ ,  $^4,2D$ ,  $^4,2P$  のスペクトル項を有し、基底状態に対して (5.1) の選択則を満たさない[5,6]。負イオンは  $Zn^+$  イオンほどの長寿命ではないが、本実験では基板が周辺部の正のバイアスの絶対値に等しくなるように常に  $Zn^-$  イオンが確保されているから、実質的に  $Zn^-$  イオンの長寿命化が図られていることになる。

## 5.2 X線回折(XRD)の解析

### 5.2.1 散漫散乱強度とブラッグ回折強度の入射電子エネルギー依存

第 4 章 4.1.1 項に示した X 線回折の測定結果 (図 4.2) には、強い散漫散乱強度とブラッグ回折が含まれている。これらの回折強度は入射電子に対して、離散的エネルギー依存性を示している。

図 5.3 は、図 4.2 の散漫散乱の積分強度のエネルギー依存性を示したものである。図 5.3 から 10 eV, 90 eV, 100 eV および 230 eV で散漫散乱強度が明らかに大きくなっているが、その他のエネルギーではほとんど無視できるほど小さい。散漫散乱強度は、入射電子のエネルギーにほぼ比例している。

図 5.4 は、図 4.2 の波数  $0.405 \text{ \AA}^{-1}$  におけるブラッグ回折のエネルギー依存性を示したもので、10 eV, 100 eV, 140 eV および 230 eV でブラッグ回折が極大になっている。図 5.4 において特筆すべきことは、180 eV で強度が極小に達した後これ以降のエネルギーでは、補助線  $L_B$  に沿って線形的に増加し 230 eV で最大値に達していることである。この 180 eV から 230 eV の間には、特別な物理事象が内在しているものと思われる。

図 5.3 と図 5.4 から、強い散漫散乱と強いブラッグ回折は入射電子の固有のエネルギーで観測されている[7,8]。これらの離散的エネルギーは、 $Zn$  原子の内殻電子の結合エネルギー  $3d$  (10 eV),  $3p$  (90 eV),  $3s$  (140 eV) および  $3d+3p$  (100 eV),  $3p+3s$  (230 eV) に対応している。

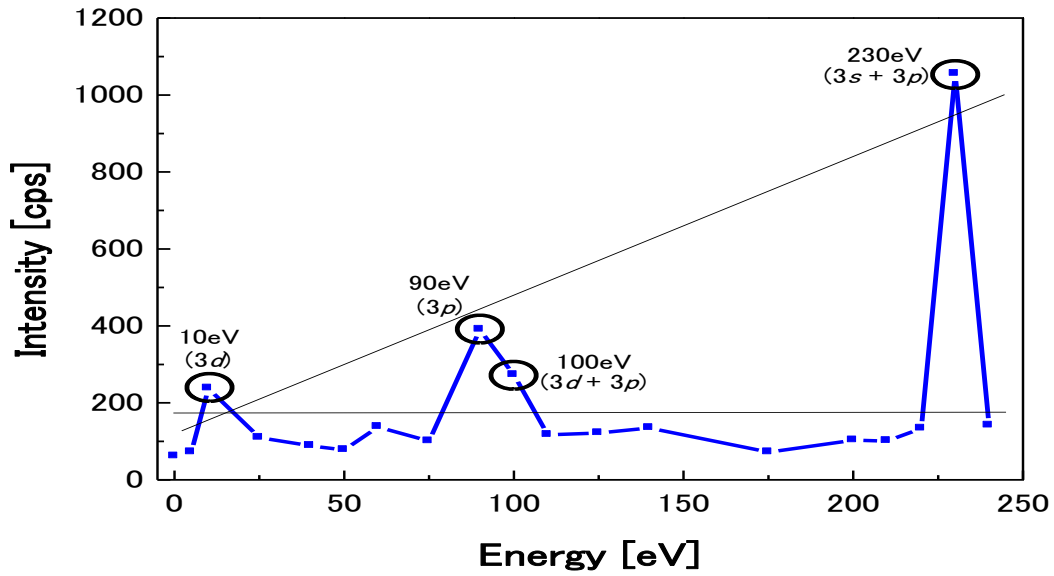


図 5.3 散漫散乱強度のエネルギー依存性

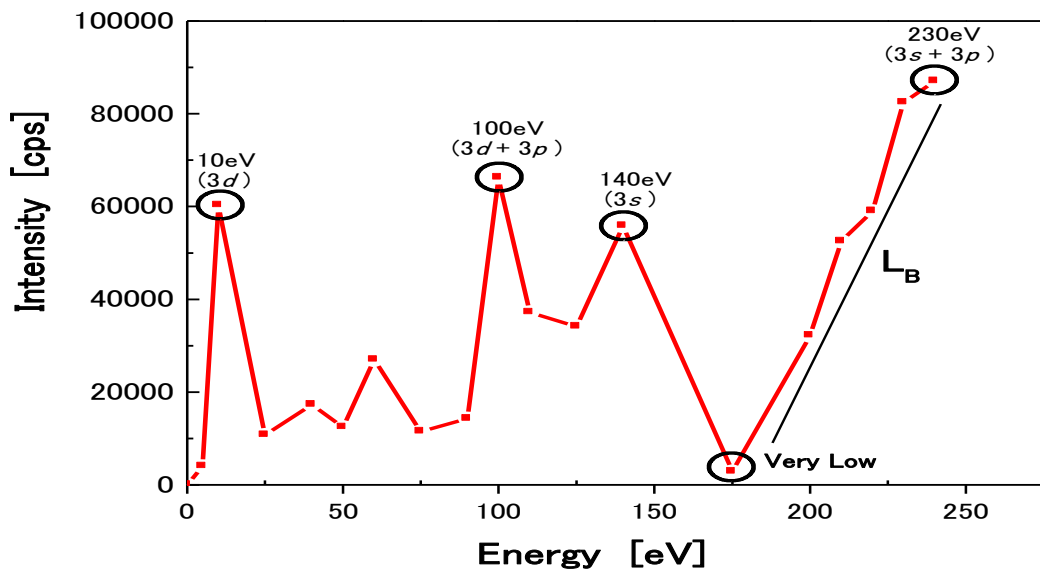


図 5.4 ブラッグ回折強度のエネルギー依存性

### 5.2.2 励起過程と X 線回折強度

図 5.5 はそれぞれの内殻の電子準位から、 $4s$  と  $4p$  への遷移モデルを示した。イオンの励起過程は、電子配置の初期状態と終状態に依存している。 $Zn^+$  と  $Zn^-$  の二つのイオンの初期状態は、それぞれ  $[Ar]3d^{10}4s^1$  と  $[Ar]3d^{10}4s^24p^1$  であるから、 $Zn^+$  と  $Zn^-$  の終状態はそれぞれ  $4s$  と

4p である。選択則  $\Delta l = \pm 1$  に従えば、 $Zn^-$  の 3d と 3s は 4p への遷移が可能であるが、 $Zn^+$  は唯一 3p が 4s へ遷移する[1]。

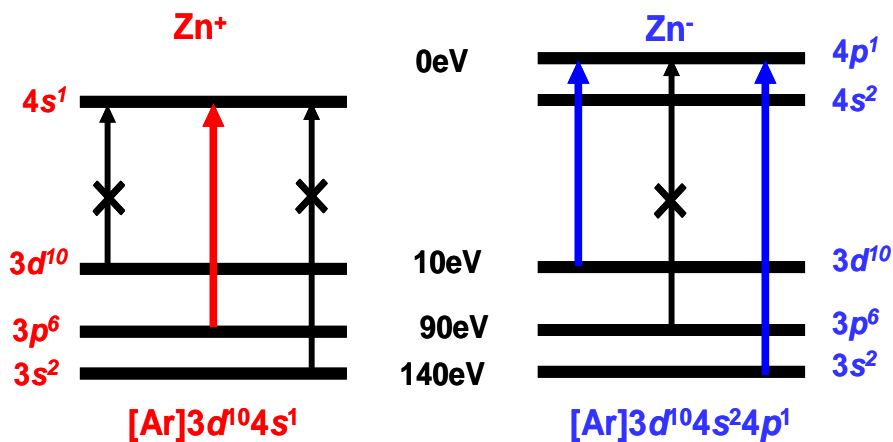


図 5.5 選択則とイオンの遷移過程

表 5.1 は X 線回折強度とエネルギー依存性の総括である。電子のエネルギーは 0 から 240 eV の範囲であるから、この範囲のエネルギーによって  $Zn^+$  と  $Zn^-$  には、三つのシングル励起；10 eV (3d), 90 eV (3p), 140 eV (3s) と、8 組のダブル励起；20 eV (3d+3d), 100 eV (3d+3p), 100 eV (3p+3d), 150 eV (3d+3s), 150 eV (3s+3d), 180 eV (3p+3p), 230 eV (3p+3s), 230 eV (3s+3p) が生じる。

表の“Transition probability”は遷移が可能なのは数値“1”で、不可能な場合は“0”で表記している。“Product of transition probability”は、二つのイオンの“Transition probability”の積を意味している。“Intensity of diffraction”は実験結果の散漫散乱とブラグ回折を示し、“H”と“L”はそれぞれの強弱を意味している。“Product of transition probability”と“Intensity of diffraction”との相関は、次のようになる。

(1) 数値“1”

散漫散乱強度またはブラグ回折のいずれかが強い。あるいは散漫散乱とブラグ回折の双方とも強い。(  $Zn^+$  と  $Zn^-$  の双方とも遷移した。)

(2) 数値“0”

散漫散乱強度およびブラグ回折のいずれも弱い。(  $Zn^+$  と  $Zn^-$  の一方だけが遷移した。)

また、“Contribution of excitation”は、“Intensity of diffraction”の項がどちらのイオン種の励起によって引き起こされているかを示している。100 eV と 230 eV のダブル励起は大変強い散漫散乱強度とブラグ回折を示している。

10 eV, 90 eV と 140 eV の三つのシングル励起の中で、90 eV, 140 eV は本質的に異なった特性を示している。 $Zn^+$  の 3p (90 eV) からの遷移は、大変強い散漫散乱強度を示しブラグ回折は比較的弱い。一方、 $Zn^-$  の 3s (140 eV) からの遷移は強いブラグ回折だけを示す。このシングル励起の示

唆は 100 eV と 230 eV のダブル励起についても完全に適応できる。すなわち、100 eV のダブル励起は  $Zn^+$  の 3p (90 eV) からの遷移を含み、230 eV は  $Zn^-$  の 3s (140 eV) からの遷移を含んでいるからである。

表 5.1 遷移確率と X 線回折強度の離散的エネルギー依存

Energy (eV)	$Zn^+(4s)$		$Zn^-(4p)$		Product of transition probability	Intensity of diffraction		Contribution of excitation	
	State	Transition probability	State	Transition probability		Diffuse	Bragg	Ion species	Excitation
10	-	-	3d	1	1	H	H	$(Zn^+)^*$ , $Zn^-$	<b>Double</b>
20	3d	0	3d	1	0	L	L	Non	Non
90	3p	1	-	-	1	H	L	$Zn^+$	<b>Single</b>
100	3p	1	3d	1	1	H	H	$Zn^+$ , $Zn^-$	<b>Double</b>
	3d	0	3p	0	0	L	L	Non	Non
140	-	-	3s	1	1	L	H	$Zn^-$	<b>Single</b>
	3s	0	3d	1	0	L	L	Non	Non
150	3d	0	3s	1	0	L	L	Non	Non
	3p	1	3p	0	0	L	L	Non	Non
230	3p	1	3s	1	1	H	H	$Zn^+$ , $Zn^-$	<b>Double</b>
	3s	0	3p	0	0	L	L	Non	Non

### 5.2.3 10 eV による遷移過程

10 eV の遷移は例外的である。図 5.5 が示すように 3d (10 eV) からの遷移は  $Zn^-$  で可能で、これは強いブラグ反射だけを呈するはずである。しかし、表 5.1 の “Intensity of diffraction” の項が示すように、実験結果には強い散漫散乱と強いブラグ反射の両方が現れている。この事実は選択則に対する矛盾であるが、実験結果は  $Zn^+$  が 3d から 4p へ遷移することを示唆している。

実際、 $Zn^+$  の  $[Ar]3d^9 4s 4p$  は遷移確率の高い六つの励起項をもつことが、”NIST Atomic Spectra Database” によって確認できる[2]。これは、10 eV では  $Zn^-$  と  $Zn^+$  のいずれも遷移することが可能であることを示す重要なデータである。これらの六つの励起項のエネルギーは 12 eV から 14 eV の範囲であるから、装置のバイアスポテンシャル (10 eV) からの差は 2 eV から 4 eV である。この値は  $Zn^+$  と  $Zn^-$  のイオンの解離によって十分に賄える値である。したがって、10 eV では  $Zn^+$  と  $Zn^-$  の両方の遷移が可能になる。したがって 10 eV の場合、 $Zn^+$  が遷移すれば強い散漫散乱を誘発し、 $Zn^-$  が遷移すれば強いブラグ回折を誘発するという、前項 (5.2.2 項) の実験事実の考察に対応する。

### 5.2.4 入射電子の入射角度と X 線回折強度

図 5.6 は、図 4.3 の XRD データの  $k=0.22$  における強度を示している。0° の場合の回折強度は 90° の場合の約 10 倍に達する。これは  $Zn^+$  の生成量が、電子の入射角度に依存することを示唆するものであり興味深い。ただし、15° の場合の強度は弱く 30° では割合に大きな強度を示すなど、入射角度に対する連続的な変化は見られない。

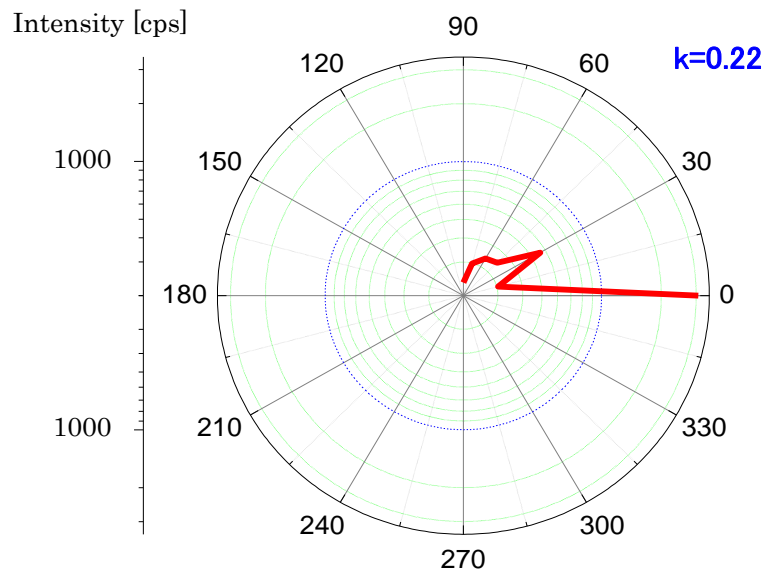


図 5.6 入射電子の入射角度と X 線回折強度との相関 (75 eV)

### 5.2.5 90 eV における X 線回折強度と基板の回転角

図 5.7 は、第 4 章の図 4.4 の入射角度  $2\theta = 50^\circ$  での基板の回転に対する回折強度を示している。回折強度はほぼ入射電子の方向 ( $0^\circ$  と  $180^\circ$  の方向) に強く現れ、入射電子と直角方向 ( $90^\circ$  と  $270^\circ$  の方向) の強度は極めて弱い[9,10]。

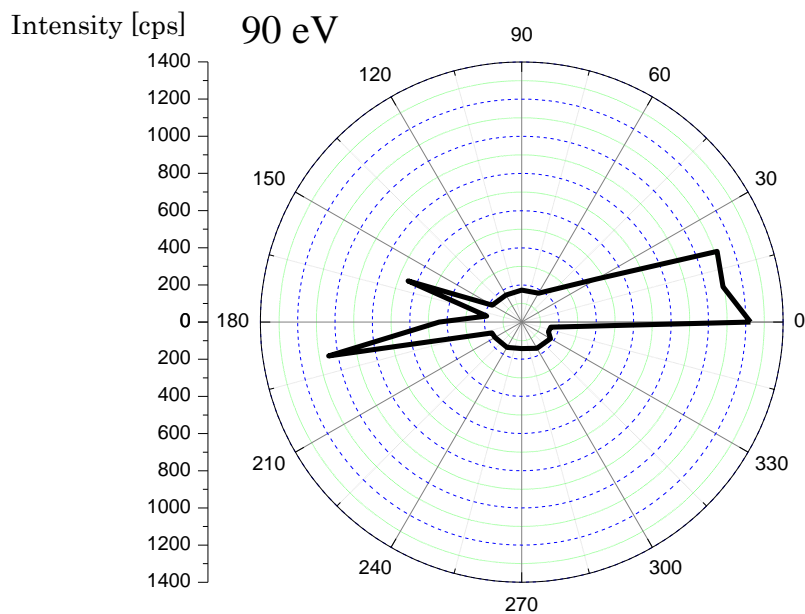


図 5.7 基板の回転による X 線回折強度 ( $2\theta = 50^\circ$ )

図 5.8 は, 図 5.7 の回折強度が最大になるときの入射電子の向きと X 線の向きを示している。図 5.7 と図 5.8 から, 結晶は入射電子方向に沿って一次元的に成長していることが分かる[11]。

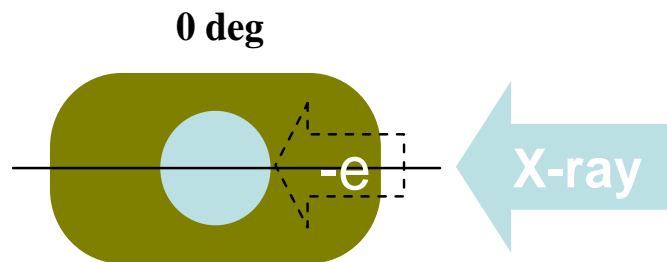


図 5.8 回折強度が最大になる場合の入射電子の向きと X 線の向き ( $0^\circ$ )

### 5.2.6 230 eV における X 線回折強度と基板の回転角

図 5.9 から図 5.12 までは, 第 4 章の図 4.5 の基板の回転に対する回折強度を示している。図 5.9 は Zn の (002) 面, 図 5.10 は Au の (111) 面である。これらは多結晶として基板上に存在しているため, 基板を回転させても回折強度に変化は現れないため, 強度分布の形状はほぼ円形になる[12]。図 4.5 の  $k=0.3$  近傍にはブロードな散漫散乱がみられる。図 5.11 は  $k=0.2926$  での強度を, 図 5.12 は  $k=0.8713$  での強度を示している。図 5.11 と図 5.12 から, 結晶が電子の入射方向に対して直角の方向に成長していることが分かる[11]。

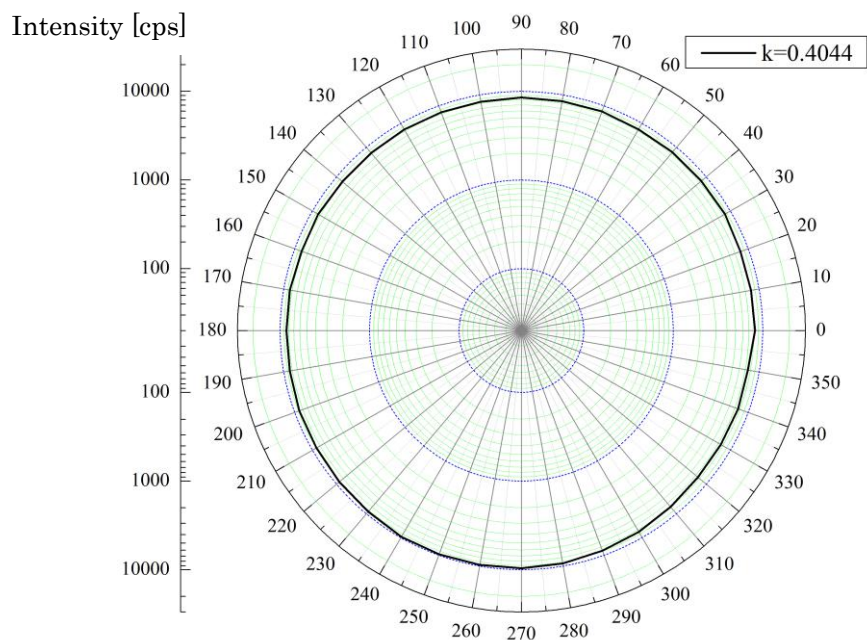


図 5.9 基板の回転による Zn の X 線回折強度 (002) 面



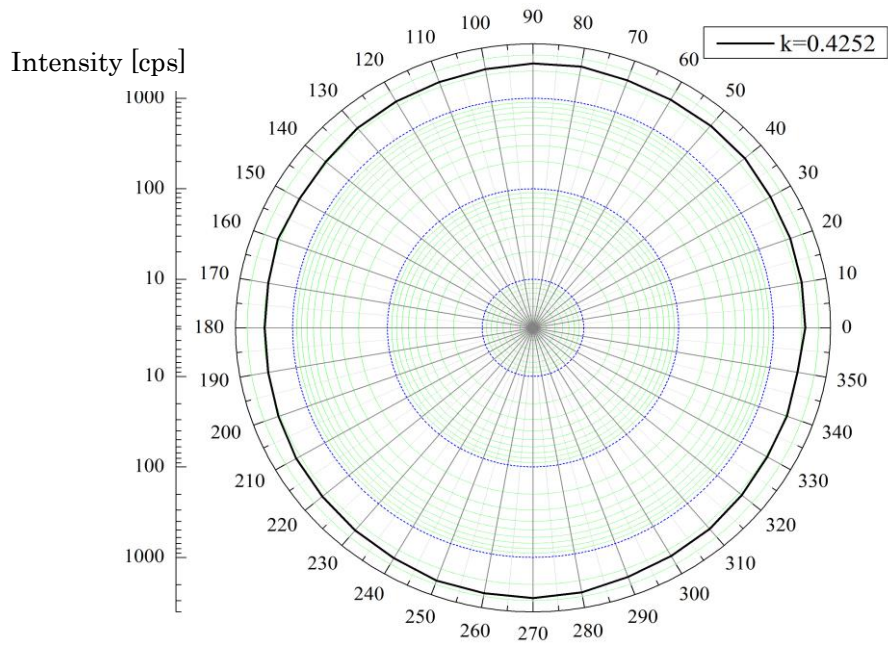


図 5.10 基板の回転による Au の X 線回折強度 (111) 面

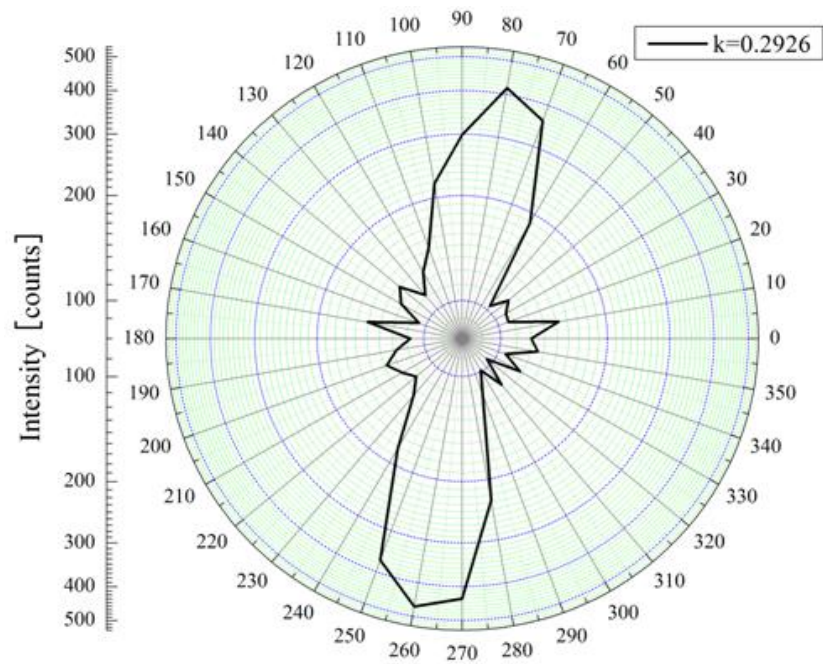


図 5.11 基板の回転による X 線回折強度 (散漫散乱)

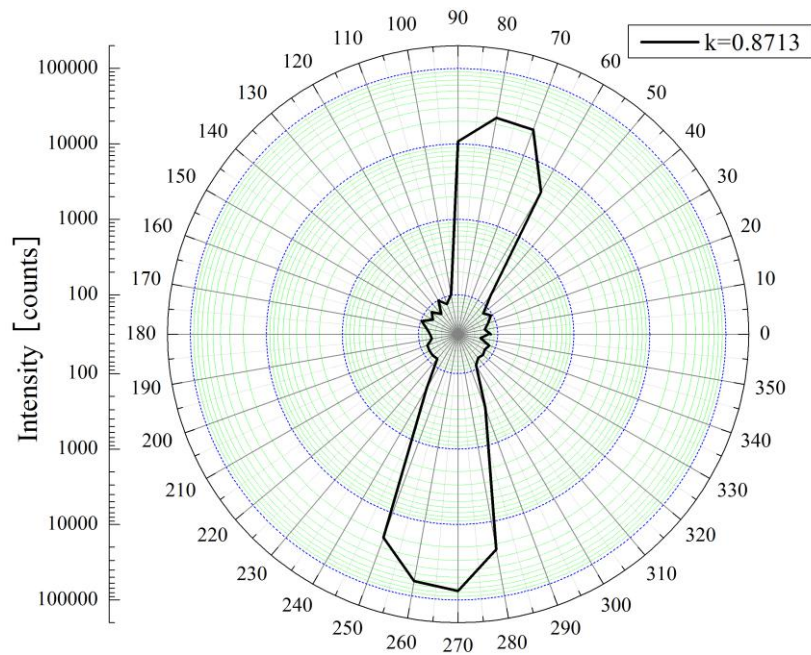


図 5.12 基板の回転による X 線回折強度（散漫散乱）

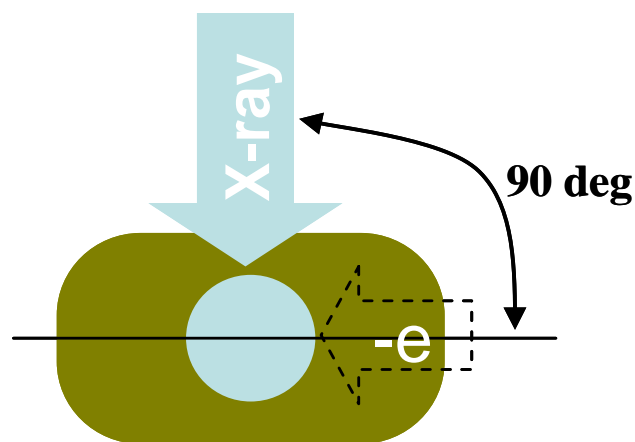


図 5.13 回折強度が最大になる場合の入射電子の向きと X 線の向き（ $90^\circ$ ）

### 5.3 電子スピン共鳴(ESR)の解析

#### 5.3.1 薄膜の混在元素

図 5.14 は亜鉛薄膜の X 線光電子分光 (XPS) のデータである。オージェ効果によるものを除けば、 $\text{Zn}(^2\text{P}_{1/2})$  と  $\text{Zn}(^2\text{P}_{3/2})$  および  $\text{O}(^1\text{S})$  由来のシグナルだけが現れている。したがって、薄膜中には Zn と O しか存在しない。O は表面保護層として機能していると考えられる[13]。

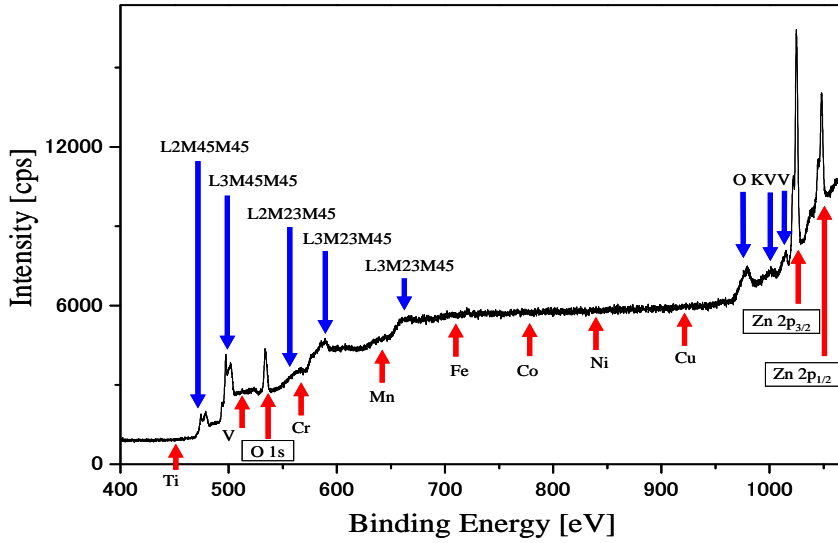


図 5.14 亜鉛薄膜の X 線光電子分光 (XPS Wide Spectrum)

### 5.3.2 ESR シグナルと $g$ 値

図 4.6 は 230eV で製膜した薄膜の ESR シグナルであり， $g_{sample(A,B)}$  値は次の式によって与えられる (第 1 章の (2.94) を再掲)。

$$g_{sample(A,B)} \cong g_{normal} + \frac{g_{normal} \Delta H}{H_{normal}} \quad (5.3)$$

測定に用いた標準試料はジフェニルピクリルヒドラジル (DPPH) で，その  $g_{normal}$  は 2.0036 である。また，標準試料の共鳴磁場は 6000 Oe に設定した。表 5.2 は，共鳴磁場の差  $\Delta H$  と (5.3) によって求めた測定試料の  $g_{sample(A,B)}$  値である。標準試料と測定試料との共鳴磁場の差  $\Delta H$  は低磁場側 (Line A) を  $\Delta H_A$ ，高磁場側 (Line B) を  $\Delta H_B$  として表示している。

表 5.2 測定結果 ( $\Delta H$  と  $g$  値)

$T[K]$	$\Delta H_A$	$g_{sample(A)}$	$\Delta H_B$	$g_{sample(B)}$
295	37	2.01596		
180	40	2.01696	200	1.93681
160	42	2.01763	198	1.93748
140	40	2.01696	195	1.93848
120	42	2.01763	185	1.94182
80	45	2.01863	175	1.94516
		$g_{normal} = 2.0036$	$H_{normal} = 6000 \text{ Oe}$	

ESR シグナルの測定結果をランダの  $g$  因子と比較してまとめれば、次のようになる。

(1) 低磁場側 (Line A)

$$g_{\text{sample (A)}} > g (=2.01730) \cdots \cdots \text{More-than-half ion} \Rightarrow (\text{Localized spin})$$

起源 ; **3d Core-holes**

(2) 低磁場側 (Line B)

$$g_{\text{sample (B)}} < g (=1.93995) \cdots \cdots \text{Less-than-half ion} \Rightarrow (\text{Itinerant spin})$$

起源 ; **4p Outer-electrons**

上記の (1) と (2) の結果は、薄膜の亜鉛が内殻励起によって  $3d$  と  $4p$  に "hole-electron pair" を形成し、磁気モーメントを有することを示している[14] (第4章, 5.3節を参照)。

## 第6章 考察

### 6.1 表面相におけるエネルギー移行

#### 6.1.1 凝縮過程の基本概念

反応空間で生成された  $Zn^+$  イオンは、基板のポテンシャルエネルギーを運動エネルギーとして受け取り表面相の  $Zn^-$  イオンと非弾性衝突によって再結合する。再結合は  $Zn^+$  イオンの運動エネルギーが双方のイオンの内部エネルギーとして電子系に与えられる。その過程には励起過程, "auger"過程, 電荷交換と凝縮過程が含まれる。本研究で量子力学的凝縮過程の確認が見出されるためには、凝縮過程に次の (1), (2) が基本概念として必要になる[1]。

(1) 励起はイオンの状態で起こる。

理由；電荷交換が先に起これば双方のイオンは同一の中性原子（同一パリティ）になり、量子力学的過程を区別できない。

(2) 励起は内殻電子である。

理由；外殻の励起準位は連続であるから、外殻電子の励起では離散的なエネルギー依存性は確認できない。

上記の (1) は次のように考察できる。表面相中の電荷間距離は大きいのでイオン再結合は、気相中の孤立イオン同士の再結合とみなしてよい。正負イオン間のポテンシャルは、次のように表される[2]。

$$U = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{b}{R^n} \quad (n = 6 \sim 14) \quad (6.1)$$

図 6.1 は、基底状態の亜鉛原子同士と (6.1) の正負イオン間のポテンシャルを示している。

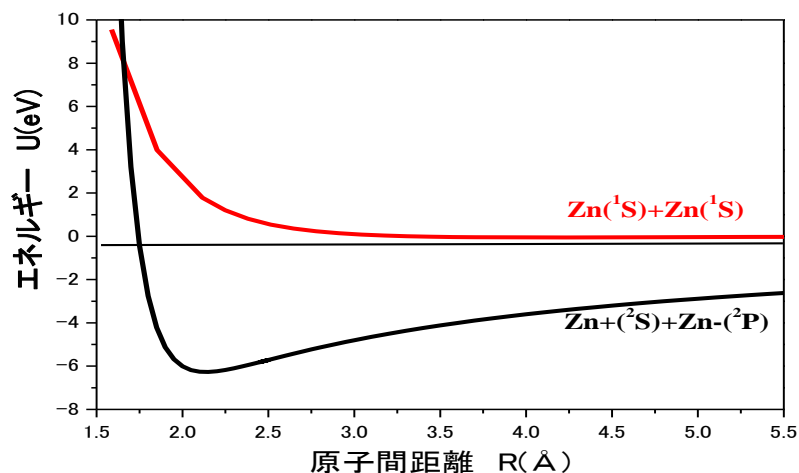


図 6.1  $(Zn + Zn)$  と  $(Zn^+ + Zn^-)$  のポテンシャル ( $b = 3^9$ ,  $n = 14$ )

イオン間のポテンシャルは基底状態の亜鉛原子同士のそれよりも低く、二つのポテンシャルカーブは、1.75 Å 程度の距離で交差する。この距離は基底状態の亜鉛の直径 2.66 Å よりも小さい。したがって、二つのイオンのポテンシャルカーブが交差し、イオン同士が中性化する前に内殻電子は励起することになる[3]。

### 6.1.2 凝縮過程のダイアグラム

図 6.2 と図 6.3 は、 $Zn^+$  と  $Zn^-$  イオンの励起過程、オージェ過程、イオン再結合および凝縮過程の概念図である。双方の図において「状態 1」のイオンは、オージェ過程を経て「状態 2」に移行する。このオージェ過程で電磁波として放出されるオージェエネルギーは 80eV, 50eV である。しかし、表面相を含む反応場のイオンは希薄で周囲のイオンに対する電磁波の立体角が小さいから、周囲のイオンが励起される確率は低い[4]。「状態 2」のイオンは基底状態に対して禁制（第 5 章の 5.1.1 項を参照）であり、寿命は孤立原子の内殻励起状態に比べて長いことが知られている[5]。内殻励起した原子は周辺原子と双極子的な相互作用によって寿命が長くなる[6]。 $Zn^+$  と  $Zn^-$  は、寿命の間に再結合し凝縮する。この過程では、いずれの場合も「状態 2」の P 項が本質的役割を果たす。このことは、第 6 章の 6.3.1 項で論じる。

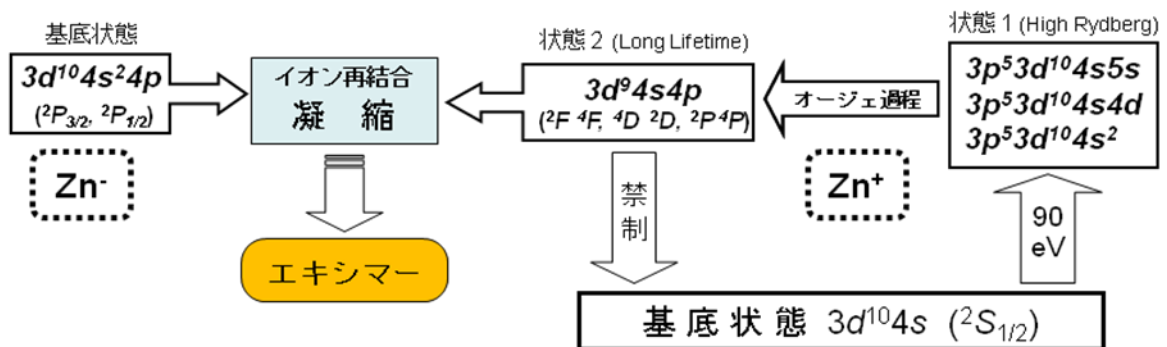


図 6.2 90eV で  $Zn^+$  が励起した場合のイオン再結合過程

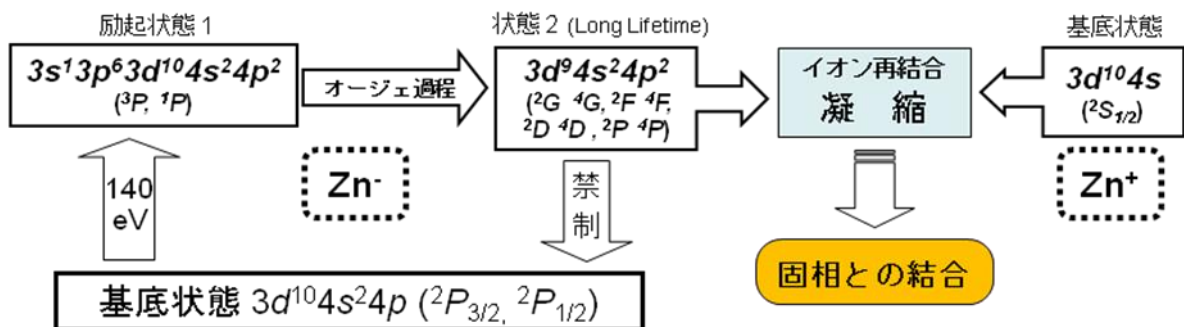


図 6.3 140eV で  $Zn^-$  が励起した場合のイオン再結合過程

## 6.2 励起と凝縮のモデル

### 6.2.1 XRD 強度とイオン種

第 5 章の 5.2.2 項と 5.2.3 項の解析結果から、XRD の散漫散乱とブラッグ回折の現れ方と励起されるイオン種の相関をまとめれば、次の仮説が成り立つ。

**Zn<sup>+</sup> が励起すれば強い散漫散乱が誘発され、Zn<sup>-</sup> が励起すれば強いブラッグ回折が誘発される。**

この仮説は、100 eV と 230 eV のダブル励起でも強い散漫散乱とブラッグ回折の双方の強度が現れることを矛盾なく説明できる。その理由は次の (1), (2) による。

#### (1) 100 eV の励起

90 eV による Zn<sup>+</sup> (3p) の遷移と 10 eV による Zn<sup>-</sup> (3d) の遷移を含むから、Zn<sup>+</sup> が励起すれば散漫散乱が誘発され、Zn<sup>-</sup> が励起すればブラッグ回折強度が誘発される。

#### (2) 230 eV の励起

90 eV による Zn<sup>+</sup> (3p) の遷移と 140 eV による Zn<sup>-</sup> (3s) の遷移を含むから、Zn<sup>+</sup> が励起すれば散漫散乱が誘発され、Zn<sup>-</sup> が励起すればブラッグ回折が誘発される。

### 6.2.2 凝縮のモデル

図 6.4 の (a), (b), (c) は、前項 (6.2.1 項) の仮説を考察する凝縮のモデルである。(a) と (b) はシングル励起で、(c) はダブル励起である。また、各励起過程では、エネルギー保存則が厳密に担保される。

- (a) は Zn<sup>+</sup> が励起するモデルである。Zn<sup>+</sup> の励起の影響は最隣接の Zn<sup>-</sup> には及ぶが、固相の Zn の中性原子に対しては距離が長いいためその影響は及ばない。したがって Zn<sup>+</sup> が励起すれば、Zn<sup>+</sup> と Zn<sup>-</sup> は結合し表面相中にエキシマーを形成する。エキシマーは結晶に平均構造からのズレを引き起こし、散漫散乱が現れる。これは「Zn<sup>+</sup> が励起すれば強い散漫散乱が誘発される」という仮説に対応する。
- (b) は Zn<sup>-</sup> が励起するモデルである。Zn<sup>-</sup> の励起の影響は、Zn<sup>+</sup> と固相の Zn の中性原子に及ぶことになる。したがって三体の結合によって固相に結晶性の構造を形成する。これは「Zn<sup>-</sup> が励起すれば強いブラッグ回折が誘発される」という仮説に対応する。
- (c) はダブル励起のモデルである。量子力学は関係する原子系で、完全同時の励起を許していない[7]。また、励起はイオンの状態で起こるから、エネルギー保存則に従い Zn<sup>+</sup> と Zn<sup>-</sup> のいずれも励起する。この場合、後に励起したイオン種が凝縮過程を支配するという必然が生まれる。その理由は、先に励起したイオン種が凝縮を支配し双方のイオン状態が解消されるならば、本章の 6.1.1 項の基本概念は支持されない。また、後からの励

起が起らなければ、ダブル励起のエネルギー保存則は満たされないことになる。

したがって、 $Zn^+$  が後に励起した場合は (a) のモデルに対応し、 $Zn^-$  が後に励起した場合は (b) のモデルに対応する。これによってダブル励起では、「強い散漫散乱と強いブラグ回折が誘発される」という実験事実が説明できる。

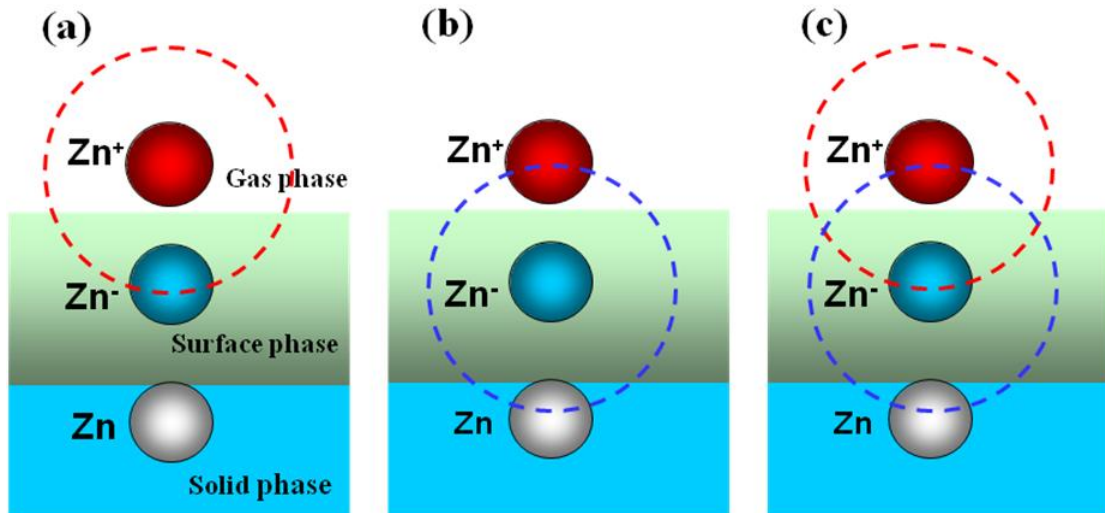


図 6.4 イオン再結合による凝縮過程のモデル

### 6.3 エキシマーと結晶成長

第 5 章の 5.2.5 項では、基板の回転による X 線回折強度について解析した。この結果から、エキシマーの形成と結晶の一次元的方向の成長について考察する。

#### 6.3.1 エキシマーの形成

気相中の  $Zn^+$  は反応場のポテンシャルに応じた運動エネルギーを伴い、表面相内の  $Zn^-$  と反応する。図 6.5 に示すように、反応の初期段階では双方のイオン間の距離が大きいので、衝突過程は力学的あるいは静電的である。しかしクーロン力によってイオン間の距離が近づいて来ると、衝突確率は急激に上昇し弾性衝突を行う[8]。弾性衝突では衝突係数がゼロであるから、衝突後の角運動量もゼロになる[9]。さらに相互のイオンが原子間距離程度に近づくと、電子間相互作用が増加し量子力学的過程に移行する[10]。 $Zn^+$  と  $Zn^-$  は原子軌道の線形結合 (Linear Combination of Atomic Orbital, LCAO) によって、第 2 章 3 節の (2.21) と (2.25) から、次に示す分子軌道 (Molecular Orbital, MO) を形成する[11]。

$$\psi = C(\phi_+ \pm \phi_-) \quad , \quad \psi = \frac{\phi_+ \pm \phi_-}{\sqrt{2(1 \pm S)}} \quad (6.2)$$



ここで、 $C$  は規格化因子、 $\phi_+$  と  $\phi_-$  はそれぞれ  $Zn^+$  と  $Zn^-$  の波動関数、 $S$  は重なり積分で規格化因子  $C$  を規定する。符号 “±” は正負イオンの結合性または半結合性を示し、“+” の場合には双方の波動関数が強め合うように干渉しエキシマーが形成される [12]。

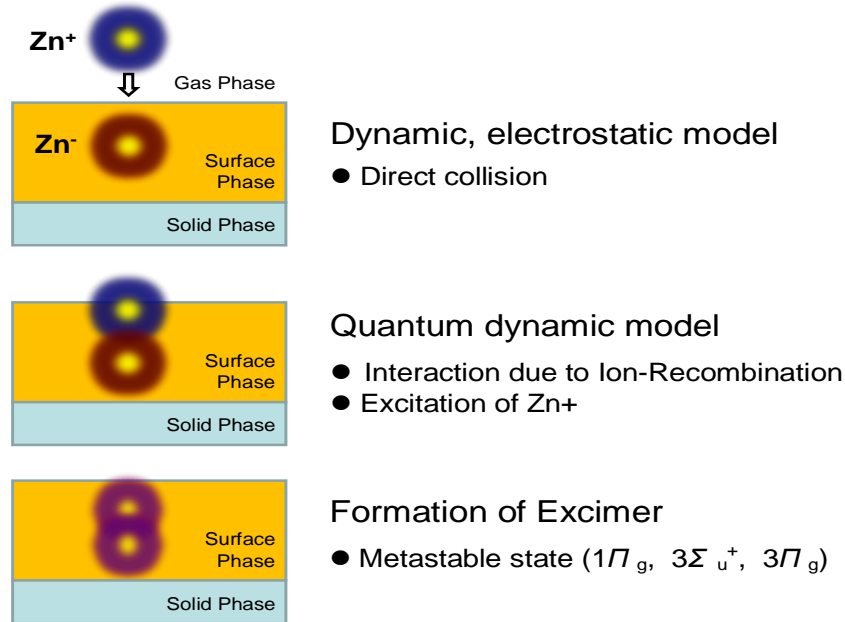
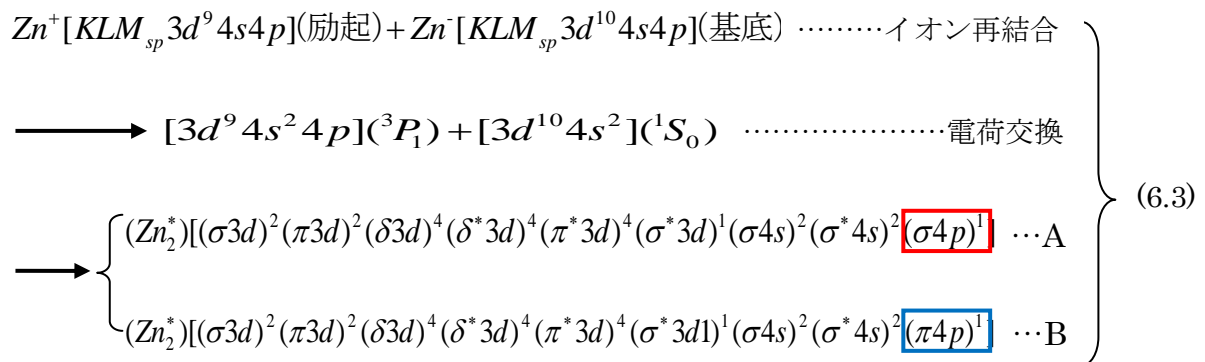


図 6.5 エキシマーの形成

エキシマー形成の過程と電子配置，波動関数を次の (6.3) に示した。これは図 6.5 の “Quantum dynamic model” と “Formation of Excimer” の過程に対応する。



次の (1), (2), (3) は, (6.3) の過程の考察である。

- (1) 一段目； (イオン再結合) 内殻励起した  $Zn^+$  と基底状態の  $Zn^-$  のイオン再結合
- (2) 二段目； (電荷交換)  $Zn^- (4p)$  から  $Zn^+ (3s)$  への電荷移行によって  $Zn^+$  が ( ${}^3P_1$ ) 項,  $Zn^-$  が ( ${}^1S_0$ ) 項になる[13]。 ( ${}^3P_1$ ) 項がエキシマー形成に本質的な役割を果たす[14]。
- (3) 三段目； (電子配置) LCAO 法によって組み立てた MO の電子配置である。

(6.3) の最下段の (A) と (B) は、それぞれ  $\Sigma$  型と  $\Pi$  型のエキシマーの MO に対応する[9]。

(A) は ( ${}^3P_1$ ) 項から供与された最外殻の "4p" 電子が、" $\sigma_{4p}$ " 軌道に配置された場合である。  
この状態は軌道角運動量が "0" であるから、波動関数は  $\Sigma$  型 ( $\Lambda=0$ ) である。

(B) は ( ${}^3P_1$ ) 項から供与された最外殻の "4p" 電子が、" $\pi_{4p}$ " 軌道に配置された場合である。  
この状態は軌道角運動量が "1" であるから、波動関数は  $\Pi$  型 ( $\Lambda=1$ ) である。

図 6.6 は形成されたエキシマーの MO の軌道の組み立てとスピン状態を示している。異なる軌道の不対電子は、交換相互作用によってスピンを平行にしてエネルギーを下げ安定化する。したがって、 $\Sigma$  型、 $\Pi$  型ともスピン多重度は三重項 (Triplet) で、磁気モーメントを有することになる[15]。この磁気モーメントは、第 2 章の 5.3.3 項で  $g$  値を確認した  $3d$ ,  $4p$  の不対電子に由来するものである。 $\Sigma$  型は上記の (A) で述べたとおり、" $\sigma_{4p}$ " 軌道の波動関数の偶奇性は偶 (gerde) で、エキシマー軸に対して円筒対称になるから軌道角運動量を有しない ( $\Lambda=0$ )。一方、 $\Pi$  型は (B) のとおり、" $\pi_{4p}$ " 軌道の波動関数の偶奇性は奇 (ungerde) で、エキシマー軸に対して 1 単位の軌道角運動量を有する ( $\Lambda=1$ ) [16]。

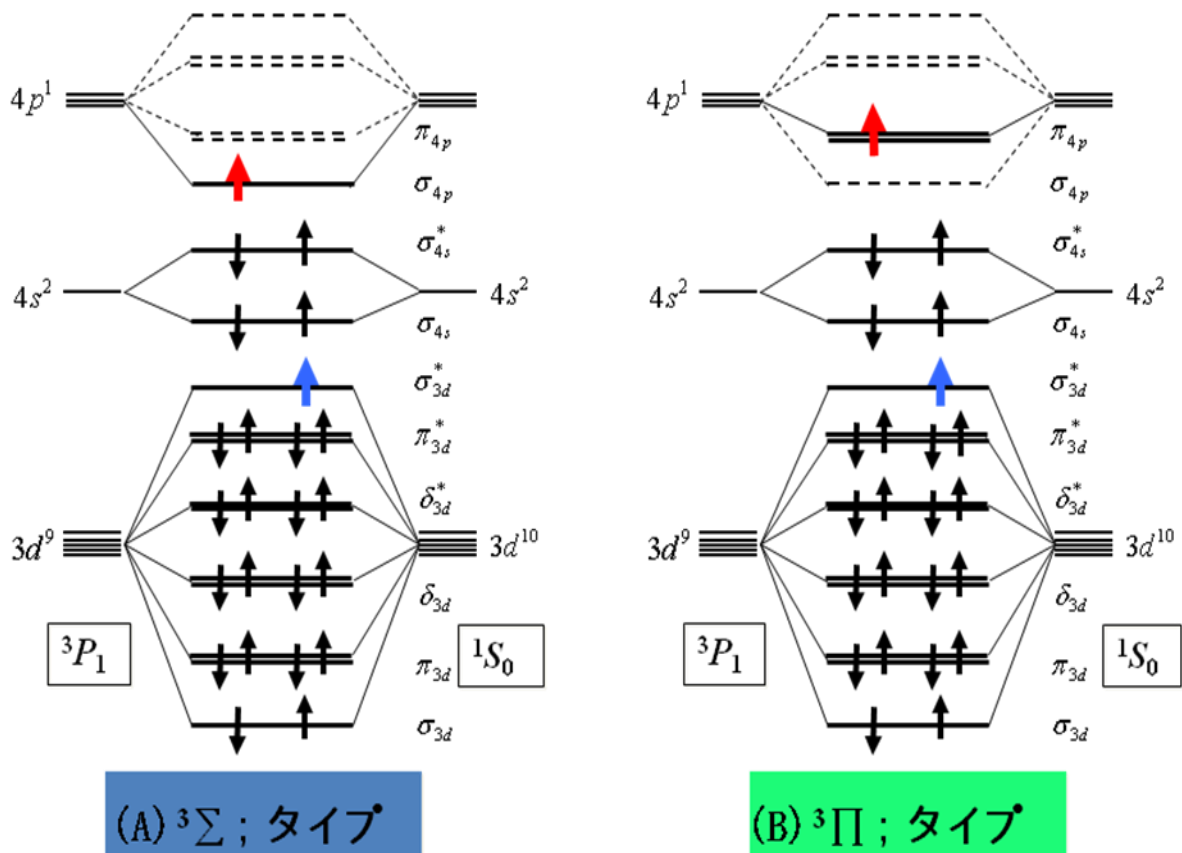


図 6.6 エキシマーの軌道の組み立てとスピン状態 (MO 法)

エキシマーはそれ自体、電子分布のずれを包含している。また、表面相内に存在し固相との結合が弱い為、結晶格子に平均構造からのずれを引き起こす。これが散漫散乱が現れる原因である。その強度は次の式で表される[17]（第2章の2.8.2項を参照）。

$$I_{diff}(\mathbf{K}) = \int \langle \Delta\rho(\mathbf{r})^* \Delta\rho(\mathbf{r}) \rangle \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (6.4)$$

(6.4) の  $\langle \rho(\mathbf{r})^* \Delta\rho(\mathbf{r}) \rangle$  は電子分布のずれを示す相関関数で、 $\mathbf{K}$  は逆格子ベクトルである。

### 6.3.2 エキシマーを核とする成長

ESR 信号の解析と前項 (6.3.1 項) の考察で、エキシマーが  $3d$  ホールと  $4p$  電子に由来する磁気モーメントを有していることを確認した。また第5章の5.2.5項と5.2.6項の解析では、結晶が一次元的方向に成長していることを指摘した。単一原子による結晶成長はエピタキシャルで等法的に成長するが、室温下でのエキシマーによる結晶成長は一次元的に成長することが知られている[18]。結晶成長は結晶核の形態や特性に依存する。

図6.7は表面相のエキシマーが、電子銃から飛来した電子の力積を受ける場合の概念図である。

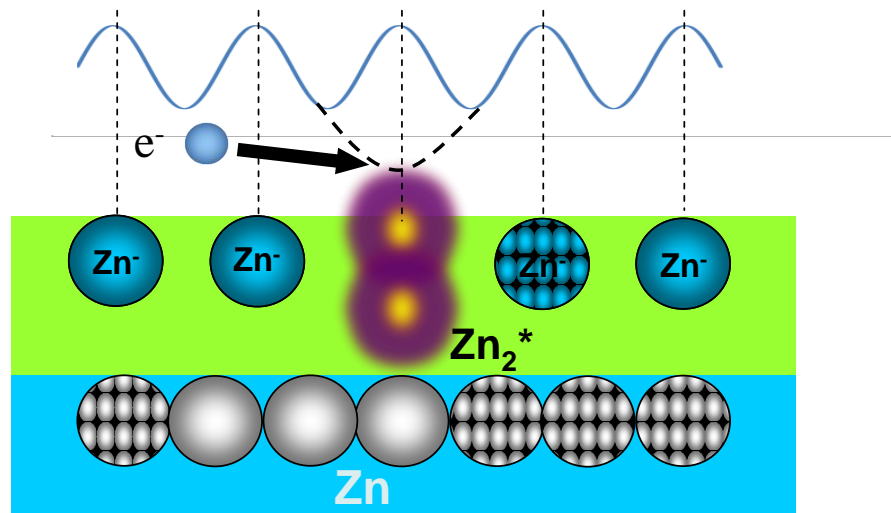


図 6.7 エキシマー電子から受ける力積

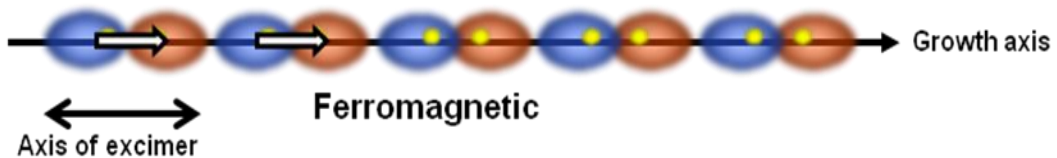
図の上部のカーブは表面相中の  $Zn^+$  が電子に与える電位である。イオン再結合によってエキシマーが形成されると、負電荷が消失するためその位置の電位は図の破線のように低下する。しかし、基板の電位は一定に保たなければならないから、エキシマーの位置には直ちに電子が飛来する。この電子によってエキシマーは次の力積  $P$  を受ける。

$$P = (2m_e eV)^{1/2} \quad (6.5)$$

ここで、 $m_e$ は電子の静止質量、 $e$ は電子の電気量、 $V$ はバイアス電圧である。表面相は流動相であるからエキシマーは力積によって、電子の入射方向（水平方向）に揺動（転向）する。その後形成されるエキシマーは、磁気モーメントの相互作用ため、はじめのエキシマーに沿って配列し、一次元的方向に成長する。結晶成長では、アドアトム (Adatom) やアドダイマー (Addimer) の密度は成長率を支配することが知られている[18]。本実験では表面相内の Zn<sup>+</sup>イオンの密度は、第3章の図3.4と(3.4)が示すように、電圧が高いほどまた基板の周辺部ほど高くなっている。

このように、エキシマーを核とする結晶は一元的方向に成長するが、磁気モーメントと波動関数の形状によってエキシマー軸に沿った成長と、エキシマー軸に垂直な方向の成長に分類される[19]。図6.8はエキシマーによる結晶成長の二つのモデルである[20]。図の(a)の<sup>3</sup>Σ型は“σ4p”軌道の波動関数由来で、エキシマー軸の方向に磁気モーメントを揃え強磁性的に成長する。90eVで生成した結晶がこのタイプである（第5章、図5.7を参照）。一方、図の(b)の<sup>3</sup>Π型は“π4p”軌道の波動関数由来で、磁気モーメントを交互に並べエキシマー軸に対して垂直に成長し、反強磁性的である[20]。230eVで生成した結晶がこのタイプである（第5章の図5.11を参照）。

**(a) <sup>3</sup>Σ Type : Uniaxial Growth (90eV)**



**(b) <sup>3</sup>Π Type : Perpendicular Growth (230eV)**

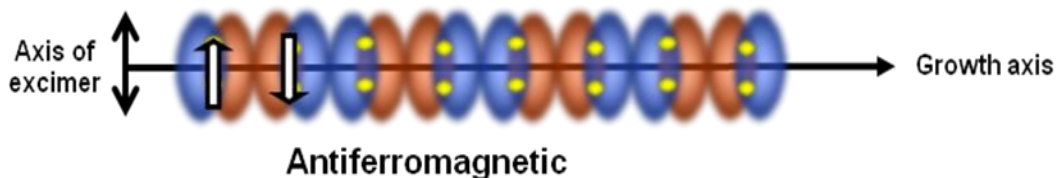


図 6.8 エキシマーによる結晶成長の二つのモデル

## 6.4 エキシマーの安定性

### 6.4.1 励起による Zn の準安定項

金属内の原子の励起状態は極めて寿命が短いため、一般的に電子照射による金属基板からの散漫散乱は生じない[21]。室温下で入射電子のエネルギーに依存する強い散漫散乱が観測されることは、Zn 原子に長寿命の励起状態が存在することの証拠である[1]。本実験では、Zn 原子の励起した電子状態を ESR によって確認した。観測したシグナルは、”3d-hole 4p-electron” ペアであることを示している。十分に長い寿命の励起状態は、準安定項の形成にとって本質的に重要である。Zn 原子の電子状態で、4p と 4s 準位はフェルミ準位の直上にあり準安定である。その理由は、励起状態の  $4^3P_0$  項は基底状態の  $4^1S_0$  項に対して、スピン多重度と全軌道角運動量に関する選択則が完全に禁制であるからである[22,23]。図 6.9 に Zn 原子のエネルギー準位と準安定項を示した。

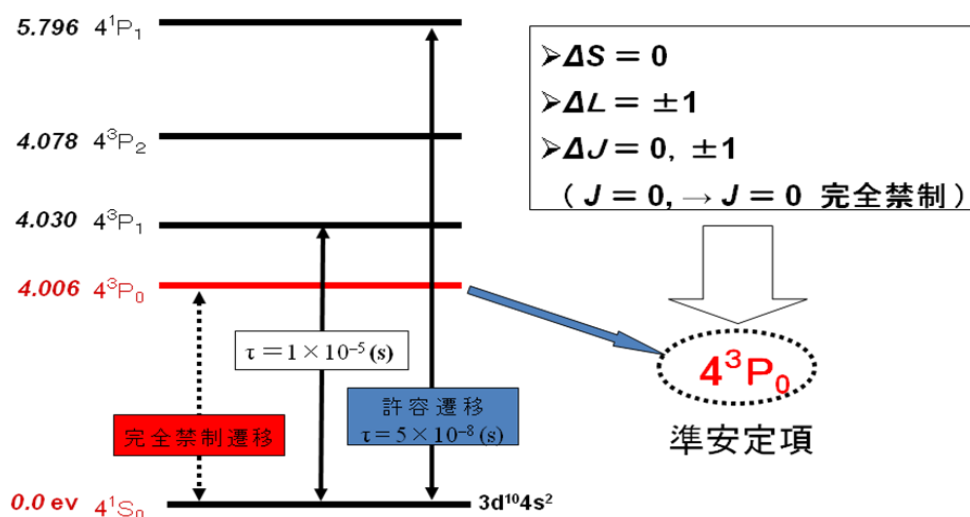


図 6.9 Zn 原子のエネルギー準位と準安定項

### 6.4.2 エキシマーの安定

第2章の2.3.1項で、水素分子の形成について論じた。二つの水素原子はそれぞれ1個の不对電子をもつことから、波動関数がお互いに異なるパリティ（反対称）であれば、相互の水素原子は結合性の分子軌道を形成し安定になる。ところが、ヘリウム原子の基底状態 ( $1s^2$ ) は不对電子をもたない。したがって、第2章の2.3.3項で論じたとおり二つのヘリウム原子は結合性と反結合性の軌道に電子をを供与するため、安定なヘリウム分子 ( $\text{He}_2$ ) を形成することはできない。二つのヘリウム原子のうち一方が励起状態 ( $1s 2s$ ) であれば、相互の波動関数は異なるパリティをもつから分子を形成する。これはヘリウムエキシマーとして良く知られてい

る。図 6.10 は、気相中で形成されるヘリウムエキシマーの電子配置を示している。不對電子間の相互作用によって、空軌道 ( $\sigma_2^b$ ) と不對電子 ( $\sigma_1^a$ ) 間の相互作用によって強い結合の分子状態 ( $\text{He}_2^*$ ) が形成される[24]。

亜鉛を励起して ( $\text{Zn}_2^*$ ) エキシマーを生成する手法は、( $\text{He}_2^*$ ) エキシマーの形成と同一過程である。

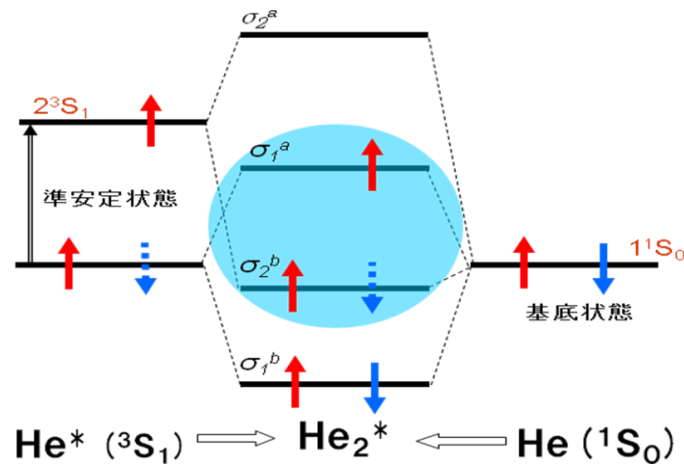


図 6.10 ヘリウムのエキシマー

### 6.4.3 エキシマーと近接原子の相互作用

凝縮相内で形成されるエキシマーに対して、その安定性と長寿命に対する実験結果が確認され、理論的な裏付けも確立している。1993年 Y. Ma はダイヤモンド内の内殻励起を解析して、内殻励起原子が基底状態の平衡位置から大きくずれていることを見出した[25]。これは内殻励起原子と隣接原子間の振電結合効果の表れで、内殻励起原子の "Jahn-Teller" 効果として知られている[26] (第2章の2.6.1項を参照)。

図 6.11 の横軸は励起によって変化するエキシマーの配位で、基底状態のエキシマーの配位は A である。縦軸はエキシマーのエネルギーを表す。"Franck-Condon" の原理が示すように励起の間にエキシマーの構造は変化しない[27]。この励起状態で配位は A から B へ緩和し、この緩和過程で緩和エネルギー  $E_R$  の利得を得て安定化する[28]。本研究でも結晶の構造解析の結果、励起によって格子間距離が縮小していることから振電結合効果の概念が適応できる。

絶縁体や半導体を高励起した場合に形成される励起子 (exciton) には、"Wannier-Mott" 型励起子または "Frenkel" 型励起子がある。これらは結晶中を伝搬する電子的分極状態を量子化したもので「自由励起子」と呼ばれるが、本研究で形成された励起子は、結晶内に亜鉛エキシマーとして局在している。このエキシマーは電荷分布を大きく変化させ、隣接格子と強い振電結合効果によって「束縛励起子」として格子点に捉えられ、安定化と長寿命化をもたらしている[5]。

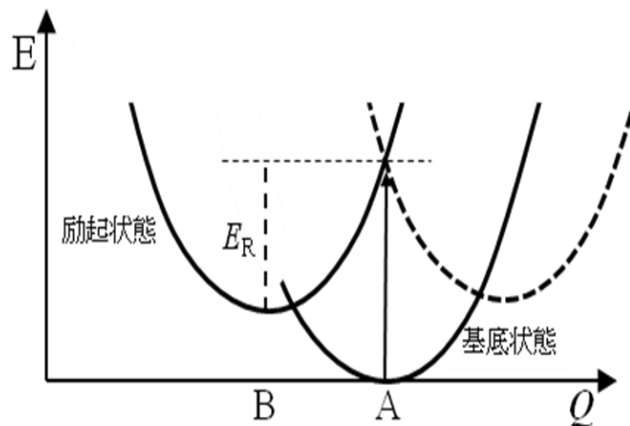


図 6.11 励起による分子配置の変化

エキシマーの安定化と長寿命化は、エキシマーと隣接原子との間に生じる ”Jahn-Teller” 効果によるものであり、エキシマーの密度が高いほど顕著になる[29]。この概念は第 5 章の 5.2.1 項で解析したとおり、本研究の散漫散乱強度が入射電子のエネルギーすなわちにエキシマーの密度の増加に伴い、増強している事実と一致する。

#### 6.4.4 凝縮相とエキシマー

表面相内で非弾性衝突によって形成されたエキシマーは、並進のエネルギーは有しないが、回転と振動のエネルギーを有する。これらのエネルギーの大部分は、 $Zn^+$  イオンの噴射時の熱エネルギーをはじめ、イオン再結合時の余剰エネルギーや内殻励起に伴うオージェエネルギーなどによって供与される。表面相のエキシマーの密度が大きく、二つのエキシマーが相互作用の及ぶ範囲内に近接すれば、次の (6.5) に示したように個々のエキシマーの回転と振動のエネルギーは、エキシマー相互の振動のエネルギーに転換される[30]。

$$(e_{rot} \cdot e_{vib})_1 + (e_{rot} \cdot e_{vib})_2 \rightarrow E_{vib} \quad (6.5)$$

これがエキシマーを核とする成長の始まりで、この過程を繰り返してエキシマーのクラスターが形成される。

クラスター構造では直線型状が最もエネルギーが低いことが指摘されている[31]。また、表面相のような凝縮相では、固相の場合より回転の自由度が大きいため、クラスターはエキシマーの磁気モーメントによって一次元的方向に配列しやすくなる[32]。エキシマーを包含したクラスターが拡大し構造化していくと、エキシマーは周辺原子に歪みをたらしめて結晶は対称性をくずす[33]。これが散漫散乱が現れる理由の一つといえる。また、高密度のエキシマーは結晶の与えられた位置に長寿命で局在する[5]。このような機構は、結晶内で内殻励起した原

子が隣接する原子との相互作用による結果であることを，2007年 J. P. Gauyacq をはじめとする多くの研究者が報告している[34]。

#### 6.4.5 入射電子の角度とエキシマーの生成量

本節の 6.4.3 項で考察した表面相内のエキシマーの密度は，その寿命と結晶成長に本質的な役割を果たす[35]。エキシマーの密度は，表面相の  $Zn^-$  イオンの密度と反応空間で生成される  $Zn^+$  イオンの生成率で規定される。 $Zn^-$  イオンの密度は，第 3 章の 3.3.2 項の (3.4) が示すように，基板のバイアスに比例している。一方， $Zn^+$  イオンの生成率  $k$  は，次の (6.6) に示した高さ  $R_{cri}$  の ”critical point” 内で，入射電子と中性の  $Zn$  原子が衝突する頻度  $N$  に比例する。

$$k \propto N = \frac{L}{l} = \frac{R_{cri}}{l \sin \theta} \quad (6.6)$$

図 6.12 は入射電子の行程と入射角度の相関を示している。 $L$  は反応空間内の入射電子の行程， $l$  は電子の平均自由行程， $\theta$  は基板に対する電子の入射角である。(6.6) から  $Zn^+$  イオンの生成率は電子の入射角度が  $0^\circ$  のとき最大で，入射角度が大きくなるにつれて減少し  $90^\circ$  で最小になる。したがって，入射電子の角度が低角の場合はエキシマーの生成量が多く，結晶成長率も高くなる。これによって，第 3 章の図 3.3 がよく説明される。

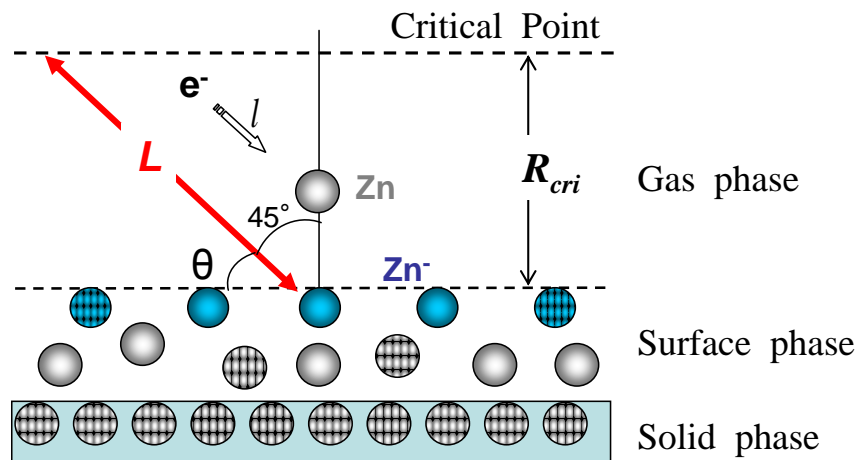


図 6.12 入射電子の行程と入射角度の相関



## 第7章 結 論

亜鉛の正負イオンの表面イオン再結合によって生成された薄膜のX線解析データ (XRD) には、強い散漫散乱と強いブラッグ回折が含まれる。本研究は XRD の離散的エネルギー依存性を解析して、凝縮における量子力学的過程を明らかにした。その一つは表面イオン再結合による凝縮過程に新たなモデルを提案したことであり、もう一つはエキシマーを核とする結晶が一次元的に成長する二種類の成長過程を示すことを見出したことである。

以下に、本研究の結論を要約する。

- 1 基板表面での再結合を可能にするため、図 3.3 に示す基板の周辺部の Au 電極の正のバイアスと絶縁部の負電荷によって、基板表面に数マイクロメートルの反応場を作った(図 3.11)。基板に表面相の概念を導入し、イオンの挙動やエネルギー移行の考察を容易にした(図 3.12)。本研究の表面イオン再結合では凝縮が表面相内で起こるため、基板の形状や反応場のポテンシャルによって凝縮結果を制御できる。また、本研究の表面イオン再結合は、凝縮体を室温で二次元凝縮相に高収率でトラップする新たな手法である。
- 2 明快な立証のため単一の亜鉛原子を用いた。凝縮過程の量子力学的挙動を確認するため、正負のイオン化によって異なるパリティを与えた。Zn<sup>+</sup> イオンの運動エネルギーは、基板のポテンシャルで可能にした。薄膜の X 線回折強度に現れた離散的エネルギー値は、Zn 原子の 3d, 3p, 3s の結合エネルギーに対応していることから、正負イオンの再結合は内殻電子の励起を伴う凝縮過程であることを明らかにした。また、散漫散乱とブラッグ回折強度の積分量は、基板の電荷密度に依存していることも明らかにした。
- 3 内殻電子の励起には、10eV, 90eV, 140eV のシングル励起と 100eV (10eV+90eV), 230eV (90eV+140eV) のダブル励起が含まれる。XRD のデータから散漫散乱には Zn<sup>+</sup> (90eV) の励起が、ブラッグ回折には Zn<sup>-</sup> (140eV) の励起が本質的に寄与していることが明らかになった。解析結果から、「気相側の Zn<sup>+</sup> の励起は強い散漫散乱を誘発し、表面相内の Zn<sup>-</sup> の励起は強いブラッグ回折を誘発する」という凝縮モデルが提案できる。
- 4 内殻電子励起によるエキシマーは、磁気モーメントをもつことが ESR によって確認された。この磁気モーメントは 3d の内殻ホールと 4p の不対電子による <sup>3</sup>P<sub>1</sub> 項に由来する。エキシマーを核とする結晶成長は、磁気モーメントにより一次元的に成長をする二つのタイプ (<sup>3</sup>Σ, <sup>3</sup>Π) になることを明らかにした。<sup>3</sup>Σタイプはエキシマー軸に沿う成長で強磁性的であり、<sup>3</sup>Πタイプはエキシマー軸に対して垂直方向に成長し反強磁性的である。

5 本研究は、表面イオン再結合の凝縮過程における量子力学的事象から、次の重要な事実を見出した。これらは二次元凝縮相の量子物理化学に、学問的に重要な知見を与えることが期待される。

- (1) 励起はイオンの状態で起こる。その根拠は、電荷移行が先に起これば正負のイオンは中性の亜鉛原子（同一パリティ）になり、量子力学的過程は確認できないからである。
- (2) エキシマーを含む結晶構造はエキシマーと隣接原子の振電相互作用により、結晶内でのエキシマーの安定化と長寿命化がもたらされる。

## 参 考 文 献

### 第 1 章 序 論

- [1] National Institute for Environmental Studies, “Center for Global Environmental Research” Vol **22**, No 9. 4-5 (2011).
- [2] ドネラ. H. メドウズ他, 枝廣淳子訳: 成長の限界人類の選択 (ダイヤモンド社 2005).
- [3] 日本展望委員会: 第 4 期科学技術基本会議への日本学術会議の提言 (日本学術会議 2009).
- [4] 市川禎宏: “液体表面の微視的構造”, 日本物理学会誌 Vol **46**, No 4. 302-304 (1991).
- [5] G. W. Castellan, “Physical Chemistry” (University of Maryland. 1983).
- [6] C. Lehmann, “Interaction of Radiation with Solids” (North-Holland, Amsterdam 1977).
- [7] 近角聰信, 木越邦彦, 田沼誠一: 新元素知識 (東京書籍 1976).

### 第 2 章 理 論

- [1] G. W. Castellan, “Physical Chemistry” (University of Maryland. 1983).
- [2] W. J. Moore, “Physical Chemistry” (Prentice – Hall, 1972).
- [3] J. G. Eberhart, “The many faces of van der Waals’s equation of state”, Chem. Educ. **66**, 906 (1989).
- [4] A. Holden, “Bonds Between Atoms”, Oxford (1971).
- [5] 高柳和夫: 新物理学シリーズ 10 電子・原子・分子の衝突 (培風館 1996).
- [6] G. M. Barrow, “Physical chemistry”, McGraw-Hill, (1996).
- [7] 中原勝: 集合体の熱力学・統計熱力学 (岩波書店 2007).
- [8] 荒木源太郎: 量子力学 (培風館 1965).
- [9] 石井忠男: EXAFSの基礎—広域X線吸収微細構造— (裳華房 1994).
- [10] P. R. Bunker and P. Jensen, “Molecular Symmetry and Spectroscopy” (NRC Research Press, Ottawa, 1998).
- [11] A. Ghose Choudhury and A. Roy chowdhury, “Quantum inverse problem for the derivative nonlinear Schrodinger equation” Physical Review A. Vol **46**, 4326-4330 (1994).
- [12] I. Shimamura, H. Wakimoto and A. Igarashi, “Resonance state of unnatural parity in 80 positronic atoms” Physical Review A. Vol **80**, 032708-032717 (2009).
- [13] 高田健次郎: 物理学ライブラリー 8 量子力学II (朝倉書店1983).

- [14] A. Hishikawa, "Introduction to Molecular Spectroscopy", *J. Plasma Fusion Res.* Vol **80**, No 9. 742-748 (2004).
- [15] 小出昭一郎：基礎物理学選書 5B 量子力学(II) (裳華房 1990).
- [16] 島村勲：波動関数のパリティ (理化学研究所 2010).
- [17] 森野米三, 藍原有敬：現代物理化学講座 2 原子の構造と化学結合 (東京化学同人 1993).
- [18] G. W. Castellan, "Physical Chemistry" (University of Maryland. 1983).
- [19] P. W. Atkins, "Physical Chemistry" (Oxford University. 1998).
- [20] W. Kolos and L. Wolniewicz, "Nonadiabatic Theory for Diatomic Molecules and Its Application to the Hydrogen Molecule", *Rev. Mod. Phys.* Vol **35**, 473-483 (1963).
- [21] I. Bersuker and V. Z. Polinger "Vibronic Interactions in Molecules and Crystals", (Springer, New York, 1989).
- [22] 大野公一：量子物理化学 (東京化大学出版会 2001).
- [23] S. Glasstone, "Theoretical Chemistry" (Van Nostrand, New York. 1945).
- [24] 原田義也：基礎化学選書 12 量子化学 (裳華房 1978).
- [25] H. B. Gray, "Electron and Chemical bonding" (Benjamin, New York. 1964).
- [26] P. R. Scott, W. G. Richards, "Energy levels in atoms and molecules", Oxford Chemistry Primer (Oxford University Press, 1964).
- [27] A. F. Gaines, F. M. Page, "The strengths of  $\sigma$  and  $\pi$  bond in gaseous compounds" *J. Chem. Res.* (1980).
- [28] L. Pauling, "Nature of the Chemical Bond" (Cornell University Press, 1960).
- [29] 山内薫：分子構造の決定 (岩波書店 2001).
- [30] 近角聡信：物理実験講座 19 放電 (共立出版 1975).
- [31] S. M. Rossnagel, "Handbook of Plasma Processing Technology", (Noyes Publications, 1989).
- [32] H. S. W. Massey, "Atomic and Molecular Collisions" (Taylor & Francis LTD, London, 1979).
- [33] Web Site, "[www5f.biglobe.ne.jp/~rokky/kaisetu/0/syuukihyou\\_pdf03.pdf](http://www5f.biglobe.ne.jp/~rokky/kaisetu/0/syuukihyou_pdf03.pdf)"
- [34] 堀井憲燾：放電ハンドブック 上巻 (電気学会 2003).
- [35] 高木俊宜：電子・イオンビーム工学 (電気学会 1995).
- [36] 藤本文範, 小牧研一郎：イオンビーム工学—イオン・固体相互作用編 (内田老鶴圃 1995).
- [37] 日本化学会編：界面化学 (化学出版センター).
- [38] Gruneisen, *Ann, Physik*, **39**, 398 (1912).
- [39] J. W. Cahn, in: *Interfacial Segregation*, Eds. W.C. Johnson and J.M. Blakely, (American Society for Metals, Ohio, 1977).

- [40] B. Meyer, "Surface Phase Diagrams Ab Initio Thermodynamics", NIC Series. **31**, 411-418 (2006).
- [41] 近藤保(訳)：界面化学 (三共出版 2001).
- [42] E. Zaremba and W. kohn, *Phys. Rev.* **B 15** (1977).
- [43] 黒田司：表面電子物性 (日刊工業 1996).
- [44] 川合真紀, 堂免一成：表面化学・触媒科学への展開 (岩波書店 2003).
- [45] J. Yoshinobu and M. Kawai, *surf. Sci.*, **363** (1996).
- [46] Y. Ma, "Core Excitation and Vibronic Coupling in Diamond and Graphite" *Physical Review Letters.* **71**, 3725-3728 (1993).
- [47] Shinichj Itoh, S. Tanaka, Y. Kayanuma, *Physcal.review. A***60**, 4488 (1999).
- [48] 田中智, 萱沼洋輔 "内殻励起が引き起こす凝縮相中の超高速構造ダイナミックス" 日本物理学会誌 Vol **61**, No 9. 676-681 (2006).
- [49] R. S. Bagus and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **56**, 224 (1972).
- [50] T. N. Rescigno and A. E. Orel, *J. Chem. Phys.* **70**, 3390 (1979).
- [51] M. P. de Miranda, C. E. Bielschowsky and M. A. C. Nascimento, *J. Phys.* **B 28**, L15 (1995).
- [52] M. Tronc, G. C. King and F. H. Read, *J. Phys.* **B 12**, 137 (1979).
- [53] P. Glans, K. Gunnelin, P. Skytt, J. -H. Guo, N. Wassdahl, J. Nordgren, H. Ågren, F. Kh. Gel'mukhanov, T. Warwick and E. Rotenberg, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2448 (1996).
- [54] L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **103**, 562 (1995).
- [55] H. D. Schulte and L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **103**, 698 (1995).
- [56] D. C. Lorents, R. M. Hill and D. J. Eckstrom, "Molecular Metal Laser", Semiannual Tech. Rep. No. 1, Stanford Research Institute, Menlo Park, CA, (1973).
- [57] P. Jeffrey, H. Dunning, "Electronic State of Zn<sub>2</sub> Ab initio Calculation of a prototype for Hg<sub>2</sub>." *J. Chem. Phys.* **65**, 2679-2685 (1976).
- [58] Y. S. Lee and K. S. Pitzer, "For Discussion of the Lanthanide Contraction and Relativistic effects", *Chem. Phys. Lett.* **33**, 408 (1975).
- [59] D. Xing et al, "Electron Beam Excitation of Zn<sub>2</sub> Excimer", *J. Appl. Phys.* **33**, 1676-1679 (1994).
- [60] P. J. Hay, T. H. Dunning and R. C. Raffennetti, *J. Chem. Phys.* **65**, 2679 (1976).
- [61] D. Xing, U. Ueda, Q. Zhang and H. Takuma, *J. Opt.Sec. Am. B* **8**, 917 (1991).
- [62] S. A. Komolov: "Total Current Spectroscopy of Surfaces" (Gordon and Breach Science Publishers 1992).
- [63] A. Ishihara 著：凝縮系物理 (共立出版株式会社 1994).
- [64] モット著, 小野嘉之、大槻東巳共訳：金属と非金属の物理 (丸善 1996).
- [65] 栗原進著：トンネル効果 (丸善 1995).

- [66] 江口耕一郎著：角度分解透過電子分光法によるチタン酸化物表面の電子状態及び欠陥の挙動に関する研究 (鹿島大学修士論文 2001).
- [67] 水迫和久著：角度分解透過電子分光法による TiO<sub>2</sub> 表面に吸着した Ar 原子の挙動と電子的特性の評価 (鹿児島大学修士論文 2003).
- [68] K.Obara: Monitoring the surface electronic state of crystals in vapor-phase growth processes under magnetic field: *Journal of crystal growth* **198**/199, p894-899(1999)
- [69] K.Obara: Angle dependence of transmission probability of incident electron into thin oxide films and noise spectra: *Thin Solid Films*, Vol **375**, 275-279 (2000).
- [70] 大渡信也著：In-situ 法による結晶成長初期過程への表面ポテンシャルの影響 (鹿児島大学修士論文 2005).
- [71] 高良和武著：実験物理学講座 20 X線回折 (共立出版 1988).
- [72] W. A. Wooster “Diffuse X-ray Reflections from Crystals”, Mineola, New York: Dover Publications, Inc. 50-55 (1997).
- [73] 鈴木秀次著：実験物理学講座 11 格子欠陥 (共立出版 1978).
- [74] 東北大学金属材料研究所：回折結晶学と材料化学－仙台スクール 40 年の軌跡－ (株式会社アグネ技術センター 1993).
- [75] J. M. Cowley, *J. Appl Phys.* **21**, 24 (1950).
- [76] B. E. Warren, B. L. Averbach and B. W. Roberts, *J. Appl Phys.* **22**, 1493 (1951).
- [77] 伊達宗行：電子スピン共鳴 (培風館 1977).
- [78] 桑田啓治, 伊藤公一：電子スピン共鳴入門 (南江堂 1980).
- [79] 大矢博昭, 山内淳一：電子スピン共鳴 (講談社 1989).
- [80] 望月和子：個体の電子状態と磁性 (大学教育出版 2003).
- [81] 山内準：磁気共鳴 - ESR - (サイエンス社 2009).
- [82] A. D. McLachlan “Introduction to Magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Physics” (Harper & Row, Publishers 1967).
- [83] 上村洗, 菅野暁, 田辺行人：配位子場理論とその応用 (裳華房, 1969)
- [84] Rob Janes and Elaine A. Moore, “Metal-ligand bonding”, Royal Society of Chemistry, ISBN 0854049797 (2004).
- [85] J. G. Bednorz and K. A. Müller: *Z. Phys B* **64** (1987) L1
- [86] D. Nicholls, “Complexes and first-row transition elements”, Mac Millan Press Ltd, London (1971).
- [87] H.A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc.* A161, 220 (1937).

- [88] Michael J. Bearpark; Kim, Yong Seol, “Observation of Both Jahn-Teller Distorted Forms (b1g and b2g) of the Cyclooctatetraene Anion Radical in a 1,2-Disubstituted System”, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (13): 3211-3215 (2000).
- [89] H. Jahn and E. Teller “Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy”, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* (1934-1990) **161** (905): 220-235 (1937).
- [90] J. Akimitsu, S. Suzuki, M. Watanabe and H. Sawa, *Jpn. J. Appl. Physics.* **27** L185 (1988).
- [91] J. Akimitsu, A. Yamazaki, H. Sawa and H. Fujiki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** L890 (1987).

### 第3章 実験装置および実験

- [1] K. Obara, Yiji. Panli, “Angle dependence of transmission probability of incident electrons into thin oxide film and noise spectra,” *Thin Solid Films.* **375**, 275-279 (2000).
- [2] K. Obara, Yiji. Panli, “Monitoring the surface electronic states of crystals in vapor-phase growth processes under magnetic field,” *Journal of Crystal Growth.* **198/199**, 894-899 (1999).
- [3] 平川浩正：新物理学シリーズ2 電磁気学 (培風館 1991).
- [4] 井川俊彦(訳)：”The Geometry of Kerr Black Holes” (共立出版 2002).
- [5] 小林稔：電磁気学 (岩波書店 1977).
- [6] 高橋秀俊：電磁気学 (裳華房 2009).
- [7] G. A. Bird, “Molecular Gas Dynamics” (Clarendon Press 1976).
- [8] Jones, H. Mott, N. F. and Skinner, H.W.B, *Physical Review Letters* 45, 379(1934).

### 第4章 実験結果

- [1] S. M. Rossmagel, “Handbook of Plasma Processing Technology” (Noyes Publications, 1989)
- [2] 小野嘉之, 大槻東巳訳：金属と非金属の物理 (丸善 1996).
- [3] K. Sleradzki, S. R. Brankovic and N. Dimitrov, “Electrochemical Defect-Mediated Thin-Film Growth”, *Science* 284 no. **5411**, 138-141 (1999).
- [4] 川畑潤也：イオン再結合による内殻励起過程を用いた結晶成長過程の電荷密度依存性 (鹿児島大学修士論文 2011).
- [5] 陳興開：低エネルギー電子線照射により内殻励起された Zn 原子の結晶欠陥の研究 (鹿児島大学修士論文 2008).
- [6] 宮下祥一：内殻励起法で作成した Zn 励起子の磁気的特徴と結晶学的特徴の相関 (鹿児島大学修士論文 2010).

## 第5章 解析

- [1] P. J. Hay and T. H. Dunning, *Journal of Chemical Physics*. **65**, 2679-2685 (1976).
- [2] National Institute of Standards and Technology Physical Laboratory, “Atomic Spectra Database for Zn I and Zn II,” Version 3.1.2, MD (19 July 2007) <http://physics.nist.gov/asd3>
- [3] G. Herzberg, “Atomic Spectra and Atomic Structure”, Inc., New York, Dover Publication. 229-230 (1944).
- [4] Andrew Ellis, Miklos feher, and Timothy Wright, “Electronic and photoelectron Spectroscopy”, Cambridge University. 106-128 (2005).
- [5] Eyvind. H. Wichmann, “Berkeley Physics Course Volume 4 Quantum Dynamics”, Inc., Newton Massachusetts. (1972).
- [6] J. C. Asshely, “IEEE Transaction on Nuclear Science”, VolNS-**26**, 4874-4878 (1979).
- [7] 宮下祥一：内殻励起法で作成した Zn 励起子の磁気的特徴と結晶学的特徴の相関 (鹿児島大学修士論文 2010).
- [8] 川畑潤也：イオン再結合による内殻励起過程を用いた結晶成長過程の電荷密度依存性 (鹿児島大学修士論文 2011).
- [9] R. R. Gay, M. H. Nodine V. E. Henrich, H. J. Zeiger and E. I. Soloman, *J. Am. Chem. Soc* **102**, 6752-6761 (1980).
- [10] 陳興開：低エネルギー電子線照射により内殻励起された Zn 原子の結晶欠陥の研究 (鹿児島大学修士論文 2008).
- [11] Zhenyu Zhang and Max G. Lagally, “Atomistic Processes in the Early Stage of Thin-Film Growth”, *SCIENCE* **276**, 377-383 (1997).
- [12] P. Ehrhart and E. segura: “Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals”, ed. M. T. Robinson and F. W. Young, Jr. U.S.ERDA Report Conf. 751006, 295 (1975).
- [13] T. Narushima, M. Kitajima: *J. Phys: Condens matter* **16**, L196-L200 (2004).
- [14] J. A. Weil, J. R. Bolton, J. H. Wertz, Jhon Wiley & Sons, “Electron Paramagnetic Resonance”, Inc.(1994).

## 第6章 考察

- [1] Hans-Joachim Ernst “Interband Electronic Excitation-Assisted Atomic-Scale Restructuring of Metal Surfaces by Nanosecond Pulsed Laser Light”, *Science*. **279**, 679-681 (1998).
- [2] J E. Mayer, “Dispersion and Polarizability and Ven der Waals Potential in the Alkali Halides”, *J. Chm. Phys.* **1**, 270 (1933).
- [3] P. Jeffrey, H. Dunning, “Electronic State of Zn<sub>2</sub> *Ab initio* Calculation of a prototype for Hg<sub>2</sub>”, *J. Chem. Phys.* Vol 65, 2679-2685 (1976).
- [4] 高柳和夫：新物理学シリーズ 10 電子・原子・分子の衝突 (培風館 1996).



- [5] 萱沼洋輔：内殻励起が引き起こす凝縮相中の超高速構造のダイナミクス，日本物理学会誌，Vol **61**, No 9. 679-681 (2006).
- [6] J. P. Gauyacq, “Core-excited Ne\*(1s<sup>-1</sup> nl) states on a Ne surface”, Chemical physics **333**, 194-2000 (2007).
- [7] A. Einstein, B. Podolsky and N. Rosen, “Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete? ”, Phys. Rev. **47**, 777-780 (1935)
- [8] 藤本文範，小林研一郎：イオンビーム工学 - イオン個体相互作用編 - (内田老鶴圃 1995).
- [9] 高木俊宜：電気学会大学講座 電子・イオンビーム工学 (オーム社 1995).
- [10] Hatano. Y, Mozumber, A., “Charged Particle and Photon Interaction with Matter”, New York ISBN: 0-8247-4623-6. (2004).
- [11] G. A. Bird, “Molecular Gas Dynamics,” Clarendon Press. (1976).
- [12] P. W. Atkins and R. S. Friedman, “Molecular Quantum Mechanics”, 3rd edn. Oxford University Press. (1994).
- [13] P. J. Hay and T. H. Dunning, Journal of Chemical Physics. **65**, 2679-2685 (1976).
- [14] D. Xing et al, “Electron Excitation of Zn<sub>2</sub> Excimer ”, J. Appl. Phys. **33**, 1676-1679 (1994).
- [15] E. B. Wilson jr., J. C. Decius, P. C. Cross, : Molecular Vibrations, McGraw-Hill. (1955).
- [16] A. F. Gaines, F. M. Page, “The strengths of  $\sigma$  and  $\pi$  bond in gaseous compounds”, J. Chem. Res. (1980).
- [17] W. A. Wooster, “Diffuse X-ray Reflections from Crystals”, Mineola, New York: Dover Publications, Inc. 10-21 (1997).
- [18] Zhenyu Zhang and Max G. Lagally, “Atomistic Processes in the Early Stage of Thin-Film Growth”, Science **276**, 377-383(1997).
- [19] B. I. Halperin and T. M. Rice, Rev. Mod. Phys. **40**, 755-766 (1968).
- [20] G. W. Castellan, “Physical Chemistry”, University of Maryland. (1983).
- [21] N. Ito and A. M. Stneham, “Materials Modification by Electronic Excitation”, Cambridge. (2001).
- [22] L.I.Schiff : “Quantum Mechanics, McGraw-Hill Book Company”, INC. 2n Ed. 287-289 (1955).
- [23] C.Haigh, : The Theory of atomic spectroscopy ; “jj coupling, intermediate coupling, and configuration interaction”, J. Chem. Educ, 206 (1995).
- [24] A. Javan, W. R. Bennett, and D. R. Herriott, "Population Inversion and Continuous Optical Maser Oscillation in a Gas Discharge Containing a He-Ne Mixture". Phys. Rev. Lett. **63**, 106-110 (1961).
- [25] Y. Ma, “Core Excitation and Vibronic Coupling in Diamond and Graphite” Physical Review Letters. **71**, 3725-3728 (1993).
- [26] E. Teller, “The Jahn-Teller Effect. Its Histiry and Applicability”, Physica. **144A**, 14 (1982).

- [27] Coolidge, A. S, James, H. M. and Present, R. D, “A study of the Franck-Condon Principle”, *Journal of Chemical Physics*. **4**, 193-211 (1936).
- [28] 伊藤憲明 : 固体の電子励起による大きな原子移動 *日本物理学会誌*, Vol **50**, No 9. 704-710 (1995).
- [29] S. Tanaka, T. takagi, “Spectral Coherence of Core Holes in Resonant X-Ray Emission for a Model of Diatomic Molecule with Dephasing”, *J. Phys. Soc, Jpn.* **68**, 434-439 (1999).
- [30] T. Sano and S. Kotake, “Molecular Dynamics Studies of Condensation Process of Argon”, *Progress in Astronautics and Aeronautics*. **117**, 439-446 (1988).
- [31] R. M. berns and Avan der Avoird, “N<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> interaction Potential from ab initio calculations With application to the structure of (N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>”, *J. Chem. Phys.* **72**, 6107 (1980).
- [32] K. Ragahvachari, “Theoretical Study of Small Sillicon Clusters ; Equilibrium Geometries and Electronic Structure of Si<sub>n</sub> (n=2~7.10)”, *J. Chem. Phys.* **84**, 5672 (1986).
- [33] S. Itoh, S. Tanaka and Y. kayanuma, “Vibronic theory for the X-Ray Absorption Spectrum of CF<sub>4</sub> Molecules”, *Phys. Rev. A* **60**, 4488-4493 (1999)
- [34] J. P. Gruyacq, ”Core-excited Ne\*(1s<sup>-1</sup> nl) states on Ne surface”, *Chemical Physics*. **333**, 194-200 (2007).
- [35] Hans-Joachim Ernst “Interband Electronic Excitation-Assisted Atomic-Scale Restructuring of Metal Surfaces by Nanosecond Pulsed Laser Light,” *Science*. **279**, 679-681 (1998).

## 発 表 論 文

### 主論文

1. Mitsugi Hamasaki, Masumi Obara, Kozo Obara, Hirotaka Manaka  
**“A Quantum Dynamic Approach to the Condensation Processes of Zinc Atoms by the Inner-Core Excitation due to Ion-Recombination”**  
International Journal of Technology, Vol. 2, Issue 2, July 2011, pp. 130-138  
(第 2, 3, 4, 5, 6, 7 章に対応)
2. Mitsugi Hamasaki, Masumi Obara, Mitsuomi Yamaguchi, Masahiro Kuwayama, Kozo Obara  
**“A New Approach for Sustainable Energy Systems due to the Excitation of Inner-core Electron on Zinc Atoms Induced By Surface-ion-recombination”**  
The 4<sup>th</sup> Nanoscience and Nanotechnology Symposium. AIP conference Proceeding, Vol. 1415, December 2011, pp. 43 -46  
(第 2, 3, 4, 5, 6, 7 章に対応)
3. Mitsugi Hamasaki, Mitsuomi Yamaguchi, You Ohiwane, Youki Uchino, Chen Xing Kai, Kozo Obara  
**“Formation Processes of Zinc Lattice Defects with Excited 3d-States due to Surface Excitation Mechanism”**  
Sixth Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, 2007, P233
4. Mitsugi Hamasaki, Mitsuomi Yamaguti, Youki Uchino, Chen Xing Kai, Masumi Obara, Shoichi Miyashita, Kozo Obara  
**“Formation Processes of Zinc Lattice Defects with Excited 3d-States due to Electron Excitation”**  
The 2<sup>nd</sup> Asian Physics Symposium, 2007, PA31.1

5. Mitsugi Hamasaki, Mituomi Yamaguchi, Masumi Obara, Syouichi Miyashita, Kozo Obara

**“Formation Process of Exitonic Zinc Dimer Induced by Electron Irradiation”**

The 4<sup>th</sup> Vacuum and Surface Sciences Conference of Asian and Australia, 2008, P245

6. Mitsugi Hamasaki, Masumi Obara, Mitsuomi Yamaguchi, Shoichi Miyashita, Hirotaka Manaka, Kozo Obara

**“Formation Mechanism of Permanent Biexitonic Zinc Dimers Grown on Charged Surface”**

Seventh Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, 2009, P371

7. Mitsugi Hamasaki, Shoichi Miyashita, Masumi Obara, Masahiro Kuwayama, Li Chen, Hirotaka Manaka, Kozo Obara

**“New Method for Quantum Dynamic Approach of Condensation Processes of Zinc Atoms Induced by the Excitation of Inner-Core Electron System due to Ion-Recombination”**

The 16<sup>th</sup> International Conference on Crystal Growth, 2010, P100



## 謝 辞

本論文は、鹿児島大学大学院理工学研究科博士後期課程、ナノ構造先端材料工学専攻における研究をまとめたものです。

在学期間、指導教官として一切のご指導をいただきました小原幸三教授に対しまして、深甚の謝意を表します。小原教授にはイオン再結合、内殻電子励起、結晶成長をはじめとする物質科学、量子物理化学の理論から、透過電子電流分光、X線回折、X線光電子分光に関する深く幅広い知識をご教授いただきました。小原教授の学問や研究に対する蘊蓄と真摯な姿勢はいうまでもなく、人間愛と包容力にあふれた人柄からも様々なことを学ぶことができました。また、数多く参加した国内外の学会においては、発表論文に対して深いご示唆とご指導をいただきました。学会参加をとおして多くの研究者と意見交換の機会に恵まれたことは、本研究に多くの実りをもたらしました。

本研究は小原研究室の博士前期・後期課程の諸氏の協力によって進めてきたものであり、実験装置の整備、サンプルの作成や整理に莫大な時間を費やしました。さらに収集した膨大な量のデータについて緻密な分析を行うとともに、繰り返し多くの検討と論議を重ねました。これらの研究に対し、同専攻の寺田教男教授と機械工学専攻の上谷俊平教授には、専攻ゼミナールをとおして数々の有意義なご助言をいただきました。さらに真中浩貴助教には、磁気共鳴に関するデータの解析法と理論について深くご指導をいただくとともに、多くの資料と情報をご提供いただきました。本論文は研究室の諸氏の協力と諸先生方の有用なご指導によってまとめることができたものであり、研究室の皆様とご指導いただきました先生方に厚く御礼申し上げます。

鹿児島IBS学院のJhon foster先生には、英語論文の作成に対してご指導いただいたばかりでなく、ジャーナルや国際学会の投稿論文に対しても的確な助言と正確な校閲を加えていただきました。Indonesia大学のDr. Nyoman Suwartha教授ならびにBandung工科大学のDr. Ferry Iskandar教授には、国際学会の論文投稿の手続きと発表に対して丁寧なご助言をいただきました。これらの先生方に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたって、鹿児島県教育委員会の諸先生方から多くの励ましをいただきました。特に、高校教育課元指導主事の亀澤みどり先生には、本研究科への入学に温かいご理解と研究に対するご助言をいただきました。さらに、かつて共に教壇に立った旧知の先生方からも励ましの言葉をいただきました。これらの諸先生方にも感謝申し上げます。

最後に本研究を進め博士論文をまとめることができたのは、偏に妻の深い理解と協力および長期にわたる物心両面の支援の賜物であり、衷心からの感謝の念を禁じ得ません。また、二人の娘とその家族、兄弟や親族の絶え間ない励ましに対しても感謝します。特に甥の国分中村クリニック院長 中村義人 博士の数多くの助言に謝意を表します。