

## 学位論文の要旨

氏名

濱崎 貢

学位論文題目

イオン再結合による内殻電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

本論文は気相成長過程において、亜鉛の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をまとめたものである。本研究では、亜鉛薄膜のX線回折強度が成膜時の入射電子エネルギーに対して離散的エネルギー依存性をもつことと入射角度依存性を示すことを明らかにした。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とグラッグ回折強度が変化するモデルを提案し、一次元的に成長し直交した2種類の結晶成長過程を明らかにしている。

第1章は、本研究の背景と目的について論述している。凝縮過程は、イオンのパリティに依存する量子力学的過程に支配される。中性原子の凝縮過程では量子力学的過程を分析できないため、Znをイオン化し異なるパリティを与えた。また、反応場として表面相の概念を導入した。本研究の目的は、凝縮過程の入射電子のエネルギーと入射角度を解析し、凝縮過程における量子力学的過程の存在を明らかにすることである。

第2章は、本研究に関する理論をまとめている。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、スピン状態と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スピンの状態は、選択則や原子結合を規定する重要な事項である。また、基板の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う。

第3章は、実験のシステムとその手順について記述している。装置は、独自に開発した「透過電子電流分光システム」である。基板はサファイア ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 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生じる。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手法である。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、表面相で正負イオン系の内部エネルギーに移行しダイマーを形成する過程である。この過程は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。

第4章は、実験で得られたZn薄膜のX線回折のデータ (XRD) について解析している。X線回折のデータには強い散漫散乱強度と強いブラッグ回折強度が含まれ、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 10eV, 90eV, 100eV, 230eV で強い散漫散乱が、10eV, 100eV, 140eV, 230eV で強いブラッグ回折が観測された。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。さらに回折強度は入射電子に対して角度依存性を示している。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。

第5章は、強い散漫散乱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ている。解析にはひとつのイオンが、1回の力学的衝突で励起するモデルを用いた。10eV, 90eV, 140eV の励起のうち、90eV の励起では強い散漫散乱強度が現れ、140eV の励起ではブラッグ回折強度の増加が観測された。一方、100eV (10eV + 90eV) と230eV (90eV + 140eV) では、 $Zn^+$  と  $Zn^-$  のどちらか一方のイオンが先に励起するモデルを用いた。解析結果から、「 $Zn^+$  の励起は強い散漫散乱を誘起し、 $Zn^-$  の励起は強いブラッグ回折を誘起する」という仮説が成立する。10eV の実験結果は第6章で考察する。また、入射電子エネルギー一定におけるX線回折強度の入射角度依存性は、エキシマーを核とする結晶成長の「密度依存性」に対応する。

第6章は、第5章の仮説と10eVの実験結果について考察している。10eV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 への励起は禁止されている。したがって、10eVでは強い散漫散乱は現れないことになり実験結果と矛盾する。しかし、 $Zn^+$  の励起電子状態には、Ar [ $3d^9 4s 4p$ ] の励起項が強い発光スペクトルとして見出されている。これによって10eVでは  $Zn^-$  と  $Zn^+$  の双方の励起が可能であり、第5章のエネルギー依存の仮説が全ての実験事実に適応できることになる。また、結晶成長とエキシマーの磁気モーメントの相関についても考察する。

第7章は、本研究の結論として、次の (1) と (2) および (3) についてまとめている。

- (1) 凝縮過程に現れる強い散漫散乱とブラッグ回折強度の離散的エネルギー依存性は、内殻電子の励起 (量子力学的過程) 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、基板側 (表面相) 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では、一次元的に成長する直交した強磁性的成長と反強磁性的成長パターンが現れることを明らかにした。

## 論文審査の要旨

報告番号	理工論 第 63 号	氏名	濱崎 貢
審査委員	主査	小原 幸三	
	副査	藤井 伸平	堀江 雄二

## 学位論文題目

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 )

## 審査要旨

提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文は亜鉛原子の気相成長過程における原子の凝縮過程の量子力学特徴について述べたもので、全文7章より構成されている。

第1章は、研究の背景として中性粒子ではパリティが同じために量子力学的研究ができないためにイオン再結合を用い、エネルギー依存性を調べることでより量子力学的過程を明らかにすることを述べている。

第2章では、凝縮過程を支配する原子間相互作用、電子励起の選択則、スピン状態と分子形成に関する理論をまとめている。

第3章で、実験のシステムとその手順について記述している。反応空間で発生した正イオンの運動エネルギーが、表面相で正負イオン系の内部エネルギーに移行しエキシマーを形成する過程について述べている。

第4章では、Zn薄膜のX線回折のデータを解析し、強い散漫散乱強度と強いブラッグ回折強度の離散的エネルギー依存性について述べている。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ことを明らかにしている。これは結晶成長分野で未解明の過程をはじめて明らかにした画期的な結果で、新材料創製の鍵として大きく寄与する。

第5章は、実験結果と量子力学的選択則( $\Delta l = \pm 1$ )の相関について解析している。解析結果から、「 $Zn^+$ の励起は強い散漫散乱を誘起し、 $Zn^-$ の励起は強いブラッグ回折を誘起する」という仮説を提案している。

第6章は、仮説の検証を行い、全ての離散的エネルギーで仮説が成り立つことを述べている。

第7章は、結論として、本研究手法で量子力学的凝縮過程が明らかであることを述べ、エキシマーを核とする結晶成長で、一次的に成長する直交した強磁性的成長と反強磁性的成長パターンがエキシマーの密度に依存して出現することを述べている。

以上本論文はイオン再結合を用いて内殻を励起した凝縮過程の量子力学的研究で衝突系のエネルギーに離散的に依存した実験結果より、量子力学的な遷移過程を明らかにした。これは、新材料の結晶成長技術に大きく寄与する。

よって、審査委員会は博士(理学)の学位論文として合格と判定する。

## 学 力 確 認 結 果 の 要 旨

報 告 番 号	理工論 第 63 号	氏 名	濱 崎 貢
審 査 委 員	主 査	小 原 幸 三	
	副 査	藤 井 伸 平	堀 江 雄 二

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

2月13日の14時30分から1時間実施した論文発表会において、論文の内容に関連した学力を確認した。以下にその内容を示す。

1) なぜ亜鉛を研究材料に選定した理由 (質問1)

回答: 亜鉛は原子番号30で電子系が4sまで閉殻状態になっているために磁気モーメントを持たない。この状態で内殻を励起すると磁気モーメントが発生するために判別が容易である。その他、融点が低いために成膜過程上のメリットもあることを説明した。

2) 基板上的電荷密度と成膜過程の関係 (質問2)

回答: 基板上的電荷密度を理論的に求めて実験結果と比較することで、電荷密度が周辺部で高くなることを説明した。電荷密度が基板のバイアスに比例することを述べた。

3) 電子スピン共鳴の実験の精度と結果の関係 (質問3)

回答: 内殻励起した3d<sup>9</sup>のシグナルが鋭い形をして温度にほとんど依存していないため局在した電子であることを述べた。外殻電子の4s<sup>2</sup>4pの信号と思われるブロードで温度に依存するシグナルから求めたg値は、モデルを十分に説明できる精度を持っていることを説明した。

4) 基板に使用しているサファイヤの不純物について (質問4)

回答: サファイヤという言葉は、一般的に、宝石の分野でも用いられている。宝石の場合は、不純物により色が変わるが、結晶学の場合、純粋なアルミナの単結晶をサファイヤ結晶と呼んでいることを説明した。

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