

氏名・（本籍）	あんのえいし 安 濃 英 治（北海道）
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工博乙第 14 号
学位授与の日付	昭和61年11月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	蒸着Ag微粒子内伝導電子の挙動へのサイズ効果と格子欠陥の影響
論文審査委員	(委員長) 教授 山 田 祥 二 教授 小 林 純 一 教授 藤 田 郁 夫 助教授 石 川 賢 司 助教授 山 口 十 六 夫

## 論 文 内 容 の 要 旨

最近、各種工業材料として金属微粒子の使用が試みられるにつれて、金属微粒子の電子物性に対する知見が求められている。

本論文は、真空蒸着によって作られたAg島状膜の電子顕微鏡観察と光プラズマ共鳴吸収の測定、解析を行い、Ag微粒子内伝導電子の挙動へのサイズ効果と格子欠陥の影響を研究した結果をまとめたものである。

これまでサイズ効果は、微粒子の反電場係数に分布がある島状膜の光プラズマ共鳴吸収の半値幅を測定、解析することによって解明が試みられてきた。しかし、サイズ効果による半値幅の広がり、この分布による広がりとは分離することができなかつたために、明確な結論はまだ得られていない。

反電場係数の分布は、島状膜を構成する微粒子の形状が同じでないために生じるものである。このような分布のない島状膜を得るために、空気の吸着や硫化によって、微粒子の表面エネルギーが低下したときの微粒子の形状やサイズの変化を観察、測定して、微粒子の形状に関与する因子を調べた。その結果、形状にはサイズと表面エネルギーが関与しており、熔融石英基板上においてAg微粒子は、直径約7 nm以下のサイズのときに、ほぼ球形であることがわかった。このサイズ以下では、形状が同じなので反電場係数に分布がなく、半値幅の解析が容易である。したがって、このサイズ以下の微粒子はサイズ効果の研究に適している。

直径0.8～6 nmのサイズの微粒子について、エネルギーレベル間隔のサイズ依存とエネルギーレベ

ルの広がり を考慮して、測定された、半値幅のサイズによる変化と温度低下（室温→85 K）による変化を検討した。その結果、電子間散乱によるエネルギーレベルの広がりのために、直径約 2 nm まではバルクと同じくエネルギーレベルは連続であるが、これより小さなサイズでは離散化することがわかった。すなわち、伝導電子の挙動は、このサイズまでは表面散乱による平均自由行程の減少（古典論的サイズ効果）のように、電子散乱によってきまるが、これより小さなサイズでは、離散化したエネルギーレベル間の遷移（量子論的サイズ効果）によってきまることがわかった。

直径約 3 nm 以上のサイズにおいて測定された半値幅は、古典論的サイズ効果に基づいて計算された値よりもかなり大きなものであった。この結果は、このサイズ以上では表面以外にも伝導電子の散乱源が存在することを示している。電子顕微鏡観察によって、微粒子に、格子欠陥の存在を示す複雑なコントラストが見いだされることから格子欠陥がそのような散乱源であると結論した。真空蒸着によって微粒子が作られるとき、微粒子は合体によって成長するが、合体の際に格子欠陥の形成が避けられないことが知られている。したがって散乱源として、格子欠陥の存在は重要であることがわかった。

サイズが直径約 3 nm 以上のとき、測定された半値幅と古典論的サイズ効果に基づく半値幅の差から得られる、格子欠陥散乱による緩和振動数はサイズとともに増加していることがわかった。この結果は、格子欠陥密度がサイズとともに増加していることを示すが、このような格子欠陥密度のサイズ依存は、合体による微粒子の成長の際に新たな格子欠陥が形成されるとともに合体前の格子欠陥が残ると考えることにより説明することができた。

格子欠陥を持つ微粒子によって構成される島状膜を、 $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気 にさらしたときに測定された半値幅と吸収ピークの変化は、微粒子表面に  $\text{Ag}_2\text{S}$  層が形成されたと仮定して、計算によって得られた変化よりかなり大きなものであった。表面における  $\text{Ag}_2\text{S}$  層形成の他に、伝導電子の緩和振動数の増加を仮定して、計算によって得られた変化は測定された変化とよく一致した。この結果から、硫化は表面だけではなく格子欠陥に沿って内部でも起こっており、そのために格子欠陥での電子散乱が増大しているのではないかと推定した。もし、この推定が正しければ、格子欠陥を持つ連続薄膜でも同じような電子散乱の増大が起こるであろうと考えて、 $\text{Ag}$  連続薄膜を  $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気 にさらしたときの面積抵抗を測定してみた。測定された面積抵抗の変化の時間依存性は、粒界に沿っての化合物形成による変化のものと同じであった。さらに変化の大きさも、粒界での電子散乱の増加と平均自由行程の減少を裏付けるものであった。これまでは、化学反応は微粒子の表面でのみ起こるとされてきたが、この結果から、格子欠陥が存在するときには、格子欠陥に沿って内部でも起こり、電子散乱が増大することがわかった。

本研究により、これまで明らかでなかったサイズ効果と格子欠陥の影響が解明された。最近、微粒子の光プラズマ共鳴吸収は、太陽熱エネルギー利用のための太陽光選択膜への応用という観点からも注目されているが、このような分野に対して本研究の成果は役立つものと思われる。