

## 学位論文の要旨

氏名	陳麗
学位論文題目	表面イオン再結合により生成した亜鉛の長寿命3d励起電子状態の研究
<p>本論文は、表面イオン再結合内殻電子励起法により生成した極めて長寿命の亜鉛の励起状態について論じている。この励起電子状態を光電子分光装置（XPS）で分析し、その結果を、Kotani-Okadaの電荷移動理論で解析し、励起状態の亜鉛が3d<sup>9</sup>の基底状態をもつことを明らかにした。100°Cの基板で作成した試料を357日後にXPSで解析し、基底状態が3d<sup>9</sup>である亜鉛の励起状態が存在することを確認した。</p> <p>第1章は、研究の背景、対象と目的を述べている。これまでの材料科学では、元素の間の結合反応、分解反応や、物理的表面改質などは全て構成原子の外殻電子を操作している。新しい材料科学の展開可能な方向として、本研究は今までの材料技術の中に活用されていない内殻電子の操作に注目した。励起電子状態の寿命（内殻ホール）は極めて短い（10<sup>-15</sup>s程度）。遷移金属の化合物の電子配置は、原子番号の増加に伴い、最外殻ではなく内殻のd軌道に電子が満たされていく。つまり、遷移金属とその化合物は安定な3d<sup>n</sup>（n&lt;10）状態を持っている。銅（<sup>29</sup>Cu: [Ar]3d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup>）の隣にある亜鉛（<sup>30</sup>Zn: [Ar]3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>）原子はイオン化してもd軌道に電子が満たされ閉殻状態であるが、亜鉛の3d<sup>9</sup>状態を安定に存在させるためには、電子を受容する配位子を見出せば良い。この理由で本研究では亜鉛を研究対象に決定した。結晶成長は、気相成長法を用い、原子状亜鉛をイオン化して、表面で再結合させる手法を取り入れた。気相中のイオンを用いることでエネルギーを制御し、M殻電子（3s、3p、3d）を選択的に励起することを可能とした。本論文は、二章は、実験装置と生成過程；三章は、試料のX線回折分析；四章は、内殻励起に関連した理論；五章は、薄膜の構成原子の電子状態を調べるため、XPSの測定を述べた；六章は、薄膜の構成元素間の</p>	

結合状態の相関性と経時変化を調べるため、測定した同一試料を再度 50 日後に、電子状態の空間分布状態を調べるために試料内の 192 か所を XPS で測定した；七章は、本論文の結論を述べている。

第 2 章は、亜鉛薄膜の生成過程について記述している。本研究グループで開発した Electron-assisted PVD ( PECVD )装置は透過電子分光法による透過電子電流値 In-situ 測定と電子アシスト成膜を行う PVD 装置とを併せた一体型装置である。基板はサファイア ( $Al_2O_3$ ) を用い、周辺部にはバイアス用の金薄膜の電極を設けた。薄膜を作成は、基板に電子照射する電子銃と基板上の金薄膜電極の間に加えたバイアス電圧で再結合時のエネルギーを調整しながら行う。基板表面の  $Zn^-$  とガス相にある  $Zn^+$  のイオン再結合凝縮過程の反応場を解析した。生成過程は、5 つの特徴がある。

- 1) エネルギー制御が可能である。バイアス電圧が入射電子エネルギー、基板表面の電子の数と分布、基板表面に蒸着する  $Zn^-$  の数と分布を制御する。
- 2) 入射する電子の運動エネルギーを亜鉛原子の内部エネルギーに変換する。
- 3) 基板表面のポテンシャルは一様になる。
- 4) 反応過程がイオン再結合過程である。
- 5)  $Zn^-$  は基板表面の周辺部に多く、中心部に少なく円対称に分布している。

第3章は、励起した亜鉛のエネルギー依存性を XRD データについて述べている。結果としては、5 つの特徴がある。

- 1) 散乱強度の離散的な電子エネルギー依存性は、Zn 原子の内殻電子の結合エネルギー  $-3d(10eV)$ ,  $3p(90eV)$ ,  $3s(140eV)$ ,  $3d+3p(10+90=100eV)$ ,  $3p+3s(90+140=230eV)$  に対応している。
- 2) 内殻励起に関連した理論として、電子励起過程と、2 つの量子状態間の遷移が許されるかどうかを簡潔に示した規則 ( $\Delta l = \pm 1$  の電子遷移が可能) である選択則を述

べた。量子選択則 $\Delta l = \pm 1$ によって、 $Zn^-$ の4pに3dと3sは励起可能であり、 $Zn^+$ の4sに3pが励起可能である。

3) 10eV, 90eVと140eVの励起エネルギーでは、一個の亜鉛原子のみが励起できる。90eVと140eVは本質的に異なった特性を示している。 $Zn^+$ の3p (90eV)からの励起は、大変強い散漫散乱を示したが、 $Zn^-$ の3s (140eV)からの励起は、大変強いブラッグ回折を示した。

4) 二原子を励起できる230eVの励起過程が最も生成効率が高くなった。

5) 試料が強い散漫散乱とブラッグ回折が示し、結合状態が結晶と非結晶2つに分けられ、試料の結合状態が不安定、柔らか、動き易い物性が持つと予想できた。

第4章は、本研究に必要な理論を述べている。励起状態に関する理論として分極配位子の相互作用に関する理論を述べる。この理論は、長寿命の $Zn4s4p$ 状態が重要であることを示している。4s4pの状態を作るために、イオン再結合過程が有効であることを示す。 $Zn^+$  ( $3d^{10}4s^1$ ) と  $Zn^-$  ( $3d^{10}4s^24p^1$ ) を結合させる過程で4s4pの結合が生ずる。一般的な電子やX線で内殻励起する手法と違って、本研究では、 $Zn^+$ と $Zn^-$ の衝突再結合過程で励起した。衝突過程であるイオン再結合過程は $Zn^+$ と $Zn^-$ が持つ並進運動量は衝突した亜鉛の内殻電子の角運動量系に変換させたことになることを述べた。さらに、本実験の主な分析装置 (XPS) の基本原理、表面イオン再結合によって生成した亜鉛薄膜の特徴的なXPSスペクトルと似ている遷移金属化合物のXPSスペクトルの解析理論—Kotani, Okadaの電荷移動理論を述べた。

第5章は、薄膜の構成原子の電子状態を調べるため、XPSの測定を述べた。薄膜の電子状態を調べるため、入射電子エネルギーが230eVで作成した試料を307日後に、XPSでサンプルの中心部を通る直線状に9点を測定した結果を述べる。その特徴を以下に述べる。

1) 9点の測定点において、亜鉛原子の軌道 (2p, 3s, 3p, 3d) すべてで、結合エネルギーの標準値より、高い側にサテラトピークが観測された。

2) メインピーク強度に対してサテライトピークの強度が大きくなるとサテライトの結合エネルギーが高結合側にシフトする。

3) 亜鉛以外に、炭素、酸素、アルミ、シリコンがあることを示している。

XPSスペクトルのメインピークとサテライトのピーク分析を行った。4つの特徴がある。

1)  $Zn2p_{3/2}$ のサテライトとメインピークの間隔が3.2~4.3eVである。サテライトが強いほど、エネルギー差が大きくなる。

2)  $Zn2p_{3/2}$ のメインピークの積分強度は、サンプルの表面に偶関数的に分布しているが、サテライトは奇関数的に分布していた。

3) 結合性カーボンの強度は、亜鉛のサテライトと同じ奇関数的な分布を示していた。

4) アルミの強度は、亜鉛のサテライトと逆相関することを示した。

9点のXPS解析結果に対して、Kotani-Okadaの電荷移動理論を活用して、電荷移動エネルギー $\Delta$ と混成エネルギー $T$ を計算した。

1) 2p状態のサテライトが  $Zn 2p^53d^9$ に対応して、メインピークが  $Zn 2p^53d^{10}L$ に対応している。 $Zn 2p^53d^9$ の強度が強くなると、 $\Delta$ と $T$ は、それぞれ小さくなり、 $\Delta$ は  $1.2eV < \Delta < 2.7eV$ の範囲に、 $T$ は  $0.1eV < T < 0.9eV$ の範囲に分布していた。

2) 励起した亜鉛の基底状態は、 $Zn3d^9$ であった。

3) カーボンが亜鉛のサテライトと同じ奇関数的な分布のサテライトが持っていることから、励起亜鉛とカーボンが結合していると考えられる。

4) 結晶成長条件として、基板表面の  $Zn^-$ の電界分布は、円対称であるのに対して、 $Zn 2p^53d^{10}L$ は奇関数分布を示していた。これより、磁界の効果が存在すると推定した。

第6章は、薄膜の構成元素間の結合状態の相関性と経時変化を調べるため、測定した同一試料を再度50日後に、電子状態の空間分布状態を調べるために試料内の192か所をXPSで測定した。その特徴を以下に述べる。

1) XPSスペクトルが第5章と異なり、亜鉛のサテライトはサンプル外周部の一部分に

のみ存在した。

- 2) サテライトを示す領域は、一様に分布せず、入射電子方向と強い相関があった。
- 3) 亜鉛以外に、炭素、酸素、アルミ、シリコンがあり、各元素の間に相関性が強く示した。

192 点の XPS データのピーク分析を行った。3 つの特徴がある。

- 1) Zn のサテライトを持つ電子状態は、試料の電子入射側にのみ存在した。
- 2) Zn メインピークとサテライトを含んだ全亜鉛原子の分布は、中心部に少なく、入射電子方向に直角方向の上下に多く分布していた。
- 3) Al と Si は、中心部に多く、入射電子方向に直角方向の上下に少なく分布していた。C と O は、試料表面にほぼ均一に分布していた。

192 点の XPS データ解析結果より、元素間の相関に関する考察を述べている。

- 1) 亜鉛のサテライトと結合性カーボンの空間密度分布が正相関を示したので、励起した亜鉛の配位子はカーボンである。
- 2) 亜鉛のサテライトとアルミの表面密度分布が逆相関を示しているので、励起状態の亜鉛原子はアルミ原子と置換反応している。
- 3) 作成後 357 日後の亜鉛薄膜に励起状態の亜鉛原子が存在することが明らかになった。

第 7 章は、本論文の結論である。本論文は、表面イオン再結合過程を用いて、イオン再結合のエネルギーを制御することで、亜鉛の  $3d^9$  状態を生成できることを示した。この亜鉛の励起電子状態は、炭素と強く結合し、アルミと置換していることを XPS の分析から明らかにした。電荷移動を伴った励起亜鉛の電子状態を表わすパラメタとして、電荷移動のエネルギー  $\Delta$  が  $1.2\text{eV} < \Delta < 2.7\text{eV}$  の範囲であること、混成エネルギー  $T$  が、 $0.1\text{eV} < T < 0.9\text{eV}$  の範囲であることが、理論解析の結果明らかになった。この励起状態の寿命は、極めて長く、1 年程度存在することが確認され、さらに長い寿命を持つことが推定された。

## Summary of Doctoral Dissertation

Title of Doctoral Dissertation:

### **A Study on Long-Lifetime Excited 3d Electron States of Zinc Atoms Generated by Surface Ion-recombination Processes**

Name: **CHEN Li**

This paper is a study on long-lifetime excited electron state of inner-core electron of zinc atoms generated by surface ion-recombination processes. We measured this excited electron states by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and analyzed the results utilizing the Charge Transfer (CT) theory that was proposed by Kotani-Okada. We revealed that the ground state of excited zinc is  $3d^9$ . It was confirmed that the ground state of excited zinc,  $3d^9$  exist, after the sample is generated one year.

In previous materials science, the modification reaction like binding reaction and decomposition reaction between elements, physical surface modification and so on, all of these reactions are controlling the outer electrons of constituent atoms. As an expandable direction of new material science, this study focused on the operation of the core electrons that have not been utilized in material technology. The lifetime of excited state is very short,  $10^{-15}$ s. The electron configuration of transition metal compounds, with the increase of atomic number, electrons is filled to the inner shell of d-orbital, gradually, but not the outer shell. In other words, transition metal compounds with  $3d^n$  ( $n < 10$ ) inner hole is stable. Even zinc ( $^{30}\text{Zn} : [\text{Ar}]3d^{10}4s^2$ ) that next to copper ( $^{29}\text{Cu} : [\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ ) is ionized, the d-orbital is full filled. If we can sufficient to find any ligand to receive the 3d electrons, it is possible to present a stable state of Zn  $3d^9$ . For this reason, we determined the research object to zinc. The crystal growth process is an ion-recombination process, what utilized the vapor deposition with ionizing zinc. It's possible to control the energy by ion that in the gas phase to selectively excited the M shell electrons (3s, 3p, 3d).

The theory, about polarization configuration interaction, as related to the excited state, is described. In this theory, the excited state of Zn  $4s4p$  with a long lifetime is important was showed. It showed that, to create the  $4s4p$  state, ion-recombination process is valid. The  $4s4p$  was created by binding reaction process of  $\text{Zn}^+ (3d^{10}4s^1)$  and  $\text{Zn}^- (3d^{10}4s^2 4p^1)$ . The selection rule as a theory what related to inner shell excitation is showed. Different to inner core excited by electron and X-ray, in

this research, excitation occurred through the collision recombination process between  $Zn^+$  and  $Zn^-$ . Through the collision ion-recombination process, translational momentum at  $Zn^+$  and  $Zn^-$  was converted into the angular momentum of inner shell electrons of the collided zincs. Furthermore, the basic principle of main analyzer (XPS) of the present experiment, and the analytical theory, Charge Transfer (CT) theory that is created by Kotani-Okada is presented. The charge transfer can explain the satellite of transition metal of XPS spectra, that similar to our measurement results of XPS.

The experiment apparatus which was developed just by our research group is an integral evaporation system with transmission electron spectroscopy evaluation (Electron-assisted PVD). The substrate is 6.5φ mm sapphire enclosed by gold electrode. Thermal electrons emitted from the electron gun be accelerated by the bias voltage ( $V_B = 0 \sim 240V$ ), what applied to the substrate electrode, and thermal electrons irradiate a wide range to the substrate surface. We analyzed the reaction field of ion-recombination condensation process, what with  $Zn^+$  in the gas phase and the surface of the substrate  $Zn^-$ . There are four important characteristics of the electron-assisted PVD system.

- 1) Energy control is possible. We can control the energy of incident electron, the number and distribution of electrons in the substrate surface, the quantity and distribution of  $Zn^-$  that is deposited on the substrate through the bias voltage.
- 2) The potential at the substrate surface becomes uniform.
- 3) The reaction process is an ion-recombination process.
- 4) The quantity of  $Zn^-$  is circularly symmetric, and in the peripheral portion of substrate is more than in the center.

In order to examine the crystalline state, stated measurement results of X-ray diffraction. Discussion about diffuse scattering and Bragg diffraction of XRD was described.

- 1) Discrete dependence between diffuse scattering intensity to electron energy corresponded to inner shell binding energy of zinc atom 3d (10eV), 3p (90eV), 3s (140eV), 3d+3p (10+90=100eV), 3p+3s (90+140=230eV).
- 2) By the quantum selection rule  $\Delta l = \pm 1$ , 3s and 3d is excitable to 4p of  $Zn^-$ , 3p is excitable to 4s of  $Zn^+$ .
- 3) 140eV and 90eV showed the different nature of excitation. Excitation of 3p (90eV) from  $Zn^+$  showed a very strong diffuse scattering. Excitation of 3s (140eV) from  $Zn^-$  showed a very

strong Bragg diffraction.

- 4)  $Zn^{-}$  and  $Zn^{+}$  were double excitable energy, 230eV, with the fastest generation efficiency.
- 5) The sample showed strong diffuse scattering and Bragg diffraction, what conformed with stable and unstable structures, and the soft, mobility physical properties can be expected.

In order to determine the electronic state of the constituent atoms of the thin film, measurement of XPS is described. To the XPS analysis results of 9 points of section 5-2, utilized the charge-transfer theory by Kotani-Okada, the hybrid energy  $T$  and the charge transfer energy  $\Delta$  were calculated.

- 1) Satellite of Zn 2p state corresponded to  $Zn\ 2p^{5}3d^{9}$ , main peak of Zn 2p corresponded to  $Zn\ 2p^{5}3d^{10}\underline{L}$ . While the strength of  $Zn2p^{5}3d^{9}$  became stronger,  $T$  and  $\Delta$  becomes smaller, respectively.  $\Delta$  was in the range of  $2.7eV < \Delta < 1.2eV$ , and  $T$  was in the range of  $0.1eV < T < 0.9eV$ .
- 2) The ground state of excited zinc is  $3d^{9}$ .
- 3) From the fact that, there was similar odd function distribution between bonded carbons to the satellite of zinc, we can consider that the carbon is bonded with excited zinc.
- 4) As the crystal growth conditions, the electric field is circularly symmetric at the substrate surface, but  $Zn2p^{5}3d^{9}$  showed an odd function distribution. From this, we estimated the effect of the magnetic field was present at the excited zinc.

In order to examine changes over time and the correlation of the binding state between thin film constituent elements, we described results of XPS that measured two months after the same sample was measured. We discussed the correlation between constituent elements.

- 1) The spatial density distribution of binding carbon and  $Zn2p^{5}3d^{9}$  showed a positive correlation, that the ligand of zinc excited state is carbon.
- 2) The spatial density distribution of aluminum and  $Zn2p^{5}3d^{9}$  showed an inverse correlation, there was a displacement reaction between excited state zinc atoms to aluminum atoms.
- 3) The excited state of zinc atoms was discovered after the film was generated 357 days ago.

This paper showed that the zinc excited state  $3d^{9}$  was generated through surface ion-recombination processes. The excited states of zinc bound to carbon, on the other hand, the excited states of zinc displaced with aluminum. The parameter what represented the excited state of zinc accompanied by charge transfer were calculated out by theoretical analysis. The charge transfer energy was in the range of  $1.2eV < \Delta < 2.7eV$ . The hybrid energy was in the range of  $0.1eV < T < 0.9eV$ . The lifetime of excited zinc was extremely long. The lifetime was about one year is confirmed.