

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

2012年3月

小原 益己

博士論文

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

(A study of the crystallographic characteristics and relaxation processes of the structure generated by Zn excimer due to inner-core electron excitation.)

小原 益己

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

概要

結晶は半導体集積回路をはじめレーザや発光ダイオードなどの素子として、エレクトロニクス製品や情報通信機器に広く用いられている。今後、情報化技術の多様化に伴い電子デバイスに要求される性能もまた多様化する傾向にある。その結果従来のエレクトロニクスの限界を超えた高性能、高機能化を可能にする新しい材料、新しい構造の結晶が求められている。新しい材料創製において、電子状態を制御することで結晶構造を変化させることが重要であるが、これまでの化合物材料は外殻電子の電子状態を変化させることにより化合物を形成して物性を変化させるというものであった。原子内において電子状態を変える手段に、電子励起と呼ばれる手法がある。励起状態はエネルギーにより様々な過程を経由して最終状態に到達する。しかし、励起を伴った反応場において電子の運動や電磁場がどのように結晶成長に影響しているのか明らかでない。これを、明らかにすることは、新しい材料の薄膜成長を制御することであり、新材料科学の発展に重要である。

本研究は、亜鉛(Zn)単一元素を用い室温環境下にて電子アシスト物理真空蒸着法により結晶表面近傍で原子や電子との相互作用が強い低エネルギー(240 eV以下)の電子を照射して薄膜を作製した。成膜過程における結晶表面の電子状態の変動を電流値の変化として観測できる透過電子分光法を採用した。X線回折(XRD)の解析結果より成膜時の入射電子エネルギー10eV, 90eV, 100eV, 230eVにおいて非常に大きい散漫散乱が観測された。これらのエネルギーはZnの結合エネルギーに相当し、10eV=3d, 90eV=3p, 140eV=3sであり、100eVに関しては10eV+90eV(3d+3p), 230eVに関しては90eV+140eV(3p+3s)の和に一致している。このことから、特定のエネルギーの電子照射により内殻の電子が励起されて電子密度分布に変化が生じたと考えられる。

そこで、本研究は内殻の電子励起を伴う入射電子エネルギー依存による量子力学的遷移メカニズムを結晶成長過程に取り入れ、内殻励起した長寿命のZnエキシマー(励起二量体)に関連した結晶構造が時間経過とともにどのような構造緩和をしていくのかを解析する。

XRD解析より、成膜から219日経過後の結晶学的特徴は、2つのローレンツ関数の合成からなる長距離秩序の相互作用が働いていることを示している。次に435日経過後の測定では、幅広い分布の散漫散乱は低波数側にシフトしランダムに分散した状態から秩序化する過程を示し、部分的秩序の一次元格子と完全無秩序の一次元格子構造の混在した形へと変化した。低波数側($k < 0.4 \text{ \AA}^{-1}$)で観測さ

れた3つのピークは一次元合金モデルに位相シフトを取り入れたモデルで近似できた。成膜から3年経過後の散漫散乱ピークは完全に消滅し、基底状態の六方晶系Znの結晶とFCC構造の格子定数 $a=4.07\text{\AA}$ の新しい結晶構造に緩和した。Zn単原子で成膜したサンプルから六方晶最密構造以外の結晶構造は考えにくい。そのためFCC構造を構成している原子はZnエキシマーの存在が深く関与している。格子定数 $a=4.07\text{\AA}$ のFCC構造より炭素原子との結合がZnエキシマーの励起状態を長寿命化するのに深く関与していることが明らかになった。

本研究は、室温環境下にてZn薄膜の成膜過程において特定の低エネルギー電子照射を行うことで、内殻の電子励起によりZnエキシマーが生成され、その寿命が長寿命化するメカニズムにより、電子という極めてシンプルなものの作用で結晶構造制御を可能とし、将来の新材料の開発に有望である。

目次

第1章 序論	3
1.1 研究の背景	3
第2章 理論	5
2.1 結晶成長理論	5
2.1.1 成長様式	5
2.1.2 核成長理論	8
2.1.3 表面拡散	10
2.2 透過電子分光法	14
2.2.1 透過電子電流	14
2.2.2 絶縁体上の金属膜成長と透過電子電流の関係式	17
2.2.3 電子照射による絶縁材料基板の帯電	17
2.3 X線回折 (XRD)	20
2.3.1 ブラッグ反射と散漫散乱	20
2.3.2 欠陥とX線散漫散乱	22
2.3.2.1 点欠陥	22
2.3.2.2 不純物原子とX線散漫散乱	23
2.3.3 原子散乱因子と原子秩序	25
2.3.3.1 完全無秩序状態($P=1/2$)の場合	26
2.3.3.2 部分的秩序状態の場合	27
第3章 実験装置と実験方法	29
3.1 実験装置	29
3.1.1 構成	29
3.1.2 仕様	29
3.2 実験	30
3.2.1 成膜	30
3.2.2 実験手順	30
3.2.3 測定方法 (XRD測定)	31
第4章 実験結果及び解析結果	33
4.1 XRD測定	33
4.1.1 入射電子エネルギー依存性	33
4.1.2 90 eVで蒸着されたZn薄膜の散漫散乱強度の時間依存性	34
4.1.2.1 薄膜作製から219日経過後の特徴	36

4.1.2.2	薄膜作製から453日経過後の特徴	38
4.1.2.3	薄膜作製から3年経過後の特徴	45
第5章	考察	47
5.1	ローレンツ関数で表わされる長距離秩序分布	47
5.2	部分的秩序状態と完全無秩序状態からの構造緩和過程	47
5.3	ピークの部分から見えるFCC結晶構造	48
第6章	結論	49
	謝辞	50
	参考文献	51
	発表論文	54

第1章 序論

1.1 研究の背景

材料科学の発展は、原子の発見から原子間の化合物へと発展している。周期律表として整理された原子の化学的特長は、原子の電子配置に依存し、多数の原子を組み合わせることで新しい物質を生み出してきた。既に試みられた多くの原子間の組み合わせで創られた物質群は、社会発展の基礎を形成している。

これからの材料科学の発展は、原子間の結合手法から、電子のスピンの特性に注目した新たな結合様式を模索している。原子における電子スピンの状態は、電子配置に依存し、原子内において電子配置を変える手段は「励起」と呼ばれる手法である。励起過程によって生じた「励起状態」は一定の寿命を持っていることが特徴的である。すなわち、励起過程は電子配置(電子分布の空間構造)を変化させることであり、その結果は、励起状態の寿命(特性時間)と一対になって把握されるべきものである。そして寿命の短い励起状態と長い状態では、反応過程を通して最終状態への寄与の仕方が大きく異なると考えられる。安定に存在している状態は寿命の長い(ほぼ無限・永久)状態である。反応過程は、すべての状態が発生することを許しているが、存在している状態として観測される状態は、寿命の長い状態である。これらの考察は、励起過程のエネルギー散逸プロセスと強く結びついている。本研究は、表面近傍において相互作用が強いと考えられている低エネルギー電子線を用いた。結晶成長過程において、電子線照射をしていることから電子が表面に及ぼす影響は避けられない。

本研究を行うにあたって、本研究グループで開発した透過電子分光評価一体型蒸着システムは入射電子がベクトル量で表されることから、大きさを入射電子エネルギー、向きを基板への入射電子角度ととらえ、2つのパラメータを変動させることにより金属膜の真空蒸着を行うことができる。薄膜材料には研究の単純化のためにZnの単原子のみを使用した。使用した理由は、蒸気圧が高く、比較的融点が低温で、モフォロジーが得られやすのと昨今、透明半導体として注目を浴びており、環境負荷の少ないⅢ族窒化物以外の材料を用いた紫外LED開発[1]や、酸化亜鉛(ZnO)を用いた太陽電池[2][3]への応用が期待されているからである。

本論文では、XRD測定で観測された散漫散乱に注目した。観測された散漫散乱より結晶構造の解析を行った結果、非常に強い散漫散乱が入射電子エネルギー10eV,90eV,100eV,230eVで観測された。散漫散乱は、1年以上の観測結果から、時間経過とともに構造緩和が生じ、生成初期と明らかに異なる構造を示した。構造緩和の過程を解析したことにより、長寿命のZnエキシマーが変化し、結晶構造の変化につながっていることが分かった。

XRDの解析結果から結晶構造の変化は、Znの結合エネルギー3s, 3p, 3dに相当しており、特定のエネルギーで散漫散乱が大きく表れた。この結果から内殻電子の励起が結晶構造の変化に大きく関与していることが明らかになった。

本論文は、第1章で研究の背景を述べ、第2章で結晶成長理論、電子状態の変動を電流値の変化として観測できる透過電子分光法、そして本研究で解析するXRD理論を述べる。第3章で本研究グループが開発した実験装置と実験方法を述べ、第4章で本論文の主題である入射電子エネルギー依存性と散漫散乱の時間依存性の実験結果と解析結果を述べる。時間依存性は、薄膜作製から219日経過後、453日経過後及び、3年経過後の結晶学的特徴をそれぞれ述べる。第5章で結晶構造の構造緩和を考察する。最後に、第6章にて結論とする。

第2章 理論

2.1 結晶成長理論[4][5][6]

今日、結晶成長に対する課題解決の多くを可能としているのは走査型トンネル顕微鏡（STM）や電子顕微鏡などの顕微法、各種分光法さらに計算機の驚異的な進歩によるものである。また最新の半導体プロセスにおけるレベルを押し上げているのはこのような結晶成長に対する研究があるからである。本節では結晶成長の基礎的事項として成長様式・核成長理論・表面拡散について記述する。

2.1.1 成長様式

薄膜の成長は主に3つの成長モードに分類できる。この成長モードはエピタキシャル成長におけるものであり結晶材料と基板との格子不整合などの関係、さらには成長方法に強く依存する。そのひとつは、2次元的に平坦に成長する Frank-van der Merwe 型、もう一つは成長初期においては2次元的に途中から3次元的に成長する Stranski-Krastanov 型、最後は成長の初期からずっと3次元的に成長する Volmer-Weber 型の成長様式である。以下それぞれの成長様式について具体的に説明し、それらの成長様式の模式図を Fig.2.1.1 に示す。

(1) Frank-van der Merwe 型の成長様式（層状成長様式）[7]

この成長様式は、Fig.2.1.1 (a) に示すように、蒸発源から基板へ飛来してきた単原子が基板表面を一様に覆い、単原子層を逐次形成する。そして2次元的に成長が起こる。この成長様式は単層成長、層状成長様式 (monolayer overgrowth, layer-by-layer growth) と呼ばれる。

層状成長では、多くの場合、そのごく初期では膜の結晶構造はバルクの結晶構造と一致せず、基板の結晶構造と同じ周期構造をもつことが多いと言われている。このような構造は Finch and Quarrell により擬似的構造 (pseudomorphism) と名づけられている。このようにこの成長様式では基板の影響を強くうけるので、成長の初期から平滑な薄膜が形成され、基板が単結晶であれば適当な条件下では薄膜も単結晶となる。この成長様式は、基板と同じ物質をエピタキシャル成長、すなわち、ホモエピタキシャル成長する場合に典型的に現れる成長様式であるが、ヘテロエピタキシャル成長の場合も、基板と成長層の結晶構造が同じでなおかつ格子定数が近い場合に現れる。ヘテロエピタキシャル成長においては、Frank-van

der Merwe 型の成長様式をとる場合でも、基板と成長層との界面における格子不整合のため、界面付近の結晶が弾性的に歪んだり、界面にミスフィット転位が現れず、任意の膜厚で薄膜成長を行うことが可能である。また、格子不整合条件の保たれた III-V 族半導体のヘテロエピタキシャル成長の場合も同様であり、その薄膜成長の制御性のよさより、レーザ、高電子移動度トランジスタ (HEMT)、フォトダイオードなどのデバイスが作製され、多くの成果がもたらされている。

(2) Stranski-Krastanov 型の成長様式 (混合成長様式)[8]

この成長様式では、Fig.2.1.1 (b) に示すように、成長初期は平坦に 2 次元的に成長し、成長膜厚が臨界値を超すと 3 次元の島成長にかわる。Stranski-Krastanov 型の成長様式が起きる要因として、基板と成長膜との間の結合力が強いことがあげられる。基板と成長膜との結合力が強い場合は、成長初期は主に基板との結合が強く平坦に成長する。さらにその上に結晶成長が行われる場合、基板と成長層との格子定数差が大きいときなどは、格子定数の差に起因する歪エネルギーが増大するため 2 次元的な層状成長は行われず、3 次元の島が生成する。この場合、成長初期層もその上の 3 次元的な成長島も基板に対して一定の結晶学的な関係を保っており、エピタキシャル成長が行われている。

この成長様式における研究の重点は、量子ドット形成におけるその成長制御における問題から 2 次元層において出現する種々の超格子構造の出現条件決定と原子配列、電子状態の解明、2D から 3D への形状変化のメカニズムの解明にある。これらは歪、表面・界面エネルギーのバランスにより変化し、歪や面方位を利用したり、膜厚などをパラメータとして表現したりすることで研究が行われ、結晶成長技術のブレークスルーを実現させるべく研究が盛んに行われている。

(3) Volmer-Weber 型の成長様式 (三次元核形成による成長様式) [9]

この成長様式はヘテロエピタキシャル成長において最も一般的な成長様式である。この成長様式においては、Fig.2.1.1 (c) に示すように結晶成長初期に 3 次元的な核が形成され、アイランドが小さいときは主として表面拡散によりアイランドへ到達した単原子が吸着され成長していく。核の数密度が増加し、また、アイランドの大きさが増加すると、周囲のアイランドによる単原子の捕獲により基板表面上における単原子の数密度は減少するので、新たな安定核の発生はほとんど起こらなくなる。更にアイランドが成長していきアイランドの大きさが増加すると、これらは基板上からと気相からの直接入射により成長を続け、やがて互いに接触、合体する。アイランド同士の接触による合体の段階では、主としてアイラ

ンド上の原子の移動によりアイランドの表面積が減少しエネルギー的により安定な形態をとる。この際にアイランドの基板への投影面積が減少し，アイランドに覆われていない基板の面積は回復し増加する。従って，このアイランドに覆われていない領域において新たな核の発生は起こりうる。更に成長が続くとこれらのアイランドは再び合体しアイランドは山脈状につながり，基板の一部が露出する段階となり，さらに成長が進むと全面が凹凸のある膜で覆われるようになる。この段階になると，基板上に到達した原子はくぼんだ部分に優先的に捕らえられ，その部分の成長速度が大きくなるので，膜厚の増加に伴い凹凸は減少して平坦な膜となる。このようなアイランド状核の形成される条件は，基板と薄膜の組み合わせの他に，基板温度，蒸着速度，蒸着時の残留気体の圧力などにも依存する。3次元的なアイランドが形成される場合，表面エネルギーと界面エネルギーの関係はアイランドの表面エネルギーを σ_f ，基板の表面エネルギーを σ_s ，アイランドと基板の界面エネルギーを σ_i とすると次のようになる必要がある。

$$\sigma_s - \sigma_i < \sigma_f \quad (2.1)$$

Volmer-Weber 型の成長様式においては，最初に基板上に 3 次元核が発生し，それが大きくなることにより結晶成長が進む。また，3 次元核の大きさがある臨界値を超えるとミスフィット転位が基板との界面に発生する。さらに 3 次元核が大きくなると，3 次元核どうしが結合し，やがて基板表面を成長層が覆う。Si 上の GaAs のヘテロエピタキシャル成長も Volmer-Weber 型の成長様式である。一般的に，この成長様式の薄膜は基板と成長粒子間の結合力が弱い。特に，基板と成長粒子間の格子定数に差があるときは薄膜の全体が基板に対して同一の配向をとることは困難で，結晶性のよい薄膜を得ることは困難である。

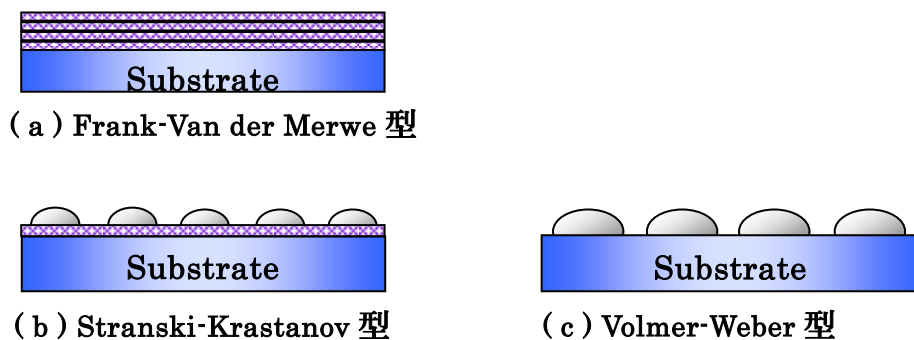


Fig.2.1.1 成長様式

2.1.2 核成長理論

(1) 核形成と界面の形成

結晶成長は気相，液相などから結晶相への一次相転移の過程であり，母相中に結晶相が存在しない場合には，一次相転移の最初の段階としてまず母相中に結晶核が形成される必要がある。核の形成には核と母相との界面の形成が必要であり，界面の形成には必ず正の自由エネルギーの変化を伴う。しかし，核の形成においては負の自由エネルギー変化を伴うため，結晶核の形成に伴う自由エネルギー変化の符号はこれらの競合によって決まることになる。しかし微結晶では界面形成に要する自由エネルギー変化の方が優勢であり，その結果形成に伴う自由エネルギーの変化は正となる。すなわち，核形成は自発過程ではなくゆらぎを伴う過程となる。このことは核形成にはある大きさの駆動力が必要になることを意味し，核形成に必要な駆動力の大きさを予測することは結晶成長を制御する上で重要である。

(2) 熱力学的臨界核とゆらぎ[6]

圧力 p ，融点よりも低い温度 T のもとにある単成分溶液を例に取り，その内部に微小体積 V をもつ領域を系として想定する。この体積としてはその内部にはほとんど常に母相のみが存在していて稀に結晶核が 1 個現れては消える程度に小さくとり，定義する境界の違いを無視できる程度に，系を大きくとる。すると，考えている系は開放系となるが，簡単のため等温等圧系として近似する。核を球形としてその半径 r によってサイズを表し，さらに， r を連続変数として近似する。すると，この領域内部のどこかにゆらぎによって半径 r の核が存在する確率 $P(r)$ は，領域内部の分子数を $N(1)$ としてそのゆらぎを無視すると次式で与えられる。

$$P(r) \cong \frac{P(r)}{P_0} = \Phi_{Lp} N(1) \exp\left[-\frac{\Delta G(r)}{kT}\right] \quad (2.2)$$

但し， P_0 は領域内部に核が存在しない確率を表し， V の選定条件により $P_0 \sim 1$ となる。 $\Delta G(r)$ は核形成自由エネルギーと呼ばれ，単位面積あたりの界面自由エネルギーを γ ，バルク結晶の分子体積を v^c で表すと次式で与えられる。

$$\Delta G(r) = -\frac{4\pi r^3}{3v^c} \Delta\mu + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.3)$$

但し， $\Delta\mu$ は熱力学的にある温度・圧力下での 1 原子当りの気相と凝縮比の化学ポテンシャルの差であり，熱力学的駆動力を表し，次式で与えられる。

$$\Delta\mu = \mu^L(T, p) - \mu^c(T, p) \quad (2.4)$$

$\Delta G(r)$ を与える式(2.3)は単成分系で核形成相が圧縮性を無視し得る凝縮相の場合には一般的に成立し、 $\Delta\mu$ は母相の化学ポテンシャルと母相の温度、圧力のもとにあるバルクの核形成相の化学ポテンシャルとの差によって与えられる。 Φ_{LP} はLothe-Pound 因子と呼ばれるもので、母相が融液などの凝縮相の場合には無視できるが、気相から凝縮相形成の場合には通常 1017 程度の値をとり重要である。気相から凝縮相核形成を例にしてこの因子の意味を説明すると、気相中の結晶核とバルク結晶との界面自由エネルギーの差は表面自由エネルギーとして表されるものに留まらず、気相中で結晶核の並進、回転に伴う自由エネルギーとバルク結晶中でのこれらの自由度に対応する自由エネルギーとの差も考慮に入れる必要がある。

Fig.2.1.2 は、式(2.3)の概略図で核が小さいときには $\Delta G(r)$ は正の値をとり最大値を経た後、負になることが分かる。 $\Delta G(r)$ が最大値をとる半径 r^* の核を熱力学的臨界核と呼び、このサイズに対する ΔG を臨界核形成自由エネルギーと呼んで ΔG^* で表す。これらの式は、式(2.3)から次式のように導かれる。

$$\Delta G^* = \frac{16\pi(v^c)^2 r^3}{3(\Delta\mu)^2} = \frac{4\pi r^{*2} r}{3} \quad r^* = \frac{2v^c r}{\Delta\mu} \quad (2.5)$$

3次元核及び2次元核形成自由エネルギーを以下に示し、その模式図を Fig.2.1.3 に示す。

(i) 3次元核の場合

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu + \sigma_0 A n^{2/3} \quad A = [9\pi v^2 (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)]^{1/3} \quad (2.6)$$

クラスターに含まれる原子数を n , 原子あたりの体積を v , 接触角を θ とすると、

$$\sigma_2 = \sigma_1 - \sigma_0 \cos\theta \quad (2.7)$$

となる。 θ はYoungの式から与えられる。

(但し、 $\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2$ はそれぞれクラスターと気相、基板と気相、基板とクラスター間の界面自由エネルギー)

(ii) 2次元核の場合

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu + \sigma_0 L n^{1/2} \quad (2.8)$$

となる。(但し、 σ_0 はステップ自由エネルギーを表し、 L は S を原子あたりの面積として次式で表される。

$$L = 2(\pi S)^{1/2} \quad (2.9)$$

Fig.2.1.3 に3次元核の場合の ΔG の核サイズ依存性の概略図を示す。Fig.2.1.2 から ΔG は最大値をとり、その後サイズの増加とともに負となることが解る。 ΔG

が最大となるサイズのクラスターを熱力学的臨界核と呼ぶ。3次元核と2次元核の臨界核サイズ n^*_{3D} , n^*_{2D} はそれぞれ次のようになる。

$$n^*_{3D} = \left(\frac{2\sigma_0 A}{3\Delta\mu} \right)^3 \quad n^*_{2D} = \left(\frac{L\sigma_0}{2\Delta\mu} \right)^2 \quad (2.10)$$

臨界核サイズ n^* よりサイズの大きなクラスターは自発的に成長するが、臨界核サイズ n^* よりサイズの小さなクラスターは自発的に消滅する。

2.1.3 表面拡散

蒸発源から蒸発した粒子が、薄膜が成長している基板に到達すると、基板上で凝集する際にそのエネルギーの一部を失う。これらの粒子は、電氣的な双極子または四極子の性格を帯びた力により、基板の表面に引き寄せられ、少なくともある時間は表面に吸着されている。粒子が基板表面に入射し、基板から離れるまでのエネルギー損失は、適応係数 (α) と呼ばれ、次のように表される。

$$\alpha = \frac{T_C - T_v}{T_C - T_S} \quad (2.11)$$

(但し、 T_C は入射粒子のエネルギーに相当する温度、 T_v は基板から最蒸発する粒子の温度、 T_S は基板の温度)

この係数の値は 0~1 の間にあり、0 は弾性反射、1 は完全適応に相当し、粒子は全ての过剩エネルギーを失い、基板の温度に依存する。連結した粒子からなる一次元鎖上への粒子の入射という単純化したモデルにより理論的に説明される。付着係数 F は基板表面に飛び込んだ粒子数に対し、物理吸着した粒子数の比で定義され、 $F = 1 - R$ と表される。(但し、 R は弾性反射係数) 脱離エネルギーは通常 1~4 eV 程度なので、基板に飛来する粒子のエネルギーの上限は 10^5 K にもなる。これは通常の蒸発における温度より遥かに高い。よって、殆どの粒子は高い確率で物理的に吸着される。一次元モデルのときよりも 3次元モデルのときの方が吸着確率は減少するが、それでもまだ確率はかなり高いとされている。

Fig.2.1.4 に結晶成長の初期過程における表面で起こり得る様々な成長素過程を示す。吸着した粒子は、ある時間 τ_s だけ基板の表面に留まる。

$$\tau_s = \frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{E_{des}}{kT}\right) \quad (2.12)$$

(但し、 ν は吸着原子の表面振動周波数、 k はボルツマン (Boltzman) 定数、 E_{des} は与えられた表面における粒子の脱離エネルギー、 T は粒子温度であるが、この温

度は普通蒸発源温度と基板温度の間にある。)

完全に定められた位置に落ちていない粒子は、過剰なエネルギーをもち、このエネルギーと基板からの熱エネルギーにより、粒子は基板の表面を移動する。この移動は表面拡散と呼ばれている。基板表面に留まっている間、粒子は化学吸着される可能性があり、この際の吸着エネルギーは非常に大きく、この結果粒子は最蒸発されなくなる。

他に、表面拡散の途中で他の粒子に遭遇し、単一粒子のときより再蒸発しにくい粒子対を形成する。

凝縮係数(付着粒子の一部が再蒸発し、最終的に基板上に凝縮した粒子の割合)は、基板上に飛び込んだ全粒子に対する凝縮粒子数の比を表すため、薄膜形成において重要である。粒子は表面拡散により、入射位置からある平均距離 X だけ移動する。この距離 X は以下の式で示される。

$$X = (2D_d \tau_s)^{\frac{1}{2}} = (2D_d)^{\frac{1}{2}} v^{-\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{E_{des}}{2kT}\right) \quad (2.13)$$

(但し、 D_d は表面拡散係数を示す。)

結合エネルギーは全表面で一定ではなく、吸着粒子は常に最小のエネルギー準位の位置を占める。したがって、吸着粒子は局在しており、粒子が隣の位置に移動するためには、あるポテンシャル障壁(表面拡散ジャンプのための活性化エネルギー)に打ち勝たなければならない。表面拡散係数は、活性化エネルギーと次のような関係にある。

但し、 a は原子が拡散の際、1回のジャンプで飛び越える距離を示す。

したがって、平均拡散距離 X は次のようになる。

$$D_d = a^2 v \exp\left(-\frac{E_{dif}}{kT}\right) \quad (2.14)$$

$$X = \sqrt{2} a \cdot \exp\left(\frac{E_{des} - E_{dif}}{2kT}\right) \quad (2.15)$$

これらの値の幾つかを、Table.2.1.1 に示す。

もし、いくつかの粒子からなる2つの隣接する結晶核において、核中の粒子が拡散してもう1つの核に到達できるほど近い距離にあるならば、新しく入射する粒子は既存の核と合体して島を形成し、新しい核の形成は事実上ストップする。これは、核生成中心の密度が式(2.13)によって決定されることを意味する。

完全結晶の表面の原子は、有限温度では、ある振動数 ν_0 で振動している。従って、各々の原子は、毎秒 ν_0 回、その際近接原子との間のポテンシャル障壁に衝突する。時には、熱エネルギーのゆらぎによって原子に十分なエネルギーが与えら

れ、その原子は表面の最初の位置を離れて、隣のポテンシャルエネルギーの谷の位置に移動し、吸着原子となる。これが、完全な結晶表面上での原子の自己拡散の最も簡単な例である。原子が 1 つの位置から逃れる頻度 ν は、その時のポテンシャル障壁の高さ W に依存し、

$$\nu = z\nu_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (2.16)$$

と表される。(但し、 z は等価な近接位置の数である)

この式を、原子が時間 t の間に、でたらめに動く平均 2 乗距離 $\langle R^2 \rangle$ を求めるために、数学的な取り扱いを用いると、

$$\langle R^2 \rangle = Dt \quad (2.17)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (2.18)$$

が導かれる。但し、 D は拡散係数であり、ふつう cm^2/s で表される。

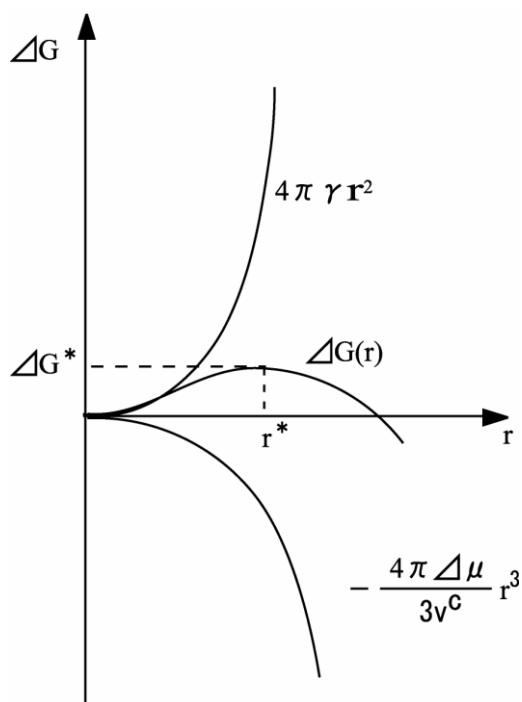
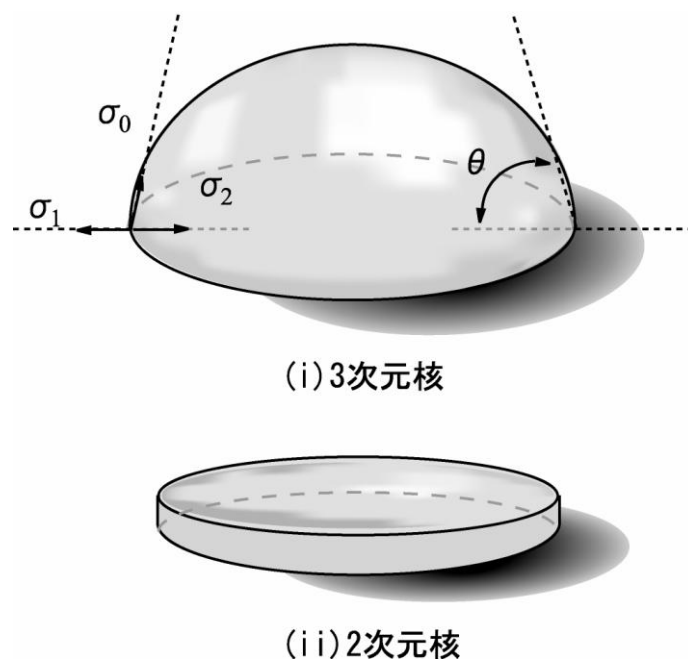


Fig.2.1.2 核形成自由エネルギーの核サイズ依存性

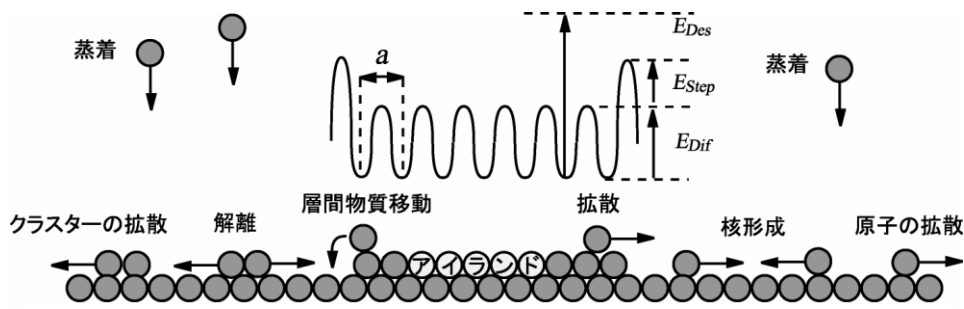


※(i)中の $\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2$ はそれぞれクラスターと気相, 基板と気相, 基板とクラスターのための界面自由エネルギーを表し,
 θ はクラスターの接触角を表す。

Fig.2.1.3 基板上的の核の模式図 (i) 3次元核, (ii) 2次元核模式図

	E_{des} (eV)	E_{dif} (eV)
Ba on W	3.8	0.65
Cs on W	2.8	0.61
Al on mica	0.9	—
W on W	5.83	5.83
Hg on Hg	0.63	0.048

Table.2.1.1 脱離エネルギー (E_{des}) と表面拡散の活性化エネルギー (E_{dif})



※表面に到着した原子は拡散し、クラスターを形成、ある物は解離し、またあるものは成長を続け、アイランドへと成長する。曲線は、アイランド上を拡散する原子が感じるエネルギー障壁を模式的に示したものである。アイランド上の原子が下の層へ転がり落ちるには、ステップエッジにおいて拡散のためのエネルギー障壁(E_{dif})よりも大きなエネルギー障壁($E_{dif} + E_{step}$)を越えねばならない。

Fig.2.1.4 結晶成長の初期過程において表面で起こり得る様々な成長素過程

2.2 透過電子分光法

2.2.1 透過電子電流[10]

真空中においた表面積 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 の熱電子を入射電子とし、基板に入射し流れる熱電子の電流値を透過電子電流 I_e とする。基板を透過する確率を T とすると、測定量の透過電子電流 I_e は、

$$I_e = enSvT \quad (2.19)$$

で表される。 e は電子の電荷量、 v は電子群速度、 n はリチャードソンの式より、

$$n = AT_F^2 \exp(-\Phi/kT_F) \quad (2.20)$$

から得られる熱電子密度である。(A は定数、 T_F はフィラメントの温度、 Φ は仕事関数、 k はボルツマン定数) 基板とフィラメント間にバイアス電圧 V_p を印加すると、熱電子は負の電荷を持つので、 V_p により加速される。よって、電子エネルギーと電子の運動エネルギーとの関係式は

$$eV_p = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.21)$$

となる。

透過確率 T については、金属基板上的酸化膜についての報告がある。表面に入射した電子は、Fig.2.2.1 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 2 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が損失される非弾性散乱過程がある。入射電子は Fig.2.2.2 に示すように膜表面において散乱あるいは透過している。透過した電子は膜表面の電子状態と複雑に相互作用しており、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 3 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

$$\begin{aligned}\psi_1(r) &= Ae^{ik_1r} + Be^{-ik_1r} \\ \psi_2(r) &= Ce^{ik_2r} + De^{-ik_2r} \\ \psi_3(r) &= Ee^{ik_3r}\end{aligned}\tag{2.22}$$

で表される。 A, B, E は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、 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。

電極への透過確率はそれぞれの透過確率の積であり、

$$T = T_{Vacuum} \times T_{Oxide} \times T_{Metal}\tag{2.23}$$

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

$$V(z) = -\frac{V_0}{1 + \exp(-\alpha z)}\tag{2.24}$$

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 2 次元の関数となっており、表面のポテンシャルと周期的ポテンシャルの 2 つを考慮する必要がある。

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、

$$T_{Vacuum} = 1 - R\tag{2.25}$$

である。

酸化物領域では、伝導体中を流れる伝導、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た状態にあるので、電子は周りに束縛され、古典的には逃れられない。よって、電気伝導は起こらない。しかし、量子力学的には、トンネル効果により電子は他の不純物へホッピングす

ることができ、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、一般に流れる電流量は非常に小さい。電子は波動関数の重なりがある局在状態間を動く。2つの状態のエネルギーは量子化しているため、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。電子がフォノンからエネルギーを得る過程により、ホッピングの頻度は決定される。ここで、ホッピング確率 $T_{hopping}$ は、Miller と Abrahams の不純物伝導理論から、

$$T_{hopping} = v_{ph} \exp\left(-2\alpha r - \frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.26)$$

で表される。 v_{ph} は、フォノンと電子の相互作用の強さに依存し、 α は状態の半径 ξ の逆数、 k_B はボルツマン定数、 ΔE 、 r は、ホップサイト間のエネルギー差と距離である[11][12]。また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作るので、トラップ確率 T_{trap} は透過確率に対して負に働く。欠陥が高濃度の場合、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ていく。そして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。トンネル伝導としては、Fig.2.2.3 に示す弾性、非弾性トンネル過程がある。また、Fig.2.2.4 の二重障壁を導入するとそのトンネル確率は、Fig.2.2.5 に示すように破線の準古典近似で $T=1$ となる U_0 よりも低いエネルギーで、実線は $T=1$ を示しており[13]、この現象を共鳴トンネル効果と呼ぶ。酸化物中に欠陥による空準位が存在すると Fig.2.2.4 の状態が存在する。ここで、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、

$$T_{Oxide} = T_{tunnel} + T_{hopping} - T_{trap} \quad (2.27)$$

で表される。

金属領域での透過確率を近似的に、

$$T_{Metal} = 1 \quad (2.28)$$

とすると、全領域による透過確率 T は、

$$T = (1 - R)(T_{tunnel} + T_{hopping} - T_{trap}) \quad (2.29)$$

となり、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を透過電子電流から得ることができると報告されている[14][15][16][17]。

本研究では、上式(2.17)を Al_2O_3 (絶縁体)上の Zn(金属)の成長過程観測に適用する。次節で本研究における透過電子電流のモデルについて記述する。

2.2.2 絶縁物上の金属膜成長と透過電子電流の関係式[18]

本研究で用いる Al_2O_3 基板は絶縁物なので、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 を蒸着させて使用している。よって、式(2.17)において、Zn(金属)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 となる。蒸着前の基板表面積 S は、 Al_2O_3 の表面積を $S_{Insulator}$ 、ガードリング電極の面積 S_{Au} の和で表され、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} に等しい。

$$S = S_{Insulator} + S_{Au} \quad (2.30)$$

$$S_{Metal} = S_{Au} \quad (2.31)$$

Zn 蒸着後の表面積を $S_{Zn} = S - S_{Au}$ とし、 Al_2O_3 面のみを取り扱うことにするとし、 $S_{Insulator}$ がすべて Zn 面になったと仮定すると、Zn 表面形状による表面積の変動分 ΔS_{Zn} は、

$$\Delta S_{Zn} = S_{Zn} - S_{Insulator} \quad (2.32)$$

となる。よって、透過電子電流の変動から、蒸着による表面形状の変動 ΔS_{Zn} を観測できる。

2.2.3 電子照射による絶縁材料基板の帯電[18]

本研究では絶縁物基板を用いているため電子を照射すると基板は帯電する。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 q^* と仮定すると、電子エネルギー E との関係は、電界の連続性から

$$\frac{q^*}{4\pi\epsilon_0 a^*} = E = eV_p \sin\theta \quad (2.33)$$

と表される。 θ は基板面に対する電子の入射角度である。

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

$$Q = Nq^* = 4\pi\epsilon_0 a^* NeV_p \sin\theta = 4\pi\epsilon_0 a^* NE \quad (2.34)$$

で表される。すなわち、帯電量 Q は入射電子のエネルギー E と比例関係にある。

透過確率 T は、理論上では金属-金属伝導なので膜に入射すれば、確率 1 で表されると考えられる。しかし、本研究では、絶縁物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。ここで面電荷密度を

σ とすると,

$$\sigma = Q/S_{Insulator} \quad (2.35)$$

で表される。これは透過確率において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。蒸着による絶縁物基板表面積の減少により Q が変化する。それに応じて透過確率 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、絶縁物上の金属膜の組み合わせにおいても、透過電子から成長過程における情報を得ることができる。

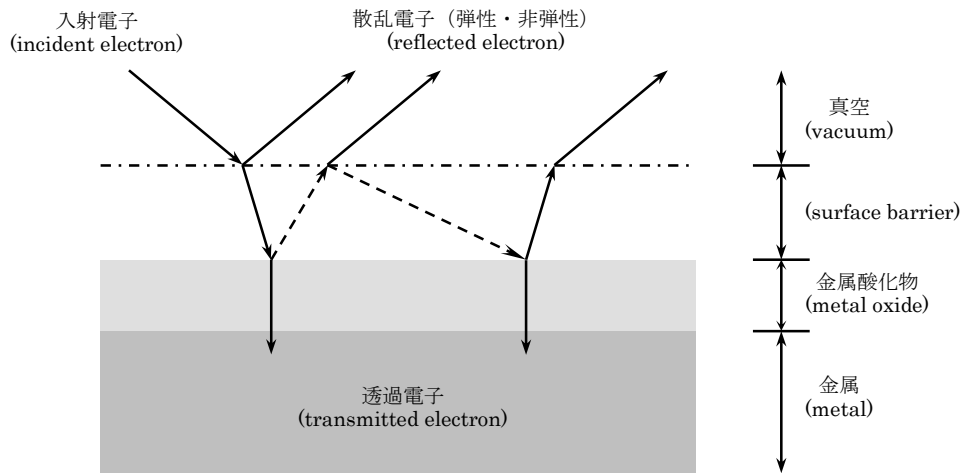


Fig.2.2.1 酸化物表面における電子の多重散乱

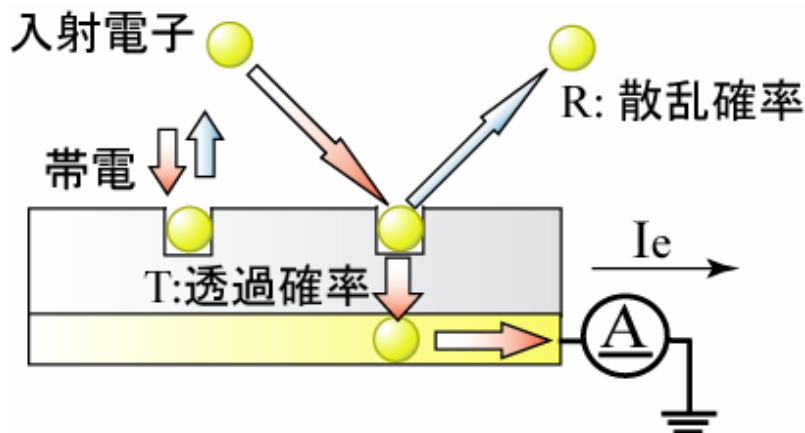


Fig.2.2.2 透過電子分光法模式図

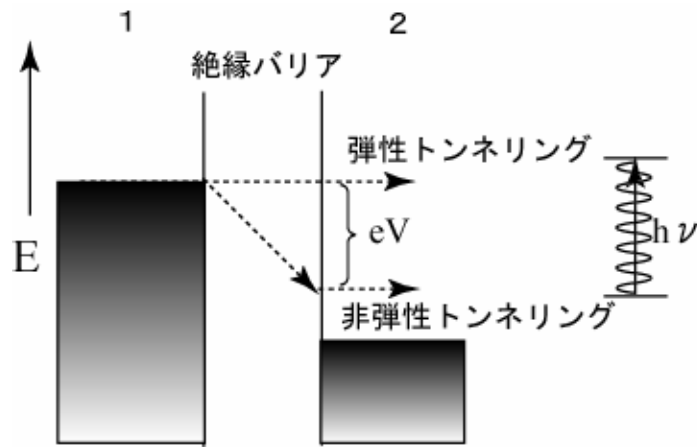


Fig.2.2.3 弾性・非弾性トンネリング過程

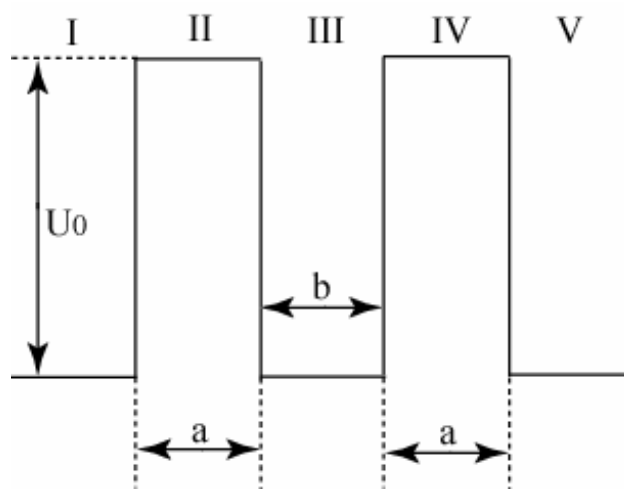


Fig.2.2.4 二重障壁ポテンシャル

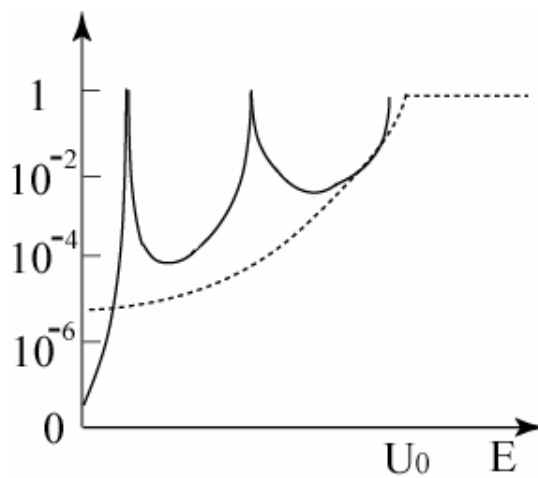


Fig.2.2.5 二重障壁層でのトンネル確率のエネルギー依存性

2.3 X線回折 (XRD)

2.3.1 ブラッグ反射と散漫散乱[19][20][21][22]

X線の結晶による散乱，回折の実験から得られる情報は2つに大別することができる。一つは，結晶の平均構造についての情報がブラッグ反射強度を測定し，フーリエ解析を行うことにより得られる。もう一つは，その平均構造からの“ずれ”に関する情報を表すX線散漫散乱である。本研究では，ブラッグ反射強度はもとより，結晶の欠陥を表すX線散漫散乱に注目している。X線の散漫散乱は一般にブラッグ反射に比べて散乱断面積が非常に小さいので，運動学的回折理論をそのまま適用することができる。

物質によるX線の散乱は物質を構成する多くの電子による散乱波を合成したものである。Fig.2.3.1に示すように散乱体中の任意の点を座標原点Oにとる。原点から \mathbf{r} だけ離れた点Aにおける電子密度を $\rho(\mathbf{r})$ とする。また入射波と散乱波の波数ベクトルを \mathbf{k}_0, \mathbf{k} とすると，原子による散乱振幅を表す原子散乱因子 f は次式のように表される。

$$f = \int_{atom} \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)\cdot\mathbf{r}} dV \quad (2.36)$$

散乱強度を電子単位で表すと，結晶全体の電荷分布 $\rho(\mathbf{r})$ をフーリエ変化して得られる散乱振幅の2乗で与えられるから，散乱強度を $I(\mathbf{K})$ とすると，次式で表される。

$$I(\mathbf{K}) = \left\langle \left| \int \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 \right\rangle \quad (2.37)$$

ここで， \mathbf{K} は散乱ベクトルを表す。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て，結晶格子に乱れがある。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 $\rho(\mathbf{r})$ を結晶の全域に対して平均をとって得られる周期構造の部分 $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$ 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，

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle + \Delta\rho(\mathbf{r}) \quad (2.38)$$

この式を式(2.37)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2つの項の和の形に表されることがわかる。

$$I(\mathbf{K}) = \left| \int \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 + \left\langle \left| \int \Delta\rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 \right\rangle \quad (2.39)$$

この式で第 1 項の $\langle \Delta\rho(\mathbf{r}) \rangle$ 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。項別に積分すると散乱ベクトルと逆格子点と一致したときのみ値をもつ関数になり、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も逆格子点で鋭いピークを示すようにはならず、緩やかに変わる関数となる。この項は第 1 項の鋭いブラッグ反射と比べてぼやけた散乱であるので、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“たたみ込み”のフーリエ変換という型で表現できる。この表現を用いると散漫散乱の強度 $I_{diff}(\mathbf{K})$ は次式のように書ける。

$$I_{diff}(\mathbf{K}) = \int \langle \Delta\rho(\mathbf{r})^* \Delta\rho(\mathbf{r}) \rangle \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.40)$$

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。これを密度の“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、すなわち

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \sum_m \Delta\rho_m * \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) \quad (2.41)$$

と書ける。これを考慮して、式(2.40)の積分を行うと、次のように表すこともできる。

$$I_{diff}(\mathbf{K}) = N \sum_m \langle \Delta F^* \cdot \Delta F_m \rangle \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_m) \quad (2.42)$$

ここで、 ΔF_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を表すから、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。

また、入射 X 線に対して試料基板を回転させた場合、本研究で用いた X 線回折法は集中法を用いていることから、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に、基板回転に伴って逆格子ベクトルは変化しないことから、測定結果において散漫散乱強度に変化が見られた時は、式(2.40)からも示唆されるように結晶格子の乱れによる電荷密度分布のずれ $\Delta\rho(\mathbf{r})$ に依存していることがわかる。

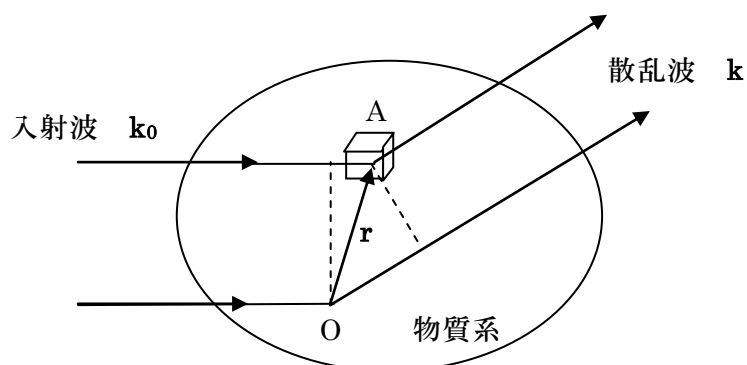


Fig.2.3.1 物質系による X 線の散乱

2.3.2 欠陥と X 線散漫散乱

2.3.2.1 点欠陥[20]

結晶格子はその中の原子の配列が完全であればあるほど、強い結合状態をつくり、内部エネルギーまたはエンタルピーの極小を保とうとしている。したがって 0 K では完全な結晶格子を組むことが望ましい。しかし以下のような理由から通常の結晶格子の中には格子欠陥が見出せる。まず、格子の中に乱れた部分、すなわち、構造の不完全を作ると、その配置の多様性やまわりの格子の状態変化（例えば振動状態の変化）がエントロピーの増加を生み出すので、有限の温度では不完全構造がある方が自由エネルギーが完全格子の場合より低くなりうる。どのような種類の欠陥がどの程度生じるかはエネルギー極小の原理から決まってくる。こうして熱平衡の状態としてきわめて自然に格子欠陥が存在する。結晶中の格子欠陥は大別すると、原子の寸法を基本とした点欠陥、あるいは原子の配列方向に沿って 1 次元的に伸びた線欠陥、2 次元的に広がった面欠陥、及び点欠陥が集合して体積的広がりを持った欠陥、またそれらの組み合わせなどが考えられる。

点欠陥中で、結晶格子を組んで配列している原子が抜けている状態を原子空孔と呼ぶ。これに対して抜けた原子の隙間の位置に無理にはさまっている状態を格子間原子とよぶ。そのほかに格子点に置き代わりをした置換不純物原子や格子間不純物がある[23]。

2.3.2.2 不純物原子とX線散漫散乱[19] [20]

散漫散乱の様子を1次元格子に不純物原子が数個集合して存在することを考える。Fig.2.3.2(a)において図(a)は3個の不純物原子が母格子に置換され、クラスターを形成している時の電荷密度分布を模型的に表わしたものである。ここで格子間隔はスペース a であるとする。この場合、周期的平均構造を差し引いた“乱れ”，すなわち $\Delta\rho(r)$ は図(b)で与えられることになる。図(b)の $\Delta\rho(r)$ をお互いにたたみ込んだ関数 $\Delta\rho(r) * \Delta\rho(r)$ が図(c)でとなる。図(c)をフーリエ変換して図(d)が得られる。これが散漫散乱強度分布 $I_{diff}(K)$ で表わされることになる。

この図において逆格子点位置，すなわち $2\pi/a$ の整数倍の位置に示した棒は鋭いブラッグ反射を表わしたものである。この図からブラッグ反射は δ 関数に似た鋭いピークになるのに対して，散漫散乱の方は緩やかな山を形成している。

散漫散乱を特徴づける量として，まず山の現われる位置と山の幅をあげることができる。山の現われる位置は，逆格子点にちょうど一致している。そして，半値幅に注目すると，半値幅は逆格子間隔の $1/3$ になっている。これは不純物原子のクラスターが3原子からなることに由来している。もしクラスターが4原子からなる場合は $1/4$ になり，2原子からなる場合は $1/2$ になる。これは $\Delta\rho(r)$ の大きさに依存して半値幅が変わることを意味している。 $\Delta\rho$ をフーリエ変換した空間で観察しているので逆数の関係が成り立っている。観察された散漫散乱の半値幅から不純物原子のクラスターの大きさを見積もることができる。

次に散漫散乱の山の位置について考察する。この例の場合は逆格子点位置と山の位置がちょうど一致している。その理由は，Fig.2.3.2(a)の図(b)の乱れ $\Delta\rho(r)$ の変化の間隔が母格子の周期 a と一致していたためである。もし不純物の原子の大きさが母格子にある原子と異なる様な場合， $\Delta\rho(r)$ の間隔が母格子の周期 a と異なるときには散漫散乱変化の山の位置は母格子がつくる逆格子位置と一致しなくなる。母格子と“乱れ構造”の間の不整合である。その差がわずかであれば，散漫散乱は逆格子点を中心に非対称な分布をしているように観測される。また，その非対称性は高次の逆格子点にいくほど著しくなる。これは合金の不規則相によくみられる現象で“サイズ効果による変調”と呼ばれている。不純物原子の集合体の模型を用いて格子の“乱れ”に由来する散漫散乱を考えてきた。もう1つ，関連した大事な効果がある。大きさの異なる不純物原子が存在する場合には $\Delta\rho(r)$ の周期が変わるだけでなく，その周辺の格子にも影響を与える。この様子を Fig.2.3.2(b)に示す。

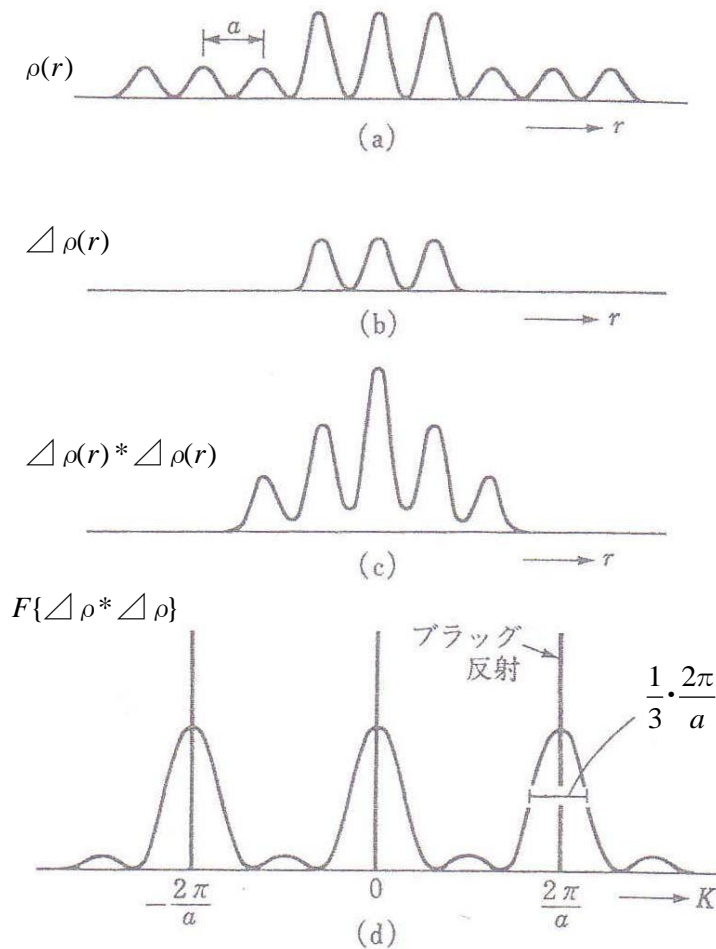


Fig.2.3.2 (a) 3 個の不純物原子が置きかわりクラスターを形成しているときの電荷分布と、それに伴って現われる散漫散乱

不純物原子が存在するときに生じる格子の乱れを 2 次元的に表したものである。一般に置換型原子の大きさが異なったり、格子間に原子が侵入して欠陥ができると Fig.2.3.2 (b) に示す様に欠陥の周辺の格子は著しい歪を受ける。その歪は、欠陥の位置よりかなり遠いところまで及ぶものである。空孔ができた場合も小さな原子が侵入した場合も全く同じである。この歪は原子位置の“ずれ”で表される。その“ずれ”がわずかならば $\Delta\rho$ の大きさも小さくなる。欠陥位置近くの $\Delta\rho$ に比べて、遠方の $\Delta\rho$ は小さくなり、無視しても差しつかえないように思えるが、その様な歪のある領域は広いので、フーリエ和への寄与はむしろ大きい、かつ、長距離間の相関であるから、逆格子点に非常に近い所に現れる。それを正しく扱おうと、逆格子点からの“ずれ”を q で表すと、散漫散乱の強度は q の 2 乗に逆比例する。

したがって、逆格子点に近づくに伴って強度は著しく強くなる。また、散乱ベクトル K の大きさの2乗に比例する係数が含まれるので、高次の逆格子点の近くで特に顕著となる[26]。

歪を伴う点欠陥の X 線散漫散乱の研究は、古くは Ekstein [25]と Huang [26]によってなされ、特に、Huang 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、逆格子点付近に散漫散乱 (Huang 散乱) が生ずることを示した。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 金属である Mo, Nb や HCP 金属の Zn, Cd, Mg 等で 5K において電子

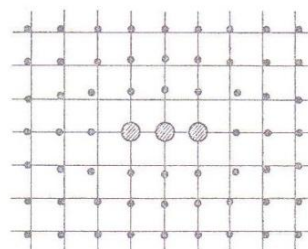


Fig.2.3.2(b) 大きさの異なる不純物原子が存在するとき生じる格子の乱れ

線照射を行った際に Huang 散乱が測定されている[27][28]。結果は Mo では $\langle 110 \rangle$ 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[27]。Nb, Mg, Cd では格子間原子は 5K の電子線照射で、すでにクラスタが形成されていることが報告されている[27]。

2.3.3 原子散乱因子と原子秩序[24]

A 原子と B 原子とを等原子比に混合して、一本の直線に並べたとする。2つの原子の大きさが等しいときには、1次元格子が得られる。もしそれらの原子の大きさが異なるとき、新たに位置の無秩序が付け加わる。これは明らかに非常に簡単な1次元固溶体の場合であり、厳密な計算を行うことが可能である。

この1次元格子は、平均の格子定数 $a = r_A + r_B$ を持っているとする。(Fig.2.3.3(a)ここに r_A, r_B は両原子の半径である。この a は、Vegard の法則を満たしている。

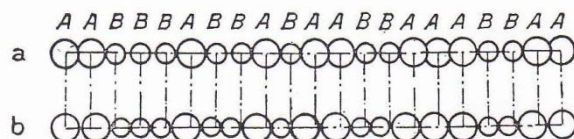


Fig.2.3.3(a) 同じ割合にある原子Aと原子Bの配置の模型図

- a) 原子が変形しているが規則正しい1次元格子
- b) 最密の積み重なり

原子配置の秩序度は、ある近接原子の原子対が異種のものである確率 p によって定義されており、また位置の無秩序は2種類の原子の大きさの相対的な差

$\delta = \frac{r_A - r_B}{r_A + r_B}$ に依存する。したがって m の関数として $y_m = \overline{F_n \cdot F_{n+m}^*}$ を計算しなければならない。

この計算は次の 2 つの極端な場合には簡単である。すなわち完全な無秩序状態と秩序化が進んで超格子線が十分に鋭くなっている場合、この中間の場合は、かなり良い近似で数値計算をすることが可能である。

2.3.3.1 完全無秩序状態 ($p=1/2$) の場合。

$p=1/2$ の強度分布は逆空間 (結晶空間と同じく 1 次元) の軸の座標 l の関数として表現される。ここに平均格子に相当する逆格子点の間の距離を単位にとることにする。

$$I(l) = \frac{\frac{(f_A + f_B)^2}{4} \cdot 4 \sin^2 \pi l \delta \cos^2 \pi l + (f_A - f_B)^2 \cos^2 \pi l \delta \sin^2 \pi l - \frac{f_A^2 - f_B^2}{2} \sin 2\pi l \delta \sin 2\pi l}{1 - 2 \cos 2\pi l \delta \cdot \cos 2\pi l + \cos^2 2\pi l \delta} \quad (2.43)$$

の 3 つの項の意味を考える。2 個の原子の散乱因子が等しい場合、第 1 項のみが存在することになる。このときには、位置の無秩序以外のものはない ($f_A = f_B$ の場合、全ての散漫散乱は消失することになる)。この第 1 項は散漫散乱曲線として存在し、それは l の整数値に対して対称な形の極大を持つ。したがって、極大の中心は、平均格子の逆格子点に該当する。指数 l_0 の逆格子点には、1 つの回折斑点が対応し、その積分幅は、 $\pi l_0^2 \delta^2$ である。ゆえに、積分幅は、 l_0 と共に急速に増大し、反対に、強度の極大値は急速に減少することになる。これは秩序の距離が大きくなると次第に失われていく結晶の特徴でもある。

第 2 項は、あまり大きく変動することのない散漫散乱に対応する。位置の無秩序がない場合は、 $\delta = 0$ で、この項は、無秩序 1 次元格子の Laue の連続的な散乱

$$\frac{(f_A - f_B)^2}{4} \text{ に近づく。}$$

第 3 項は、 l_0 の整数値の近傍でのみ顕著な値を持つが、逆格子点では 0 となり、その両側で符号を変える。

第 1 項に加えられて回折線を非対称にし、極大の位置を

$$\Delta l = -\pi^2 l_0^2 \delta^3 \frac{(f_A - f_B)^2}{f_A^2 + f_B^2} \quad (2.44)$$

だけ移動させる。この移動の符号は、積 $\delta(f_A - f_B)$ の符号に依存する。もし、散乱能の大きい原子が半径も大きいならば、回折線は、小さい角の側へ移動する。

Fig.2.3.3(b)には2つの原子AとBにAuとCuの性質、すなわち $\frac{f_A}{f_B} = \frac{79}{29}$, $\delta = 0.06$

の値を与えて計算した $I(l)$ を示す。強度が次第に弱くなるとともに、幅が広がってゆく回折線の他に連続的に増やしてゆく散漫散乱が存在する。散乱因子の大きい原子の方が小さい半径をもつときには、後者の散漫散乱は、逆に l とともに減少する。逆格子の原点では散漫散乱は Laue の式で与えられる値、すなわち原子の不規則な変位を無視した場合の値に非常に近いものになる。

ほとんど完全な秩序状態（隣接原子対の両原子が同種のものであるような原子対は非常に少ない。ゆえに $1-p$ は非常に小さい）で超格子線は、第1近似では原子変位によって変化しない。それらの幅は秩序度だけに依存する。正常な回折線の幅はひろくなるがそれは無秩序の場合ほど著しくない。なぜなら、その幅は $\pi_0^2 \delta^2$ ではなく $\pi_0^2 \delta^2 (1-p)$ であり $1-p$ は小さい量であるから。第1近似では回折線は非対称ではなく、原子変位の影響を受けない。

2.3.3.2 部分的秩序状態の場合[24]

本来の回折幅は、広がっているがその度合いは完全無秩序状態の場合よりも小さく、超格子点近傍の極大は原子からの距離が大きくなるほど非対称になっていく。しかし、原点に最も近い逆格子単位胞内では変化は著しくない。Fig.2.3.3(c)に、秩序度 $p=0.75$ の場合に計算した曲線を示す。

一般的に、原点に近い逆格子単位胞内では、また秩序度が高くなるほど、散漫散乱は原子変移によって影響されない。ゆえにそこでは、秩序度だけで散漫散乱が決定されることになる。原子変移の影響は、正常な回折線の近傍において無秩序が激しくなるほど著しい。しかしこのとき1次元格子のモデルからは、回折線は指数の増加と共に急速に幅広くなっていくことは予想されるが、実際の固溶体は、角の大きいところまでかなり鋭い回折線を与えることが確かめられている。ゆえに位置の無秩序は、3次元格子にあっては、1次元格子に比べ非常に小さいということは明確である。空間内での原子は種類の異なる多くの隣接原子に取り囲まれているので、それらの大きさの効果は、部分的に互いに相殺し合うが、1次元の原子列では、ただ1個の隣接原子だけしか関与しないので、影響はより大きいものになる。

結果、固溶体の成分原子が異なる体積を持っている場合でも、逆格子点に最も

近い逆格子単位胞をとれば，散漫散乱の測定から秩序度を計算することが可能となる。位置の無秩序に関する知識は正常回折強度のプロファイルの研究によって得られる。ある場合には（はっきりした測定がなされたわけではないが），正常な回折点の近傍に観測される散漫散乱は，すべての原子が格子点あると考えると説明できないことが見出されている。

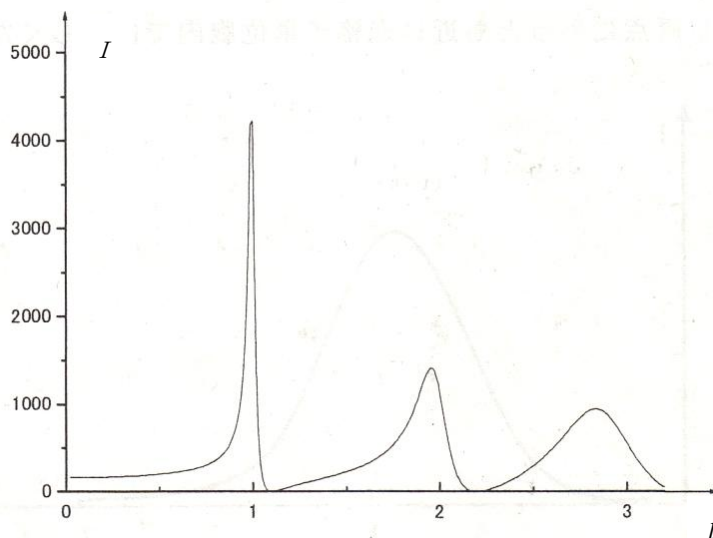


Fig.2.3.3(b) 等原子比の合金の一次元格子の計算曲線 完全無秩序の場合

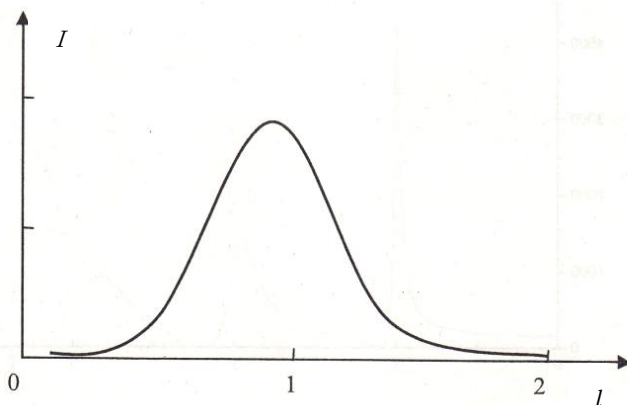


Fig2.3.3(c) 部分的秩序状態 ($p=0.75$) にある 1 次元の計算曲線

第3章 実験装置と実験方法

3.1 実験装置

3.1.1 構成

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。その構成は Fig.3.1 に示すように 45° 間隔に 5つの入力ポートを配置しており、それぞれ蒸着原料原子ビーム照射加熱セル，熱電子放出用の電子銃，ビューイングポート，マスフローコントローラーによる Ar ガス，O₂ ガスの入力ポートの 5つである。

直径 6.5φ のホールの金の留めリングは，蒸着転送電子電流をモニターするために従来の熱の蒸発技術みより基板面で蒸発する。[16][17]

側面には磁気シールを設置しており，その軸に板や穴が開いた筒型スリット等を取り付け外部からモータで回転を制御すること事で入射ガスや入射電子を物理的にカットすることによるパルス入射が可能となっている。また，側面からは Fig.3.1 のように 2つのターボ分子ポンプ (TMP) による差動排気を設けており，回転機構などによるパーティクルや残留ガスの発生を防ぐ工夫もなされている。なお原料用セルは 2つの太さの石英ガラス管をスポイト状につなぎ合わせ作成したものを使用する。以下に，今回の実験で使用した部分の詳細な環境について記述する。

3.1.2 仕様

(1) チャンバー

Fig.3.1 に示すロータリーポンプ 1 (RP1) とターボ分子ポンプ 1 (TMP1) による 10 時間程度の排気により，到達真空度は $4.0\sim 5.0\times 10^{-7}$ Torr 程度を実現している。

(2) 電子源

電子源には走査型電子顕微鏡 (SEM) などで使用されてい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用いてフィラメント電流 $I_F=2.3\sim 3.0$ A とし，熱電子の引き出し及び指向性向上のために設置されているウェーネルト電極への印加電圧 V_w にはマンガン

電池（9.6 V）を用いた。放出された熱電子は、基板に印加されたバイアス電圧 V_p によって作り出される電界により加速される（加速電圧 $V_p = 0 \sim 240$ V）。電子銃は基板面に対して 45° のポートに取り付けてあり、基板に対して斜め 45° から基板面積より大きい範囲にわたって入射されている。ただし、基板挿入ユニットを手動で回すことにより基板に対する電子の入射角度 θ_e は自由に設定可能である。

3.2 実験

3.2.1 成膜

(1) 基板

基板には絶縁体である Al_2O_3 を用いた（縦：10.0 mm，横：14.8 mm，厚さ：1.5 mm）。透過電子電流を測定するための電極として Fig.3.2 に示すように $\phi 6.5$ mm 程度の Au ガードリングを約 1000 Å 真空蒸着させている。また、実験時には基板ホルダーとの絶縁を図るために絶縁板を挟み銀ペーストによって固定されている。Fig.3.3 に透過電子分光評価一体型蒸着システム模式図を示す。

(2) Zn 蒸着

原料粒子は亜鉛金属シート 0.1g を石英ガラスセルに入れ、即温型ヒーターで 600°C （蒸着セル昇温時定数 $\tau = 540$ sec.）で急加熱する。すると、亜鉛の融点 419°C 付近から圧力が上昇する。また、セルに亜鉛を未封入の場合における圧力変動を差し引くことで亜鉛の分圧を求めることから蒸着時間を約 1000 秒と見積もった。原料セルは、基板面に対して法線方向のポートに取り付けてあり基板に向かってビーム状で垂直に入射し蒸着される（ビーム径： $\phi 23.0$ mm）。

(3) 実験パラメータ

入射される電子は波数ベクトル \mathbf{k} であるベクトル量であることから、大きさを入射電子エネルギー E_e ，向きを入射角度 θ_e として考え、各々 $E_e = 0 \text{ eV} \sim 240 \text{ eV}$ ($\theta_e = 45^\circ$)，で実験を行った。

3.2.2 実験手順

以下に実験の手順を示す。

1. 原料セルと電子銃，基板をそれぞれセットし，RP1 と TMP1 で 10 時間程度真

空を引く。(到達真空度：約 $4.0\sim 5.0\times 10^{-7}$ Torr)

2. 電子銃のフィラメントの電源を入れ、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 ON にして透過電子電流、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、PC にデータを保存する。

3.2.3 測定方法 (XRD 測定)

理学製 CN4037A1 を用いてサンプルの X 線回折を行った。X 線管は管電圧 40 kV、管電流 30 mA、ターゲットには Cu (K α 線：波長 1.5418 Å) を使い、K β 線除去のための β フィルターには Ni を用いている。スリットは DS = 1° , SS = 1° , RS = 0.3 を設置している。また、Fig.3.4 に XRD 測定模式図を示す。

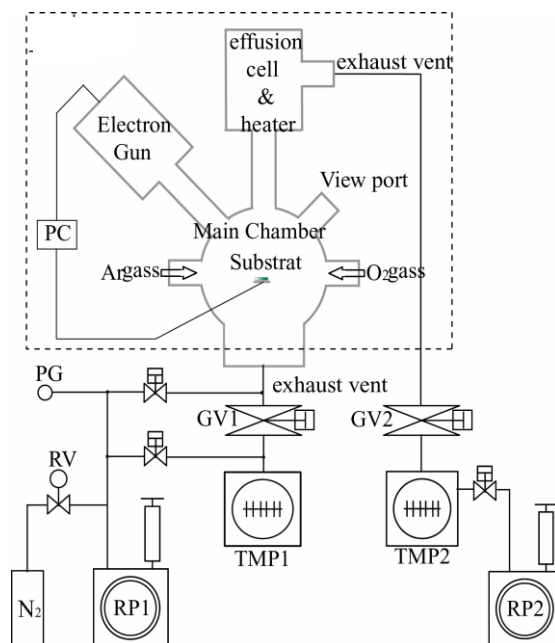


Fig.3.1 装置全体図

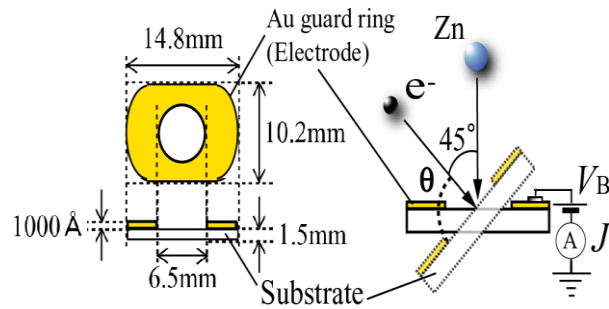


Fig.3.2 透過電子分光評価一体型蒸着システム模式図

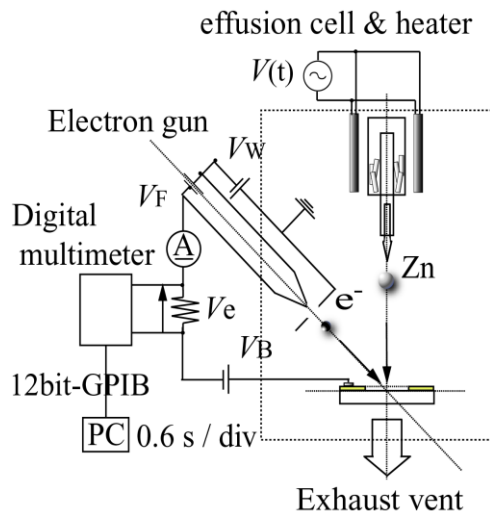


Fig.3.3 基板と入射原子及び入射電子の模式図

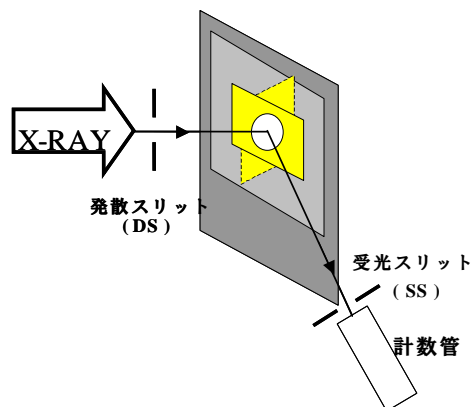


Fig.3.4 XRD 測定模式図

第4章 実験結果及び解析結果

本研究において、入射電子エネルギー $E_e = 0 \text{ eV}$ の電子照射無の環境において実験を行ったところ、 Al_2O_3 基板上への亜鉛付着量が明らかに減少していた。そして、入射電子エネルギーを増加するにつれてX線回折強度の散漫散乱に変化が表れた。このことから、成膜過程における電子照射には結晶成長において明らかに影響があると見え、何らかの効果が期待される。

本章では、X線回折(XRD)測定による回折結果から薄膜表面の結晶学的特徴と構造緩和の解析結果を記述する。

4.1 XRD測定

4.1.1 入射電子エネルギー依存性

Fig.4.1.1(a)に横軸を波数ベクトル $k (=1/d)$ で、入射電子エネルギー 0 eV , 10 eV , 90 eV , 100 eV , 140 eV , 230 eV の電子照射で蒸着したZn薄膜のX線回折強度を示す。

XRDより、ブラッグ反射の鋭いピークとブロードな散漫散乱を観測した。非常に強い散漫散乱は入射電子エネルギー依存性があり、それぞれ入射電子エネルギー 10 eV , 90 eV , 100 eV , 230 eV である。

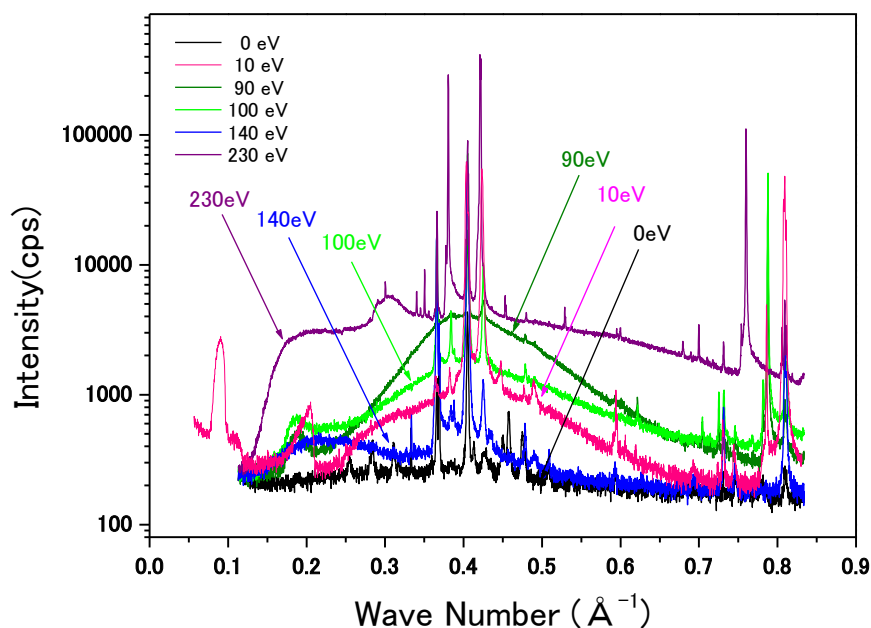


Fig.4.1.1(a) 各入射電子エネルギーによるXRD特性

特徴的な散漫散乱分布をみるために入射電子エネルギーに依存した散漫散乱積分強度を Fig.4.1.1(b)に示す。非常に強い散漫散乱強度が、入射電子エネルギー 10 eV, 90 eV, 100 eV, 230 eV の離散的な値において観測した。これらのエネルギーは、Zn 内殻電子の結合エネルギーに相当し、10 eV = 3d, 90 eV = 3p, 140 eV = 3s である[29]。入射電子エネルギー 100 eV と 230 eV は、散漫散乱が観測された入射電子エネルギー 10 eV, 90 eV との相関があり、100 eV に関しては 10 eV + 90 eV (3d + 3p) で 230 eV に関しては 90 eV + 140 eV (3p + 3s) の和に一致している。

これまで、金属内の原子の励起寿命は極めて短いため、低エネルギーの電子照射によって金属元素で散漫散乱の観測はなされていない。励起状態の寿命は、液体ヘリウムの極低温近くで十分に長く観測されている[30]。

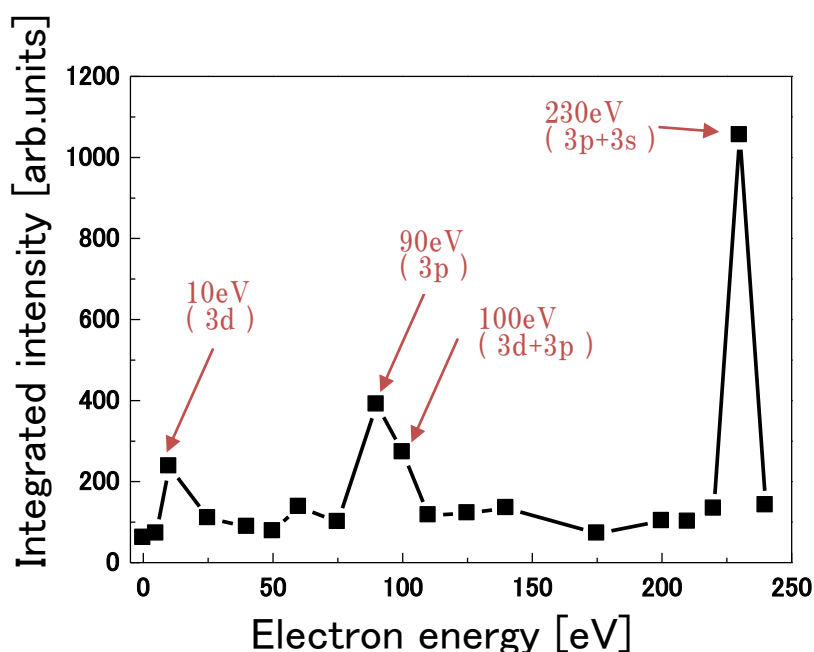


Fig4.1.1(b) 入射電子エネルギー依存の散漫散乱積分強度

4.1.2 90 eVで蒸着された Zn 薄膜の散漫散乱強度の時間依存性

本研究は表面相中に存在する Zn⁻イオンと気相中から成長表面に作用する Zn⁺イオンのイオン再結合によるものである。よってX線回折強度の散漫散乱と

Znの結合エネルギーの相関は、内殻電子の遷移過程にある。量子力学的電子遷移は選択則により定式化されており、全軌道量子数 ℓ は、選択則 $\Delta\ell = \pm 1$ に従う。Zn⁺のイオン状態は[Ar]3d¹⁰4s¹で、一方Zn⁻のイオン状態は[Ar]3d¹⁰4s²4p¹である。選択則 $\Delta\ell = \pm 1$ に従うとZn⁻の遷移は3dと3sが4pに遷移可能である。Zn⁺は3pのみが4sに遷移できる。Fig.4.1.2(a)にそれぞれの内殻の電子準位から4sと4pへの遷移モデル図を示す。入射電子エネルギーによりシングル励起は10eV, 90eV, 140eVであり、ダブル励起は10eV+90eV=100eV(3d+3p)と90eV+140eV=230eV(3p+3s)である。その他の組み合わせもあるが、X線回折強度で散漫散乱の大きいのは90eVである。それは、Zn⁺イオンの3p状態の励起遷移が散漫散乱を引き起こしているからである。散漫散乱は欠陥を含む結晶格子の乱れによる電荷分布のズレであり電子照射による内殻電子の励起により電子密度分布に変化が生じたものである。そのため、本研究は入射電子エネルギーを90eVに限定して解析した。

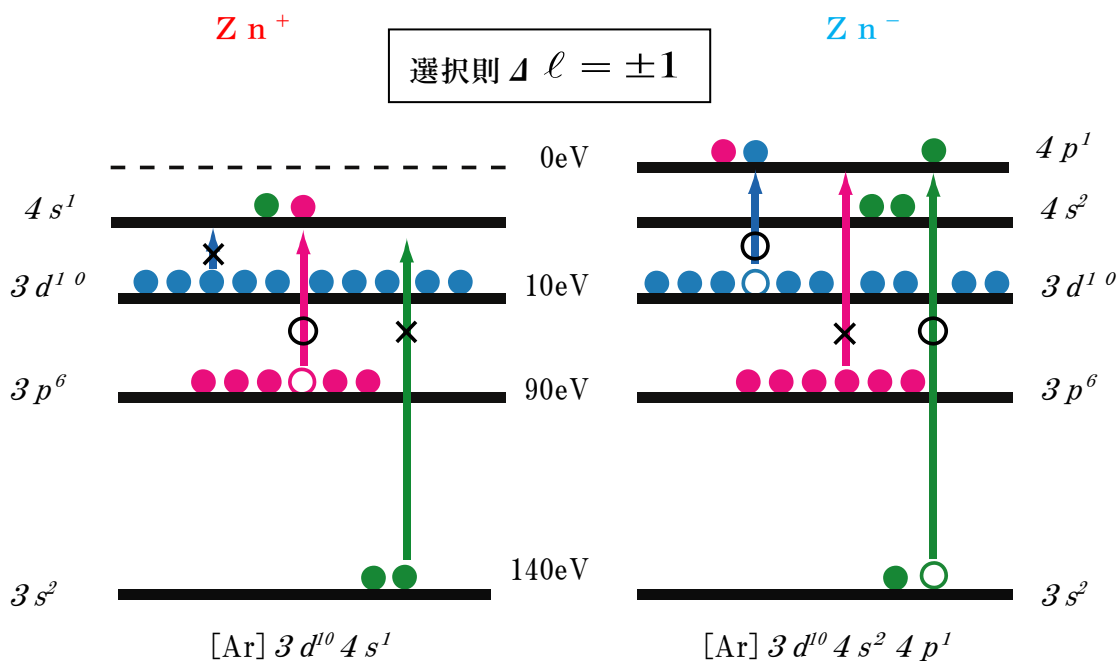


Fig.4.1.2(a) 選択則とZn⁺, Zn⁻の遷移過程

サンプルの時間的変化を見るために Fig.4.1.2(b) に成膜後 219 日(約 7 ヶ月), 453 日(約 15 ヶ月) さらに, 3 年経過したのち観測した散漫散乱強度の時間依存性を示す。

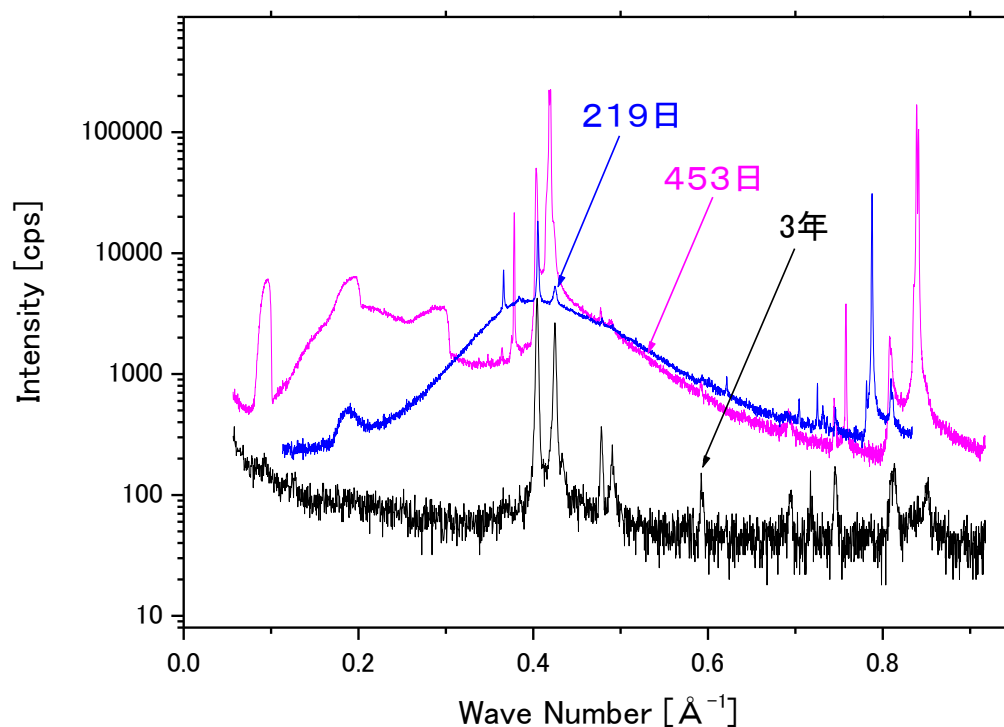


Fig.4.1.2(b) 散漫散乱強度の時間依存性

4.1.2.1 薄膜作製から 219 日経過後の特徴

サンプルは, 成膜からおよそ 219 日後に測定したもので散漫散乱強度が最大であった。回折強度の一定の強度はバックグラウンドから消去した。Fig.4.1.2.1 に XRD 測定 of 回折強度を示す。

回折強度は二種類の非対称なブロードなピークを結合した形になっている。この回折強度には, 2つの線形依存性があり $k < 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ と $k > 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ である。 $k = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍のブロードな強度分布の特徴は, ローレンツ形の分布関数である。対数の回折強度の線形依存性は, ローレンツ形の分布関数のフーリエ変換で表わされる。

$$F(k) = A \cdot \exp(-\gamma|k - k_i|) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \cdot \exp(-2\pi i k x) dx \quad (4.1)$$

$$f(x) = \frac{2\gamma}{\gamma^2 + [2\pi(x - x_i)]^2} \quad (4.2)$$

$f(x)$: ローレンツ関数

γ : 線形の勾配

k_i : ローレンツ関数のピーク位置

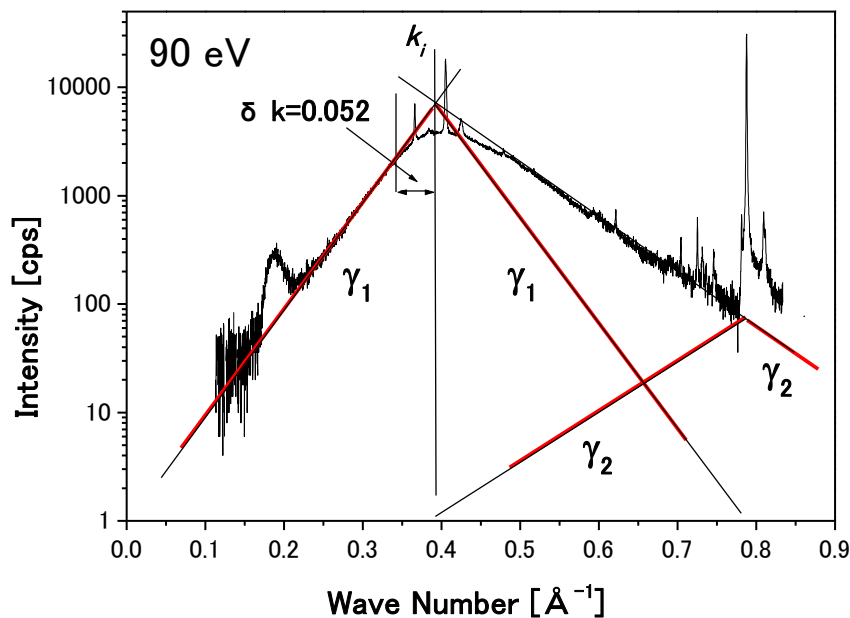


Fig.4.1.2.1 成膜後 2 1 9 日経過後の XRD 回折強度

Fig.4.1.2.1 の 2 つの線形の勾配は、それぞれ $k < 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ で 9.8, $k > 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ で 5.1 である。この非対称な構造は $\gamma_1 = 9.8$ と $\gamma_2 = 4.7$ の 2 つのローレンツ分布関数によって結合されている。 $k = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ と $k = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ の結合である。波数 $k = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ のまわりに分布した特徴的な格子は結晶内の原子間相互作用が熱によるランダムな現象でなく長距離の強い相互作用（長距離秩序）が働いていることを示している。そしてそれは連続的に変化している。ローレンツ分布関数は長距離秩序の格子変調 ΔL で表わされ、

$$\Delta L = \frac{1}{|k - k_i|} \quad (4.3)$$

ローレンツ分布関数からのずれは、 $\delta k = (k_i - k) = 0.052 \text{ \AA}^{-1}$ で $\Delta L < 1/0.052 = 19.2 \text{ \AA}$ の長距離秩序の相互作用が存在する。 $|k - k_i| < 0.052 \text{ \AA}^{-1}$ の特徴は、フォノンの熱振動エネルギーによるランダムな分布関数でガウス分布関数であり、長距離秩序は存在しない。

入射電子エネルギー 10 eV における散漫散乱は、対称的な分布を示し、一方入射電子エネルギー 90 eV, 100 eV, 230 eV においては非対称的な分布に変化する。線形の勾配の γ 値は 90 eV で最大となり、230 eV では最小値を示しており、入射電子エネルギーを増やすと結晶欠陥が増加することを示唆している。そして、結晶欠陥はローレンツ分布関数より長距離秩序の相関があることを示している。

4.1.2.2 薄膜作製から 453 日経過の特徴

成膜から 453 日後に観測した XRD 測定の回折強度を Fig.4.1.2.2(a) に示す。サンプルの散漫散乱の形は時間が経つにつれ大きく変化した。 $k < 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ の散漫散乱は、低波数側に大きく変化し、 $k = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ の幅広い分布の非常に大きな散漫散乱は、 $k = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ にシフトした。特に特徴的なのは、 $k = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ のところで部分的に秩序状態の一次元格子と 3 つの鋭いピーク A, B, C の完全無秩序の一次元格子構造の混合した形になったことである。部分的秩序状態の特徴は、Zn 原子 d_{002} は $a_1 = 2.475 \text{ \AA}$ ($k = 0.404 \text{ \AA}^{-1}$) であり、Zn 原子 d_{002} の 2 倍のところ $a_1 = 4.95 \text{ \AA}$ ($k = 0.202 \text{ \AA}^{-1}$) で Fig.4.1.2.2(a) の破線で示すように部分的に 1 次元格子構造ができた。部分的な秩序状態の 1 次元格子構造の場合、散乱図形は秩序度に依存し、ランダムに分散した状態から秩序化する凝縮過程を示している。Fig.2.3.3(c) に秩序度 $p = 0.75$ の計算曲線を示す。回折強度は、それぞれ 3 つの鋭いピーク A, B, C の $k = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$, $k = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$, $k = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ の存在を除いて、前のケースとほとんど同じである。

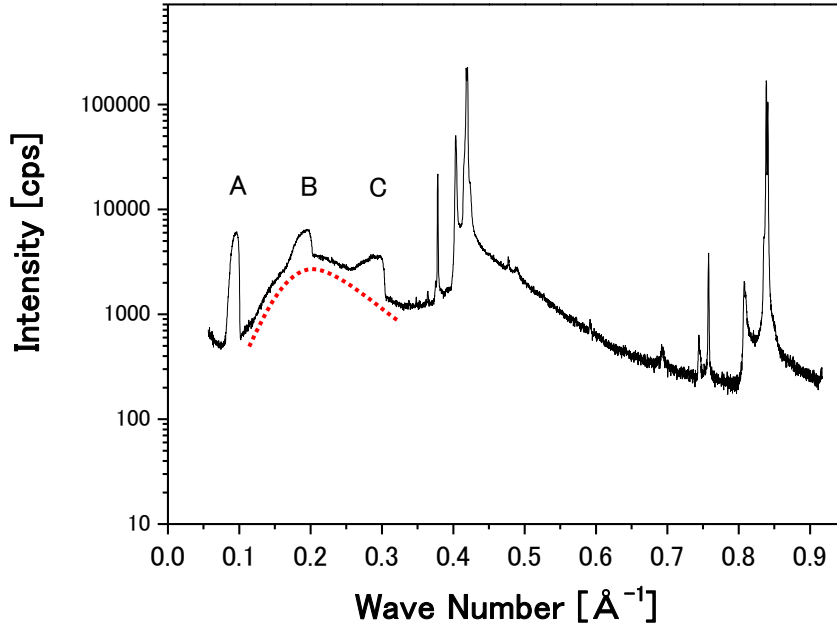


Fig.4.1.2.2(a) 成膜後 4 5 3 日経過後の XRD 回折強度

Fig.4.1.2.2(b)に 3 つのピーク A-C の詳細データを示す。一定の回折強度はバックグラウンドから取り除いた。これらのピークの波数は、ピーク A $k=0.1 \text{ \AA}^{-1}$ 、ピーク B $k=0.2 \text{ \AA}^{-1}$ 、ピーク C $k=0.3 \text{ \AA}^{-1}$ と $k=0.1 \text{ \AA}^{-1}$ 周期である。これは、Zn 原子の d_{002} の 4 倍のところ $a_2=9.9 \text{ \AA}$ での完全無秩序 1 次元格子構造ができたことを示している。

これらのピークのプロフィールは、2 成分の一次元の合金モデルと非常に類似している。XRD 回折強度のプロフィールは 2 つの要素、A と B の異なる原子直径により Gunier [31] によって計算されている。両原子の半径 r_A 、 r_B 、と異なる原子散乱因子 f_A 、 f_B 、で同じ混成比率であり回折強度 $I(k)$ は次の式で表わされる。

$$I(k) = \frac{\frac{(f_A + f_B)^2}{4} \cdot 4 \sin^2 \pi l \delta \cdot \cos^2 \pi l + (f_A - f_B)^2 \cdot \cos^2 \pi l \cdot \sin^2 \pi l - \frac{(f_A^2 - f_B^2)}{4} \cdot \sin 2\pi l \delta \cdot \sin 2\pi l}{1 - 2 \cos 2\pi l \delta \cdot \cos 2\pi l + \cos^2 2\pi l \delta} \quad (4.3)$$

ただし、 $\delta = (r_A - r_B) / (r_A + r_B)$ 。

しかしながら、2 つの異なる要素を用いても、実験データと計算されたカーブと

の一致をよくすることは不可能であった。

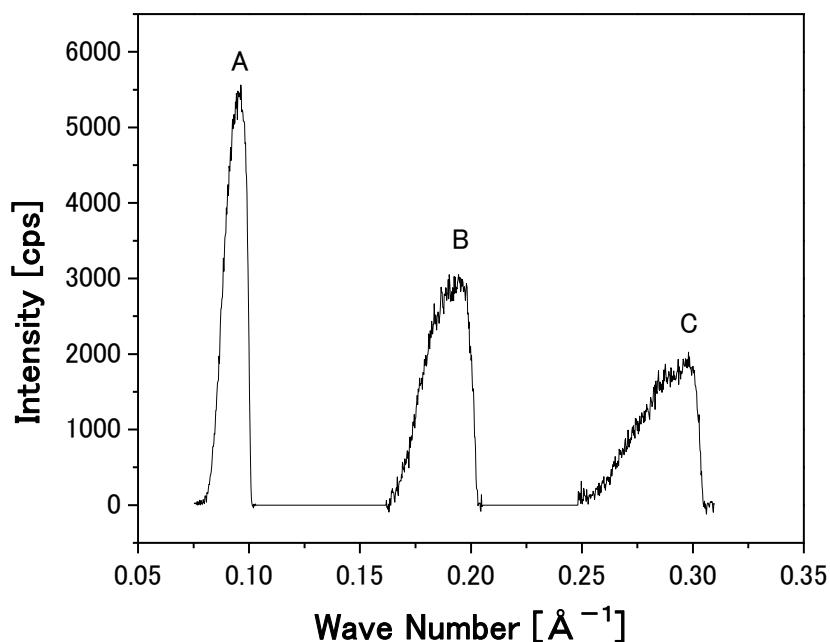


Fig.4.1.2.2(b) ピーク A-C の詳細プロフィール

単一原子構成要素の過程にもかかわらず最低2つの構成要素は基底状態と励起したZn原子の存在である。文献 [32] から励起したZnの原子間距離を確かめることができた。Fig.4.1.2.2(c)に文献のデータを示す。

Jeffrey と Dunning [32] はZnの 1S の基底状態と励起した $[Ar]3d^{10}4s4p$ の 3P 状態から形成されたZnエキシマーの最も低い励起状態を計算した。これらの系は $^3\Pi_g$ と $^3\Sigma_u^+$ の2つの準安定状態を含む。そして、これらの状態から基底状態 $^1\Sigma_g^+$ への遷移はパリティのために完全に禁止されている[33]。 $^3\Pi_g$ と $^3\Sigma_u^+$ の原子間距離はそれぞれ2.56Åと2.74Åである。2.73Åの格子面間隔が、入射電子エネルギー90eVで形成した薄膜で観測され立方格子の格子定数とほぼ一致する。

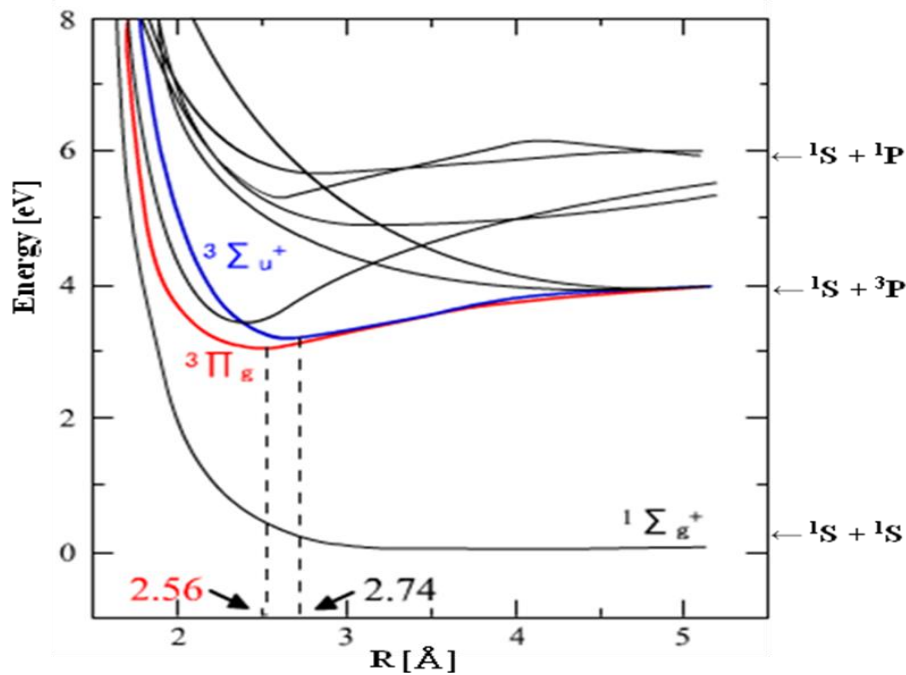


Fig.4.1.2.2(c) Zn の分子軌道

(基底状態の Zn, 1S と励起状態の Zn, 3P が安定状態になる原子間距離)

Fig 4.1.2.2(d) に Zn エキシマーの格子面間隔の回折ピークと Table.4.1.2.2(a) に観測した格子定数を示す。一方 2.54 Å の格子面間隔は Fig 4.1.2.2(d) の回折ピークより観測され $k = 0.7882 \text{ \AA}^{-1} = 2/2.537 \text{ \AA}^{-1}$ のピークの格子面間隔と一致する。 $k = 0.393 \text{ \AA}^{-1}$ には明確なピークは存在しないが、2 倍の位置には非常に鋭いピークが存在している。これは、基本格子間隔 $d = 1/k = 2.54 \text{ \AA}$ の格子があり、その中間に原子が存在するために消滅則により $k = 0.393 \text{ \AA}^{-1}$ にはピークは存在しない。ようするに、単位胞内に原子の数が偶数個入っていることになる。その式を次の(4.4)に示す。原子座標(0,0,0),(1/2,1/2,1/2)であれば (hkl) が偶数のときだけ回折強度が観測される。

$$\begin{aligned}
 F(hkl) &= f \left[\cos(0) + \cos 2\pi \left(\frac{h+k+l}{2} \right) \right] - if \left[\sin(0) + \sin 2\pi \left(\frac{h+k+l}{2} \right) \right] \\
 &= f [1 + \cos \pi(h+k+l)] - if [0 + \sin \pi(h+k+l)] \\
 F(100) &= f [1 + \cos \pi] - if [0 + \sin \pi] = f [1 + (-1)] = 0
 \end{aligned}
 \tag{4.4}$$

入射電子エネルギー 90 eV で観測された Zn エキシマーの格子面間隔を、Fig.4.1.2.2(d)に示す。最初の鋭いピークの波数 $k = 1/2.73 \text{ \AA}^{-1}$ と六方晶形の Zn の k_{002} より小さな次のピーク $k = 0.424 \text{ \AA}^{-1} = 1/2.354 \text{ \AA}^{-1}$ が観測されている。格子定数 $a = 2.358 \text{ \AA}$ は入射電子エネルギー 230 eV でも観測されている。Table.4.1.2.2(b)に入射電子エネルギー 90 eV で観測された格子定数 $a = 2.36 \text{ \AA}$ を示す。これらの観測から次の3つのユニークな格子定数を得ることができた。 $d = 2.36 \text{ \AA}$, 2.54 \AA , と 2.73 \AA である。Table.4.1.2.2(c)に3タイプの Zn エキシマーの格子面間隔を示す。これらの値は Zn 原子の基底状態 $d = 2.66 \text{ \AA}$ と非常に類似している。この解析から、原子サイズはひとつの値でなく励起した Zn エキシマー $d = 2.36 \text{ \AA}$, 2.54 \AA , と 2.73 \AA が存在する。したがって、3つの励起した Zn エキシマーの組み合わせができたと考えられる。

励起した3つの Zn エキシマーの組み合わせの構造を (4.3) の式に周期関数、位相 α のパラメータを調節して回折強度 $I(k)$ を次式で表わすと

$$I(k) = \frac{\frac{(f_A + f_B)^2}{4} \cdot 4 \sin^2(\pi\delta + \alpha) \cdot \cos^2(\pi + \alpha) + (f_A - f_B)^2 \cdot \cos^2(\pi + \alpha) \cdot \sin^2(\pi + \alpha) - \frac{(f_A^2 - f_B^2)}{4} \cdot \sin(2\pi\delta + \alpha) \cdot \sin(2\pi + \alpha)}{1 - 2 \cos(2\pi\delta + \alpha) \cdot \cos(2\pi + \alpha) + \cos^2(2\pi\delta + \alpha)} \quad (4.5)$$

となる。

そこで、3つの異なる Zn エキシマーをそれぞれ組み合わせて、Type1, Type2, Type3 とし計算した結果、ピークを表わしている最高のパラメータを探し出した。

Type 1: $r_A = 2.73 \text{ \AA}$ and $r_B = 2.54 \text{ \AA}$, $f_A = 30$ and $f_B = 25$, $\alpha = 0.53 \text{ rad}$

Type 2: $r_A = 2.54 \text{ \AA}$ and $r_B = 2.36 \text{ \AA}$, $f_A = 25$ and $f_B = 20$, $\alpha = 0.26 \text{ rad}$

Type 3: $r_A = 2.73 \text{ \AA}$ and $r_B = 2.36 \text{ \AA}$, $f_A = 30$ and $f_B = 20$, $\alpha = 0.26 \text{ rad}$

これらのパラメータのセットは Fig.4.1.2.2(f)に示すように実験データと計算された値とが一致した。Fig.4.1.2.2(f)に、Zn エキシマーの3つを組み合わせることで実験データと計算値が一致したプロフィールを示す。

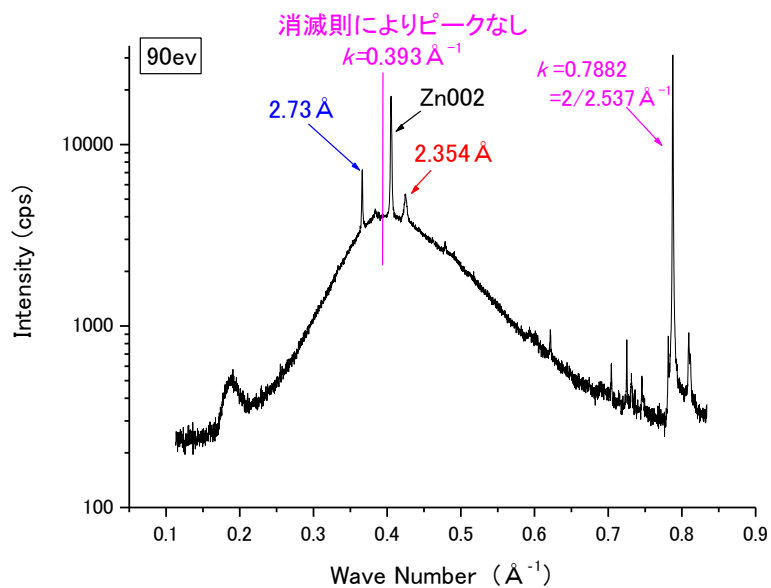


Fig 4.1.2.2(d) Zn エキシマーの格子面間隔

90ev				
k	k/0.3661	(k/0.3661) ²	hkl	格子定数
0.1896	0.517891	0.268211		
0.3661	1	1	100	2.731
0.3839	1.048621	1.099605		
0.4052	1.106801	1.225009		
0.4247	1.160066	1.345752		
0.4789	1.308113	1.711158		
0.4914	1.342256	1.801652		
0.5170	1.412182	1.994259	110	2.735
0.5930	1.619776	2.623674		
0.6216	1.697897	2.882853		
0.7043	1.923791	3.700973		
0.7252	1.98088	3.923884		
0.7319	1.999181	3.996723	200	2.732
0.7361	2.010653	4.042725		
0.7461	2.037968	4.153313		
0.7814	2.13439	4.555619		
0.7871	2.149959	4.622324		
0.8089	2.209506	4.881915		
0.8093	2.210598	4.886744		
0.8111	2.215515	4.908506		

Table.4.1.2.2(a) 入射電子エネルギー 90 eV で観測された格子定数 a=2.73 Å

90ev				
k	k/0.4247	(k/0.4247) ²	hkl	格子定数
0.1896	0.446433	0.199302		
0.3661	0.86202	0.743079		
0.3839	0.903932	0.817093		
0.4052	0.954085	0.910279		
0.4247	1	1	100	2.354
0.4789	1.127619	1.271526		
0.4914	1.157052	1.338769		
0.5170	1.21733	1.481892		
0.5930	1.39628	1.949597		
0.6216	1.463621	2.142188		
0.7043	1.658347	2.750115		
0.7252	1.707558	2.915755		
0.7319	1.723334	2.96988		
0.7361	1.733223	3.004064	111	2.353
0.7461	1.756769	3.086239		
0.7814	1.839887	3.385184		
0.7871	1.853308	3.434751		
0.8089	1.904639	3.627648		
0.8093	1.90558	3.631237		
0.8111	1.909819	3.647407		

Table.4.1.2.2(b) 入射電子エネルギー90eV で観測された格子定数 a=2.36 Å

90ev						
	a=2.73 Å		a=2.36 Å		a=2.54 Å	
k	hkl	格子定数	hkl	格子定数	hkl	格子定数
0.1896						
0.3661	100	2.731				
0.4247			100	2.354		
0.5170	110	2.735				
0.7319	200	2.732				
0.7361			111	2.353		
0.7871					200	2.54

Table.4.1.2.2(c) 3タイプのZnエキシマーの格子面間隔

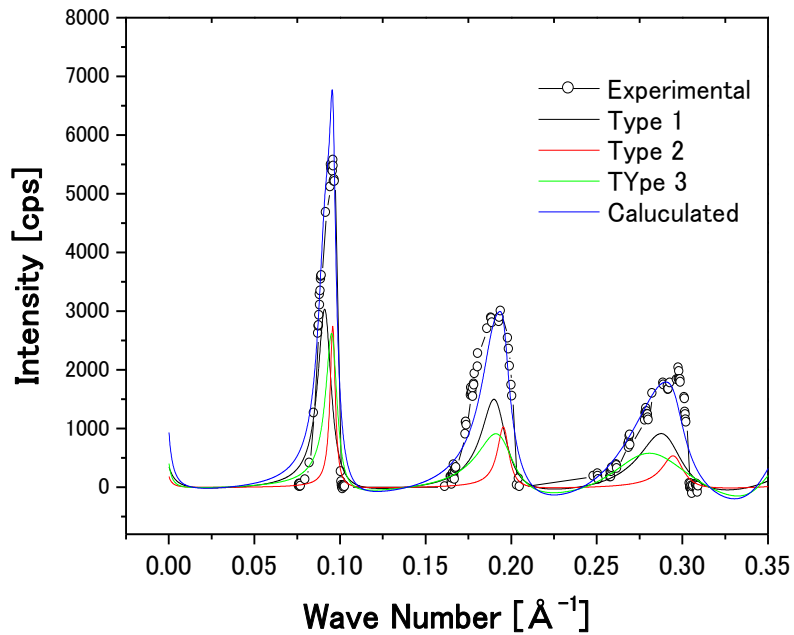


Fig.4.1.2.2(f) Zn ダイマーの3セット組み合わせの計算値と実験値との比較

4.1.2.3 薄膜作製から3年経過後の特徴

サンプル成膜から3年後にXRDで測定した散漫散乱ピークは Fig.4.1.2.3 に示すように完全に消えた。円のピークは、六方晶系のZnの結晶からの回折である。これらのデータは、六方晶系のZn結晶の粉末の標準的な構造の回折と一致する。三角のピークは、長寿命の励起した状態に関連した新しい構造からの回折強度である。これらのピークの波数と(hkl)の関係を Table.4.1.2.3 に示す。六方晶系のZnの格子定数は、 $a=2.66 \text{ \AA}$ と $c= 4.95 \text{ \AA}$ である。六方晶系のZn格子定数以外のピークは、格子定数 $a= 4.07 \text{ \AA}$ でミラー指数(111), (200), と (220) のピークである。これらのピークは、FCC 構造からの回折であることを示している。

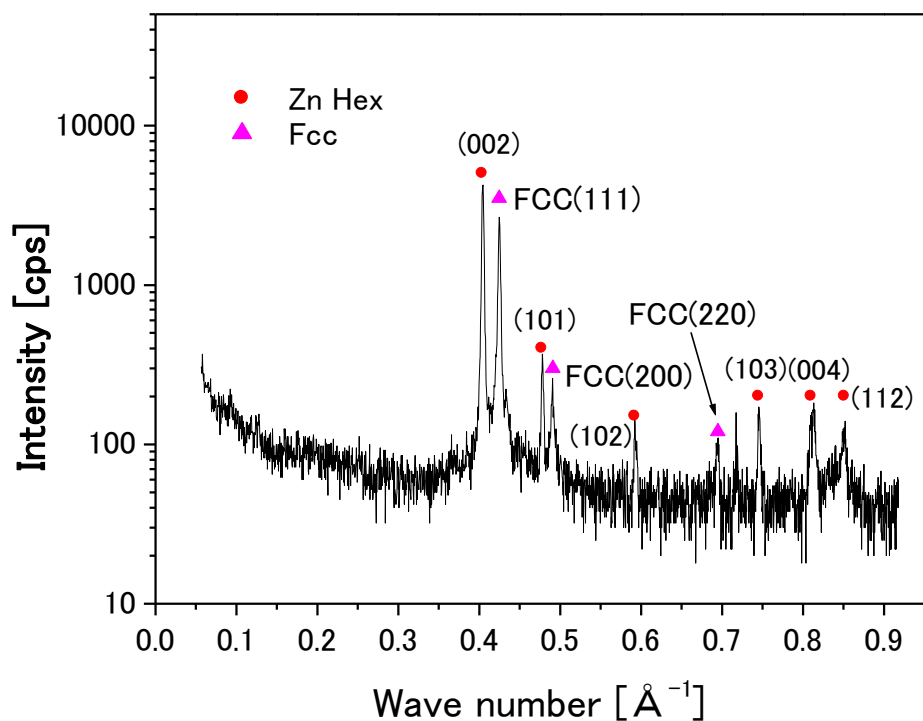


Fig4.1.2.3 散漫散乱ピーク（3年経過後）

Wave Number	Hex	New FCC		
	hkl	hkl	lattice constant [Å]	Deviation from average
0.4044	002			
0.4246		111	4.0792	+0.11%
0.4776	101			
0.4909		200	4.0741	-0.01%
0.5924	102			
0.6949		220	4.0702	-0.11%
0.7453	103			
0.8103	004			
0.8514	112			
			average	
			$a \doteq 4.0745$	

Table.4.1.2.3 六方晶系のZnと新FCC構造のミラー指数と格子定数

第5章 考察

5.1 ローレンツ関数で表わされる長距離秩序分布

非常に強いXRDの散漫散乱は90 eVの電子エネルギーで蒸着されたZn薄膜で観測された。観測された散漫散乱のプロフィールは2つのローレンツ関数によって表わされる。Fig4.1.2.1の強い散漫散乱のプロフィールは次の式で表わされる。

$$\log I(k) = \log[6410 \cdot \exp(-\gamma_1|k-0.4|)] + \log\left[63 \cdot \exp\left(-\frac{\gamma_1}{2}|k-0.8|\right)\right] \quad (5.1)$$

$I(k)$ の式(5.1)の逆フーリエ変換は、 $k=0.4 \text{ \AA}^{-1}$ と 0.8 \AA^{-1} の2つのローレンツ関数のたたみ込みである。これは、位相遷移の標準的な特徴である。ローレンツ関数のかなり広いブロードなピークは六方晶系Znの d_{002} のまわりに連続的に長距離秩序で分布し、それはおよそ20 Åに広がっている。20 Åより長い範囲では、励起したZnエキシマーの間の相互作用はない。

5.2 部分的秩序状態と完全無秩序状態からの構造緩和過程

453日後、強い散漫散乱は $k=0.4 \text{ \AA}^{-1}$ から $k=0.2 \text{ \AA}^{-1}$ へとシフトした。そして、秩序化するためにZn原子のランダムに分布した2つのタイプが再配列のために秩序化する。散漫散乱の $k=0.1 \text{ \AA}^{-1}$, 0.2 \AA^{-1} , 0.3 \AA^{-1} の3つのシャープなピークは1次元の合金で3つの励起したZnエキシマーの $d=2.73 \text{ \AA}$, 2.54 \AA , 2.36 \AA の面間隔で近似される。これらのZnエキシマーの原子散乱因子は、それぞれ $f=30, 25, 20$ である。これらの小さな原子散乱因子は、励起されたZn原子の分子合金プロセスである。3セットのZnエキシマーに幾何学的な概念を導入するために、これらのセットの間で位相を定義した。最終的に推定した位相は $d=2.73 + 2.54$, で0.53 ラジアン, $d=2.73 + 2.54$, で0.26 ラジアンである。これらの位相は積み重ねられた構造を解くためのキーである。励起したZnエキシマーの原子間距離 $d=2.73 \text{ \AA}$ と 2.54 \AA は文献[32]において理論値と一致した。 $d=2.36 \text{ \AA}$ は、原子間距離が最も小さな値で3dホールの影響により強く結合していることを暗示している。励起した電子状態の存在は、電子スピン共鳴(ESR)により3dホールと4p電子の不對電子信号が散漫散乱分布の大きい入射電子エネルギー230eVで確認されている。

5.3 ピークの部分から見えるFCC結晶構造

3年後、強い散漫散乱は完全に消失し、六方晶系のZnの結晶とFCC構造の格子定数 $a=4.07 \text{ \AA}$ の新しい結晶構造に緩和した。Zn単原子で成膜したサンプルから六方最密構造以外の結晶構造は考えにくい。そのため、FCC構造を構成している原子は、Znエキシマーの存在が関与していると考えられる。新しいFCC結晶構造のモデル図を Fig.5.3 に示す。 $a=4.07 \text{ \AA}$ によるFCC構造の対角線の長さは 5.77 \AA で励起したZnの直径 2.54 \AA と C^{2-} の直径 3.23 \AA の和に等しい。この $a=3.23 \text{ \AA}$ は、文献データの計算により求めた炭素 C^{2-} の直径と一致する。

$$5.77(4.07 \cdot \sqrt{2}) \text{ \AA} = 2.54 \text{ \AA}(\text{Zn}^*) + 3.23 \text{ \AA}(\text{C}^{2-}\text{の直径}) \quad (5.2)$$

励起したZnエキシマー 2.54 \AA の電子状態 $[\text{Ar}]3d^0 4s4p$ が中性の炭素の $[\text{He}]2s^2 2p^2$ に $4p$ 電子が結合し C^{2-} のFCC構造を作る。炭素の存在はチャンバー内の残留ガスとして存在し、薄膜作成過程で取り込まれたと考えられる。つまり、炭素との結合でZnエキシマーの励起状態が長寿命化に深く関与している。FCC構造は、本来構成している原子の原子散乱因子が同じもので構成されている（消滅則が成り立たなくなる）。ただ、このケースの場合異なる原子A, Bから成る面心立方格子は、FCC構造を構成している原子A, Bが完全無秩序であれば、原子散乱因子は、

$$f = \frac{f_A + f_B}{2} \quad (5.3)$$

と表現できるので異なる原子でもFCC構造は取りえる。

これらの関係は、炭素がFCC構造を作るために非常に重要で、緩和過程に必要な元素であることを暗示している。

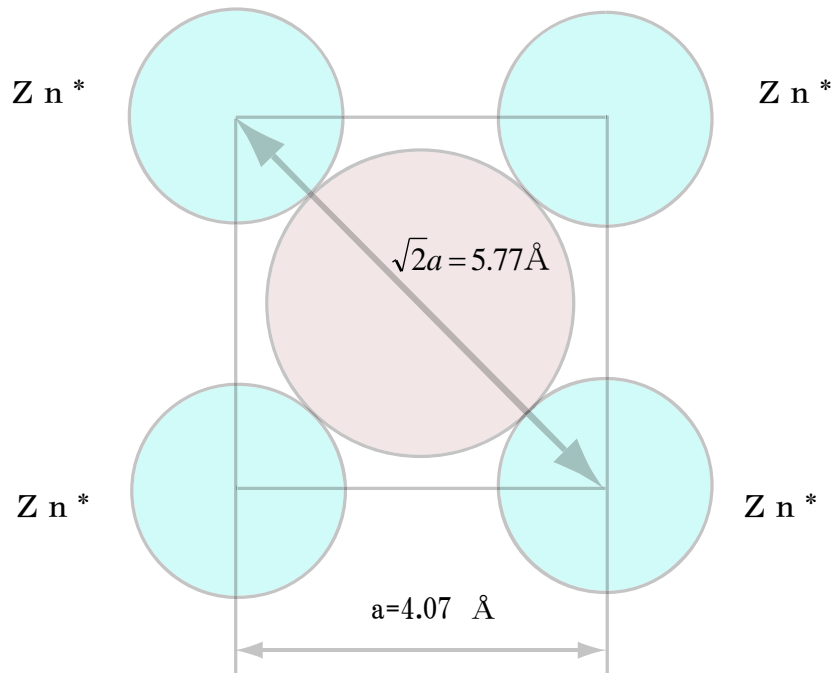


Fig.5.3 新しいFCC結晶構造のモデル図

第6章 結論

XRDの非常に強い散漫散乱強度は、入射電子エネルギー10 eV, 90 eV, 100 eV, 230 eVで観測された。これらは、Znの結合エネルギー3s, 3p, 3dに相当している。これらの実験事実は、特定のエネルギーで散漫散乱が大きく現われており内殻電子の励起が結晶構造の変化に大きくかかわっていることが明らかになった。炭素原子の存在は、電子の混成によりZnの励起した状態の寿命を引き伸ばし、電子の拡散により緩和する過程を誘発している。そしてZnエキシマーと結合したC²⁻は、Znエキシマーの励起寿命により基底状態のZnに戻るとFCC構造が維持できなくなりC²⁻のサイズは直径3.23 Åから中性の炭素1.54 Åへと変化する。

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

謝辞

本論文を作成するにあたり、本当に多くの方々に支えられて完成へと導くことができたことを心から嬉しく思います。

指導教官として、本研究において数々の議論を通し、ご指導頂いたばかりでなく、研究に取り組む姿勢や、海外の国際学会での発表といった貴重な経験を積ませて頂き、私を大きく成長させてくれた小原幸三教授に心から感謝致します。

また、寺田教男教授、末吉秀一教授、真中浩貴助手をはじめ多くの教官の方々から数多くのアドバイスを頂きましたことを心から感謝申し上げます。

私は、社会人ドクターとして48歳で本研究に着手しました。鹿児島情報高等学校に勤務しマルチメディア科の授業を担当しています。研究と仕事のかけもちは大変でしたが、クラスの生徒達の応援や教職員の励ましもあり、ここまでこれたことに大変感謝しております。生徒達にも国際学会の様子を伝えることで海外に興味を持たすこともできました。

同期で研究に着手した濱崎貢先生とは多くの議論を交わし、研究発表や国際学会発表時には夜遅くまでご指導頂いたことや励ましあえたことに深く感謝いたします。

同研究グループのドクターの山口光臣さん桑山さん修士の金丸大樹君、宮下祥一君、川畑潤也君、永田昂己君、陳さんに心から感謝いたします。

そして、私の研究を理解し、応援してくれた娘達や両親、姉弟に深く感謝いたします。

最後に、私を心から応援してくれた妻がいたからこそ達成できた研究だと思えます。心より感謝いたします。

本当にありがとうございました。

2012年3月

参考文献

- [1]白川 二ほか著 化合物半導体-プロセスと化学 (社)日本化学会 大日本図書(1994)
- [2]透明導電膜の技術 日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第166委員会編(2006)
- [3]透明導電膜の最新技術 株式会社 東リサーチセンター調査研究部 (2010)
- [4]上羽牧夫著:シリーズ結晶成長のダイナミクス2巻 結晶成長のしくみを探る (共立出版 2002)
- [5]中島一雄著:シリーズ結晶成長のダイナミクス3巻 エピタキシャル成長のメカニズム (共立出版 2002)
- [6]西永頌著:アドバンスト エレクトロニクス I-18 結晶成長の基礎 (培風館 1999)
- [7]F.C.Frank and J.H. Van der Merwe, Proc. Roy. Soc. London A 198 (1949) 205; A200 (1949) 125
- [8]I.N.Stranski and L.Krastanov, Akad. Wiss. Lit.MainzMath.-Natur.KI. II b 146 (1938) 797
- [9]M.Volmer and A.Weber, Z. Phys. Chem., 119 (1926) 277
- [10]S.A.Komolov: Total Current Spectroscopy of Surfaces (Gordon and Breach Science Publishers)
- [11]A.Ishihara 著:凝縮系物理 (共立出版 1994)
- [12]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)
- [13]栗原進著:トンネル効果 (丸善 1995)
- [14]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 (鹿児島大学修士論文 2001)
- [15]水迫和久著:角度分解透過電子分光法による TiO₂ 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)

- [16]K,Obara,Yiji Panli: Monitoring the surface electronic state of crystals in vapor-phase growth processes under magnetic field: *Journal of crystal growth* 198/199(1999)p894-899
- [17]K,Obara,Yiji Panli: Angle dependence of transmission probability of incident electron into thin oxide films and noise spectra: *Thin Solid Films* 375(2000) p275-279
- [18]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）
- [19]高良和武著：実験物理学講座 20 X線回折（共立出版 1988）
- [20]鈴木秀次著：実験物理学講座 11 格子欠陥（共立出版 1978）
- [21] J.D. Brock: Nucleation, coarsening, and coalescence during layer-by-layer growth of complex oxides via pulsed laser deposition: time-resolved, diffuse x-ray Scattering studies: *Materials Science & Engineering A* (2010)
- [22]加藤範夫著：X線回折と構造評価 朝倉書店(1995)
- [23]藤田英一著：基礎物理学シリーズ 10 格子欠陥 朝倉書店(1980)
- [24]アンドレ・ギニエ著（高良和武 細谷資明 土井健治:共訳）：X線結晶学の理論と実際
- [25]H. Ekstein: *Phys. Rev.*68 (1945) 120.
- [26]K. Huang : *Proc. R. Soc. London A* 190 (1947) 102.
- [27]P. Ehrhart: *J. Nucl. Materials*, 69/70 (1978) 200.
- [28]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, 1975)p.295
- [29]NIST Atomic Spectra Database levels Data <http://physics.nist.gov/asd3>
- [30]N. Itou and A. M. Stoneham, *Materials Modification by Electronic Excitation*, Cambridge, 2001
- [31]A. Gunier, *Bul. Soc. Franc. Miner.* 77(1954)680
- [32]P. Jeffrey ,T. H. Dunning.:Electronic State of Zn_2 *Ab initio* Calculation of a prototype for Hg_2 , *Chics*65(1976)2679-2685
- [33]D. Xing, K. Ueda, H. Takuma,;Electron. Beam Excitation of Zn_2 Excimer *Jpn.J. Appl. Phys* Vol.33(1994)ppL1676-L1679

- [34] G.Ehrlich and F.G.Hudda : Atomic view of structure self diffusion: tungsten on tungsten, *J.Chem.Phys.* 44(1966)1039-1049
- [35] B.I. Halperin and T.M. Rice, *Rev. Mod. Phys.* 40. pp.755-766 (1968)
- [36] W.A.Wooster, *Diffuse X-ray Reflections from Crystals*, Mineola, New York: Dover Publications, Inc. (1997),
- [37] James, R.W. *The optical Principles of the Diffraction of X-rays*. London: G. Bell & Sons. (1948)
- [38] K. Obara, Selective Growth Process and Fomation Mechanism of Biexcitonic Zinc Dimmers proceedings of international symposium on dry process p229~p230 (2009)
- [39] Sir H.マッセイ著 小山慶太訳: 原子・分子の衝突 共立出版 1981
- [40] 田中 智, 萱沼 洋輔, 上田 潔: 見えてきた内殻励起状態での原子移動 日本物理学会誌 Vol. 54, No. 1, pp.18-25 (1999)
- [41] 伊藤 憲昭: 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, pp.704-710 (1995)
- [42] 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, pp. 679-681 (2006).
- [43] X線結晶解析 桜井 敏雄 裳華房 (1969)
- [44] 中津和三: 原子と電子, 化学同人 (1966)
- [45] J. P. Marques, F. Parente, and P. Indelicato, *Hyperfine quenching of the $4s4p^3P0$ level in Zn-like ions*, *Eur. Physical Journal. J. D* 41, 457-465 (2007)
- [46] 表面電子物性: 黒田 司著 日刊工業新聞社(1990)
- [47] 金丸 大樹: 内殻励起法により作成したZnエキシマーの結晶学的構造緩和過程 鹿児島大学修士論文(2010)
- [48] Masumi Obara, Mitsugi Hamasaki : Slowly Relaxing Structural Defect of Zinc Films with Excited States induced by Ion Recombination Processes, *Advanced Materials Research* Vol.277 pp. 11-20
- [49] M.Obara, Y.Ohiwane : Incident Electron Energy Dependence of Electronic and Crystal Lattice Structures Induced by The Electron Excitation of The Inner Core Electrons of Zinc Atoms, *Sixth Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE 2007)* P234
- [50] Masumi Obara, Mitsugi Hamasaki : Crystallographic Defect Structure due to Excitonic Zinc Atoms Generated by Inner-Core Electron Excitation Processes, *Seventh Asian-European International Conference on Plasma*

Surface Engineering (AEPSE 2009) P372

- [51] Mitsugi Hamasaki, Masumi Obara : 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
- [52] Mitsugi Hamasaki, Masumi Obara : A New Approach for Sustainable Energy Systems due to the Excitation of Inner-core Electron on Zinc Atoms Induced By Surface-ion-recombination, AIP conference Proceeding, Vol. 1415, pp.43-50

発表論文

主論文

- (1) Masumi Obara, Mitsugi Hamasaki, Hirotaka Manaka, Kozo Obara
「Slowly Relaxing Structural Defect of Zinc Films with Excited States induced by Ion Recombination Processes」
Advanced Materials Research QiR 12 (2011) Vol.277 pp. 11-20
- (2) M.Obara, Y.Ohiwane M.Yamaguchi, Y.Uchino, Chen Xig Kai,K.Obara
「Incident Electron Energy Dependence of Electronic and Crystal Lattice Structures Induced by The Electron Excitation of The Inner Core Electrons of Zinc Atoms」
Sixth Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE 2007) P234
- (3) Masumi.Obara, M.Yamaguti, Y.Uchino, Chen Xing Kai, Mitsugi Hamasaki, Taiki Kanemaru, K.Obara
「Incident Electron Energy Dependence of Electronic and Crystal Lattice Structures of Zinc Films Induced by The Excitation of Inner Core Electrons」
The 2nd Asian Physics Symposium (APS 2007) PA33.1
- (4) Masumi Obara, Mitsugi Hamasaki, Mitsuomi Yamagichi, Taiki Canemaru, Hirotaka Manaka, Kozo Obara

「Crystallographic Defect Structure due to Excitonic Zinc Atoms Generated by Inner-Core Electron Excitation Processes」

Seventh Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE 2009) P372

- (5) Masumi Obara, Taiki Kanemaru, Jyunya Kawabata, Mitsugi Hamasaki, Mitsuomi Yamaguchi, Masahiro Kuwayama, Hirotaka Manaka, Kozo Obara
「Slowly Relaxing Structural Defect of Zinc Films with Excited States induced by Ion Recombination Processes」
The 16th International Conference on Crystal Growth (ICCG-16/ICVGE-14)
(2010) PC260 P148