

電子科学研究科安

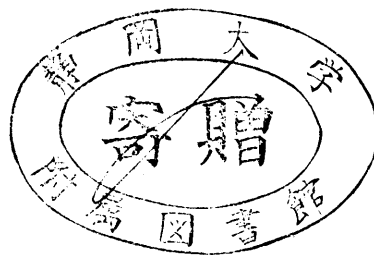
GD
0
R 15
静岡大学附属図書館

0002515070

R

蒸着A g 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

静岡大学図書



安濃英治

目次

第1章 本研究の歴史的背景と意義	1
1.1 微粒子の電子物性測定における制約	1
1.2 光プラズマ共鳴吸収の研究の歴史	2
1.3 本研究の目的	7
第2章 実験	9
2.1 試料の製作	9
2.1.1 蒸着装置	9
2.1.2 基板と支持膜	9
2.1.3 SiO_2 とAgの蒸着	11
2.2 光吸収の測定	11
2.3 電子顕微鏡観察と微粒子サイズの測定	12
2.4 H_2S 雰囲気	12
第3章 微粒子形状へのサイズと表面エネルギーの影響	14
3.1 微粒子の形状	14
3.2 実験	15
3.2.1 Ag_2S 層の形成	15
3.2.2 形状変化の観察	15

3. 2. 3	臨界サイズ(球形でありえる最大のサイズ)の調査	16
3. 3	実験結果	17
3. 3. 1	表面エネルギーの低下による形状変化	17
3. 3. 2	臨界サイズ	21
3. 4	考察	22
3. 4. 1	Ag ₂ S層の形成	22
3. 4. 2	表面エネルギーの低下と形状変化	22
3. 4. 3	形状へのサイズと表面エネルギーの影響	23
3. 4. 4	臨界サイズの存在	25
第4章	光プラズマ共鳴吸収の幅とサイズ効果	28
4. 1	二つのサイズ効果	28
4. 2	実験	30
4. 3	実験結果	32
4. 4	光プラズマ共鳴吸収の計算	35
4. 5	考察	37
4. 5. 1	エネルギーレベルの広がりとサイズ効果	37
4. 5. 2	実験結果の解釈	37
4. 5. 3	エネルギーレベルの広がりの原因	39
4. 5. 4	半値幅の温度変化	40
第5章	格子欠陥と緩和振動数	43

5. 1	緩和振動数	43
5. 2	実験	43
5. 2. 1	電子顕微鏡観察	44
5. 2. 2	アニール効果の調査	44
5. 3	実験結果	45
5. 3. 1	傾きとコントラスト	45
5. 3. 2	アニール効果	46
5. 4	考察	47
5. 4. 1	格子欠陥と緩和振動数の増加	47
5. 4. 2	格子欠陥散乱による緩和振動数の	
	サイズ依存とその原因	49
5. 4. 3	アニールの効果	52
第6章	格子欠陥に沿っての化学反応の発生と電子散乱の増大	53
6. 1	雰囲気の影響	53
6. 2	実験	54
6. 3	実験結果	55
6. 3. 1	光プラズマ共鳴吸収の変化	55
6. 3. 2	面積抵抗の変化	56
6. 4	Ag ₂ S層形成による光プラズマ共鳴吸収の変化の計算	56
6. 5	考察	61
6. 5. 1	緩和振動数の増加	61
6. 5. 2	電子散乱の増大	63

付録	88
I 金属微粒子の光プラズマ共鳴吸収	88
II 島状膜の光プラズマ共鳴吸収	90
II. 1 局所場と分極	90
II. 2 仮想均質膜の有効誘電率	94
II. 3 仮想均質膜のエネルギー透過率	96
II. 4 共鳴振動数(共鳴波長), 半値幅, 吸収ピーク	96
II. 5 半値幅とサイズ効果	100
III 誘電体殻形成と誘電率の変化	102
IV 伝導電子のエネルギーレベルのサイズ依存	103
参照文献	105

第1章 本研究の歴史的背景と意義

1.1 微粒子の電子物性測定における制約

最近、触媒¹⁾、磁気テープ²⁾、ガスセンサー³⁾などの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。普通はミクロン以下のサイズのものを微粒子と呼んでいるが、バルクにくらべてはるかに小さな個体であるために、その電子物性を研究するさいには、以下のようなさまざまな制約がともなう。

まず微粒子の製法¹⁾としては、大別すると、(1)化学的製法(固体塩の分解、または還元など)、(2)ガス中蒸発法(不活性ガス中での蒸発)、(3)真空蒸着法(真空中での基板上への蒸着)があるが、今の所どの製法でも微粒子の個数、サイズ、形状を完全にコントロールすることはできない。したがって、バルクのように任意の個数、サイズ、形状の試料を作ることとはできず、サイズ分布や形状分布を伴う微粒子の分散系としてしか試料を作ることができない。さらに、電子物性の測定においては、一個の微粒子の電気伝導などをバルクのように直接測定することは不可能である。

微粒子の電子物性研究では、したがって、サイズ分布や形状分布を伴う微粒子の分散系に対して、NMR測定や光測定などの非接触的測定を行ない、その結果を解析して個々の微粒子の電子物性の知見を得るという方法をとらざるをえない。この解析の際には、サイズ分布、形状分布、微粒子数密度などのデータが不可欠である。したがって試料としては、電子顕微鏡観察が容易に且つ正確に行なえるものが望ましい。

これまでに述べてきた製法と測定法のうち、真空蒸着法による試料と

光測定との組み合わせは以下の理由により非常に効果的である。

真空蒸着法は、真空中において基板上に目的の物質を蒸着する製法である⁴⁾。得られる試料は、基板上に微粒子が二次元的に分布したものであり、島状膜(Island film)とよばれる。この製法では、電子物性測定用基板の近傍に電子顕微鏡観察のための基板(支持膜を張りつけたメッシュ)を置くことにより、同一条件の下で、電子物性測定用試料と電子顕微鏡観察用試料の両方を同時に作ることができる。このようにして作られた電子顕微鏡観察用試料のサイズ分布や形状分布などは電子物性測定用試料のものとはほぼ同じであり、電子顕微鏡観察によって信頼できるデータを得ることができる。また、蒸着後はメッシュを電子顕微鏡に移すだけでただちに観察できるという容易さもある。

光測定は、他の測定手段に比べて、試料量が少なくても比較的感度が高いので、微粒子のように体積が小さい物体に適している。例えば、山口等⁵⁾の開発した多重減衰全反射法という測定法では、石英ガラス基板上に蒸着されたNaの場合、 10^{-10} g/cm²の検出感度がある。NMR測定では、金属の場合、少なくとも数10mgの試料が必要であるから、光測定の検出感度が非常にすぐれていることがわかる。

1. 2 光プラズマ共鳴吸収の研究の歴史

金属微粒子の電子物性を反映した島状膜の光学現象は数多くあるが、貴金属やアルカリ金属の島状膜が可視光領域で示す共鳴型の吸収もその一つである。

この吸収を説明するための最初のモデルは1904年Maxwell-Garnett⁶⁾によって提出された。電子顕微鏡が未発達であったために膜構造の観察が不可能であったことと、この吸収がガラス中に三次元的に分散した

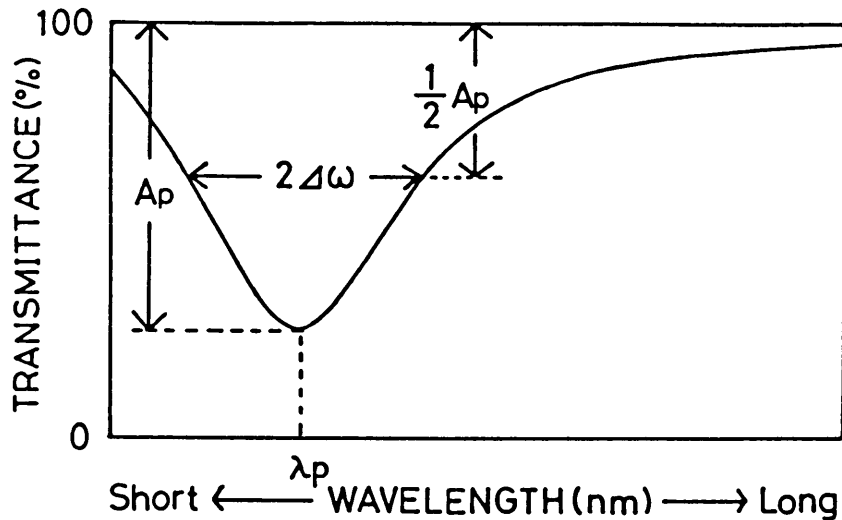


図1-1 透過率測定(垂直入射)による光プラズマ共鳴吸収スペクトル。 A_p : 吸収ピーク, $2\Delta\omega$: 吸収の幅(半値幅), λ_p : 共鳴波長。

金属微粒子による光吸収と類似していることより、このモデルでは、島状膜は、光の波長に比べて十分小さな球形微粒子が誘電媒質(例えば空気)中に三次元的にランダムに分散したものであると考えた。

微粒子の誘電率はバルクと同じであると仮定し、微粒子間の相互作用はLorentz-Lorenz場として考えて、このモデルに基づき光吸収が計算された。その結果定性的な一致が得られ、この吸収は、微粒子内の伝導電子が光の交番電場によってプラズマ振動を起こすために生ずる光プラズマ共鳴吸収(付録I参照)であることが明らかにされた。よく知られているように、共鳴吸収は共鳴波長、吸収ピーク、吸収の幅によって特徴づけられる(図1-1参照)。このモデルによれば、共鳴波長は微粒子間の相互作用に依存し、吸収ピークは充填率(分散系の単位体積に占める微粒子体積の割合)と伝導電子の緩和振動数(バルク値)に依存する。そして、吸収の幅は伝導電子の緩和振動数(バルク値)に依存する。しかし、このモデルに基づいて計算された吸収ピークは測定値の数倍ないし数10倍も大きく、吸収の幅は測定値よりはるかに小さいものであった。

David⁷⁾, Schopper⁸⁾等はMaxwell-Garnettのモデルをもっと実際の島状膜の構造に近付けるためにつぎのようなモデルを考えた。すなわち、基板面に垂直な回転軸を持つ回転楕円体の形をした微粒子が、基板上に二次元的に分布していると考えた(回転楕円体モデル, 付録II参照)。彼らも微粒子はバルクと同じ誘電率を持つと仮定した。実際の島状膜を構成する微粒子の形状は一樣ではないので, 彼らは微粒子(回転楕円体)の軸比には分布があると考え, さらに各微粒子は十分に隔たっていると考えて微粒子間の相互作用は無視した。

このモデルによれば, 共鳴波長は軸比の関数である微粒子の反電場係数(図AII-1参照)に依存し, 吸収ピークは充填率と伝導電子の緩和振動数(バルク値)に依存する。そして吸収の幅は, 伝導電子の緩和振動数(バルク値)と反電場係数の分布に依存する。

反電場係数とその分布という新たなパラメータを導入したことにより, 測定される吸収スペクトルとの比較的よい一致を得ることが可能となった。しかしながら次のような問題点が指摘された。

- i) 実際の島状膜の電子顕微鏡観察によれば, 微粒子は相互作用を無視できるほど隔たっていない。したがって微粒子間の相互作用を無視するのは現実的ではない。
- ii) 微粒子を包む媒質の誘電率を決める際に, 微粒子と基板との接触の取り扱いが明確でない。David⁷⁾は, そのような誘電率として, 空気と基板の誘電率の平均値を使用することによって基板との接触を考慮した。Schopper⁸⁾は, 空気の誘電率のみを使用して基板との接触は無視した。しかしいずれの場合もその根拠は明確ではない。
- iii) 反電場係数の分布による寄与を除いた吸収の幅は, プラズマ振動に対して減衰機構が働いているために生じる。このモデルでは吸収

の幅はバルクの緩和振動数に依存しているが、これはこの減衰機構がバルクと同じく伝導電子の散乱であることを意味する。しかし、微粒子の場合、この減衰機構には微粒子のサイズがバルクよりもはるかに小さいという効果(サイズ効果)が反映されるはずである。

i)の指摘に対してS.Yamaguchi⁹⁾は、回転楕円体モデルで微粒子が等間隔で分布していると仮定して微粒子間相互作用の計算を行ない、共鳴波長が反電場係数の他に微粒子間相互作用にも依存することを示した。

ii)の指摘に対してT.Yamaguchi等¹⁰⁾は、回転楕円体モデルで基板表面による微粒子分極の鏡像を考え、それとの相互作用という形で基板との接触の効果を導入した。そして共鳴波長は、反電場係数と微粒子間相互作用の他に基板との接触によっても影響を受けることを示した。iii)のサイズ効果を反映した減衰機構については次の二つの考え方がある。

a) バルク金属内伝導電子の平均自由行程よりも小さな微粒子内では、伝導電子は微粒子表面での散乱によってその平均自由行程が制限される。この制限によってプラズマ振動が減衰する。このような考え方を古典的サイズ効果¹¹⁻¹³⁾と呼んでいる。

b) 微粒子表面は散乱を起こすものではなく電子の量子状態を決定する境界条件として働く。その結果、微粒子内では伝導電子のエネルギーレベルは離散化する。この離散化したエネルギーレベル間の遷移のためにプラズマ振動のエネルギーが消費されるのでプラズマ振動の減衰が起こる。このような考え方を量子的サイズ効果¹⁴⁾と呼んでいる。

これら二つのサイズ効果についてその妥当性を調べることは、その内容からわかるように、微粒子内伝導電子の挙動に対するサイズ効果を調べることと同じであり非常に重要である。

これまでこれら二つのサイズ効果の妥当性は主に金属微粒子が誘電体

中に三次元的に分散した系の光プラズマ共鳴吸収の研究分野で議論されてきた¹⁵⁻¹⁷⁾。その理由は、このような試料は電子顕微鏡観察が容易にできないためにサイズ測定が困難であるという欠点を持つが、微粒子がすべて球形なので、反電場係数の分布による吸収の幅の広がりを考える必要がなく、測定された吸収の幅を容易にサイズ効果に基づく計算値と比較できるからである。光感応ガラス中に析出させて作ったAg微粒子の場合、直径約20Åまで小さなサイズについて古典的サイズ効果が妥当であることが確かめられた¹⁷⁾。

三次元的に分散した系に対して常に古典的サイズ効果が成立するとは限らない。製法によっては微粒子は多数の格子欠陥を含む。このような場合、増加した格子欠陥散乱のために伝導電子の平均自由行程は微粒子表面での散乱による値よりも短くなるので、吸収の幅は古典的サイズ効果から予想される値よりも広がるということが報告されている¹⁸⁾。このことは、伝導電子の挙動を調べる際には格子欠陥などの影響の調査も重要であることを示している。

島状膜の場合、これまで反電場係数の分布を持つ試料を使用して二つのサイズ効果の妥当性が研究されてきた¹⁹⁾。しかし反電場係数およびその分布の測定が困難であることと、この分布による吸収の幅の広がりが定量化されていないために、まだその妥当性は確かめられていない。同じ形状の微粒子によって構成される島状膜を使用してサイズ効果を調べることが望まれる。

同じ形状の微粒子によって構成される島状膜を作るためには、微粒子の形状に関与する因子についての知識が必要であるが、この因子はまだ十分に調べられていない。

一方島状膜では、微粒子同士が合体してより大きな微粒子へと成長

するが、この合体の際に格子欠陥が形成されることが知られている²⁰⁾。これまでの所、伝導電子の挙動へのこの格子欠陥の影響についてはほとんど調べられていない。

1.3 本研究の目的

本研究は、Ag島状膜に対して電子顕微鏡観察と光プラズマ共鳴吸収の測定を行ない、まだ明らかとなっていない伝導電子の挙動へのサイズ効果と格子欠陥の影響を解明しようとするものである。Ag島状膜を使用した理由は、その光プラズマ共鳴吸収がバンド間遷移吸収^{21, 22)}とあまり重ならずにはほぼ独立して現われるので正確な吸収スペクトルを得ることができるからである。

本研究論文は、本章に引き続いて第2章から第7章にわたって次のように構成される。試料の製作法や測定法などが第2章で述べられる。(測定の手順はテーマ毎に各章で述べる。) 先に述べたように、反電場係数に分布がある島状膜はサイズ効果の解明には不適當である。したがって同じ形状の微粒子によって構成される島状膜を使用したほうがよい。このような島状膜を得るためには、微粒子の形状に関与する因子を調べる必要がある。第3章では、微粒子形状への微粒子サイズと表面エネルギーの関与が明らかにされるとともに、SiO₂基板上のAg微粒子は、直径約70Å以下では球形であり、このサイズ以下の微粒子によって構成される島状膜はサイズ効果の研究に適していることが示される²³⁾。第4章では、測定された吸収の幅(半値幅)と二つのサイズ効果に基づいて計算された幅が、直径8~60Åのサイズ範囲にわたって比較される。そして、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20Å以上では量子的サイズ効果は現われませんが、これより小さな

サイズではエネルギーレベルが離散化するので、このサイズ効果が現われることが明らかにされる²⁴⁾。

第5章以下では、伝導電子の挙動への格子欠陥の影響が述べられる。まず第5章では、電子顕微鏡写真と第4章の半値幅のデータに基づき、直径約30Å以上では、格子欠陥散乱の増加のために伝導電子の緩和振動数が古典的サイズ効果による値よりも増加していることが示される。また測定された半値幅と古典的サイズ効果に基づいて計算された幅の差から格子欠陥散乱による緩和振動数が求められ、格子欠陥密度がサイズとともに増加していることが指摘される²⁵⁾。従来、真空蒸着によって作られた微粒子を空気中に取り出すときには微粒子の表面でのみ化学反応が起こるものとして取り扱われてきた。第6章では、微粒子の内部に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化学反応が発生すること、そしてその結果、格子欠陥における電子散乱が増大することが明らかにされる²⁶⁾。第7章では、従来の光プラズマ共鳴吸収の側に新たな吸収が存在することが明らかにされる。そしてこの新たな吸収は、電子密度の低い粒界領域の存在によって電子密度が低下した微粒子の光プラズマ共鳴吸収によって説明できることを示す。すなわち、格子欠陥のために電子密度がバルク値よりも低下した微粒子が存在する可能性があることが示される²⁷⁾。

島状膜の光プラズマ共鳴吸収、サイズ効果、透過率の式、微粒子表面に誘電体殻が形成されたときの影響、伝導電子のエネルギーレベル間隔のサイズ依存などについての解説は最後に付録として載せた。

第2章 実験

この章では主に試料の製法や光吸収の測定法などが説明される。実験の手順などの詳しい点はテーマ毎に各章で述べられる。

2.1 試料の製作

2.1.1 蒸着装置

使用した蒸着装置はVI43N(NEVA製)である。排気はローブションポンプ(荒引用)、サブリーメーションポンプ、イオンポンプ(60 l/s)で行なった。したがって真空はオイルフリーである。真空度は、イオンポンプのポンプ電流と圧力が比例していることを利用した真空計で測定した。蒸着は水冷ルツボが三つ付いた電子ビーム加熱装置(3連E型電子銃, NEVA製)を用いて行なった。

2.1.2 基板と支持膜

光吸収測定用基板として光学顕微鏡用カバーガラス(18×18×0.1mm³)と熔融石英ガラス板(18×18×0.3mm³)を使用した。熔融石英ガラス板は紫外部付近まで測定が必要な実験(第7章：低電子密度の微粒子)で使用した。第6章(格子欠陥に沿っての化学反応の発生と電子散乱の増大)の実験ではAg連続薄膜が作られたが、このときの基板としては光学顕微鏡用スライドガラス(76×26×1mm³)が使用された。ガラス基板は、中性洗剤で十分洗浄した後蒸溜水で十分すすぎ、それから沸騰直前(約75℃)のエチルアルコールに浸してから引きあげて乾燥させた。エチルアルコールに浸したのは、乾燥を早めることにより、空気中のチリが乾燥中に基板表面に付きにくくするためである。

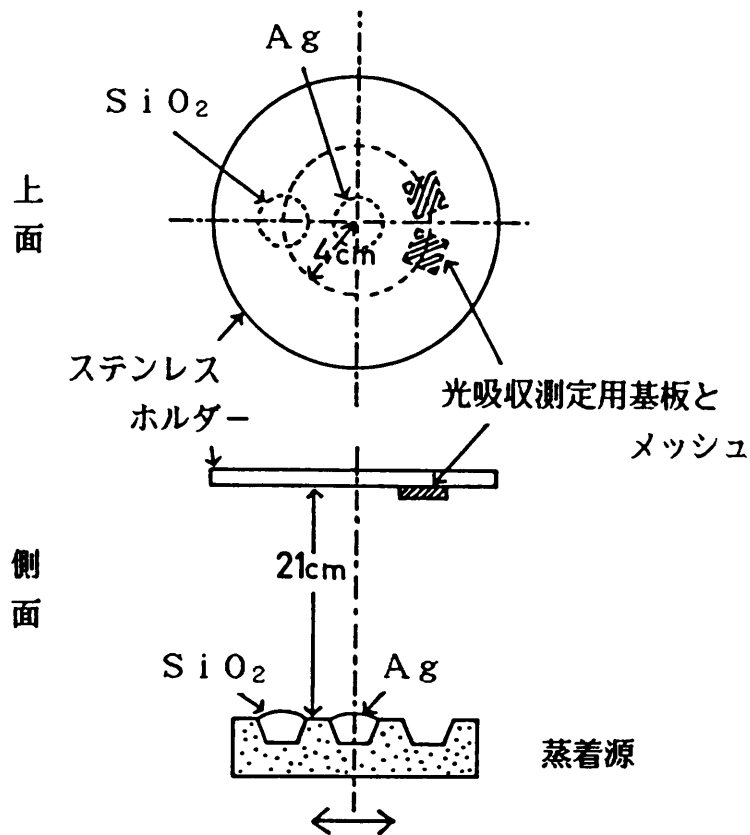


図2-1 蒸着装置の概観。メッシュはカバーガラス上に固定されている。

電子顕微鏡用支持膜として、アニールに関連した観察ではカーボン膜を使用し、室温での観察ではコロジオン膜を使用した。水面上に伸展させて作ったコロジオン膜を排水によって下降させ、カバーガラス(18×18×0.2mm³)上に置かれたメッシュの上に支持固定した²⁸⁾。膜厚は数100Åであった。カーボン膜は、別の簡易型蒸着装置(JEE4B, JEOL製)内で、電子ビーム加熱装置(JFD-EBG, JEOL製)を用いて雲母の壁開面上に蒸着して作った。空気中に取り出した後、水面上に剝離させたものをコロジオン膜と同様にしてメッシュ上に支持固定した²⁸⁾。膜厚は200～300Åであった。

メッシュをのせたカバーガラスと光吸収測定用基板は互いに接近してステンレス製ホルダー(直径22cm, 厚さ6mm)に固定され、ルツボの上方に置かれた(図2-1参照)。

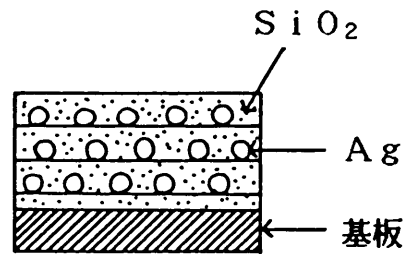


図2-2 多層膜(3層の場合)。

2. 1. 3 SiO₂とAgの蒸着

基板が異なるとサイズ分布が異なるので¹⁰⁾，まず光吸収測定用基板とコロジオン膜(またはカーボン膜)の両方にSiO₂を300Å程度蒸着して実質的な基板をSiO₂とした。SiO₂は市販されている粉末を使用した。次に純度99.999%のAgを蒸着した。空気中に取り出すときの吸着や化学反応を避ける必要のあるときには，再びSiO₂を蒸着して微粒子をコーティングした。一回のAgの蒸着で十分な光吸収が得られないときには，AgとSiO₂を交互に蒸着して多層膜を作った(図2-2参照)。

蒸着時の真空度は，SiO₂のときは $\sim 10^{-8}$ Torr，Agのときは $\sim 10^{-7}$ Torrであった。蒸着時の基板と支持膜の温度は室温(20℃) \sim 50℃程度であった。(クロメル-アルメル熱電対で測定。) 質量膜厚と蒸着速度は水晶式膜厚計(EVM32，NEVA製)で測定した。尚，蒸着によって作られたSiO₂膜は，2000Å程度の厚さのものでも波長範囲300 \sim 800nmで透過率は一定であり特別な吸収は示さなかった。

2. 2 光吸収の測定

光吸収測定は，吸着や化学反応の影響を少なくするため，試料を空気中に取り出してから約15分以内に行なわれた(付録Ⅲ参照)。第3 \sim 6章の実験では，ダブルビーム分光光度計(UV-200，SHIMADZU製)を使用して，垂直入射に対する透過率スペクトルを波長範囲350 \sim 800nmで測定した。

第4章の低温(85K)での測定では、ロータリーポンプ(液体窒素トラップ付)で排気されたクライオスタットを使用した。第7章の実験では、ダブルビーム分光光度計(UV-365, SHIMADZU製)を使用して、垂直入射に対する透過率スペクトルとその一次微分スペクトル(波長差1.2または2nm)を波長範囲300~800nmで測定した。光源は、340nmより長波長ではタングステンランプであり、これより短波長では重水素ランプに切り換えた。

光吸収の測定の際には、リファレンス側には何も蒸着していない基板やクライオスタットの光学窓と同じガラス板を置いた。

2.3 電子顕微鏡観察と微粒子サイズの測定

電子顕微鏡観察および写真撮影は、光吸収測定と同じく、試料を空気中に取り出してから約15分以内に電子顕微鏡に移して行なわれた。

電子顕微鏡はJEOL製の100CX(透過型, 分解能4Å)を使用した。この電子顕微鏡では試料を傾斜させたり加熱することが可能である。また, 制限視野回折法による回折パターンの観察も可能である。アニールに関連した実験以外はすべて室温において観察や写真撮影が行なわれた。

微粒子サイズの測定は, 電子顕微鏡写真をもとに, 画像解析装置(MOP-AM01, 分解能0.25mm, KONTRON製)を使用して行なった。微粒子像の周長を測定し, それを円周に換算して半径あるいは直径を求めた。光吸収は体積に比例するので, サイズ分布はすべて体積%で示した。

2.4 H₂S雰囲気

希塩酸と硫化鉄を反応させたときに発生するH₂Sを水上置換法で注射器内に捕集した。このH₂Sを, ふたの付いたステンレス製の容器(容量約1l)内に注入してH₂Sを含む空気(H₂S雰囲気)を作った。試料を

ピンセットでつまんで容器に入れ，ふたをして H_2S 雰囲気にした。
Ag連続薄膜を H_2S 雰囲気にさらす実験(第6章)では，あらかじめ試料を
容器に入れておき，それから H_2S を注入した。

第3章 微粒子形状へのサイズと表面エネルギーの影響

3.1 微粒子の形状

光プラズマ共鳴吸収の研究においては、非晶質基板上の微粒子の形状は、サイズの増加とともに球形から扁平な不規則形へと変化することが知られている^{10, 29)}。薄膜の形成過程の研究分野^{4, 20)}でも微粒子の形状が研究されてきた。しかし、このようなサイズに依存する形状変化の原因はまだ明らかにされていない。

島状膜を構成する微粒子の形状に分布があるときには、微粒子に誘起されるプラズマ振動の共鳴波長に分布が生じる(付録II参照)。そのために吸収の幅はサイズ効果による広がりよりも広がることになる。このような場合にサイズ効果を調べるためには、形状分布による広がりを分離しなければならない。しかし、微粒子を側面から観察することは難しいので、形状分布を測定することは困難である。また理論的にもこの分布による広がりには定量化されていない。したがってサイズ効果を解明するためには、同じ形状の微粒子によって構成される島状膜を使用することが望ましい。このような島状膜を得るためには、微粒子形状に関与する因子が明らかにされねばならない。

これらの点を明らかにするために微粒子の形状を調べてみた²³⁾。Ag₂S層形成によって微粒子の表面エネルギーが低下したときの形状変化や、SiO₂コーティングした微粒子としていない微粒子に空気を吸着させたときの、表面エネルギー低下の有無による形状の差から、形状へのサイズと表面エネルギーの関与が明らかにされる。またSiO₂基板上では、直径約70Å以下では球形であり、このサイズ以下の微粒子によって構成される島状膜はサイズ効果の研究に適していることが示される。

3. 2 実験

ここでは実験の手順を主に述べる。試料の製作法や光吸収の測定法などは第2章で述べられている。

3. 2. 1 Ag_2S 層の形成

Ag 微粒子を H_2S 雰囲気さらして表面に Ag_2S 層を形成させ、表面エネルギーを低下させた。表面に Ag_2S 層が形成されることを光プラズマ共鳴吸収の変化から調べた。光吸収測定用基板としてカバーガラスを使用し、電子顕微鏡用支持膜としてコロジオン膜を使用した。光吸収の測定は、濃度0.1%の H_2S 雰囲気に試料をさらす前後で行なわれた。電子顕微鏡による観察と撮影の他に、制限視野回折による Ag_2S の検出も試みた。

3. 2. 2 形状変化の観察

Ag_2S 層の形成によって表面エネルギーが低下したときの形状変化を観察した。電子顕微鏡用支持膜としてはカーボン膜を使用した。試料加熱装置を用いて、電子顕微鏡内で試料を約 $500^{\circ}C$ で約1時間程アニールし、 $500^{\circ}C$ を維持した状態で写真を撮影した。この後、試料を空気中に取り出し、ただちに H_2S 雰囲気(濃度は1%と10%)にさらした。そして再び電子顕微鏡に移して形状の変化を観察するとともに写真を撮影した。制限視野回折による Ag_2S の検出も同時に試みた。

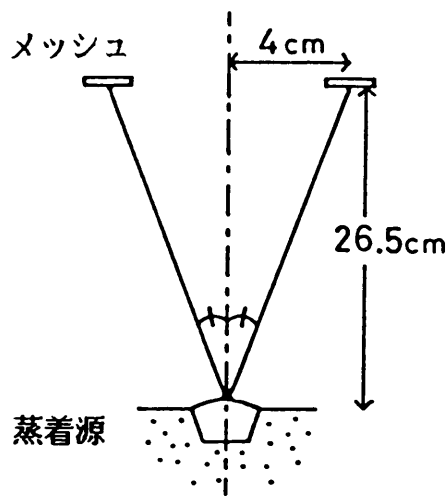


図3-1 同じサイズ分布を持つ
二つの島状膜を作るため
のメッシュの配置。

3. 2. 3 臨界サイズ(球形でありえる最大のサイズ)の調査

同じサイズ分布を持つ島状膜を二つ作るため、図3-1でみられるように、コロジオン膜を支持固定した二つのメッシュを配置した。微粒子を空気中に取り出したときの、空気の吸着による表面エネルギーの低下の形状への影響を調べるために、二つの島状膜を作った後、片方の島状膜のみを SiO_2 でコーティングした。

電子顕微鏡写真は、一つの島状膜に対して任意に約10か所の視野を選んで撮影した。各視野について、300~400個の微粒子サイズを測定してサイズ分布を求めた。一つの島状膜について約10のサイズ分布が得られたが、これらのサイズ分布にはわずかの差があった。したがってサイズ分布においてピークを示すサイズ(ピークサイズ)にもわずかのばらつきがあった。蒸着量(質量膜厚)を変えて、二つの島状膜について、ピークサイズのばらつき範囲を求め、その比較から臨界サイズを決めた。

尚、図3-1の配置で二つの島状膜を作り、 SiO_2 コーティングをせずに空気中に取り出したとき、二つの島状膜のピークサイズのばらつき範囲はほぼ同じであった。このことより、図3-1の配置で作られる二つの

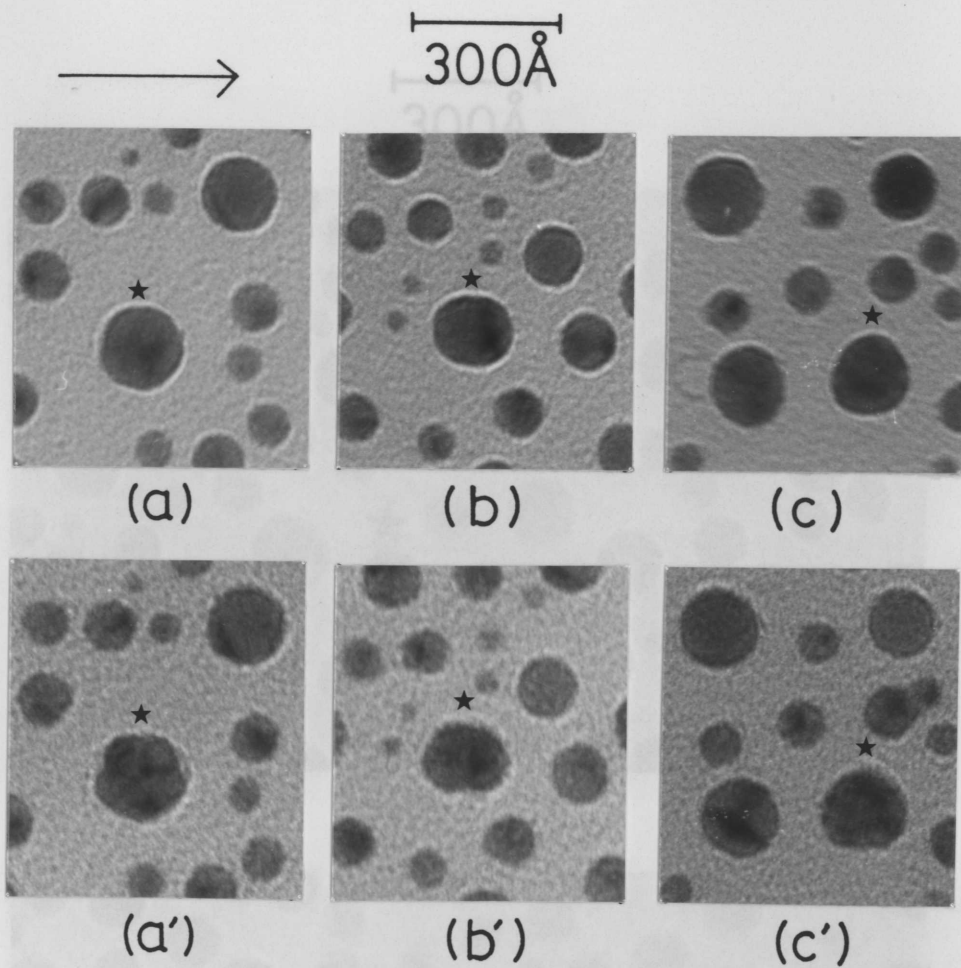


図3-2 Ag_2S 層の形成によって表面エネルギーが減少したときのAg微粒子の扁平化。(a), (b), (c)は約500°Cで約1時間アニールした微粒子。(a'), (b'), (c')は1%の H_2S 雰囲気にて約10分間さらした後の微粒子。質量膜厚は20Å, 蒸着速度は0.23Å/sであった。

島状膜はほぼ同じサイズ分布を持つとみなした。

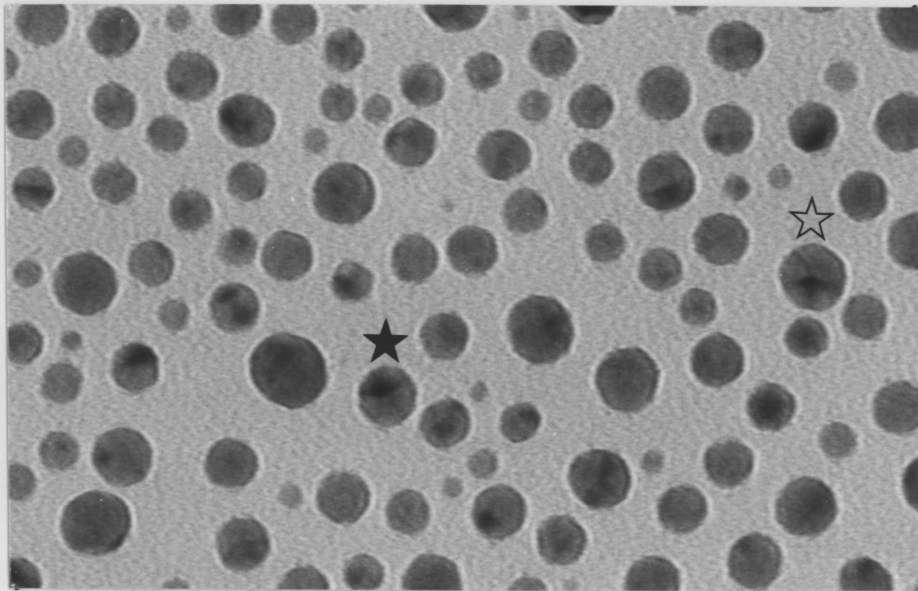
3.3 実験結果

H_2S 雰囲気にさらしたときに測定された光プラズマ共鳴吸収の変化については第6章で詳しくのべる(図6-1参照)。

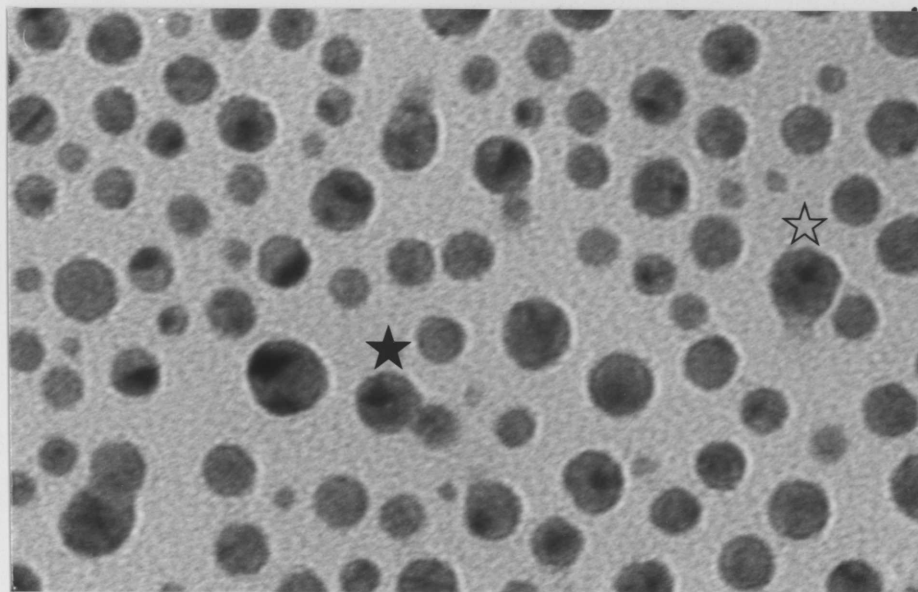
3.3.1 表面エネルギーの低下による形状変化

図3-2は濃度1%の H_2S 雰囲気にさらしたときの形状変化の様子である。印をつけた微粒子が矢印方向に約10%のびており、微粒子が扁平化していることを示している。電子線回折によって Ag_2S は検出されなかった。

300Å



(a)

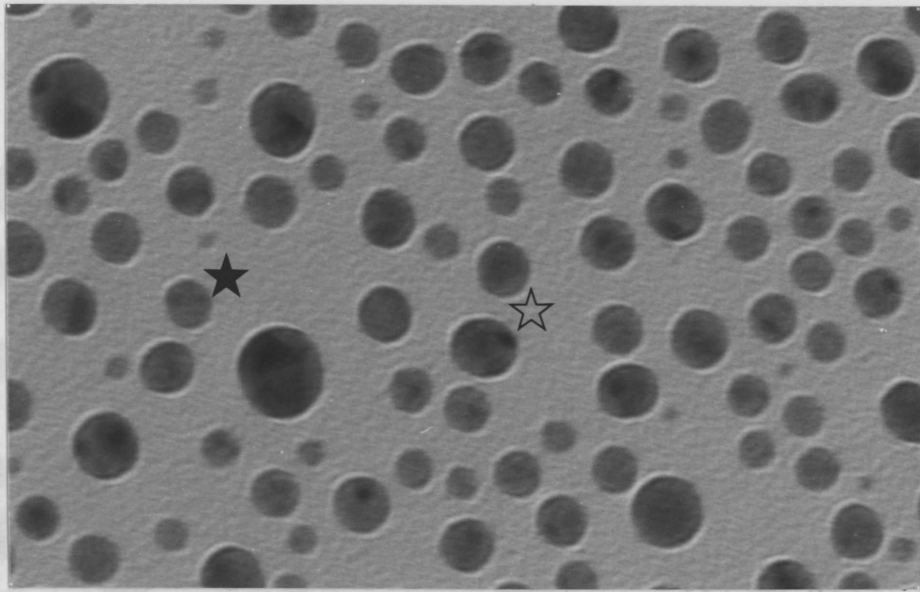


(b)

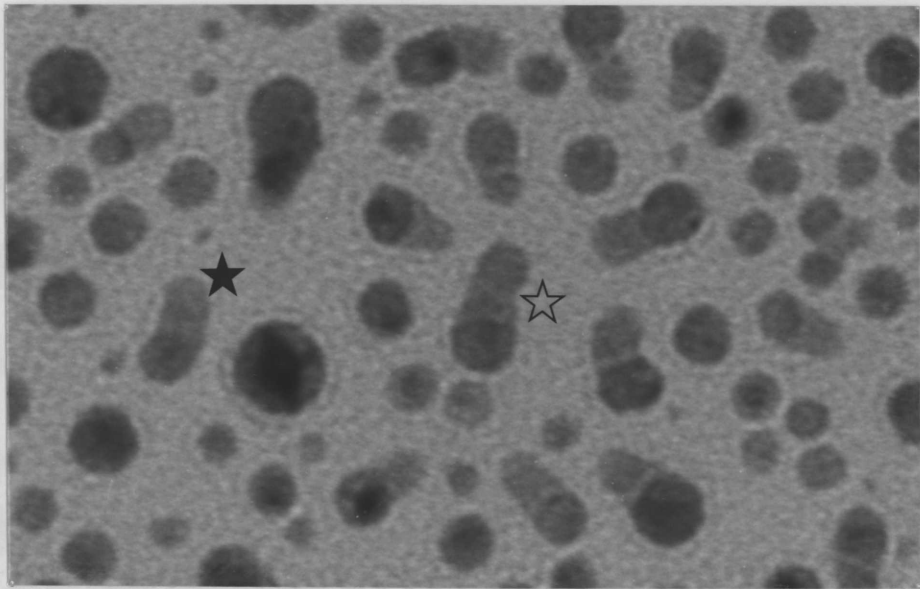
図3-3 Ag_2S 層の形成によって表面エネルギーが減少したときのAg微粒子の合体。(a)は約 500°C で約1時間アニールした微粒子。(b)は1%の H_2S 雰囲気中に約10分間さらした後の微粒子。質量膜厚は20Å, 蒸着速度は 0.23Å/s であった。

図3-3は、濃度1%の H_2S 雰囲気にさらしたとき、偏平化によって隣りあった微粒子が合体している様子を示す写真である。

300Å



(a)

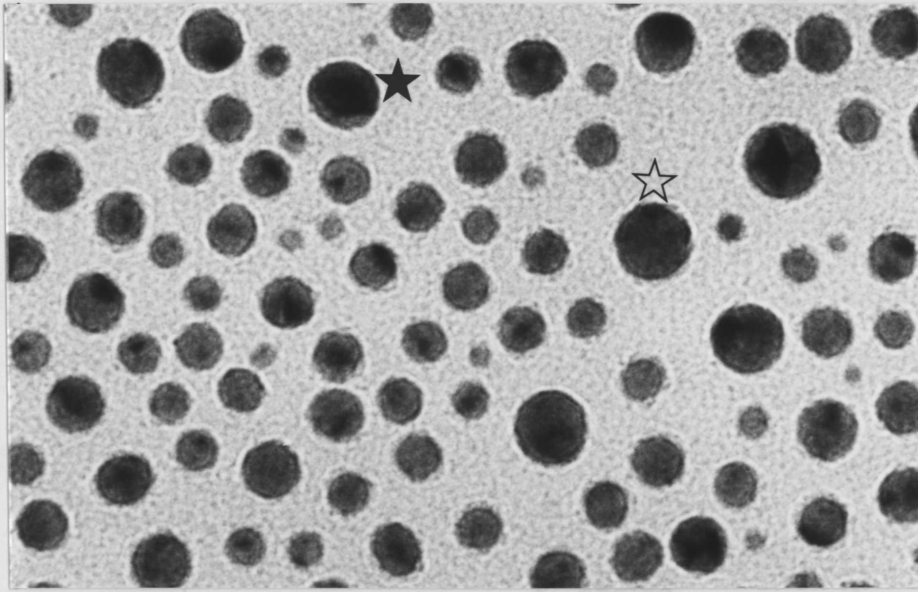


(b)

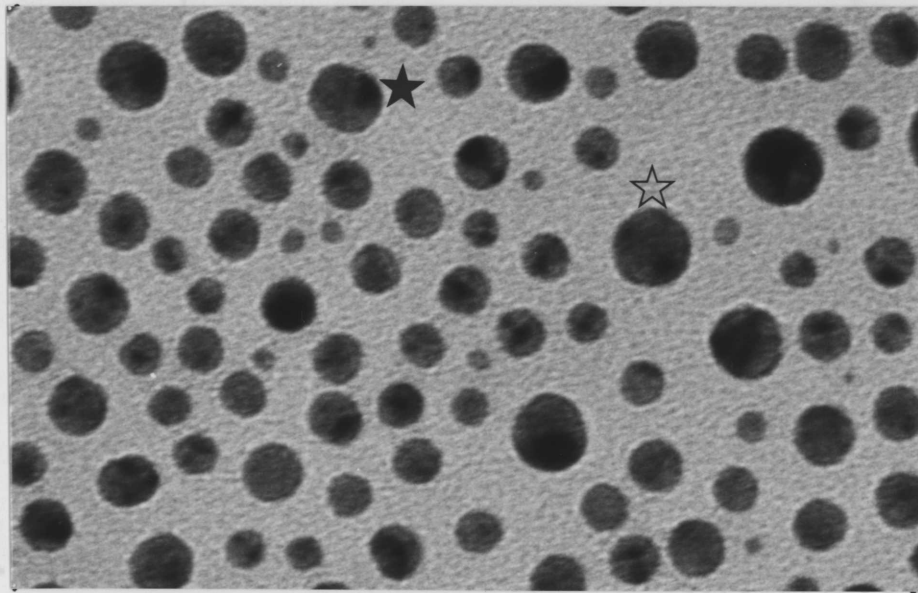
図3-4 Ag₂S層の形成によって表面エネルギーが減少したときのAg微粒子の合体。(a)は約500°Cで約1時間アニールした微粒子。(b)は10%のH₂S雰囲気中に約5分間さらした後の微粒子。質量膜厚は20Å, 蒸着速度は0.23Å/sであった。

図3-4は濃度が10%のときの合体の様子である。電子線回折によってAg₂Sのパターンがわずかに認められた。

300Å



(a)



(b)

図3-5 空気中にとりだしたときのAg微粒子の形状の無変化。

(a)は約500℃で約1時間アニールした微粒子。

(b)は空気中にとりだした後の微粒子。質量膜厚は20Å, 蒸着速度は0.23Å/sであった。

図3-5はブランクテストの結果である。すなわちアニールの後、空気中に取り出しただけでは扁平化や合体は起こらなかった。

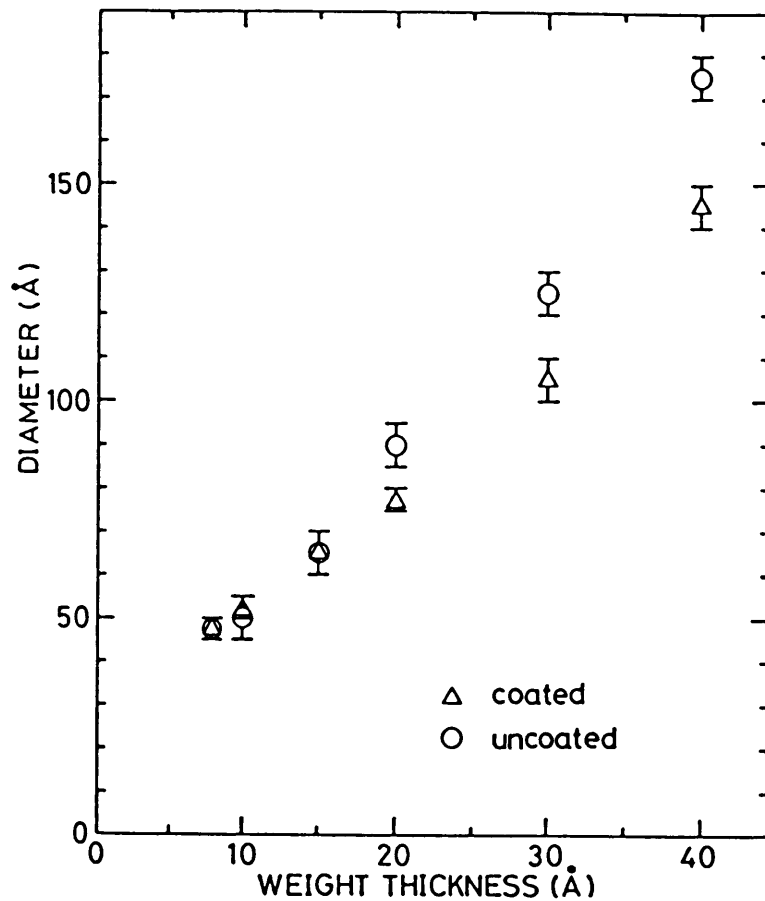


図3-6 質量膜厚とピークサイズのばらつき範囲。
 質量膜厚が 8, 10, 15, 20, 30, 40Åの
 ときの蒸着速度は、それぞれ0.09, 0.09,
 0.07, 0.08, 0.12, 0.10Å/sであった。

3.3.2 臨界サイズ

図3-6は、横軸に質量膜厚をとり、SiO₂でコーティングした島状膜としていない島状膜についてのピークサイズのばらつき範囲を示したものである。△と○は範囲の中心を示す。質量膜厚20Å以上では、明らかにコーティングしていないときにサイズが大きくなっている。後で述べるように、コーティングした島状膜としていない島状膜のサイズ範囲がほぼ一致するときの上限のサイズが臨界サイズなので、質量膜厚15Åのときの上限である直径約70Åが臨界サイズとなる。

3.4 考察

3.4.1 Ag₂S層の形成

微粒子表面にAg₂S層が形成されたと仮定して、光プラズマ共鳴吸収の変化を計算してみた。計算過程、計算結果の解釈などは第6章で詳しく述べる(図6-3参照)。計算によって得られた変化の傾向は明らかに測定されたものと一致した。したがって、H₂S雰囲気にとさらすとき、微粒子表面にはAg₂S層が形成されると結論した。

3.4.2 表面エネルギーの低下と形状変化

よく知られているように、吸着や化学反応によって表面エネルギーは低下する。本研究の場合、空気中に取り出すときの吸着とH₂S雰囲気にとさらすときの硫化によって微粒子の表面エネルギーが低下する。硫化によるAgの表面エネルギーの低下については今の所データがない。しかし一般に、化学反応による表面エネルギーの低下は吸着によるものより非常に大きいことが知られている³⁰⁾。したがって吸着層で覆われたAg微粒子をH₂S雰囲気にとさらすとき、表面エネルギーが低下すると考えるのは妥当である。

図3-2~3-4は表面エネルギーの低下によって微粒子が扁平になることを示している。図3-2では矢印方向にのみ長さが増減し、図3-3と図3-4では隣りあった微粒子が必ずしも合体してはいない。これらの結果は扁平化が等方的に起こっていないことを示しているが、これは後述するように、表面エネルギーの低下は、結晶面に依存する³¹⁾ので等方的に起こらないためであると思われる。

第6章で述べるように、Ag₂Sの格子定数はAgのものより大きいので、

微粒子が Ag_2S 層で覆われるとき体積が増加する。したがって図3-2~3-4で見られる長さの増加や合体は、この体積増加が原因である可能性がある。濃度10%の H_2S 雰囲気においては約100Å/hの成長速度でAg上に Ag_2S 層が形成されることが報告されている^{32, 33)}。この成長速度を、例えば図3-3の条件(1%に10分間)に適用すると、 Ag_2S 層の厚さは1.7Åとなるが、この値は図3-3の合体前の微粒子間距離に比べてかなり小さい。図3-2と3-4についても同様である。この結果より、長さの増加と合体は硫化による体積増加のためではないと結論した。

3. 4. 3 形状へのサイズと表面エネルギーの影響

基板上で微粒子が扁平になるのは、微粒子表面と基板表面の間に付着力(F_A)が働くからである³⁴⁾。したがって図3-2~3-4において、扁平になる前の微粒子には付着力に対抗する力が働いていたはずである。表面エネルギーの低下によって扁平になることから、この力は表面エネルギーに依存することがわかる。一方、微粒子サイズの増加とともに形状が球形から扁平へと変化することが知られている^{10, 29)}。したがって、付着力に対抗する力は表面エネルギーの他に微粒子サイズにも依存していると考えられる。以上のことより、微粒子曲面によって生じる静水圧が付着力に対抗する力として働き、微粒子の形状に寄与しているのではないかと考えた。

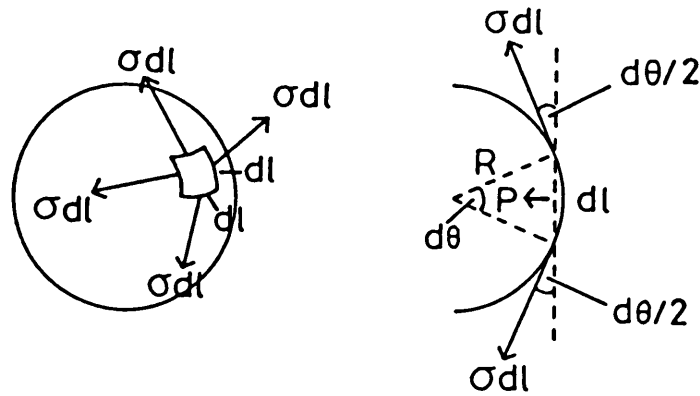


図3-7 表面張力(σ)と静水圧(P)。

σ : 表面張力, dl : 一辺の長さ,
 R : 半径, $d\theta$: 角度, P : 静水圧

図3-7において、半径 R の微粒子が、平均的あるいは等方的な表面張力 σ を持つとする。微少面積素 $(dl)^2$ の各辺に働く力 (σdl) を合成すると、この面積素に垂直に、球の中心に向かって、 $4\sigma dl \sin(d\theta/2) = 2\sigma(dl)^2/R$ の力が残る。単位面積あたりにすると、静水圧として

$$P = 2\sigma/R \quad (3.1)$$

が得られる³⁵⁾。 σ は、表面エネルギー γ とそのひずみによる変化 $d\gamma/de$ によって

$$\sigma = \gamma + d\gamma/de \quad (3.2)$$

と表わされる³⁶⁾。

第5章で明らかにされるように、本研究で使用された微粒子は多結晶である。したがって微粒子の表面エネルギーは等方的ではない。しかし多結晶試料についての測定データはある平均値を表わすので、

(3.1)が成立するとした。

現在までの所、付着力と表面エネルギーが微粒子サイズに依存するという例は報告されていない。本研究では、付着力と表面エネルギーはサイズにかかわらず一定であるとみなした。

3.4.4 臨界サイズの存在

もし静水圧が微粒子の形状に寄与しているならば、 $P = F_A$ となる臨界サイズが存在するはずである。このサイズ以下では $P > F_A$ であるから微粒子は球形であるが、このサイズ以上では $P < F_A$ なので扁平となるはずである。

臨界サイズの存在を確かめるために、3.2.3で述べたような実験を行った。すなわち、 SiO_2 コーティングしていない微粒子を空気中に取り出すとき、吸着によって表面エネルギーが低下して静水圧が減少する。この減少によって $P < F_A$ となるならば、微粒子は図3-2~3-4で見られたような扁平化や合体を起こすであろう。このような場合、2.3で述べたような周長測定によって得られるサイズ分布およびピークサイズは大きい方に移動するはずである。 SiO_2 コーティングした微粒子は、空気中に取り出しても吸着の影響は受けないのでサイズ分布は変化しない。したがって臨界サイズ以上では、コーティングしていない島状膜のサイズ分布およびピークサイズはコーティングした島状膜のものより大きい方に現われることが予想される。

図3-6を見ると、質量膜厚が20Å以上では明らかにコーティングされていないときのピークサイズがコーティングされているときのものより大きい方に現われており予想と一致する。質量膜厚が15Åのときのピークサイズ範囲の上限(2R~70Å)が臨界サイズと考えられる。

SiO₂でコーティングされる時、微粒子は二つの媒体(空気とSiO₂基板)の境界上にはではなく、一様な媒体(SiO₂)中に存在することになるので、扁平である微粒子は球形に変化するかもしれない。このような形状変化は上で決定された臨界サイズに影響しないことは明らかである。

実験で決定された臨界サイズを、 $P = F_A$ という条件から計算される臨界サイズと比べてみた。現在までの所、多結晶Ag微粒子の表面エネルギーのデータは報告されていない。空気中において、バルクの多結晶Agの表面エネルギーは930℃において450erg/cm²であることが報告されている³⁷⁾。Eötvösの式^{38, 39)}を使用して、この値を室温(20℃)に外挿して860erg/cm²という値を得た。この値を、空気中における多結晶Ag微粒子の表面エネルギーとして使用した。(3.2)の右辺第2項の $d\gamma/de$ としては、55℃において多結晶Ag微粒子に対して測定された値(-148 dyn/cm)³⁹⁾ を使用した。これらの値を(3.2)に代入して表面張力として712dyn/cmを得た。現在までの所、多結晶Ag微粒子とSiO₂基板の間の付着力のデータは報告されていない。熔融石英基板と連続Ag薄膜の間の付着力測定から得られた値(4.2×10^9 dyn/cm²)⁴⁰⁾ を付着力として使用した。これらの値を $P = F_A$ に代入したところ、 $2R \sim 70A$ という値が得られた。この値は明らかに先に実験的に求めた値と一致する。

電子顕微鏡写真(第4章の図4-1参照、但し透過像)でも、 $2R \sim 70A$ 以下では微粒子はほぼ円形であった。

これらの結果より、微粒子の形状には微粒子曲面による静水圧が寄与していると結論した。

微粒子の形状にサイズと表面エネルギーが関与していることが、この寄与から理解することができる。

よく知られているように、表面エネルギーの低下は結晶面によって

異なる³¹⁾。第5章で述べるように、本研究で使用された微粒子は多結晶である。したがって、表面エネルギー低下による静水圧の減少は非等方的に起こり、形状変化も非等方的に起こるはずである。このことは、3.4.2で指摘した扁平化の非等方性によって裏付けられる。

図3-4では図3-3よりも合体が多く起こっており、表面エネルギーの低下が大きいことを示している。3.3.1で述べたように図3-4(b)の試料では電子線回折によって Ag_2S が検出されており、 Ag_2S 層が厚いことを示している。これらのことより、 Ag_2S 層が厚くなるとともに表面エネルギーの低下が増すように思われる。

Ag 島状膜を空気中に放置しておくとき微粒子の合体が起こることが知られている^{41, 42)}。このような合体は、空気中の硫化物との反応によって Ag_2S 層が形成され、表面エネルギーが低下して静水圧が減少するために起こるものと思われる。

SiO_2 基板上の Ag 微粒子は、空気中において、 $2R \sim 70\text{Å}$ 以下では球形であることがわかった。このサイズ以下の微粒子によって構成される島状膜は、反電場係数に分布がないのでサイズ効果の研究に適している。

第4章 光プラズマ共鳴吸収の幅とサイズ効果

4.1 二つのサイズ効果

実際のプラズマ振動に対しては減衰機構が働くために、測定される光プラズマ共鳴吸収は必ず有限の幅を持つことになる。第1章で述べたように、この減衰機構については二つの考え方がある。

一つは古典的サイズ効果と呼ばれているものであり、微粒子の表面を伝導電子の散乱体とみなす考え方である¹¹⁻¹³⁾。バルク金属内の伝導電子の平均自由行程が常温で数100Åの程度であることを考えると、サイズが数100Åより小さな微粒子内の、伝導電子の平均自由行程は、表面での散乱によって制限されるはずである。この制限のためにプラズマ振動が減衰すると考える。サイズが小さいほど平均自由行程の制限は強まるので、プラズマ振動の減衰も強まることになる。すなわち、サイズの減少とともに吸収の幅は広がることになる。

もう一つの考え方は量子的サイズ効果と呼ばれているものである¹⁴⁾。この考え方は、微粒子の表面を、散乱体としてではなく伝導電子のエネルギーレベルに作用する境界条件とみなしているのが特徴である。量子力学によれば、ある領域に閉じ込められた自由電子のエネルギーレベル間隔(ΔE)は、フェルミエネルギーレベル(E_F)付近においては領域内の自由電子数(N)に依存する。領域が球形であるときには ΔE は次式で与えられる⁴³⁾(付録IV参照)。

$$\Delta E \sim E_F / N^{2/3} \quad (4.1)$$

バルクでは、自由電子数(伝導電子数)は無限とみなせるので、 ΔE は

ほぼゼロ，すなわちエネルギーレベルはほとんど連続的に分布しているとみなせる。しかし微粒子のように体積が小さいときには伝導電子数は少なくなるので ΔE は有限となり，エネルギーレベル間隔はもはや連続ではなく離散的となる。このような場合，離散的なエネルギーレベル間の遷移のためにプラズマ振動のエネルギーが損失するのでプラズマ振動が減衰すると考える。サイズの減少とともにエネルギーレベル間隔は広がるので減衰も強まる。すなわち，サイズの減少とともに吸収の幅は広がることになる。

二つのサイズ効果の内容からわかるように，光プラズマ振動の減衰は伝導電子の挙動を反映するものである。したがって二つのサイズ効果の妥当性を調べることは，伝導電子の挙動へのサイズ効果を調べることと同じであり，微粒子の電子物性研究において非常に重要である。

上で述べたように，二つのサイズ効果による吸収の幅のサイズ依存性は定性的には一致している。二つのサイズ効果から導かれる半値幅は次式で与えられる(付録II.5参照)^{12-14, 24)}。

$$2\Delta\omega(\text{Classical}) = \omega_{\tau, \text{bulk}} + \frac{v_F}{R} \quad (4.2)$$

$$2\Delta\omega(\text{Quantum}) = \omega_{\tau, \text{bulk}} + \frac{32e^2}{\pi^3\hbar} \left(\frac{\omega_R}{\omega_P} \right)^2 \frac{g(\nu_R)}{R} \quad (4.3)$$

$$\omega_{\tau, \text{bulk}} = \tau_{ep}^{-1} + \tau_{el}^{-1} + \tau_{ee}^{-1}$$

$\omega_{\tau, \text{bulk}}$ はバルク内伝導電子の緩和振動数であり， τ_{ep} ， τ_{el} ， τ_{ee}

は、それぞれフォノン散乱、格子欠陥散乱、電子間散乱による緩和時間である。 v_F はフェルミ速度である。 R は微粒子の半径である。 ω_R は共鳴振動数であり、 ω_P はバルクにおけるプラズマ振動数である。 $g(\nu_R)$ は ω_R に依存する関数である($\nu_R = \hbar\omega_R/E_F$, 付録II.5参照)。

2R=8~60Åの微粒子について半値幅を測定して、二つのサイズ効果の妥当性を調べてみた²⁴⁾。2R≤60Åとしたのは、第3章で明らかにしたように、このサイズでは微粒子は球形なので反電場係数の分布による吸収の幅の広がりを考えなくてもよいからである。このため、二つのサイズ効果に基づいて計算された半値幅と測定された半値幅を容易に比較することができる。

4. 2 実験

ここでは実験の手順などを主に述べる。試料の製作法や光吸収測定法などは第2章で述べられている。

光吸収測定用基板として光学顕微鏡用カバーガラスを使用し、電子顕微鏡用支持膜としてコロジオン膜を使用した。試料を空気中に取り出すときの吸着や化学反応(硫化)の影響も調べるために、SiO₂コーティングした試料としていない試料の2種類を作った。

光プラズマ共鳴吸収は室温(293K)と85Kにおいて測定した。85Kにおける測定では、SiO₂でコーティングした試料のみを使用した。これは、コーティングされていない試料は、ロータリーポンプからのオイル蒸気によって変質(硫化)するので光プラズマ共鳴吸収の測定ができないからである。

2R~15Åより小さな微粒子によって構成される島状膜は、光吸収が少ないので光プラズマ共鳴吸収の測定が困難であった。そこでこのサイズ

より小さい微粒子のときには多層膜を作って光プラズマ共鳴吸収を測定した。2R=8, 10, 14Aの各試料は、それぞれ10, 7, 7層の島状膜より構成されている。このときのSiO₂膜の厚さは100~200Åであった。このような小さいサイズのときには光プラズマ共鳴吸収は短波長側に現われるので、吸収スペクトル全体から半値幅を求めることは不可能であった(図4-2参照)。これらのサイズのときには共鳴波長よりも長波長側から求めた値を2倍して半値幅とした。2R=8, 10, 14Aのときの半値幅はこのようにして求められた値である

第3章で述べたように、同じ島状膜であっても視野によってサイズ分布やピークサイズに若干の差が生じる。約10か所の視野についてサイズ分布測定を行ない、その平均のサイズ分布を求めた。

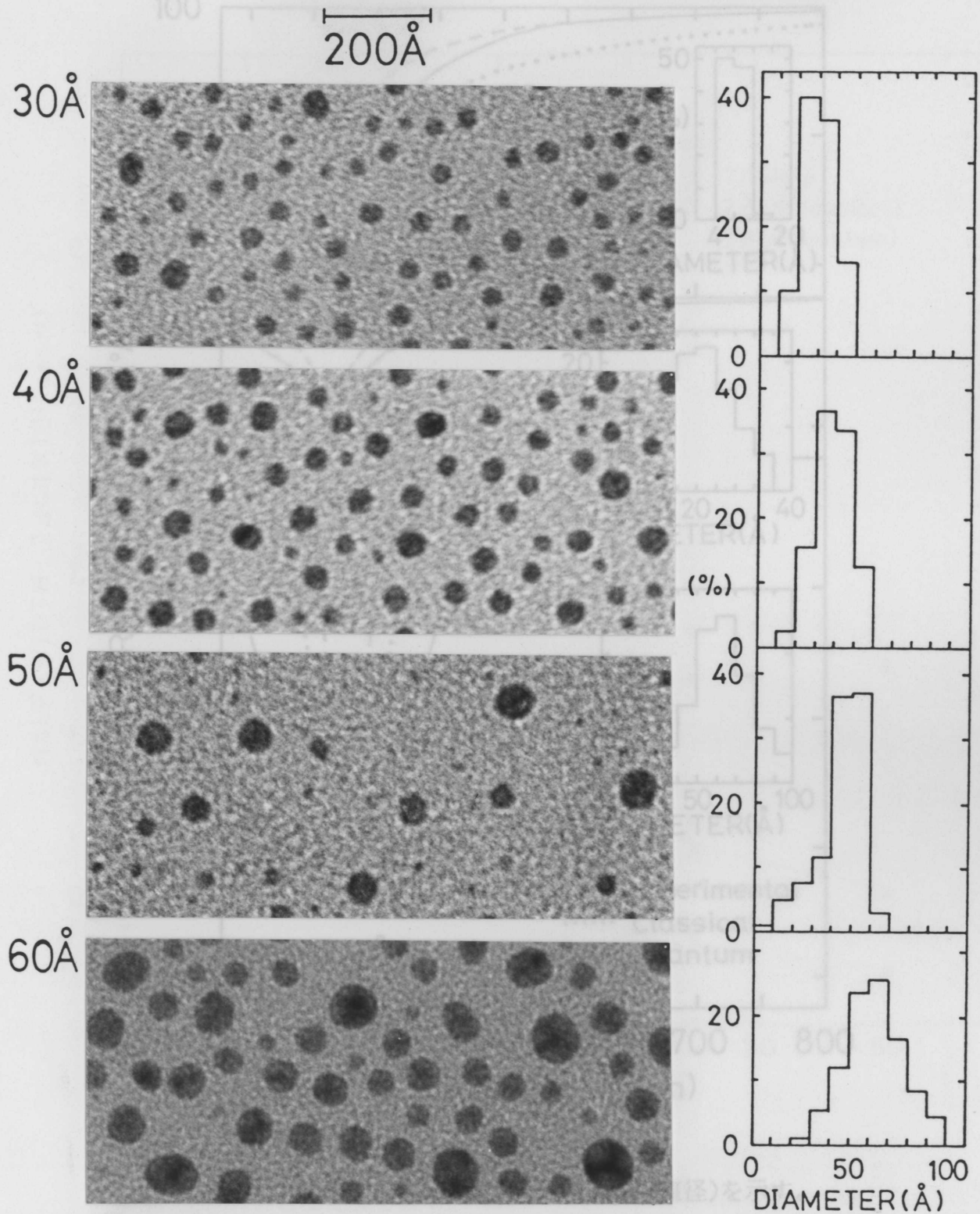


図4-1 SiO_2 でコーティングされていない四つの島状膜の電子顕微鏡写真とサイズ分布。各写真の左の数字は、それぞれのサイズ分布におけるピークサイズ(直径)である。ピークサイズ30, 40, 50, 60Åの島状膜の質量膜厚と蒸着速度は、それぞれ(6Å, 1Å/s), (9Å, 0.1Å/s), (3Å, 2Å/s), (10Å, 0.1Å/s)であった。

4.3 実験結果

図4-1は SiO_2 でコーティングしていない島状膜の電子顕微鏡写真とサイズ分布である。

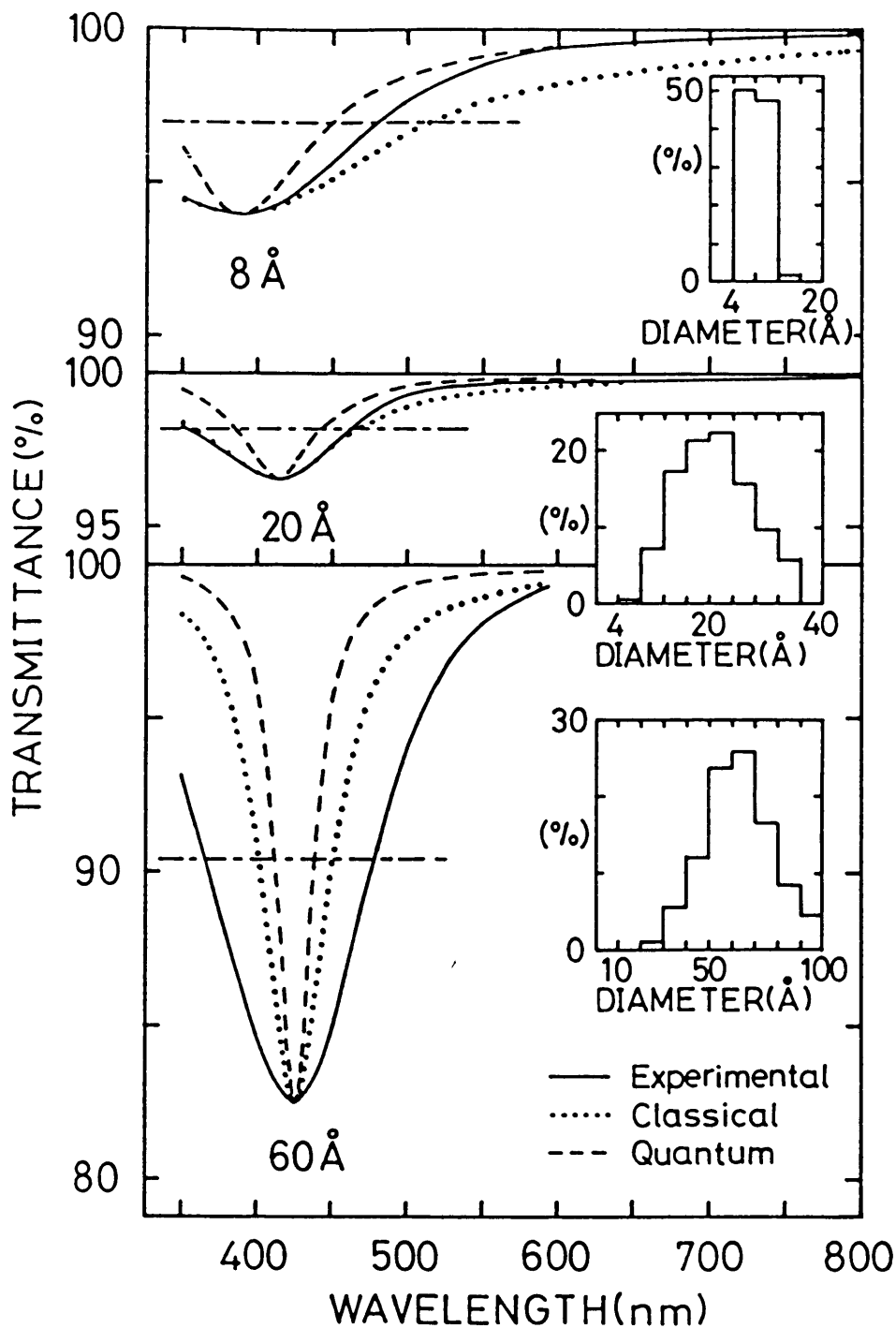


図4-2 測定された透過率スペクトル(実線)。

数字はサイズ分布におけるピークサイズ(直径)を示す。鎖線は半値幅を与える透過率である。点線と破線は、それぞれ古典的サイズ効果と量子的サイズ効果にもとづくスペクトルである。ピークサイズ 8Åの試料は多層膜(10層)であり、20Åと60Åの試料はSiO₂でコーティングされていないものである。8, 20, 60Åの試料の質量膜厚と蒸着速度は、それぞれ(1.3Å, 0.11Å/s), (4.4Å, 0.4Å/s), (10Å, 0.1Å/s)であった。ただし、8Åの質量膜厚(1.3Å)は単層の値である。

図4-2は室温で測定した透過率スペクトルの例(実線)とサイズ分布である。

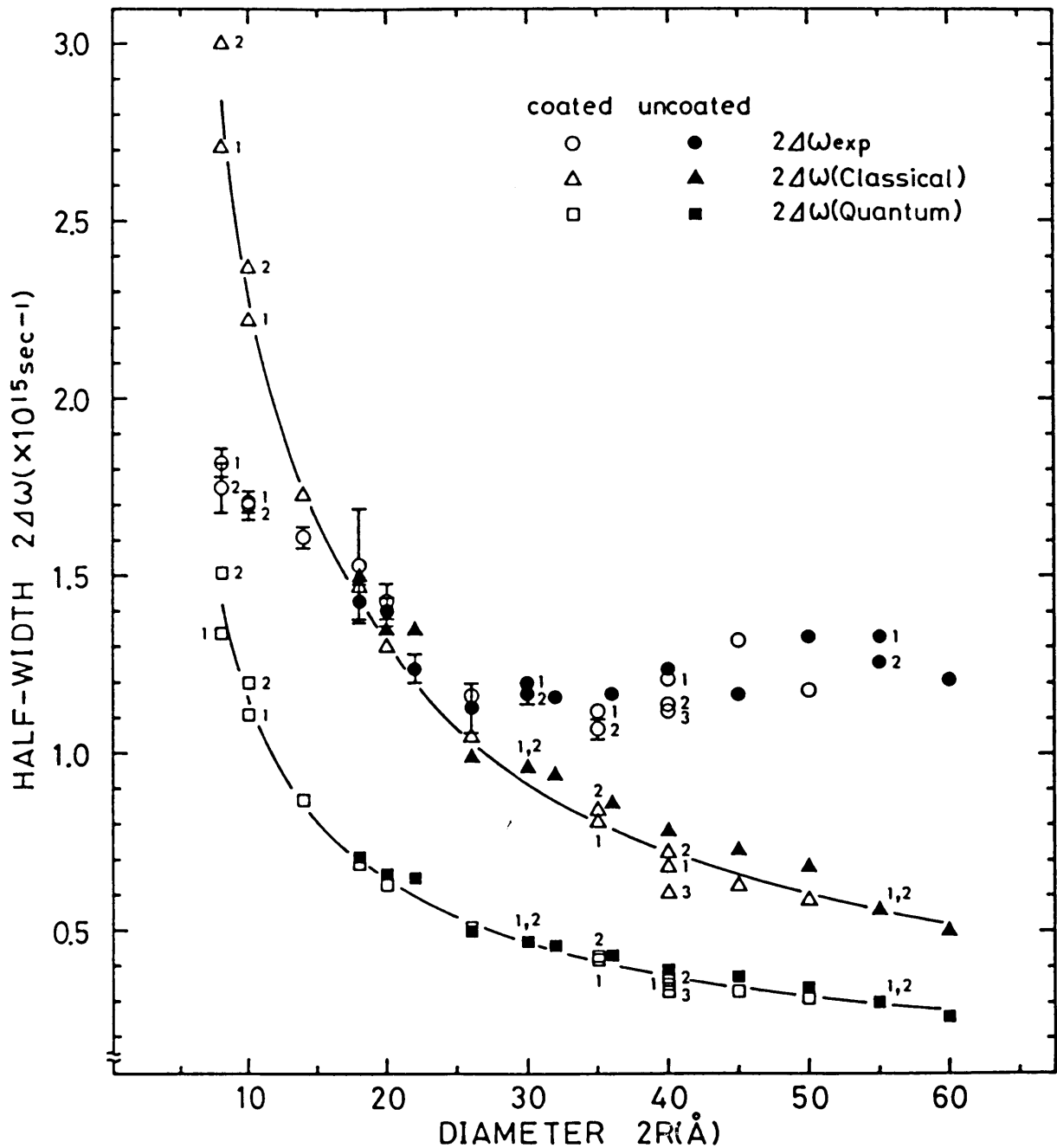


図1-3 半値幅のサイズ依存。

$2\Delta\omega_{exp}$ は測定値である。 $2\Delta\omega(\text{Classical})$ と $2\Delta\omega(\text{Quantum})$ は、それぞれ古典的サイズ効果と量子的サイズ効果にもとづいて計算された値である。数字は測定値と計算値の対応を示す。サイズはピークサイズである。

図4-3に室温で測定した半値幅を丸印で示す。サイズはピークサイズである。○印と●印は、それぞれ SiO_2 でコーティングした試料としていない試料に対して測定された半値幅である。(半値幅の測定の仕方については付録II.4参照。)

図4-3で、2R~20A以上のサイズにおいて○印と●印にあまり差がない。したがって、空気中に取り出す際の吸着や化学反応(硫化)は半値幅にはほとんど影響しないことがわかる(付録III参照)。

室温から85Kまで温度を低下させても実験精度範囲($2 \times 10^{13} \text{s}^{-1} \sim 1.6 \times 10^{14} \text{s}^{-1}$)内において半値幅に変化はなかった。

4.4 光プラズマ共鳴吸収の計算

図4-1は $2R \leq 60A$ のサイズの微粒子の電子顕微鏡写真であるが、微粒子はほぼ円形をしており、第3章で述べたように、 $2R \leq 60A$ では、微粒子が球形であることを示している。したがって測定した半値幅は反電場係数の分布による広がりを含んでいない。しかし、実際の島状膜にはサイズ分布があるので、測定された半値幅はサイズ分布による寄与を含んでいる。

したがって、サイズ効果を明らかにするためには、サイズ効果とサイズ分布を考慮して計算された吸収スペクトルから得られる半値幅を、測定値と比較しなければならない。

(4.2)と(4.3)および平均のサイズ分布に基づいて、光プラズマ共鳴吸収スペクトルを次式によって計算した¹⁸⁾(付録II.4参照)。

$$A(\omega) = \Sigma \left(\frac{n_i R_i^3}{\Sigma n_i R_i^3} \right) A_i(\omega, R_i) \quad (4.4)$$

$$A_i(\omega, R_i) = C_i \frac{\omega^2(2\Delta\omega)}{(\omega_R^2 - \omega^2)^2 + \omega^2(2\Delta\omega)^2}$$

ω は光の角振動数である。 n_i はサイズヒストグラフ中の*i*番目の列の微粒子数であり、 R_i はその列の中間のサイズから得られる半径である。

共鳴振動数 ω_R としては測定された共鳴波長 $\lambda_R (=2\pi c/\omega_R)$ から得られた値を使用し、定数 C_i としては測定された透過率スペクトルの極小値と同じ値を与えるものを使用した。計算で使用した数値は、

$v_F = 1.4 \times 10^8 \text{ cm/s}$, $\omega_{\tau, \text{bulk}} = 0.0105\omega + 0.0274 \times 10^{15} / \text{s}$ ⁴⁴⁻⁴⁵⁾,
 $E_F = 5.5 \text{ eV}$, $\omega_P = 13.6 \times 10^{15} / \text{s}$ であった。2R=8, 10, 14Åの試料は多層膜であるが、合計の質量膜厚が約10Å(2R=60Åのときとほぼ同じ)と薄いので単層膜とみなして計算した。

微粒子のサイズが大きいときには、微粒子間双極子相互作用は静電場(付録IとII参照)ではなく交流場で計算すべきであり、このとき吸収の幅は静電場のときよりも広がるということが指摘されている(交流場相互作用)⁴⁶⁾。本研究では、 $2R \leq 60 \text{ Å}$ という小さなサイズの微粒子を扱ったので、この作用は無視した。

計算された吸収スペクトル $A(\omega)$ を次の透過率の式(付録II.3とII.4参照)に代入して得られた透過率スペクトルを図4-2に点線(古典的サイズ効果)と破線(量子的サイズ効果)で示す。

$$T = \frac{1}{1 + A(\omega)} \quad (4.5)$$

計算された吸収スペクトル $A(\omega)$ から得られた半値幅を図4-3に三角印(古典的サイズ効果)と四角印(量子的サイズ効果)で示す。 Δ 印と \square 印は SiO_2 でコーティングされた試料に対応し、 \blacktriangle 印と \blacksquare 印はコーティングされていない試料に対応する。尚、2R=8, 10, 14Åのときの半値幅は、測定値に対応させるため、共鳴波長よりも長波長側から求めた値を2倍したものである。

4.5 考察

4.5.1 エネルギーレベルの広がりサイズ効果

球形微粒子のエネルギーレベル間隔は(4.1)で与えられるが、実際のエネルギーレベルは不確定性に基づく広がり(δE)をもっている⁴⁷⁾。

$$\delta E \sim h/\tau \quad (4.6)$$

h はプランク定数であり、 τ はフォノン散乱による緩和時間(τ_{ep})、あるいは電子間散乱による緩和時間(τ_{ee})である。これらの散乱は温度に依存するので δE も温度に依存する。

$\Delta E > \delta E$ のときにエネルギーレベルが離散的となるが、 $\Delta E < \delta E$ のときにはバルクと同じくエネルギーレベルは連続である。したがって、温度を一定にして微粒子のサイズを減少させるとき、 δE は一定であるが ΔE は増加するので、あるサイズ以下において $\Delta E > \delta E$ となりエネルギーレベルの離散性が現われることになる。

先に述べた量子的サイズ効果は $\Delta E > \delta E$ の場合である。古典的サイズ効果では伝導電子の平均自由行程の制限のみが考慮されており、伝導電子のエネルギーはバルクと同じとして取り扱われている。すなわち古典的サイズ効果は $\Delta E < \delta E$ のときに成立する。

4.5.2 実験結果の解釈

同一サイズにおいて、(4.3)の右辺第2項は(4.2)の右辺第2項の約1/2である。したがって一定温度において、微粒子サイズが減少するとき、半値幅はあるサイズまでは古典的サイズ効果にしたがって増加するが、

そのサイズ以下では古典的サイズ効果から予想される値よりも小さくなり且つサイズの減少とともに増加することが予想される。

室温において測定された半値幅のサイズ変化(図4-3)は複雑である。しかし、 $2R \leq 22A$ において見られる振舞は予想と一致する。

$2R \sim 20A$ において、古典的サイズ効果に基づく計算値とほぼ一致していることは、このサイズ以上ではまだ離散性が現われておらずエネルギーレベルは連続であることを示している。 $2R \geq 26A$ において、測定値が古典的サイズ効果に基づく計算値よりも大きいのは、第5章で述べるように、増加した格子欠陥散乱のためであり、エネルギーレベルの変化のためではない。もしも格子欠陥密度がバルク値と同じであるならば、このサイズ範囲においても古典的サイズ効果に基づく計算値と一致するものと思われる。

以上のことより、Ag微粒子は室温においては $2R \sim 14A$ のときにエネルギーレベルが離散的になると結論した。

4.2で述べたように $2R=8, 10, 14A$ の試料は多層膜である。これらの試料についての光プラズマ共鳴吸収の計算は、単層膜としてではなく、 SiO_2 媒質中にAg微粒子が三次元的に分散した系としてなされるべきではないかという懸念が残る。最近、山口等⁴⁸⁾は、微粒子の三次元分散系の光プラズマ共鳴吸収が等価媒質近似理論(Effective Medium Approximation)によってよく説明できることを明らかにした。この理論において、伝導電子の緩和振動数が古典的サイズ効果にしたがうとした場合、光プラズマ共鳴吸収の幅は、古典的サイズ効果によるものよりも大きく現われる。したがって、 $2R=8, 10, 14A$ の試料を三次元分散系とみなしたとしても、 $2R \sim 14A$ においてエネルギーレベルが離散的になるという先の結論は影響されない。

4. 5. 3 エネルギーレベルの広がりの原因

2R~20Aのサイズまでエネルギーレベルが連続である原因を以下のように考えた。

まずフォノン散乱によるエネルギーレベルの広がり($\delta E_{e,p}$)を考えてみる。 ΔE が最大のフォノンエネルギー $k\theta_D$ (k はボルツマン定数, θ_D はデバイ温度)よりも大きいときにはフォノン散乱は起こらない。なぜならば、散乱の前後においてエネルギー保存則が成立しないからである。バルクのAgでは $k\theta_D$ は約 2×10^{-2} eVである。この値を(4.1)の ΔE に代入すると微粒子サイズとして2R~60Aが得られる。すなわち、このサイズ以下ではフォノン散乱は起こらないことになる。

微粒子では表面原子数が全原子数に占める割合が大きいため、表面で原子間の結合が一部たち切れていることによる効果が大きくなり、固有振動数の減少、すなわち格子振動のソフト化が起こることが指摘されている^{49, 50)}。このソフト化によってデバイ温度は低下する。したがってもしこのようなフォノンのソフト化が起こっているならば、2R~60Aよりさらに大きなサイズ以下においてフォノン散乱は起こらないことになる。

これらのことより、フォノン散乱によるエネルギーレベルの広がり($\delta E_{e,p}$)は2R~20Aのサイズまでエネルギーレベルが連続であることの原因ではないと考えた。

つぎに、電子間散乱によるエネルギーレベルの広がり($\delta E_{e,e}$)を考えてみる。光学領域において、電子間散乱による緩和時間は理論的には次のように与えられる⁵¹⁾。

$$\tau_{ee} = \frac{\tau_{0, ee}}{1 + \left(\frac{\hbar\omega}{2\pi kT}\right)^2} \quad (4.7)$$

Tは絶対温度である。 $\tau_{0, ee}$ はバルクのD.C.電気伝導における電子間散乱による緩和時間である。

$$\tau_{0, ee} \sim \frac{1}{\omega_P} \left(\frac{\hbar\omega_P}{kT}\right)^2$$

経験的に求められた、電子間散乱による緩和振動数は 0.0105ω ⁴⁴⁾であるが(付録II.5参照)、本研究での測定波長域350~800nmにおいて、(4.7)から計算される τ_{ee}^{-1} と 0.0105ω は大体一致する。

波長域350~800nmにおいて、(4.7)より得られる τ_{ee} は室温において $\sim 10^{-14}$ sであり、エネルギーレベルの広がり $\sim 10^{-1}$ eVとなる。この広がり ΔE は $2R=20\text{\AA}$ のときの $\Delta E(1.4 \times 10^{-1}\text{eV})$ にほぼ等しい。現在までの所、微粒子において、電子間散乱がバルクのと異なっているという例は報告されていない。以上のことより、 $2R \sim 20\text{\AA}$ のサイズまでエネルギーレベルが連続である原因は電子間散乱によるエネルギーレベルの広がり(δE_{ee})なのではないかと考えた。

4.5.4 半値幅の温度変化

電子間散乱によるエネルギーレベルの広がり(δE_{ee})が原因なのではないかという先の考えを確かめるために、温度を低下させたときの半値幅の変化を調べてみた。(4.7)より τ_{ee} の温度依存が非常に小さいことがわかる。例えば、波長が405nm($\omega = 4.7 \times 10^{15}\text{s}^{-1}$)のとき、室温(293K)

から85Kまで温度を低下させても τ_{ee} の変化はわずか0.4%である。エネルギーレベルが連続であるかぎりフォノン散乱も起こるので、 τ_{ep} の温度変化も併せて考慮しなければならない。しかしこの場合でも、平均緩和時間 τ ($\tau^{-1} = \tau_{ee}^{-1} + \tau_{ep}^{-1}$)は 1.5×10^{-14} sから 2.2×10^{-14} sに増加するだけである。但し τ_{ep} の変化はバルクの値(3.7×10^{-14} sから 1.9×10^{-13} sへ増加)⁵²⁾を使用した。以上のことより、電子間散乱によるエネルギーレベルの広がり(δE_{ee})が原因であるならば、室温から85Kまで温度を低下させたとしても、 $2R \sim 20A$ 以上のサイズでは依然としてエネルギーレベルは連続であり、半値幅は $2\Delta\omega$ (Classical)の温度依存に基づいて変化するであろうと予想される。

温度が低下したときの $2\Delta\omega$ (Classical)の変化は、(4.2)より、第1項の $\omega_{\tau, bulk}$ の変化と第2項の v_F/R の変化の和として次のように表わされる^{17, 24)}。

$$\begin{aligned} \Delta[2\Delta\omega(\text{Classical})] &= 2\Delta\omega(\text{Classical}, 293\text{K}) \\ &\quad - 2\Delta\omega(\text{Classical}, 85\text{K}) \\ &= \Delta\omega_{\tau, bulk} - 2 \frac{\Delta R}{R} \frac{v_F}{R} \quad (4.8) \end{aligned}$$

第1項の $\Delta\omega_{\tau, bulk}$ は主にフォノン散乱の減少に伴う緩和時間の増加によるものである。第2項は格子の収縮によるものである。 v_F が電子密度に依存するので v_F/R は R^{-2} に比例することになり、格子の収縮によって R が ΔR だけ変化するとき $\Delta(v_F/R) = -2 \cdot (\Delta R/R) \cdot (v_F/R)$ となる。

格子欠陥散乱は温度には依存しないので、(4.8)は、格子欠陥密度がバルク値よりも高い $2R \geq 26A$ のサイズの微粒子にも適用できる。

$\Delta[2\Delta\omega(\text{Classical})]$ の最大値は(4.8)より $\Delta\omega_{\tau, bulk}$ である。この

$\Delta\omega_{\tau, \text{bulk}}$ の値は

$$\begin{aligned}\Delta\omega_{\tau, \text{bulk}} &= \tau_{ep}(293\text{K})^{-1} - \tau_{ep}(85\text{K})^{-1} \\ &= (3.7 \times 10^{-14}\text{s})^{-1} - (1.9 \times 10^{-13}\text{s})^{-1} \\ &= 2.2 \times 10^{13}\text{s}^{-1}\end{aligned}$$

である⁵²⁾。

2R \geq 18Aのサイズの微粒子について、温度を室温から85Kまで低下させたときの半値幅の変化を調べてみたが、実験精度範囲(2R=18Aのときは $1.6 \times 10^{14}\text{s}^{-1}$, その他のときは $2 \sim 5 \times 10^{13}\text{s}^{-1}$)内において変化は見出されなかった。実験精度が $\Delta[2\Delta\omega(\text{Classical})]$ の最大値である $\Delta\omega_{\tau, \text{bulk}}$ とほぼ同じオーダーであることから、半値幅は(4.8)にしたがって変化したと考えることができる。この結果は、先の τ_{ee} の温度依存に基づいた予想と一致する。したがって、2R \sim 20Aのサイズまでエネルギーレベルが連続であるのは電子間散乱によるエネルギーレベルの広がりのためであると結論した。

以上のことより、Ag微粒子では2R \sim 20Aを境として、これより小さなサイズでは量子的サイズ効果によってプラズマ振動の減衰が起こるが、これ以上のサイズでは表面などでの散乱によりプラズマ振動が減衰することがわかる。すなわち、2R \sim 20A以上のサイズでは、伝導電子は表面などでの散乱によってその挙動が規制されるが、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のために規制される。

図4-3で見られるように、 $8 \leq 2R \leq 14\text{A}$ のサイズ範囲において、測定された半値幅は量子的サイズ効果に基づいて計算された値よりも大きかったが、この原因を明らかにすることはできなかった。

第5章 格子欠陥と緩和振動数

5.1 緩和振動数

第4章では、 $2R \sim 20A$ 以上のサイズではエネルギーレベルの離散性は現われないことを明らかにした。したがって、これよりも大きなサイズでは半値幅は古典的サイズ効果に従って変化するはずである。しかしながら、 $2R \sim 30A$ 以上のサイズにおいて、測定された半値幅は古典的サイズ効果から予想される値を上回った(図4-3参照)。この結果から、実際の微粒子では、サイズが $2R \sim 30A$ より大きいときには伝導電子の緩和振動数は古典的サイズ効果によるものよりも増加していると考えられる。

Kreibig¹⁸⁾は、水溶液中に還元法で作ったAg微粒子の光プラズマ共鳴吸収を測定し、伝導電子の緩和振動数が古典的サイズ効果から予想される値よりもかなり大きいことを発見した。電子顕微鏡観察によって、この微粒子には格子欠陥の存在に伴う複雑なコントラストが見出されることから、彼は、この方法で作った微粒子はバルクよりも高い格子欠陥密度を持っており、増加した格子欠陥散乱のために緩和振動数が大きくなっていると結論した。

これまでに報告された島状膜の電子顕微鏡写真を見ると、格子欠陥の存在を示すような複雑なコントラストが見出される。そこで、先に述べた、半値幅の古典的サイズ効果との不一致は、Kreibigが報告したような格子欠陥散乱の増加のためではないかと考えて調べてみた²⁵⁾。

5.2 実験

ここでは主に実験の手順などについて述べる。試料の製作法や光吸収の測定法などは第2章で述べられている。

5. 2. 1 電子顕微鏡観察

電子顕微鏡用支持膜としてコロジオン膜を使用した。試料傾斜装置を用いて、 $0\sim 30^\circ$ の間で 10° 間隔で試料の傾きを変えて微粒子のコントラストを観察し、写真を撮影した。

5. 2. 2 アニール効果の調査

光吸収測定用基板として光学顕微鏡用カバーガラスを使用し、電子顕微鏡用支持膜としてカーボン膜を使用した。微粒子の示す複雑なコントラストへのアニール効果は、室温 $\sim 300^\circ\text{C}$ 、 $300\sim 600^\circ\text{C}$ 、 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 、 $700\sim 800^\circ\text{C}$ の各温度領域について3 \sim 5時間程アニールして観察した。半値幅へのアニール効果は、Agの蒸着後直ちに 450°C で3時間程アニールした試料について調べられた。

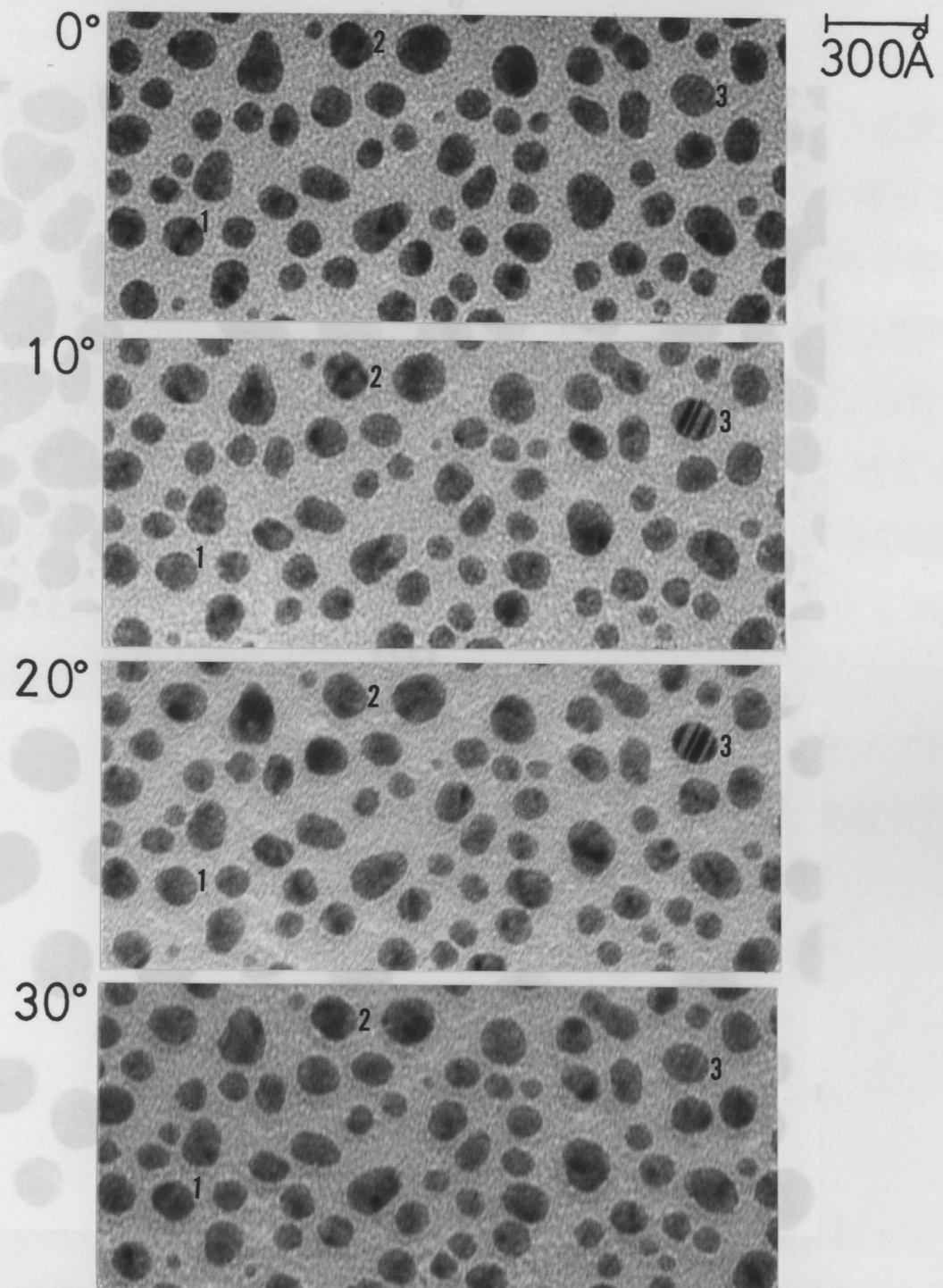


図5-1 傾きを変えたときのコントラストの変化。
各写真の左の数字は傾きを示す。質量膜厚は
20Å, 蒸着速度は0.33Å/sであった。

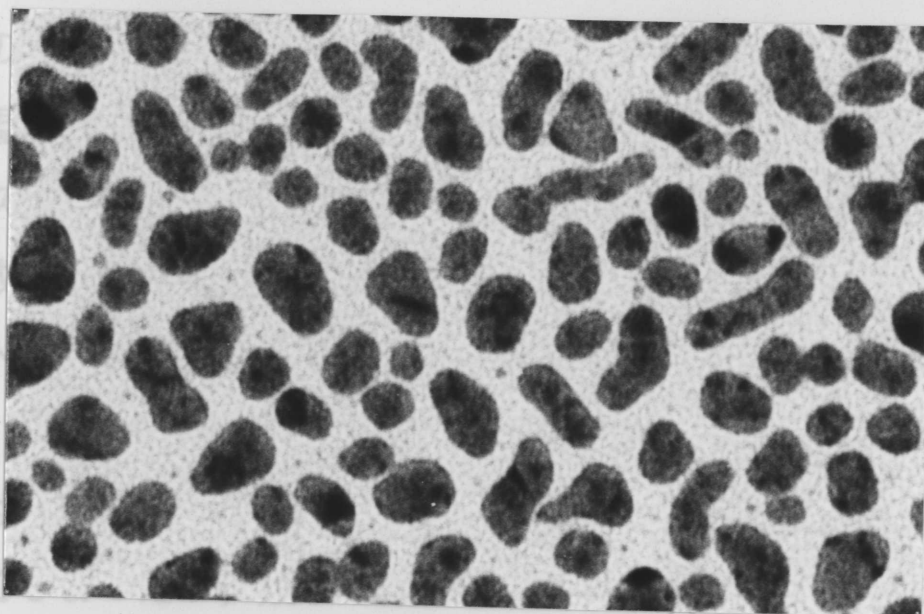
5.3 実験結果

5.3.2 アニール効果

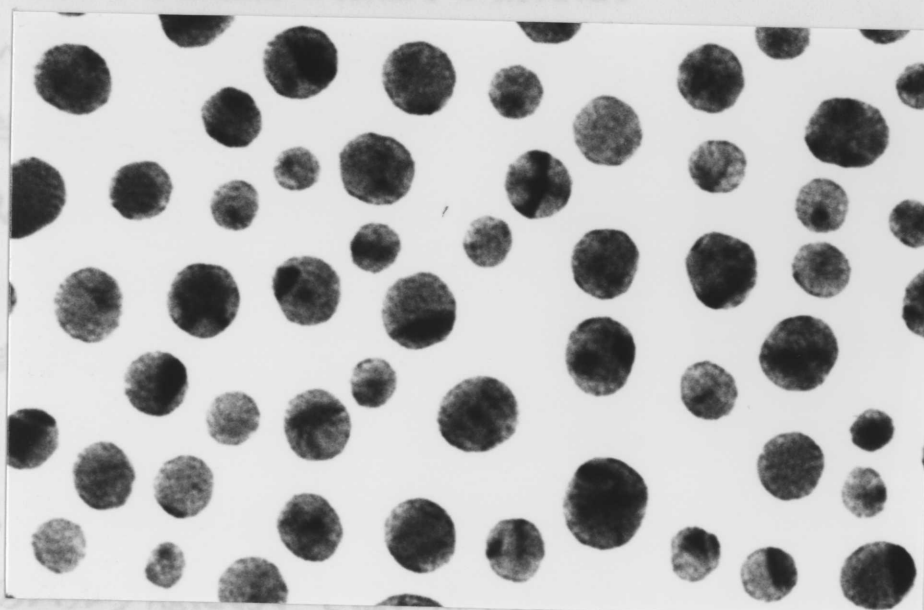
5.3.1 傾きとコントラスト

図5-1は、試料の傾きを変化させたときの電子顕微鏡写真である。
明らかに微粒子のコントラストが傾きとともに変化している。

300Å



(a)



(b)

図5-2 アニールの効果。

(a)はアニール前。(b)は約450°Cで約24時間アニールした後。質量膜厚は40Å、

蒸着速度は0.5Å/sであった。

5.3.2 アニール効果

図5-2は、電子顕微鏡内で約450°Cで約24時間アニールしたときの電子顕微鏡写真である(450°Cで撮影)。アニール後も微粒子に複雑なコントラストが認められる。

微粒子のコントラストはアニール温度の増加とともに次のように変化した。室温～300℃では微粒子が合体を起こした。そして合体に伴ってコントラストが複雑に変化した。この変化は、合体によって新たな格子欠陥が形成されるために起こったものと思われる。300℃付近では微粒子のコントラストは消滅しなかった。300～600℃では合体は起こらなくなったが、600℃付近で少数の微粒子が消えるのが認められた。恐らく基板からはがれて飛んだためと思われる。600～700℃では大部分の微粒子が消えてしまったが、残りの微粒子には依然としてコントラストが認められた。800℃では全部の微粒子が消えた。

半値幅へのアニールの効果を調べた結果は、 $2R=30A$ (ピークサイズ)において、半値幅は $(1.15 \pm 0.02) \times 10^{15} s^{-1}$ であった。この結果はアニールしていないときの結果(図4-3)とあまり変わらない。

5. 4 考察

5. 4. 1 格子欠陥と緩和振動数の増加

多結晶のバルクAgにおいては、格子欠陥散乱による緩和時間は $\tau_{el} \sim 2 \times 10^{-13} s$ である⁵³⁾。したがってこの散乱による平均自由行程は $l_{el} = v_F \cdot \tau_{el} \sim 3 \times 10^3 A$ となる。この結果から、もし蒸着によって作られるAg微粒子がバルクのAgと同じ格子欠陥密度を持つならば、 $2R \sim 3 \times 10^3 A$ 以下のサイズの微粒子はほとんど格子欠陥を持たない単結晶であることが予想される。

図5-1を見ると、微粒子のコントラストが一様ではなく、しかも傾きを変えると複雑に変化している。これは微粒子が結晶粒界や転位などの格子欠陥を持っていて、回折コントラストが一様でないためであると

思われる。例えばNo.3の微粒子のコントラストは、傾き 10° と 20° では完全に反転している。これは明らかに双晶が存在していて、回折コントラストが傾きとともに変化するためである。この結果は、先の予想に反して、 $3 \times 10^3 \text{ \AA}$ より小さな微粒子は格子欠陥を持っており多結晶であることを示している。図4-1を見ると、サイズがかなり小さくてもコントラストが一様でないことがわかる。したがってかなり小さな微粒子でも格子欠陥を持っているものと思われる。これらの格子欠陥は、微粒子が合体して成長する際に生じることが知られている²⁰⁾。

図4-3に見られるように、 $2R \sim 30 \text{ \AA}$ 以上のサイズにおいて、測定された半値幅は古典的サイズ効果に基づく計算値よりも大きくなっている。この結果は5.1でも述べたように、実際の微粒子では緩和振動数が古典的サイズ効果から予想される値よりも大きくなっていることを示している。微粒子の表面での散乱としては非弾性散乱を考えたので(付録II.5参照)、表面散乱からの緩和振動数への寄与は v_F/R 以上に大きくなることはない。したがってこの緩和振動数の増加は、微粒子の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。

微粒子において、フォノン散乱と電子間散乱がバルクのときよりも増加するという例は今の所報告されていない。そこで微粒子内に格子欠陥が存在するという先の事実を考慮して、緩和振動数の増加は格子欠陥散乱の増加によるためであると結論した。

図4-3において、 $2R \sim 20 \text{ \AA}$ のサイズでは測定値と計算値の間にほとんど差がない。これは、このサイズ付近では格子欠陥密度がバルク値とほぼ同じであり、伝導電子の散乱において、微粒子表面による散乱が支配的であることを示している。

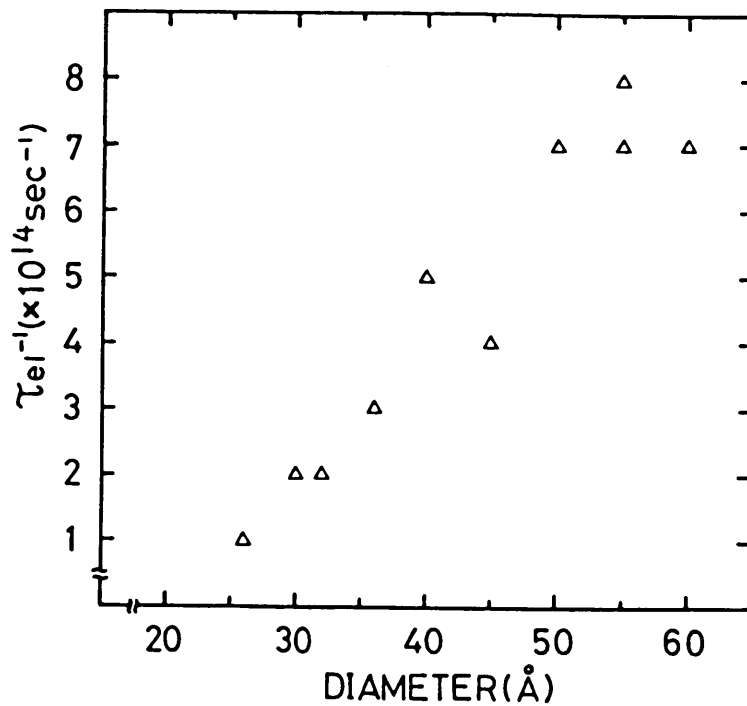


図5-3 半値幅の測定値(図4-3)から計算された格子欠陥散乱による緩和振動数(τ_{el}^{-1})。

5.4.2 格子欠陥散乱による緩和振動数の

サイズ依存とその原因

フォノン散乱と電子間散乱がバルクと同じであるとみなして、図4-3における $2R \sim 30\text{\AA}$ 以上のサイズに対して、次の例のように、測定値から計算値を差し引くことにより τ_{el}^{-1} を求めた(付録II.5参照)。但し、 SiO_2 コーティングされていない試料について計算した。バルクの τ_{el} としては $2 \times 10^{-13} \text{s}^{53)}$ を使用した。図5-3に結果を示す。

例)

$$2\Delta\omega(\text{測定}) = \tau_{ep}(\text{bulk})^{-1} + \tau_{el}^{-1} + \tau_{ee}(\text{bulk})^{-1} + v_F/R$$

$$2\Delta\omega(\text{計算}) = \tau_{ep}(\text{bulk})^{-1} + \tau_{el}(\text{bulk})^{-1} + \tau_{ee}(\text{bulk})^{-1} + v_F/R$$

$$2\Delta\omega(\text{測定}) - 2\Delta\omega(\text{計算}) = \tau_{el}^{-1} - \tau_{el}(\text{bulk})^{-1}$$

$$\therefore \tau_{el}^{-1} = 2\Delta\omega(\text{測定}) - 2\Delta\omega(\text{計算}) + \tau_{el}(\text{bulk})^{-1}$$

明らかに $\tau_{e_i}^{-1}$ はサイズの増加とともに増加している。もし微粒子の格子欠陥密度がバルクの値と同じであるならば、 $\tau_{e_i}^{-1}$ はサイズにかかわらず一定であり、このようなサイズへの依存は現われないはずである。この結果は、微粒子においては、格子欠陥密度がサイズとともに増加していることを示している。

このような、 $\tau_{e_i}^{-1}$ のサイズ依存の原因を次のように考えた。真空蒸着によって作られる微粒子の場合、あるサイズまでは核成長の段階であるが、そのサイズ以上では微粒子同士が合体してより大きな微粒子へと成長する⁴⁾。もし微粒子が合体するときに新しい格子欠陥が形成されるとするならば、同じような格子欠陥密度を持ち、サイズがほぼ同じ微粒子がほぼ同じ数だけ合体してできる新しい微粒子(複数)は、ほぼ同じような新しい格子欠陥を持ち、そのサイズもほぼ同じであろう。さらに、もし合体前の格子欠陥が合体後も残るならば格子欠陥密度は増加する。もしこのような合体を繰り返して微粒子が成長するならば、格子欠陥密度はサイズとともに増加することが可能である。このような可能性は、以下で述べるように実験事実によってある程度裏付けされる。

微粒子の合体のときに格子欠陥が形成されるのはよく知られている事実である²⁰⁾。先に述べたように、2R~20Aのサイズの微粒子はバルクとほぼ同じ格子欠陥密度を持っている。またサイズ分布はあまり広がっていない。したがってこの段階では、微粒子は同じ格子欠陥密度を持ち、サイズもほとんど同じであるといえる。このような微粒子の合体によってより大きな微粒子ができるわけであるが、図4-1のサイズ分布を見ると、サイズが大きくなってもサイズ分布はそれほど広がっていない。これは、同じようなサイズの微粒子がほぼ同じ数だけ合体することを繰り返して微粒子が成長することを示している。同じ数だけ合体するのは

まだ微粒子数密度(但し、単位面積あたりの微粒子数)が低いので合体に参加する数が制限されるためであろう。

後で述べるように、微粒子内の格子欠陥は高温においても安定であり消滅しない。したがって微粒子内の格子欠陥はかなり安定であるので、合体前の格子欠陥が合体後も残ることは可能と思われる。

これらのことより、合体による成長にともなって格子欠陥密度が増加していることはほぼ間違いないと結論した。但し本研究では、電子顕微鏡像のコントラストが弱かったために格子欠陥の観察が十分できなかった。そのため格子欠陥密度の定量的測定は困難であった。

Jacobs等²⁰⁾は、300℃に加熱したMoS₂基板上にAuを蒸着して格子欠陥密度の膜厚依存性を調べた。彼らは、核成長→合体による成長→網目構造→有孔構造→連続薄膜というように膜厚(蒸着量)が増加するとき、ある膜厚までは積層欠陥や双晶などの面欠陥の密度が増加することを見いだした。このような格子欠陥密度の増加は上の結論を裏付ける。

一般に、真空蒸着によって、微粒子が合体によって成長するとき格子欠陥の形成は避けられない²⁰⁾。このとき、微粒子の格子欠陥密度はバルク値よりも高くなるので、伝導電子の緩和振動数あるいは平均自由行程は、古典的サイズ効果による値よりもそれぞれ大きくあるいは小さくなる。真空蒸着によって作られるAg微粒子の場合、2R~20Aのサイズでは古典的サイズ効果に従うが、2R~30A以上のサイズではバルク値よりも高い格子欠陥密度の影響が現われてくる。

2R~20Aのサイズの微粒子が何故バルクと同じ格子欠陥密度を持つのか、その原因を明らかにすることはできなかった。この点を解明するためには、このサイズ付近において微粒子が合体によってできているのかあるいは合体前の核成長の段階であるのかを電子顕微鏡によるその場

観察で確かめることが必要であると思われる。

本研究において、蒸着速度は0.1~2Å/sであったが、蒸着速度の違いによって τ_{el}^{-1} が大きく異なるということはなかった。

5.4.3 アニールの効果

5.3.2で述べたアニールの結果は、アニールによる格子欠陥の排除が困難であることを示している。何故700℃の高温においても格子欠陥が安定に存在するのかその原因を明らかにすることはできなかった。格子欠陥を排除するためには恐らく融点(バルクでは960℃)に近い温度が必要と思われるが、600℃あたりから微粒子が消えてしまうので確かめることはできなかった。

第6章 格子欠陥に沿っての化学反応の発生と電子散乱の増大

6.1 雰囲気の影響

これまで雰囲気の影響として、微粒子表面での吸着層や化合物層の形成が指摘されてきた(付録Ⅲ参照)。しかし、微粒子の内部に格子欠陥が存在するときには、微粒子表面での化学反応の発生だけを考慮する従来の取り扱いは再検討されなければならないように思われる。なぜならば、バルクや連続薄膜では、格子欠陥に沿って、内部においても化学反応が発生し、そのために電気伝導の減少などが起こることが知られているからである^{54, 55)}。

真空蒸着によって作られる微粒子でも、その内部において化学反応が発生して電気伝導などが影響を受けるかもしれない。したがって、真空蒸着によって作られる微粒子に対して化学反応の発生の様子を調べることは重要であると思われる。

蒸着後に空気中に取り出したAg連続薄膜を H_2S 雰囲気にさらすとき、膜は硫化によって時間とともに Ag_2S に変化していくことが報告されている³³⁾。空気中に取り出したAg微粒子でも同様な硫化が起こるはずである。そこで、空気中に取り出したAg島状膜を H_2S 雰囲気にさらすことによって硫化の発生の様子とその影響を調べてみた²⁶⁾。

6. 2 実験

ここでは主に実験の手順などについて述べる。試料の製作法や光吸収測定法などは第2章で述べられている。

光吸収測定用基板として光学顕微鏡用カバーガラスを使用し、電子顕微鏡用支持膜としてコロジオン膜を使用した。濃度0.1%の H_2S 雰囲気にさらす前後の透過率スペクトルを測定した。電子顕微鏡による調査では、微粒子像の撮影とともに制限視野回折による Ag_2S の検出も試みた。

島状膜を作ったときと同じ蒸着条件において、光学顕微鏡用スライドガラス上にAg連続薄膜を作った。スライドガラス上にはあらかじめ別の簡易型蒸着装置(JEE4B, JEOL製)を使用して4個のAu電極を付けた。試料を空気中に取り出してから約15分以内に0.1%の H_2S 雰囲気にさらした。そしてさらす前後の面積抵抗を四端子法で測定した。電極と導線の接続には銀ペーストを使用した。

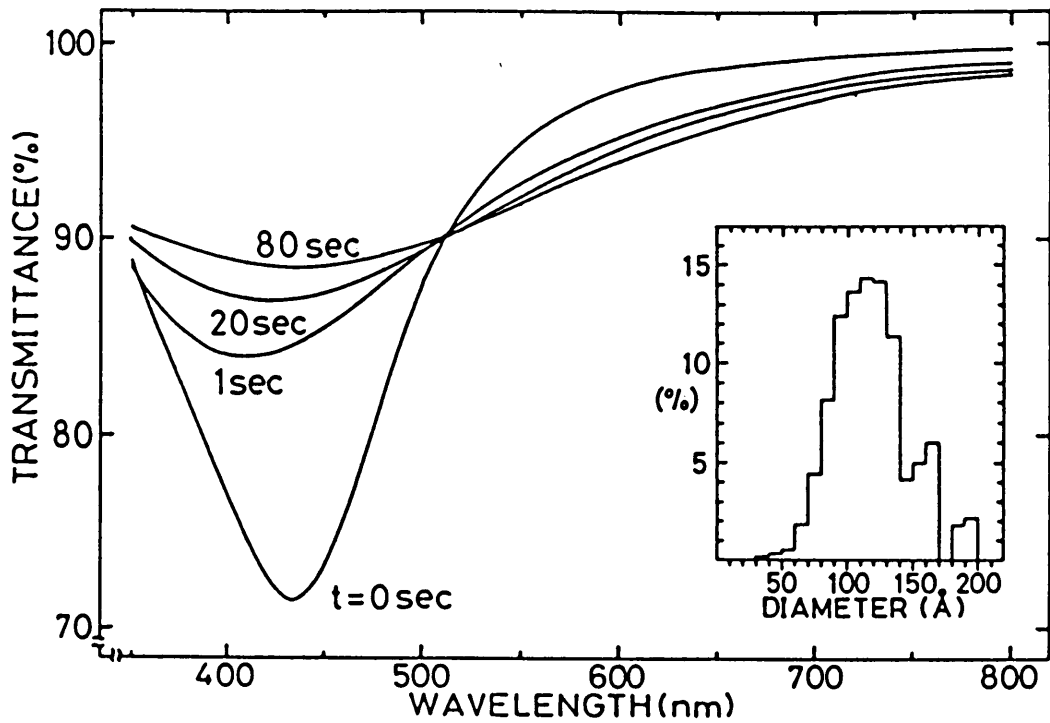


図6-1 0.1%の H_2S 雰囲気さらしたときの光プラズマ共鳴吸収の変化。 t はさらした時間である。質量膜厚は20Å, 蒸着速度は0.14Å/sであった。

6.3 実験結果

6.3.1 光プラズマ共鳴吸収の変化

H_2S 雰囲気にさらしたときの光プラズマ共鳴吸収の変化の例を図6-1に示す。 t はさらした時間である。明らかに時間とともに吸収ピークは減少し、吸収の幅は広がっている。共鳴波長は短波長側に移動してから長波長側にもどっている。 $t=1, 20, 80$ secのいずれにおいても電子線回折によって Ag_2S は検出されなかった。したがって、 Ag_2S の量は非常に少ないと考えられる。第3章で述べた偏平化は起こっていない。サイズ分布は約10か所の視野について調べられたもののうちのの一つである。

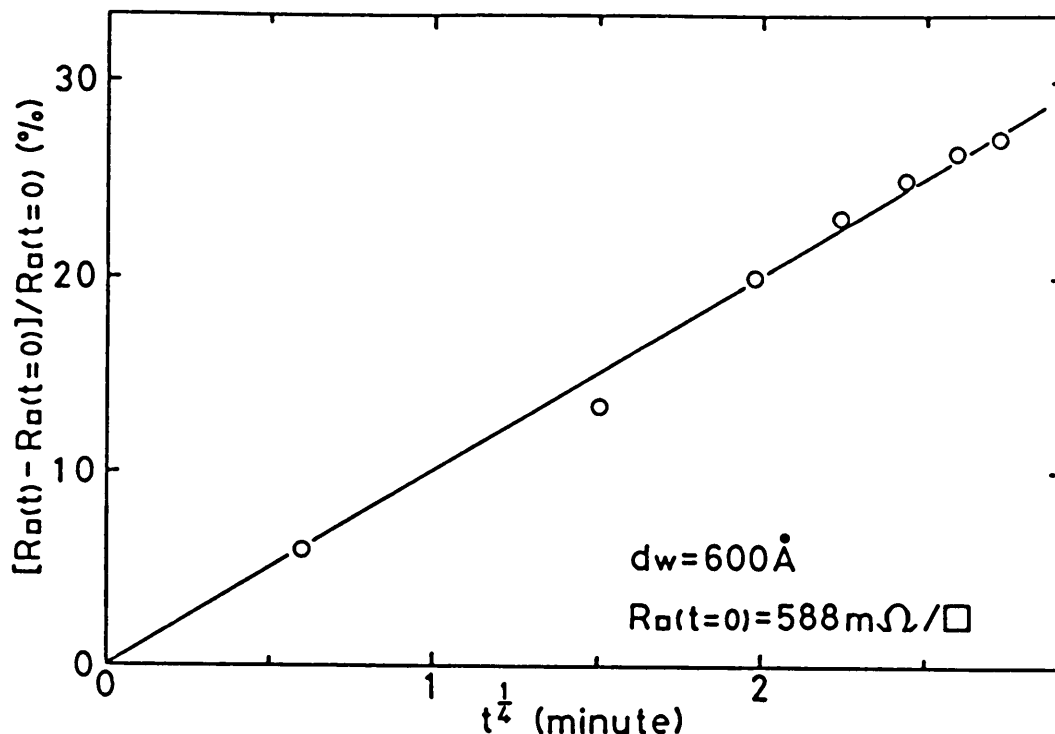


図6-2 0.1%の H_2S 雰囲気中に約1.5分さらした後の面積抵抗(R_{\square})の増加の時間依存性。 $R_{\square}(t=0)$ はさらす前の面積抵抗である。質量膜厚は600Å, 蒸着速度は1.2Å/sであった。

6.3.2 面積抵抗の変化

図6-2は H_2S 雰囲気中にさらしたときの面積抵抗 R_{\square} の変化の例である。 t はさらした後の時間である。横軸は時間の1/4乗である。 R_{\square} はほぼ直線的に増加している。

6.4 Ag_2S 層形成による光プラズマ共鳴吸収の変化の計算

微粒子が Ag_2S 層によって覆われたときの光プラズマ共鳴吸収の変化を以下のように計算し, 図6-1と比べてみた。

透過率 T は次式で与えられる(付録II.3参照)。

$$T = \frac{1}{1 + A(\omega)} \quad (6.1)$$

$A(\omega)$ は吸収スペクトルを与える項であり、次式で与えられる(付録II.3とII.4参照)。

$$A(\omega) = \frac{2\varepsilon_1}{n_0 + n_3} \frac{d_w}{c} \omega \frac{\Delta g}{(F + g)^2 + (\Delta g)^2} \quad (6.2)$$

n_0 と n_3 は、それぞれ光の入射媒体と基板の屈折率であり、 ε_1 は微粒子外部の誘電率である。 c は光の速さであり、 d_w は質量膜厚である。 F は有効反電場係数である。 g と Δg は、 Ag_2S 層によって覆われた微粒子の誘電率 ε^* と次のように関係づけられる(付録II.4参照)。

$$g + i\Delta g = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon^* - \varepsilon_1} \quad (6.3)$$

ε^* は次式で与えられる(付録III参照)。

$$\varepsilon^* = \varepsilon_p \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_p)(mf_p - f_i - m) - \varepsilon_p}{(\varepsilon_i - \varepsilon_p)(mf_p - f_i) - \varepsilon_p} \quad (6.4)$$

ε_i と ε_p は、それぞれ微粒子と Ag_2S 層の誘電率である。 f_i と f_p は、それぞれ基板面に平行な、微粒子と Ag_2S 層によって覆われた微粒子の反電場係数である。 m は、 Ag_2S 層体積の Ag_2S 層によって覆われた微粒子体積(Ag_2S 層体積と微粒子体積の和)に対する比である。 ε_i は次のように表わされる(付録I参照)。

$$\varepsilon_i \sim 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} - i \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \omega_\tau \quad (\omega^2 \gg \omega_\tau^2) \quad (6.5)$$

ω_p はプラズマ振動数であり、 ω_τ は伝導電子の緩和振動数である。

計算は次の条件で行なった。計算を容易にするために微粒子は球形と仮定した。この仮定によって変化の傾向が影響を受けることはない。電子線回折像の強度測定による Ag_2S 量の測定を試みたが、6.3.1で述べたように Ag_2S の回折像は得られなかった。したがって m を測定によって求めることはできなかった。 Ag の格子定数(面心立方格子, $a=4.09\text{\AA}$)と Ag_2S (175°C 以下において低温型)の格子定数(単斜晶系亜酸化銅型結晶, $a=9.49\text{\AA}$, $b=6.39\text{\AA}$, $c=8.30\text{\AA}$, $\beta=124^\circ$)より, Ag の Ag_2S 化にともなう体積の増加は約4.4倍となる。島状膜を均質平行平面膜とみなし, 体積増加によって厚さのみが変化すると仮定したときの m を使用することにした。質量膜厚が 6\AA 以上の島状膜を完全に Ag_2S 化したときには Ag_2S の回折パターンを認めることができた。この結果と図6-1の島状膜の質量膜厚(20\AA)と先の体積の増加(4.4倍)を考慮して, $0.65[=(6\text{\AA}\times 4.4)/((20\text{\AA}-6\text{\AA})+(6\text{\AA}\times 4.4))]$ 以下の仮定した値を m として計算で使用した。

第4章で明らかにされたように, 直径約 20\AA 以上の Ag 微粒子では, 伝導電子の散乱がプラズマ振動の減衰(吸収の幅)の原因となる。図6-1の島状膜では微粒子の形状は一様ではなかったので, 反電場係数に分布があるとみなさなければならない。したがって図6-1でみられる光プラズマ共鳴吸収の幅は, 伝導電子の散乱と1.2で述べたような反電場係数の分布によって広がっている。1.2で述べたように, この分布による広がりを分離することはできないので, 図6-1の半値幅から伝導電子の緩和振動数(ω_τ)を求めることは困難であった。計算では, H_2S 雰囲気にさらす前($t=0$)の半値幅($1.12\times 10^{15}\text{s}^{-1}$)を ω_τ として使用した。この値のうち表面散乱からの寄与は, 式(4.2)の右辺第2項 v_F/R において $R=60\text{\AA}$ (図6-1のピークサイズ $2R=120\text{\AA}$ より求めた)として得られる $2.3\times 10^{14}\text{s}^{-1}$ とした。 $t > 0$ での ω_τ は, Ag_2S 層の成長にともなって R が減少すると考

えて $t=0$ での値より増加させた。しかし、この増加は非常にわずかであり、 $m=0.2$ のときでも0.2%であった。図6-1の吸収の幅は交流場相互作用⁴⁶⁾による広がりも含んでいるかもしれない。

微粒子が空気中にあるときには $\epsilon_1=1$ であるが、このとき共鳴振動数 ω_R は次式で与えられる(付録Ⅱ.4参照)。

$$\omega_R = F^{1/2} \omega_p \quad (6.6)$$

有効反電場係数 F には鏡像効果と微粒子間双極子相互作用が寄与する(付録Ⅱ.1参照)。これらの寄与は微粒子(但し金属)の体積に比例する。これらの寄与が大きくなるとき F は減少する。 m が増加するとき、微粒子の金属部分は減少するので、これらの寄与は小さくなり、 F は増加することになる。したがって(6.6)より、 m が増加するとともに共鳴波長 $\lambda_R (=2\pi c/\omega_R)$ は減少することがわかる。これらの寄与の変化の計算が困難なので、 F の増加を計算することはできなかった。 H_2S 雰囲気にさらす前の F としては、図6-1の $t=0$ のときの共鳴波長(433nm)から求めた値(0.1025)を使用した。 $t>0$ のときの F としては、この0.1025より大きな値を仮定して使用した。 Ag_2S の誘電率はすでに報告されている値⁵⁶⁾を使用した。

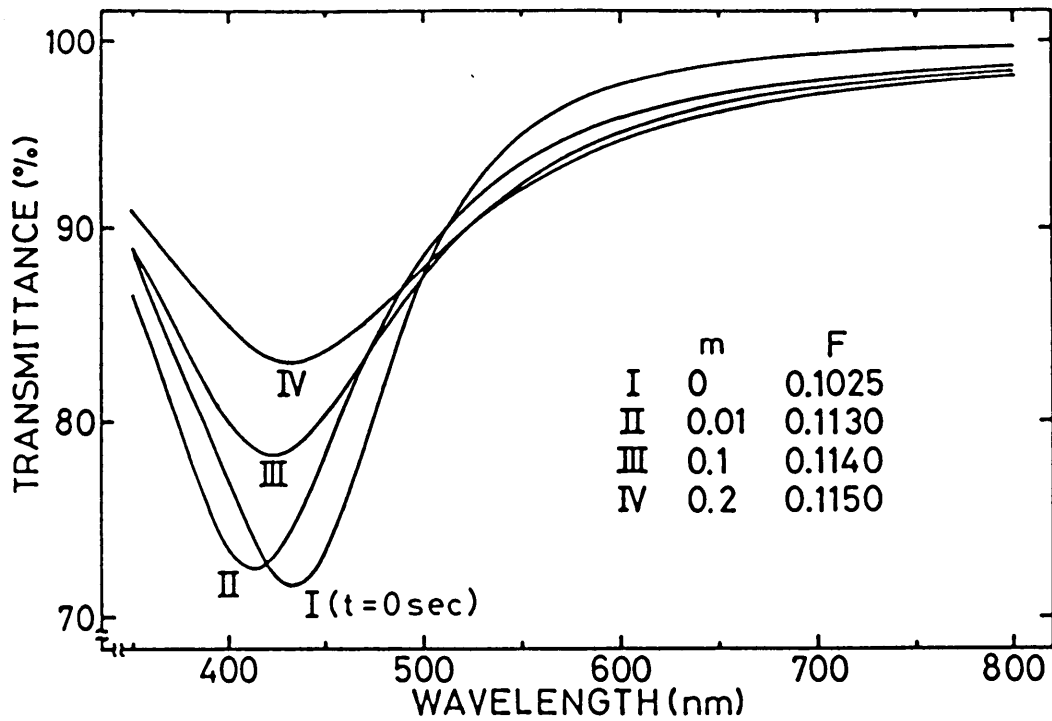


図6-3 Ag₂S層形成による光プラズマ共鳴吸収の変化の計算結果。
 Iは図6-1のt=0のときと同じスペクトルである。mはAg₂S層
 体積のAg₂S層によって覆われた微粒子体積に対する比である。
 Fは有効反電場係数である。

図6-3は、計算によって得られた光プラズマ共鳴吸収の変化である。この結果は次のように解釈される。(6.4)は、Agの誘電率 ϵ_i からAg₂Sの誘電率 ϵ_p への変化をmをパラメーターとして与えるものである。図6-3で見られる共鳴波長域において、Ag₂Sの誘電率はAgのものよりも大きい⁵⁶⁾。したがって、mの増加による ϵ_i から ϵ^* への変化は微粒子の誘電率が実質的には増加していることを意味する。この増加を ϵ_i の増加とみなすとき、(6.5)より虚数部の ω_τ が増加していることになる。吸収ピークが減少して吸収の幅が広がるのは、この ω_τ の増加と半径Rの減少にともなう ω_τ の増加のためである。

一方、誘電率の増加は分極率の増加をもたらすので局所場が増加する(付録II.1参照)。よく知られているように、局所場の増加は共鳴波長を

増加させる⁵⁷⁾。共鳴波長が短波長側に移動してから長波長側にもどるのは、初めは m の増加による共鳴波長の減少が局所場の増加による共鳴波長の増加にまさっているが、そのうち逆に共鳴波長の増加の方がまさるからである。

6.5 考察

6.5.1 緩和振動数の増加

図6-3で見られる変化の傾向は明らかに図6-1のものと一致する。この結果より、 H_2S 雰囲気さらしたとき、微粒子の表面には Ag_2S 層が形成されていると結論した。

空気中に取り出すとき、微粒子は吸着層や、空気中に含まれる硫化物との反応による Ag_2S 層によって覆われる(付録Ⅲ参照)。通常の空気中では $0.6\text{\AA}/h$ の成長速度で Ag 上に Ag_2S 層が形成される³²⁾。本研究では空気中に取り出してから約15分以内に測定が行なわれたが、上の成長速度を適用すると Ag_2S 層の厚さは 0.15\AA 以下となる。この値は非常に小さいので Ag_2S 層の形成は無視した。したがって吸着層のみが形成されると考えた。このような吸着層の形成により、誘電率の変化¹⁰⁾や、第3章で述べたような微粒子の扁平化が起こっているかもしれない。これらの変化や扁平化は、 H_2S 雰囲気にさらす前の共鳴波長のみに影響し、 H_2S 雰囲気による光プラズマ共鳴吸収の変化には影響しない。

図6-3を図6-1と比べると、共鳴波長の変化はほぼ同じであるが吸収ピークと吸収の幅の変化はかなり少ないことがわかる。この違いの原因を以下のように考えた。

空気中に取り出すときに微粒子は吸着層によって覆われるが、すでに

述べたように、この吸着層は H_2S 雰囲気による光プラズマ共鳴吸収の変化には影響しない。したがって、図6-1と図6-3において、吸収ピークと吸収の幅の変化が一致しないのは吸着層の形成のためではない。

図6-1で見られる光プラズマ共鳴吸収の変化より、吸収ピーク(A_p)と半値幅($2\Delta\omega$)について、 $t=0$ での値 $A_p(0)$ 、 $2\Delta\omega(0)$ に対する相対変化を計算してみた。表6-1にその結果を示す。

$t(s)$	$A_p(t)/A_p(0)$	$2\Delta\omega(t)/2\Delta\omega(0)$
1	0.479	0.438
20	0.383	0.400
80	0.327	0.383

表6-1

各時刻において、吸収ピークと半値幅の変化にそれほど差がないことがわかる。 A_p と $2\Delta\omega$ に共通した因子は緩和振動数であることから(付録II.4参照)、このような変化は緩和振動数が増加するときに可能であることがわかる。そこで Ag_2S 層の形成の他に緩和振動数の増加を仮定して光プラズマ共鳴吸収の変化を計算し直してみた。計算方法は6.4のときと同じである。増加した緩和振動数の値としては仮定した値を使用した。

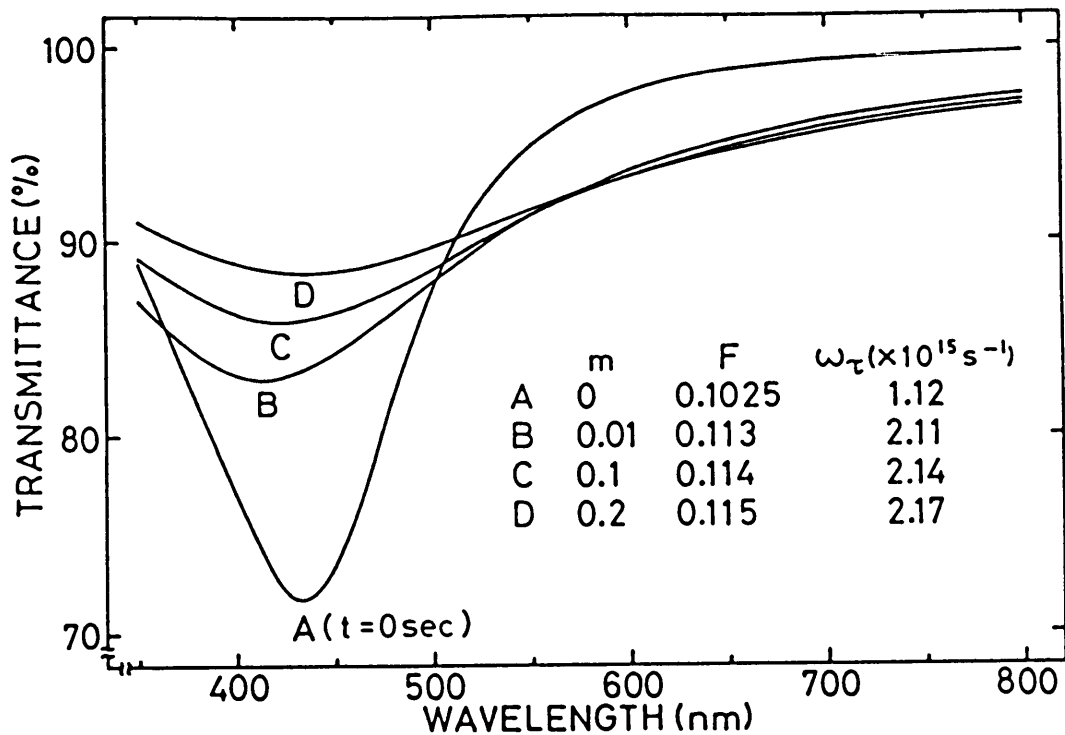


図6-4 Ag_2S 層の形成と緩和振動数(ω_{τ})の増加を仮定して計算した光プラズマ共鳴吸収の変化。Aは図6-1の $t=0$ のときと同じスペクトルである。

図6-4は、計算によって得られた光プラズマ共鳴吸収の変化である。図6-4を図6-1と比べると、明らかに吸収ピークと半値幅の変化も一致している。この結果より、 H_2S 雰囲気による光プラズマ共鳴吸収の変化は、 Ag_2S 層の形成と緩和振動数の増加によって引き起こされたものであると考えた。

6.5.2 電子散乱の増大

緩和振動数の増加は伝導電子の散乱の増加を意味するが、その原因を以下のように考えた。

連続薄膜はバルクよりも高い格子欠陥密度を持っており、膜内の粒界や転位のような格子欠陥において、拡散やそれに引き続いて化合物形成が発生することが知られている⁵⁵⁾。このような発生のために格子欠陥

における電子散乱は増大して電気伝導が減少する⁵⁴⁾。

第5章で述べたように、真空蒸着によって作られるAg微粒子も格子欠陥を持ち、その密度はバルク値よりも高い。したがって、このような微粒子をH₂S雰囲気にとさらすとき、硫化は表面だけではなく内部の格子欠陥においても発生し、そのために格子欠陥における電子散乱が増大して緩和振動数が増加するのではないかと推定した。

もしこの推定が正しいければ、真空蒸着によって作られたAg連続薄膜をH₂S雰囲気にとさらすとき、同じ様に電子散乱の増大が起って電気抵抗は増加するはずである。そこでAg連続薄膜をH₂S雰囲気にとさらしたときの面積抵抗の変化を調べてみた。その結果、図6-2で見られるように、面積抵抗は $t^{1/4}$ に比例して増加した。このような時間依存性は粒界に沿っての化合物形成のときのもと同じである^{54, 58)}。この結果は推定が正しいことを裏付けるものである。

面積抵抗 R_{\square} は次の式で表わされる。

$$R_{\square} = \rho / d \quad (6.7)$$

ρ はD.C.抵抗率である。 d は膜の厚さであるが、本研究では質量膜厚の値を使用した。結晶粒のサイズが伝導電子の平均自由行程と同じであるか、それ以下であるとき、 ρ は次のように表わされる⁵⁹⁾。

$$\rho = \rho_{\infty} \left[1 + \frac{3}{2} \frac{R_{\epsilon}}{1 - R_{\epsilon}} \frac{\lambda_{\infty}}{W_{\epsilon}} + \frac{3}{8} (1 - \rho) \frac{\lambda_{\epsilon}}{d} \right] \quad (6.8)$$

ρ_{∞} はバルクの抵抗率である。 λ_{∞} はバルクにおける伝導電子の平均自由行程である。 W_{ε} は平均の結晶粒サイズである。 R_{ε} は粒界での反射係数であり、 p は膜の表面での鏡面反射係数 ($0 \leq p \leq 1$) である。 λ_{ε} は伝導電子の有効平均自由行程であり、次の式で与えられる。

$$\lambda_{\varepsilon} = \lambda_{\infty} \left[1 - \frac{3}{2} \frac{R_{\varepsilon}}{1-R_{\varepsilon}} \frac{\lambda_{\infty}}{W_{\varepsilon}} \right] \quad (6.9)$$

(6.8)の右辺の第2項は粒界からの寄与であり、第3項は表面からの寄与である。

もし硫化が膜の表面でのみ発生するならば、 R_{\square} の変化は d と p の減少にのみ帰せられる。この場合の R_{\square} の変化を次のような数値に基づいて計算した。 p は 0.5 から 0 に減少すると仮定した⁶⁰⁾。 W_{ε} は膜厚に等しいと仮定した⁶¹⁾。すでに報告されている Ag 上の Ag_2S の成長速度 (濃度 10% の H_2S 雰囲気において 100A/h)³³⁾ を本研究での条件 (濃度 0.1% の H_2S 雰囲気に 1.5 分) に適用して、 d の減少を 0.03A とした。他のパラメーターの値としては $R_{\varepsilon} = 0.25$ ⁶²⁾、 $\lambda_{\infty} = 520A$ ⁵²⁾ を使用した。この計算で得られた R_{\square} の変化は約 6% であった。この値は明らかに図 6-2 で見られる変化 (20~30%) よりもかなり小さい。20~30% の変化は R_{ε} と λ_{∞} も減少させることによって得ることができた。したがってこの結果も粒界における電子散乱の増加を支持している。

これらの結果より、硫化は微粒子表面だけではなく、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における電子散乱が増大して伝導電子の緩和振動数が増加すると結論した。格子欠陥を持つ微粒子に対して雰囲気の影響を考えるとときには、表面だけではなく格子欠陥に沿っての内部での化学反応の発生にも注意が必要である。

真空蒸着によって作られたAg微粒子の場合、 H_2S 雰囲気にした後で図6-2に見られるように、時間の経過とともに光プラズマ共鳴吸収が変化するという事はなかった。恐らく、蒸着によって作られた微粒子の場合には格子欠陥に沿っての硫化はかなり短時間に起こるためであろうと思われる。このような予想は、微粒子においては拡散係数がバルクのときよりもかなり増加するという最近の指摘⁶³⁾によって裏付けられる。

空気中には H_2S や他の硫化物が含まれているので、真空蒸着によって作られたAg微粒子やAg連続薄膜を、空気中に取り出した段階ですでに格子欠陥に沿っての硫化が発生しているかもしれない。本研究ではこの発生についての調査はしなかった。

第7章 低電子密度微粒子の存在の可能性

7.1 格子欠陥と電子密度

真空蒸着によって作られる連続薄膜はバルクよりも高い格子欠陥密度を持つが、粒界領域の電子密度がバルク値よりも低いという事実が知られている^{64, 65)}。これは、粒界付近に存在する転位や空孔などの格子欠陥のために、粒界領域の原子密度がバルクのときよりも低くなるからである。第5章で述べたように、真空蒸着によって作られる微粒子内にも格子欠陥が存在するが、もし連続薄膜のように低電子密度の粒界領域が存在するならば、電子物性に対するその影響は連続薄膜のときより顕著であることが予想される。なぜならば、微粒子の体積は小さいので、粒界領域が微粒子体積に占める割合は大きいからである。

この章では、従来の光プラズマ共鳴吸収の側に新たな吸収が存在することを明らかにし、この新たな吸収が、低電子密度の粒界領域の存在によって、電子密度が低下した微粒子の光プラズマ共鳴吸収によって説明できることを示す²⁷⁾。すなわち、電子密度が低下した微粒子が存在する可能性のあることを示す。さらに、低電子密度微粒子とバルク電子密度微粒子の両方によって構成される島状膜の光プラズマ共鳴吸収の式を導出し、この式によって、測定される吸収スペクトルと比較的よく一致する吸収スペクトルを得ることができることを示す²⁷⁾。

本研究では、低電子密度微粒子の存在を示す直接的根拠を得ることはできなかった。そのため本章では、このような微粒子の存在の可能性があるということを示すにとどめた。

7. 2 実験

ここでは主に実験の手順などについて述べる。試料の製法や光吸収の測定法などは第2章で述べられている。

7. 2. 1 光吸収測定と電子顕微鏡観察

光吸収測定用の基板として熔融石英ガラス板を使用し、電子顕微鏡用の支持膜としてコロジオン膜を使用した。光吸収スペクトルの構造を詳しく調べるために、透過率スペクトルの他にその1次微分スペクトル(これ以降微分スペクトルと呼ぶ)も測定した。Agの蒸着後、島状膜をSiO₂でコーティングしたが、微粒子間誘電率の共鳴波長への影響を調べるために、SiO₂でコーティングしていない試料も作った。

7. 2. 2 アニールと硫化

透過率スペクトルと微分スペクトルへのアニールと硫化の影響を調べた。アニールの場合、コロジオン膜の代わりにカーボン膜を使用した。Agの蒸着後、島状膜は約400℃で2時間アニールされた。その後ほぼ室温まで冷却され、それからSiO₂でコーティングされた。硫化の場合、Agの蒸着後、試料を空気中に取り出してから約15分以内に0.1%のH₂S雰囲気中に約2.5分さらした。

7. 3 実験結果

以下の図において、微分スペクトルのスケールは任意であり、サイズ分布は約10か所の視野について調べられたもののうちのひとつである。

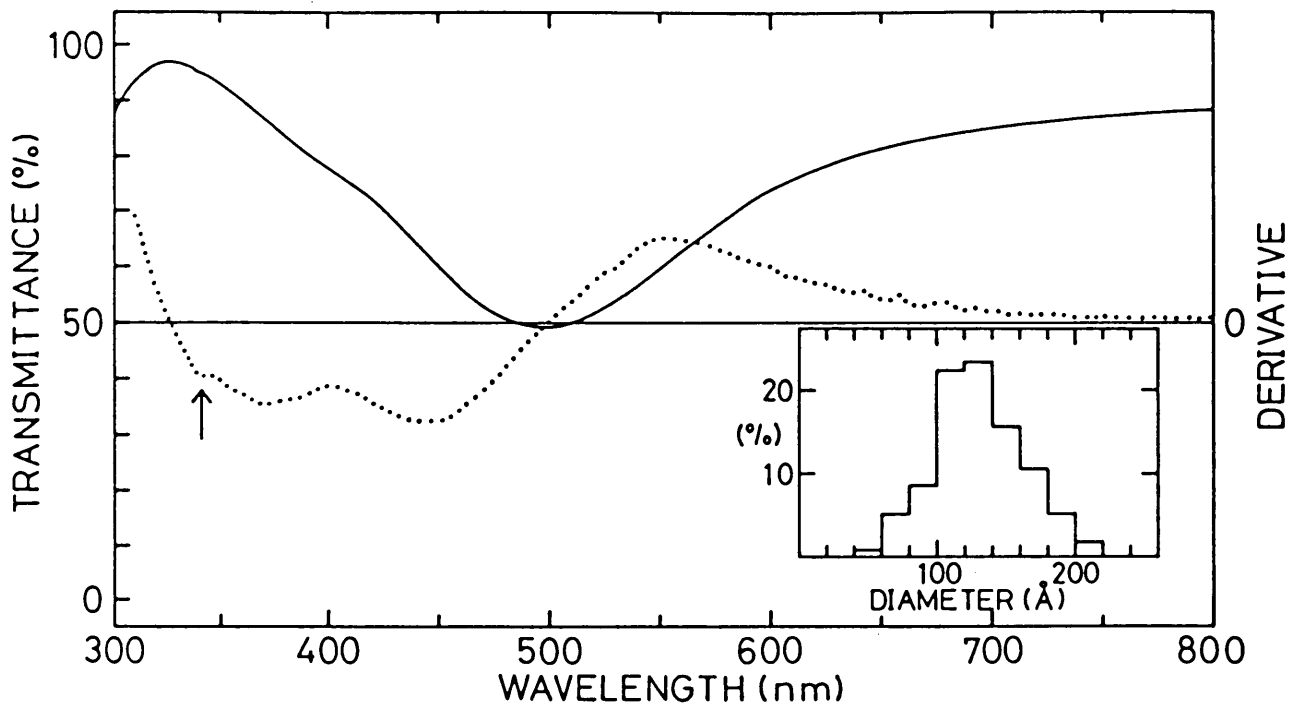


図7-1 ピークサイズ120Å(直径)のときの透過率スペクトル(実線)と微分スペクトル(点線)。 矢印は光源の切り換えによるピークを示す。質量膜厚は30Å, 蒸着速度は0.16Å/sであった。

7. 3. 1 新たな吸収の存在

図7-1は $2R=120\text{Å}$ (ピークサイズ)のときの透過率スペクトル(実線)と微分スペクトル(点線)である。透過率スペクトルにおける約320nm以下の吸収はバンド間遷移によるものであり^{21, 22)}, 500nm付近にピークを持つ共鳴吸収はいままで扱ってきた光プラズマ共鳴吸収である。この透過率スペクトルにおいて、380nm付近に弱いくぼみがあることがわかる。このくぼみの存在は微分スペクトルを見ると明瞭である。すなわち375nm付近の負のピークがくぼみの存在に対応している。このくぼみの存在は、バンド間遷移吸収と光プラズマ共鳴吸収の間に新たな吸収が存在することを示している。

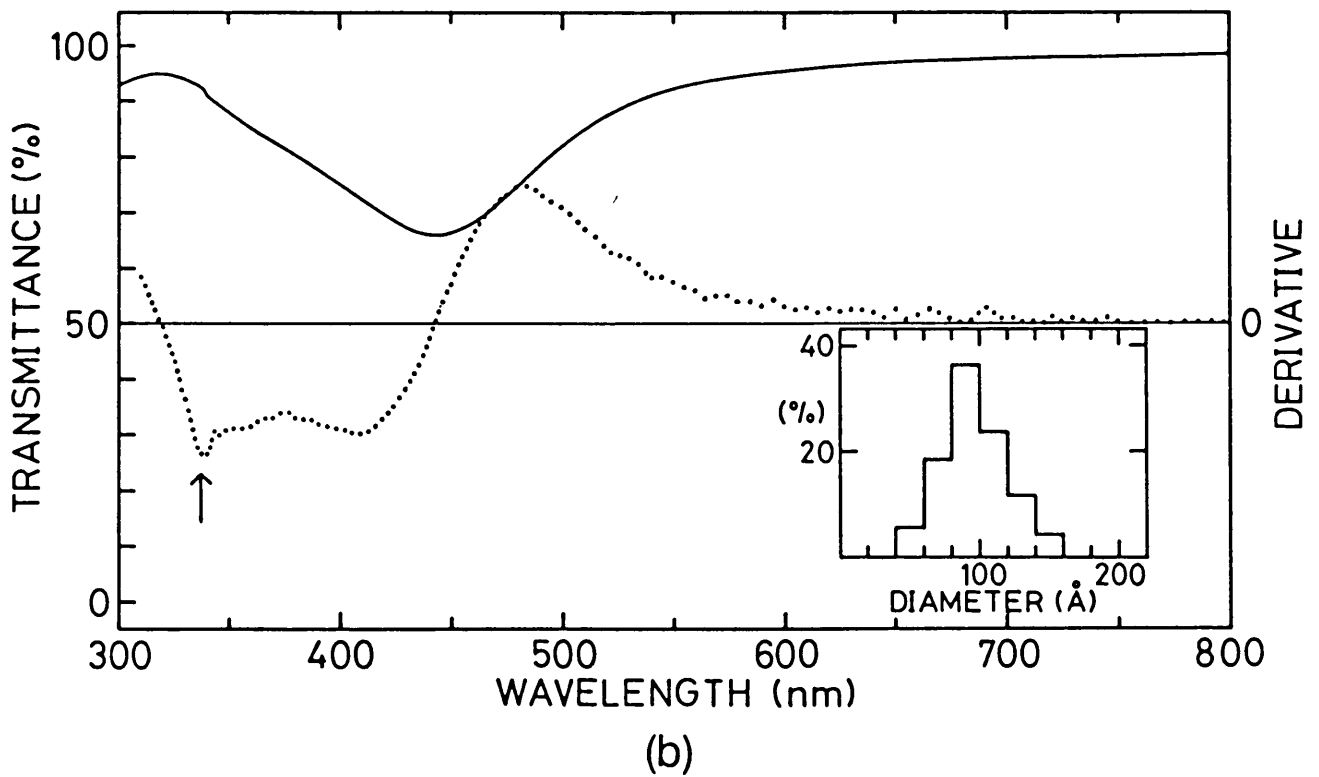
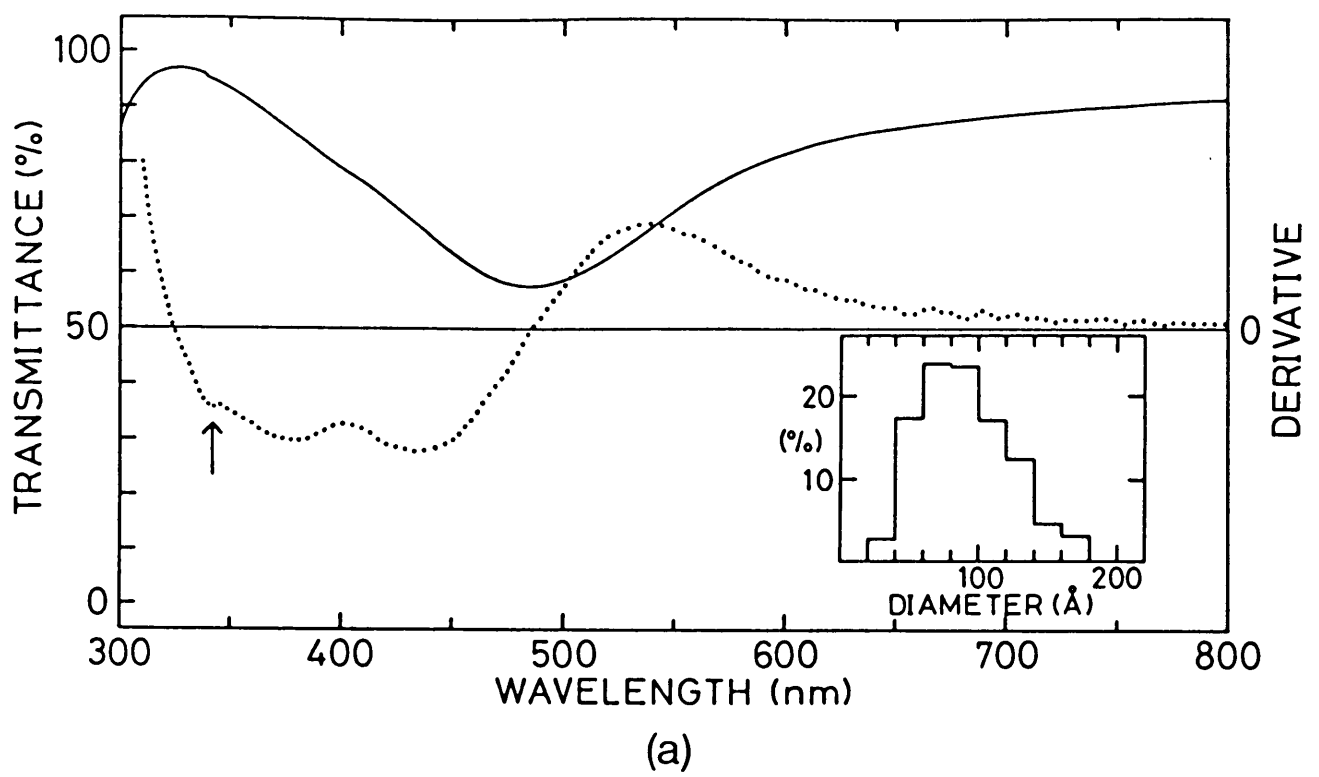


図7-2 SiO_2 でコーティングしたとき(a)としていないとき(b)の透過率スペクトル(実線)と微分スペクトル(点線)。矢印は光源の切り換えによるピークを示す。質量膜厚は20Å, 蒸着速度は0.16Å/sであった。

7.3.2 SiO_2 コーティングの影響

図7-2は SiO_2 コーティングしたとき(a)としていないとき(b)の透過率スペクトル(実線)と微分スペクトル(点線)である。(a)と(b)の島状膜は

ほぼ同じ蒸着条件において作られたものであり、質量膜厚は同じである。(b)のサイズ分布が(a)のサイズ分布より大きい方に現われているが、これは第3章で明らかにされたように、試料を空気中に取り出したときの表面エネルギー低下による偏平化のためである。(a)と(b)のスペクトルを比較すると、光プラズマ共鳴吸収と新たな吸収がSiO₂コーティングによって長波長側に移動していることがわかる。

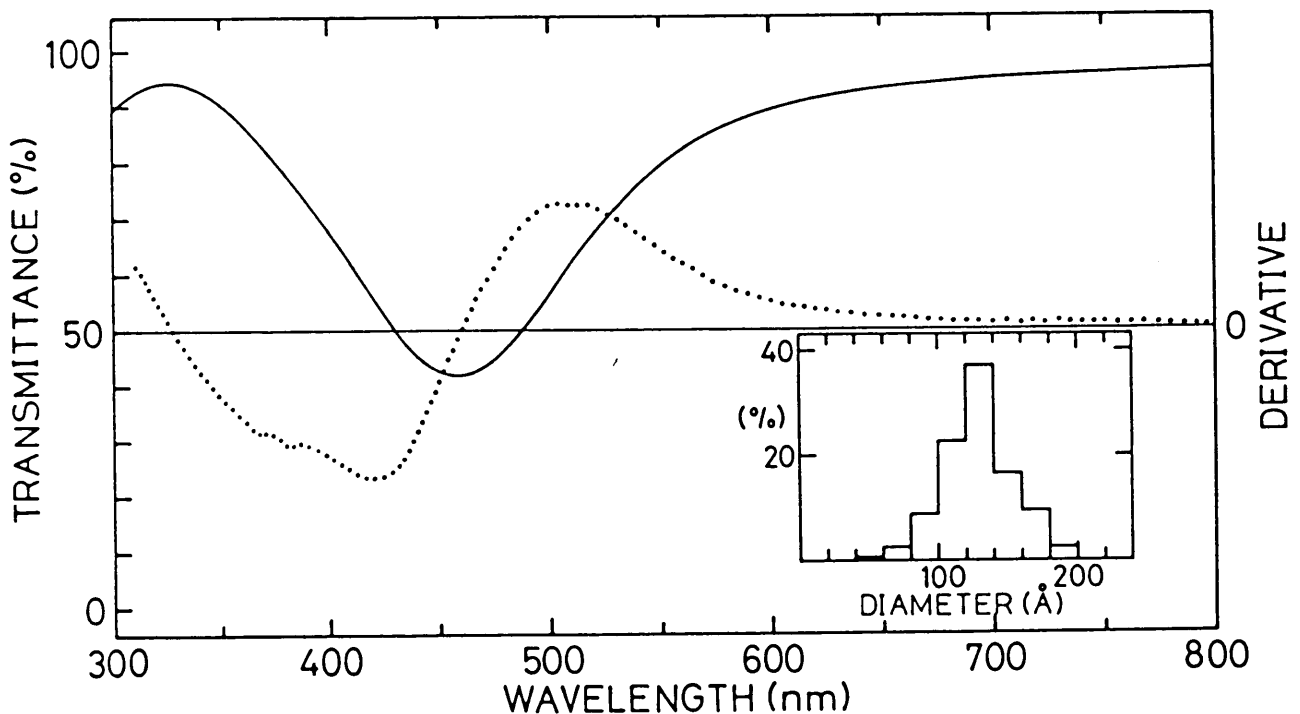


図7-3 約400℃で約2時間アニールしたときの透過率スペクトル(実線)と微分スペクトル(点線)。質量膜厚は30Å、蒸着速度は0.16Å/sであった。

7. 3. 3 アニールの効果

図7-3はアニールした試料の透過率スペクトル(実線)と微分スペクトル(点線)である。図7-1と図7-2で見られた新たな吸収が存在しないことがわかる。

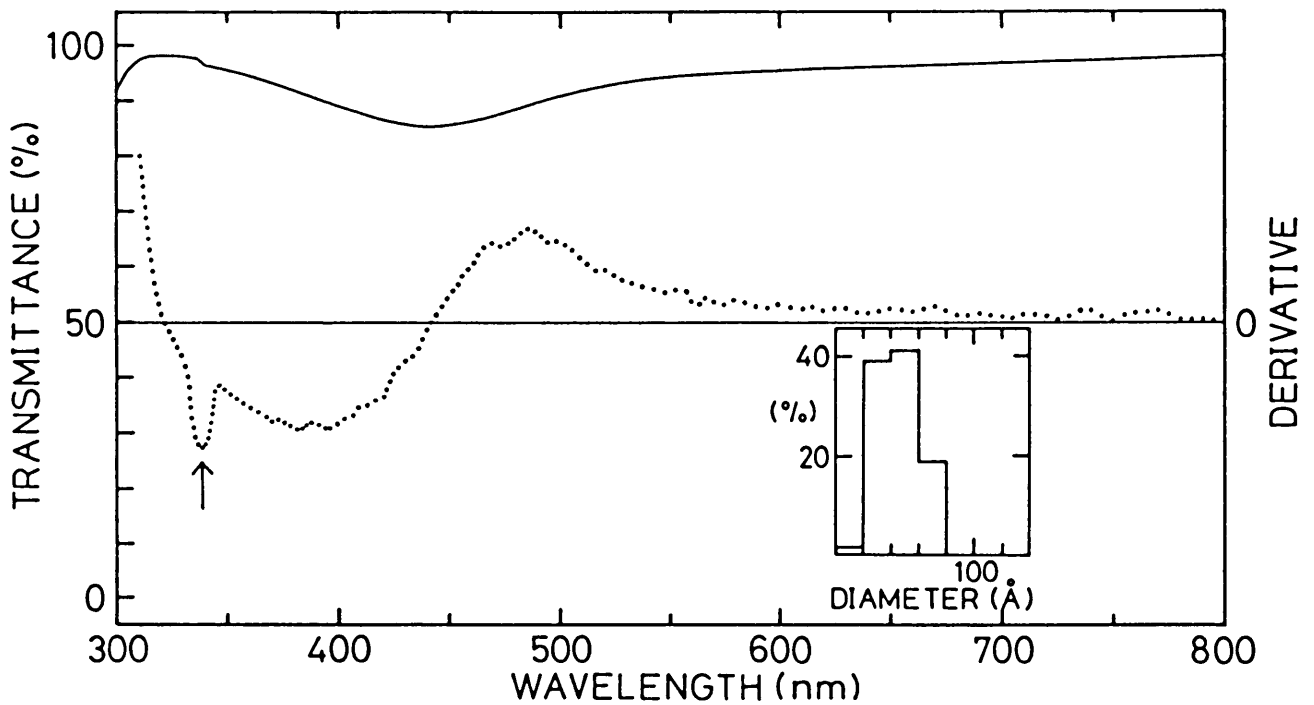
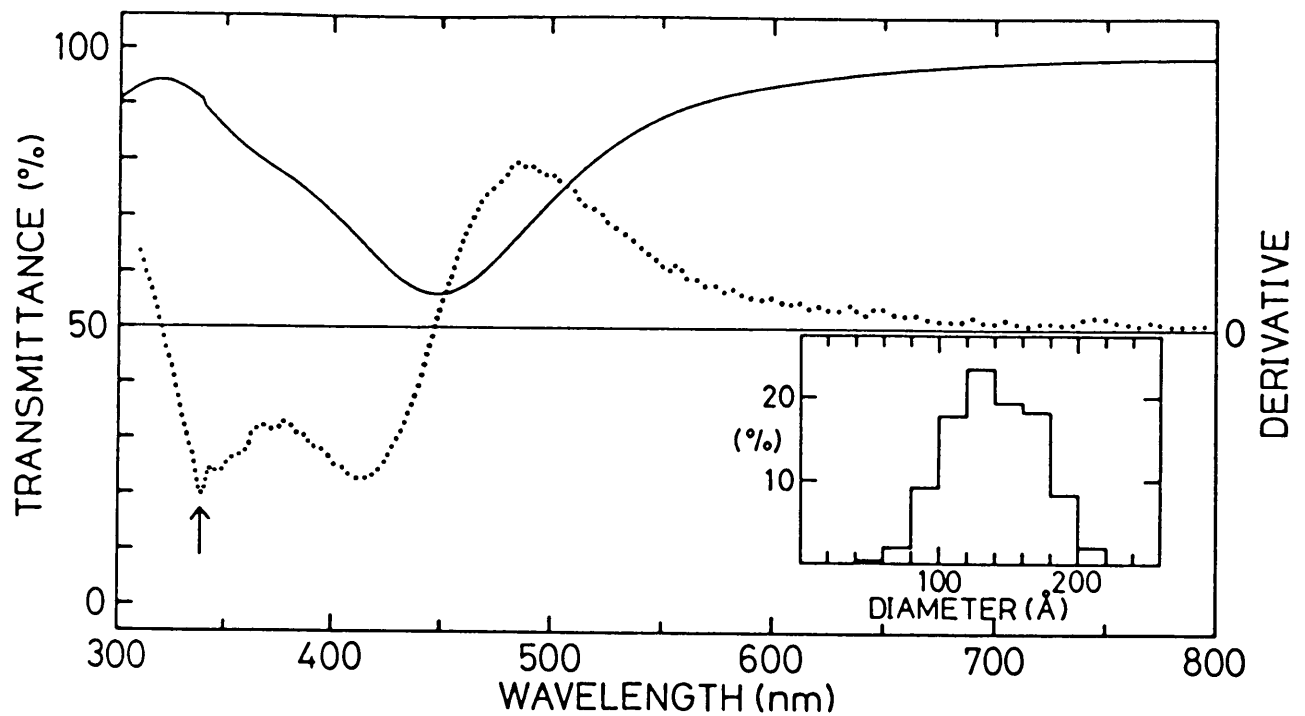


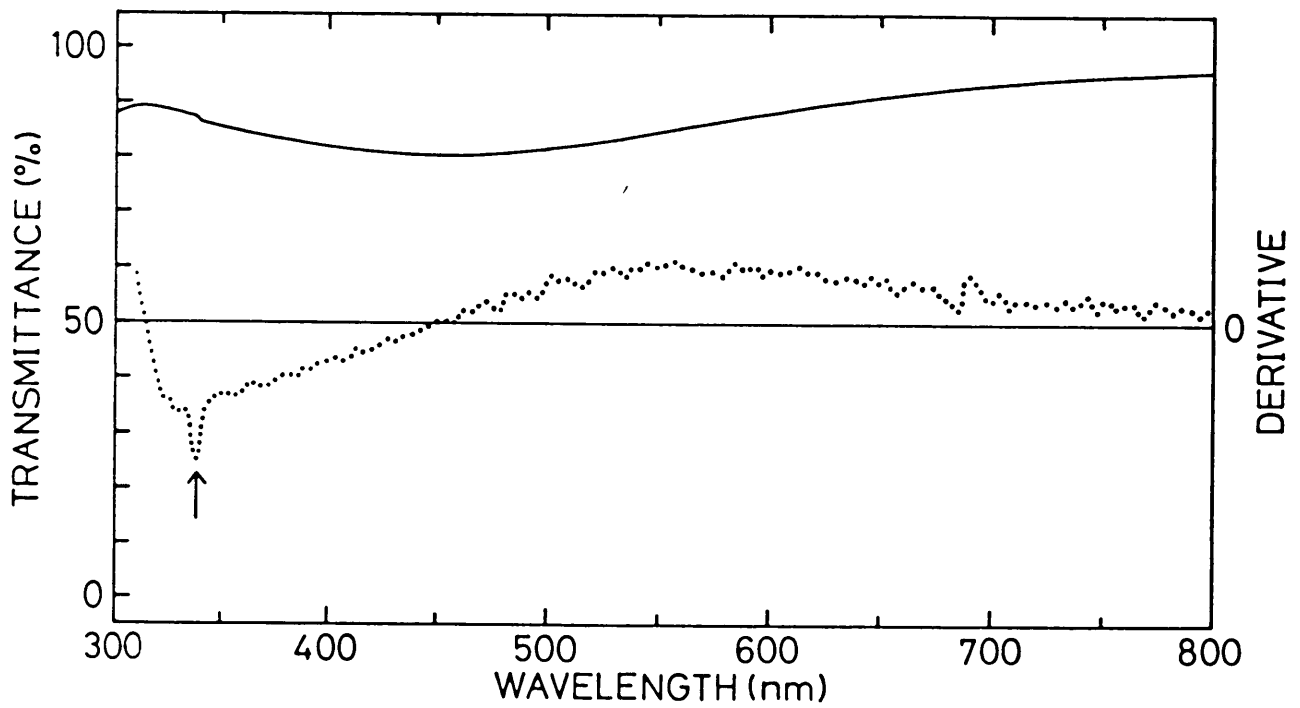
図7-4 ピークサイズ40Å(直径)のときの透過率スペクトル(実線)と微分スペクトル(点線)。矢印は光源の切り換えによるピークを示す。質量膜厚は8Å, 蒸着速度は0.16Å/sであった。

7.3.4 サイズの影響

図7-4は $2R=40\text{Å}$ (ピークサイズ)のときの透過率スペクトル(実線)と微分スペクトル(点線)である。図7-1と図7-2で見られた新たな吸収が存在しないことがわかる。



(a)



(b)

図7-5 0.1%の H_2S 雰囲気約2.5分さらす前(a)とさらした後(b)の透過率スペクトル(実線)と微分スペクトル(点線)。矢印は光源の切り換えによるピークを示す。質量膜厚は25Å, 蒸着速度は0.16Å/sであった。

7.3.5 硫化の影響

図7-5は H_2S 雰囲気にさらす前(a)とさらした後(b)の透過率スペクトル(実線)と微分スペクトル(点線)である。(b)で新たな吸収は見られない。

7. 4 考察

7. 4. 1 新たな吸収の存在と格子欠陥

図7-1における新たな吸収のピーク的位置は、微分スペクトルより、およそ385nmであることがわかる。2R=8A(ピークサイズ)のときの光プラズマ共鳴吸収の共鳴波長はほぼ同じ385nmである(図4-2参照)。しかし、図7-1のサイズ分布において、2R=8Aのサイズの微粒子は存在しない。したがって新たな吸収は、2R=8Aのサイズの微粒子の光プラズマ共鳴吸収ではない。この結果から、新たな吸収はサイズの異なった微粒子の光プラズマ共鳴吸収ではないことがわかる。

図7-2において、SiO₂でコーティングしたときの光プラズマ共鳴吸収が、していないときのものよりも長波長側に現われているのは微粒子間の誘電率が増加するからである⁶⁶⁾。新たな吸収もSiO₂のコーティングによって同じ様に長波長側に現われていることは、この吸収が光プラズマ共鳴吸収と類似した吸収であることを示している。

図7-3で見られるように、アニールしたときには新たな吸収は現われない。アニールによって結晶化が促進されることを考慮すると、この新たな吸収は微粒子内の格子欠陥の存在と関連しているのではないかと考えることができる。この関連は、微粒子サイズが小さいときには新たな吸収は現われないという事実(図7-4)によっても裏付けられることができる。なぜならば第5章で述べたように、格子欠陥密度はサイズの減少とともに低下するからである。

本研究では、2R~70A(質量膜厚約18A)以上のサイズ(ピークサイズ)において、新たな吸収が見いだされた。

7. 4. 2 新たな吸収の原因

新たな吸収の原因を次のように考えた。7.1でも述べたように、真空蒸着によって作られる連続薄膜では、粒界付近に存在する転位や空孔などの格子欠陥のために粒界領域の電子密度がバルク値よりも低くなる。そしてこの領域は、アニールによって格子欠陥密度が低下するとき減少する^{64, 65)}。

第5章で述べたように、真空蒸着によって作られるAg微粒子も格子欠陥を持ち、その密度はバルク値よりも高い。したがって、微粒子内にも低電子密度粒界領域が存在することは可能と思われる。もしこのような粒界領域が存在するならば、微粒子の電子密度はバルク値よりも低下するはずである。このような低電子密度微粒子の光プラズマ共鳴吸収は、バルク電子密度微粒子の光プラズマ共鳴吸収とは異なった波長域に現われることが予想される。また格子欠陥密度が低下するとき、低電子密度微粒子の光プラズマ共鳴吸収は減少するか消滅することが予想される。なぜならば電子密度がバルク値に近づくからである。

すでに述べたように、新たな吸収は光プラズマ共鳴吸収と類似しており、光プラズマ共鳴吸収とは異なった波長域に現われる。さらにアニールや微粒子サイズの減少によって格子欠陥密度が減少するとき、新たな吸収は消える。

これらの結果は先の予想と一致する。したがって新たな吸収は低電子密度微粒子の光プラズマ共鳴吸収である可能性があると推定した。

7. 4. 3 硫化による検証

アニールや微粒子サイズの減少によって光プラズマ共鳴吸収は短波長側に現われる。なぜならば、微粒子形状が扁平不規則形から球形へと

変化し、反電場係数が増加するからである^{29, 67)} (付録 I, II 参照)。

したがって図7-3と図7-4において、新たな吸収が見られないのは短波長側に現われた光プラズマ共鳴吸収との重なりのためかもしれない。このことより図7-3と図7-4で見られる結果は、先の推定が正しいことの根拠としては不十分であると考えた。このような光プラズマ共鳴吸収との重なりを避け且つより明確な根拠を得るために、試料をH₂S雰囲気さらしたときの新たな吸収の変化を調べてみた。

第6章で述べたように、H₂S雰囲気さらすとき、粒界などの格子欠陥に沿って硫化が発生する。この発生は粒界領域をAg₂Sに変える。Ag₂Sは非金属であるから、このAg₂S化によって電子密度はバルクの値に近づくはずである。したがって、もし推定が正しければ、H₂S雰囲気さらすことによって新たな吸収は減少あるいは消滅するはずである。図7-5にH₂S雰囲気さらしたときの結果がみられるが、明らかに新たな吸収は消えている。しかしながら第6章で述べたように、さらした後で光プラズマ共鳴吸収はブロードになっている。このブロード化によって重なりが変化したために新たな吸収が消えた可能性がある。この可能性は以下のように否定された。

図7-5(a), (b)に見られる光プラズマ共鳴吸収に適合する光プラズマ共鳴吸収を次式(付録 II.3と II.4 参照)により計算した。Tは透過率であり、A(ω)は吸収スペクトルである。

$$T = \frac{1}{1 + A(\omega)}$$

$$A(\omega) = C \frac{\omega^2(2\Delta\omega)}{(\omega_R^2 - \omega^2)^2 + \omega^2(2\Delta\omega)^2}$$

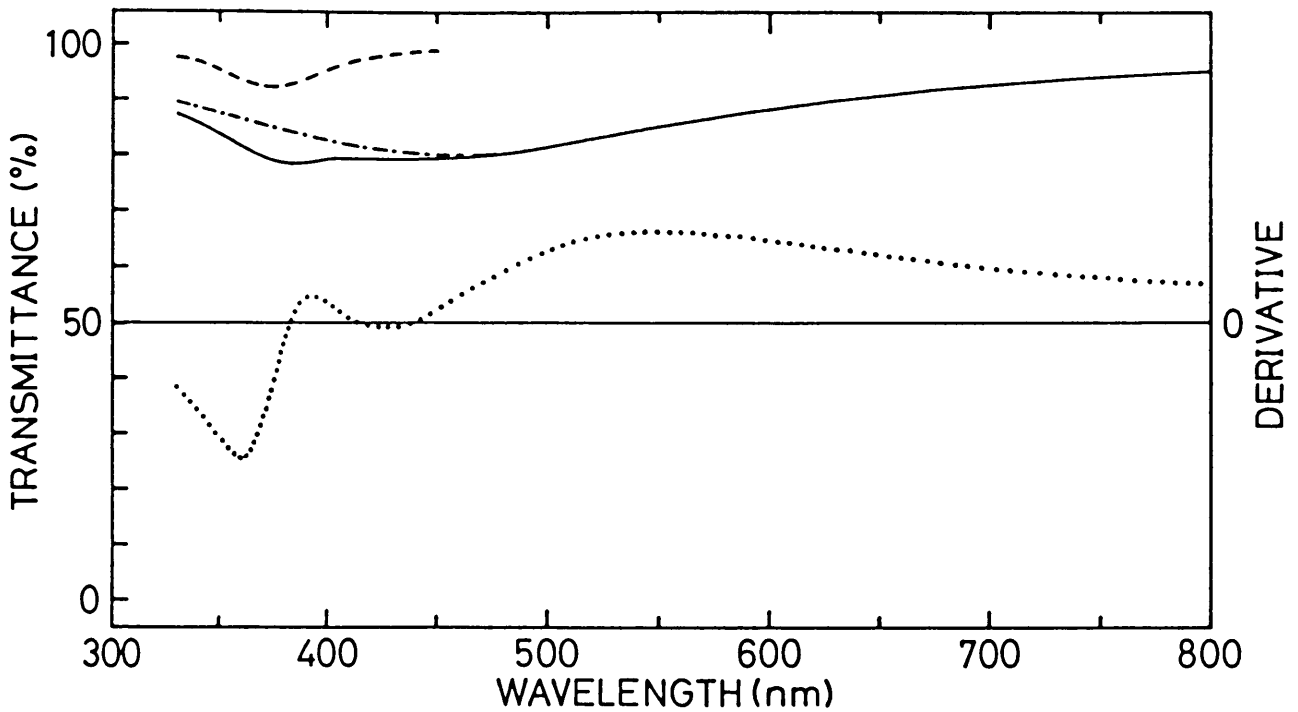


図7-6 破線：分離された新たな吸収の透過率スペクトル。鎖線： H_2S 雰囲気
 さらした後の光プラズマ共鳴吸収の透過率スペクトル。実線：新たな吸収
 とさらした後の光プラズマ共鳴吸収の和に対しての透過率スペクトル。
 点線：和に対しての微分スペクトル(点線)。

計算では、図7-5に見られる光プラズマ共鳴吸収の共鳴波長 $\lambda_R (=2\pi c/\omega_R)$ 、吸収ピーク $A(\omega_R)$ 、半値幅 $2\Delta\omega$ を使用した。半値幅は、新たな吸収との重なりによる増加を避けるために吸収ピークよりも長波長側から求めた値を2倍したものを使用した。この計算により H_2S 雰囲気にさらす前後の光プラズマ共鳴吸収が得られたことになる。図7-5(a)の光吸収から、計算によって得たさらす前の光プラズマ共鳴吸収を差し引くことによって、新たな吸収を分離した。分離された新たな吸収は大体共鳴型に似ていたが、その吸収ピークを与える波長、吸収ピーク、半値幅を使用して完全な共鳴型の吸収として近似した。計算によって得たさらした後の光プラズマ共鳴吸収と近似された新たな吸収の和に対して、透過率スペクトルとその微分スペクトルを計算した。計算の結果を図7-6に示す。明らかに新たな吸収の存在によるくぼみと負のピークが、それぞれ

透過率スペクトル(実線)と微分スペクトル(点線)に見られる。この結果よりH₂S雰囲気さらした後に新たな吸収が消えたのは光プラズマ共鳴吸収がブロードになって重なりが変化したためではないことがわかる。以上のことより、新たな吸収は低電子密度微粒子の光プラズマ共鳴吸収である可能性があるという先の推定は正しいと結論した。

先に述べたように、本研究では2R~70A以上のサイズ(ピークサイズ)のときに新たな吸収が見いだされた。したがって、室温程度のSiO₂基板上に作られるAg島状膜が、2R~70A以上のピークサイズを持つときには、低電子密度の微粒子を含む可能性があるものとして取り扱われなければならないように思われる。

第6章の実験において使用した試料(図6-1中のサイズ分布参照)中にも低電子密度の微粒子が存在していた可能性がある。しかし、第6章の結論はこの存在によって影響されることはない。

7. 4. 4 低電子密度微粒子の存在を考慮した

光プラズマ共鳴吸収の式の導出

付録IIの式を参考にして、低電子密度微粒子とバルク電子密度微粒子によって構成される島状膜の光プラズマ共鳴吸収の式を導出した。

二種類の微粒子によって構成される島状膜を、ある有効誘電率 ϵ とある光学的膜厚 d を持つ仮想均質平行平面膜とみなす。エネルギー透過率は次式で与えられる(付録II.3参照)。

$$T = \frac{1}{1 + \frac{2}{n_0 + n_3} \frac{2\pi d}{\lambda} \text{Im}(\epsilon_{\parallel})} \quad (7. 1)$$

ε は二種類の微粒子からの寄与の和として表わされると仮定すると、(7.1)の分母の第2項は次のように表わされる(付録II.4参照)。

$$A(\omega) = \frac{2\varepsilon_1}{n_0 + n_3} \frac{d}{c} \omega \left[q_l \frac{\Delta g_l}{(F_l + g_l)^2 + (\Delta g_l)^2} + q_b \frac{\Delta g_b}{(F_b + g_b)^2 + (\Delta g_b)^2} \right] \quad (7.2)$$

F_l と F_b は、それぞれ低電子密度微粒子とバルク電子密度微粒子の有効反電場係数である。 q_l と q_b は、それぞれ低電子密度微粒子とバルク電子密度微粒子の充填率である。 g_l と Δg_l は低電子密度微粒子の誘電率 ε_l と次式によって関係づけられる(付録II.4参照)。

$$g_l + i\Delta g_l = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_l - \varepsilon_1} \quad (7.3)$$

同じ様にして g_b と Δg_b はバルク電子密度微粒子の有効誘電率 ε_b と次式によって関係づけられる。

$$g_b + i\Delta g_b = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_b - \varepsilon_1} \quad (7.4)$$

ε_l と ε_b は次式で与えられる(付録I参照)。

$$\varepsilon_l = 1 - \frac{\omega_p'^2}{\omega^2} - i \frac{\omega_p'^2}{\omega^3} \omega_{\tau, l} \quad (7.5)$$

$(\omega^2 \gg \omega_{\tau, l}^2)$

$$\varepsilon_b = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2} - i \frac{\omega_P^2}{\omega^3} \omega_{\tau, b} \quad (7.6)$$

$$(\omega^2 \gg \omega_{\tau, b}^2)$$

ω_P' と ω_P は、それぞれ低電子密度微粒子とバルク電子密度微粒子のプラズマ振動数である。 $\omega_{\tau, l}$ と $\omega_{\tau, b}$ は、それぞれ低電子密度微粒子内とバルク電子密度微粒子内の伝導電子の緩和振動数である。

(7.2)は次のように書き改められる(付録II.4参照)。

$$A(\omega) = \frac{2d}{c(n_0 + n_3)} \left[C_l \frac{\omega^2 \omega_{\tau, l}}{(\omega_{R, l}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \omega_{\tau, l}^2} + C_b \frac{\omega^2 \omega_{\tau, b}}{(\omega_{R, b}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \omega_{\tau, b}^2} \right] \quad (7.7)$$

$\omega_{R, l}$, $\omega_{R, b}$, C_l , C_b は、それぞれ次式によって与えられる。

$$\omega_{R, l} = \left[\frac{F_l}{\varepsilon_1 + (1 - \varepsilon_1)F_l} \right]^{1/2} \omega_P'$$

$$\omega_{R, b} = \left[\frac{F_b}{\varepsilon_1 + (1 - \varepsilon_1)F_b} \right]^{1/2} \omega_P \quad (7.8)$$

$$C_l = q_l \left[(1 - \varepsilon_1) \frac{\omega_{R, l}^2}{\omega_P'^2} - 1 \right]^2 \omega_P'^2$$

$$C_b = q_b \left[(1 - \varepsilon_1) \frac{\omega_{R, b}^2}{\omega_P^2} - 1 \right]^2 \omega_P^2$$

(7.7)を(7.1)に代入して透過率スペクトルと微分スペクトルを波長範囲330~800nmで計算し、その結果を図7-1と比べてみた。計算は以下の条件で行なった。

取り扱いを簡単にするために、微粒子はすべて同一サイズ、同一形状の回転楕円体(図AII-1参照)であると仮定した。回転軸は基板面に垂直とした。図7-1の試料の質量膜厚は30Åなので、すでに報告されている質量膜厚30Åのときの微粒子の軸比(約2)³⁴⁾と3.4.4で述べたSiO₂コーティングによる球形化を考慮して、回転楕円体の軸比を1.5と仮定した。したがって微粒子の反電場係数を0.28とした。

図7-6からわかるように、低電子密度微粒子の光プラズマ共鳴吸収はバルク電子密度微粒子のものより小さい。したがって低電子密度微粒子の数は少ないと考えられるので、この微粒子については微粒子間双極子相互作用を無視した。図7-1の試料はSiO₂でコーティングしているので鏡像効果は無視した。したがってF_lの値は反電場係数(0.28)と同じとした。

バルク電子密度微粒子については微粒子間双極子相互作用の計算が困難なので、 $\omega_{R, b}$ として図7-1の共鳴波長(500nm)から求めた値を使用した。低下した電子密度の値として仮定した値($5 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$)を使用した。この値はバルク値の約87%である。

半値幅へのサイズや反電場係数の分布の寄与を計算することが困難なので、 $\omega_{\tau, b}$ としては図7-1で見られる光プラズマ共鳴吸収の吸収ピークよりも長波長側から得られる値を2倍したもの($9.4 \times 10^{14} \text{s}^{-1}$)を使用した。この値は交流場相互作用⁴⁶⁾からの寄与を含んでいるかもしれない。 $\omega_{\tau, l}$ の計算においては、粒界領域の存在を考慮して平均自由行程をバルク電子密度微粒子のときの90%と仮定した。さらにフェルミ

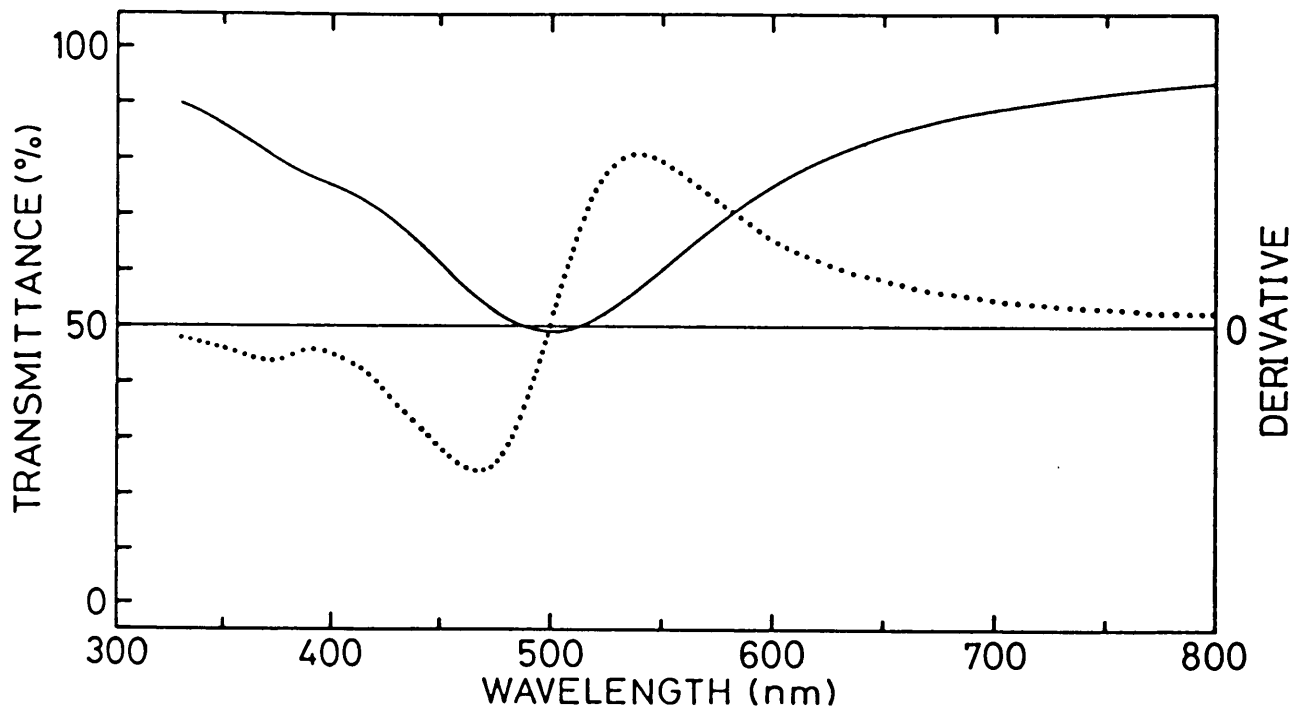


図7-7 式(7.7)にもとづいて計算された透過率スペクトル(実線)と微分スペクトル(点線)。

速度としては電子密度低下を考慮した値を使用した。このようにして得られた $\omega_{\tau, l}$ の値は $1.0 \times 10^{15} \text{s}^{-1}$ であった。

図7-1との比較を容易にするため、バルク電子密度微粒子の光プラズマ共鳴吸収に対する透過率の極小値を図7-1における値(0.492)と同じにした。このために $d \times q_b$ の値として16.4Aを使用した。 q_l を q_b の約10%と仮定して1.64Aを $d \times q_l$ の値として使用した。 SiO_2 コーティングを考慮して、基板と微粒子外部の誘電率を SiO_2 の誘電率とした。 SiO_2 の誘電率としては熔融石英の値(1.47)⁵²⁾を使用した。

図7-7に計算によって得られたスペクトルを示す。図7-7は図7-1と比較的よく一致している。この結果は、(7.1)以下の低電子密度微粒子の取り扱いが妥当であることを示している。

$q_l = 0$ とすると、(7.7)はバルク電子密度微粒子によってのみ構成

される島状膜にも適用できる。したがって、低電子密度微粒子の存在の可能性を考慮するとき、(7.7)は従来の式よりも一般的である。

7.4.5 新たな吸収の出現とその位置

新たな吸収は、質量膜厚約18Å(2R~70Å)以上のときに見いだされた。約30Å(2R~120Å)までの膜厚について新たな吸収を調べたが、この吸収は350~400nmという比較的狭い波長域に現われた(図7-1, 7-2, 7-5(a)参照)。新たな吸収を低電子密度微粒子による光プラズマ共鳴吸収とみなすとき、7.4.4で述べたように、その位置は電子密度の他に微粒子の形や微粒子間双極子相互作用に依存するが、もし電子密度の低下が膜厚(サイズ)によって大きく異なるならば、位置は広い範囲にわたって変化するはずである。狭い波長域に現われたということは、約18~30Åの膜厚範囲では、電子密度の低下が大体一定であることを示しているように思われる。すなわち、この膜厚範囲では、電子密度の低下に寄与する転位や空孔の密度があまり大きく変化していないように思われる。

Jacobs等²⁰⁾は、300℃に加熱したMoS₂基板上にAuを蒸着したときの転位密度の膜厚依存を調べた結果、転位はある膜厚(サイズ)以上において形成され、その密度は膜厚とともに増加するが、蒸着の初期段階では増加が小さいことを見いだした。この結果に基づくとき、膜厚約18Åというのは転位が形成される膜厚と解釈できる。又、約18~30Åの膜厚は蒸着の初期段階である⁴⁾。したがって、転位密度があまり変化していないと考えることができる。空孔については、その密度の膜厚依存についてのデータが報告されていないので、議論することはできなかった。

このように、新たな吸収の出現とその位置は、格子欠陥の形成とその密度の膜厚(サイズ)依存に影響されているように思われる。

第8章 総括

本研究は、真空蒸着法によって作られたAg微粒子内の伝導電子の挙動へのサイズ効果と格子欠陥の影響を、光プラズマ共鳴吸収の測定と解析により調べたものである。

サイズ効果については、これまで反電場係数に分布を持つ島状膜を使用して説明が試みられてきたが、この分布による吸収の幅の広がりや定量化されていないために明確な結論は得られていなかった。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。反電場係数の分布を持たない島状膜を作るために、 H_2S 雰囲気さらしたときの形状変化などを観察して微粒子の形状に関する因子を調べた。その結果、形状にはサイズと表面エネルギーが静水圧という形で関与しており、静水圧が基板との付着力よりも小さくなるときに球形から扁平不規則形へと変化することがわかった。熔融石英基板上のAg微粒子は、直径約70Å以下において、静水圧が付着力よりも大きく、形状が球形であることがわかった。

このサイズ以下の微粒子によって構成される島状膜を使用してサイズ効果を調べた。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や考慮して半値幅のサイズ変化と温度変化を検討した。そして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20Åまではエネルギーレベルは連続であるが、それよりも小さなサイズにおいてはエネルギーレベルの離散性が現われると結論した。すなわち、このサイズまでは伝導電子の挙動は表面散乱(古典的サイズ効果)や格子欠陥散乱によって規制されるが、これより小さいサイズでは離散化したエネルギーレベル間の遷移のために規制される(量子的サイズ効果)。

直径約30Å以上のサイズにおいて、測定された半値幅は古典的サイズ

効果に基づいて計算された値よりもかなり大きいものであった。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出されることより、この不一致は、格子欠陥散乱の増加によって平均自由行程が古典的サイズ効果による値よりも減少するためであると結論した。真空蒸着では微粒子は合体によって成長するが、合体の際の格子欠陥の形成は避けられない。したがって伝導電子の散乱源として、表面の他に格子欠陥の存在にも考慮が必要である。測定された半値幅と古典的サイズ効果に基づいて計算された値との差から、格子欠陥散乱による緩和振動数がサイズとともに増加していることが見出された。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ものであるが、この増加は、合体による微粒子の成長の際に格子欠陥が形成されるとともに合体以前の格子欠陥が残ると考えることにより説明された。

H₂S雰囲気さらしたときの光プラズマ共鳴吸収の変化の調査から、硫化は表面だけではなく格子欠陥に沿って内部でも起り、その結果格子欠陥での電子散乱が増大することを明らかにした。従来は、表面でのみ吸着層や化合物層が形成されるとして扱われてきたが、格子欠陥が存在するときには内部においても吸着や化学反応が起こる可能性があるので注意が必要である。

格子欠陥を持つ微粒子によって構成される島状膜の光プラズマ共鳴吸収スペクトルを微分スペクトル測定によって詳しく調べた結果、ピークサイズが直径約70Å以上のとき、従来の光プラズマ共鳴吸収の側に新たな吸収が存在することを見出した。新たな吸収へのSiO₂コーティング効果、アニール効果、サイズ効果、硫化の影響などを調べた。その結果新たな吸収は、電子密度の低い粒界領域の存在によって電子密度が低下した微粒子の光プラズマ共鳴吸収によって説明することができた。

新たな吸収はピークサイズが直径約70Å以上のときに見出されるので、ピークサイズがこの値以上の島状膜は、電子密度が低下した微粒子を含む可能性があるものとして取り扱われなければならないように思われる。低電子密度微粒子とバルク電子密度微粒子によって構成される島状膜の光プラズマ共鳴吸収に対する式を導出した。この式によって、測定される吸収スペクトルと比較的よく一致するスペクトルを得ることができた。

これまで明らかにされていなかった蒸着微粒子内伝導電子の挙動へのサイズ効果や格子欠陥の影響が本研究により明らかにされた。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⁶⁸⁾。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。

微粒子の電子物性は、伝導電子によるものばかりでなく束縛電子によるものも重要である。最近、束縛電子の挙動へのサイズ効果も研究され始めており^{21, 22)}、電子物性全般に対する理解が深まりつつある。

謝辞

本研究を論文としてまとめるにあたり、終始懇切なる御指導と御助言を賜った静岡大学電子工学研究所 山田祥二教授、静岡大学工学部 小林純一教授、藤田郁夫教授、静岡大学電子工学研究所 石川賢司 助教授に慎んで感謝いたします。本研究の計画、遂行にあたり、終始懇切なる御指導、御教示を賜った静岡大学電子工学研究所 山口十六夫 助教授に慎んで謝意を表します。山口十六夫助教授には、研究に挫折しかけた折には多大の激励をいただきました。重ねて感謝いたします。

有益な御助言を賜り、また、有益な討論をしていただいた旭川医科大学 星野了介名誉教授、谷本光穂教授に心より感謝いたします。

本研究の一部は、旭川医科大学実験実習機器センターに設置された電子顕微鏡を用いて行なわれました。同装置の性能保持に日夜努力をし、本研究に使用中全面的に協力をして下さった宮川清志技官に厚く御礼を申し上げます。

付録

I 金属微粒子の光プラズマ共鳴吸収

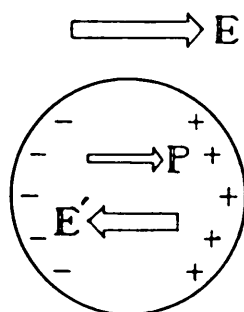
金属内伝導電子はイオン殻とともにプラズマを形成している。バルク金属の場合、伝導電子密度が位置的に不均衡であるとき電荷分布の平衡が乱れて空間電荷が発生し、それによって生じた電場によって伝導電子集団の運動に対して復旧力が働くのでプラズマ振動が起こる。このときの振動数(プラズマ振動数： ω_p)は電子密度(n)と電荷(e)および電子質量(m)によってきまり、次式であたえられる⁵⁷⁾。

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi ne^2}{m} \right)^{1/2} \quad (\text{A I. 1})$$

通常の金属では ω_p は紫外域にある。このプラズマ振動は伝導電子の粗密による振動、すなわち縦波であるから横波である光のような電磁波とは相互作用できない。光の波長に比べて十分に小さい金属微粒子の場合、光の電場は静電場とみなされる。このとき光の電場によって微粒子は分極して双極子を生じる(図A I -1参照)。そして微粒子の表面に現われる分極電荷によって微粒子内には反電場が発生し、それによって伝導電子集団の運動に対して復旧力が働くようになるのでプラズマ振動が起こる。すなわち微粒子内伝導電子のプラズマ振動は光と相互作用する。

図A I - 1

E : 外場
P : 双極子
E' : 反電場



例として真空中に浮かぶ微粒子を考えてみる。静電場中にある微粒子の分極率 α は次式で与えられる⁶⁹⁾。

$$\alpha = \frac{(\epsilon_i - 1)\epsilon_0}{1 + f(\epsilon_i - 1)} \quad (\text{A I. 2})$$

ϵ_0 は真空の誘電率である。fは微粒子の反電場係数であり微粒子の形状に依存して0と1の間の値をとる。球形の場合は1/3である。 $\epsilon_i (= \epsilon_{i1} - i\epsilon_{i2})$ は微粒子の内部の誘電率であるが、Drudeの自由電子論を使用すると次式で記述される。

$$\begin{aligned} \epsilon_i &= \epsilon_{i1} - i\epsilon_{i2} \\ &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - i\omega_\tau)} \\ &\sim 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} - i\frac{\omega_p^2}{\omega^3}\omega_\tau \\ &\quad (\omega^2 \gg \omega_\tau^2) \end{aligned} \quad (\text{A I. 3})$$

ω は光の角振動数であり、 ω_τ は伝導電子の緩和振動数である。

(A I. 3)を(A I. 2)に代入すると

$$\alpha = \frac{\epsilon_0 \omega_p^2}{(f\omega_p^2 - \omega^2) - i\omega\omega_\tau} \quad (\text{A I. 4})$$

となる。光吸収に比例するこの虚数部分は $\omega \sim (f)^{1/2}\omega_p$ にピークを持つ。これが微粒子の光プラズマ共鳴吸収である。f < 1なので、微粒子になることにより紫外域にあったプラズマ振動が可視域に移ることになる。

II 島状膜の光プラズマ共鳴吸収^{70, 71)}

島状膜は微粒子が基板上に2次元的に分布した系である。その光プラズマ共鳴吸収は膜を構成する微粒子にプラズマ振動が誘起されるために生じる。この吸収は、微粒子が基板と接触していることや微粒子間には双極子相互作用が働くことなどの影響を受けている。したがって、この吸収の解析から微粒子内伝導電子の知見を得るためには、これらの影響を考慮しなければならない。

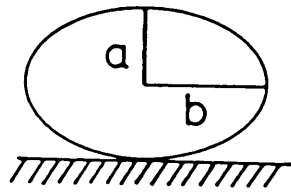
II. 1 局所場と分極

光と微粒子の相互作用を論ずるとき微粒子形状として、しばしば回転楕円体またはその特殊な場合の球が仮定される。これは、それ以外の形状では分極率の計算が容易でないことと、普通は光の波長よりも十分小さい微粒子を取り扱うので、微粒子が複雑な形状を持っていても等価な双極子モーメントを持った回転楕円体で置換えられることによる。

本研究で扱うような、非晶質基板上で成長する微粒子の形状は、基板面に平行な方向には等方的と考えられるが、基板面に垂直な方向は平行な方向と等価ではないので、回転軸が基板面に垂直な回転楕円体で置換えるのは妥当と考えられる。これ以降、島状膜は同一形状、同一サイズの回転楕円体微粒子によって構成されているものとする。

回転楕円体の反電場係数は回転軸に平行および垂直方向で異なることを考慮すると、回転楕円体の単位体積あたりの分極率は次式で与えられる⁶⁹⁾。

$$\alpha_{\parallel, \perp} = \frac{(\epsilon_i - \epsilon_1)\epsilon_0}{1 + f_{\parallel, \perp}(\epsilon_i - \epsilon_1)/\epsilon_1} \quad (\text{AII. 1})$$



$$r = b/a$$

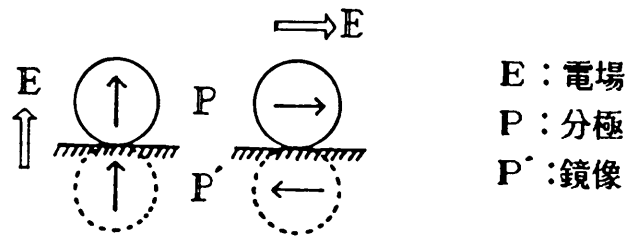
$$e = (r^2 - 1)^{1/2}$$

$$f_{\perp} = (e - \tan^{-1} e)(1 + e^2)/e^3$$

$$2f_{\parallel} + f_{\perp} = 1$$

図AII-1 回転楕円体の軸比(r)と反電場係数(f)。

ϵ_i と ϵ_1 は、それぞれ微粒子の内部および外部の誘電率であり、 ϵ_0 は真空の誘電率である。 $f_{\parallel, \perp}$ は微粒子の反電場係数である。添字の \parallel と \perp は、それぞれ基板面に平行、垂直な電場の成分に対するものを表している(図AII-1参照)。(AI.2)は(AII.1)で $\epsilon_1=1$ の場合に相当する。



図AII-2 分極とその鏡像。

微粒子の分極は次式で与えられる。

$$P_{\parallel, \perp} = \alpha_{\parallel, \perp} V E_{\parallel, \perp} \quad (\text{AII. 2})$$

V は微粒子体積であり、 E_i は局所場である。局所場は外場と付加電場の和であるが、島状膜の場合、付加電場を生じる原因は二つある。一つは、微粒子の分極と基板表面に生じたその鏡像の間の相互作用である(図AII-2参照)。もう一つは微粒子間の双極子相互作用である。

分極 P とその鏡像 P' の間の鏡像効果による付加電場 $E_a(P')$ は次式で与えられる⁷⁰⁾。

$$P' = -P \frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \quad (\text{AII. 3})$$

$$E_{a\parallel}(P'_{\parallel}) = - \frac{\alpha_{\parallel} V E_{l\parallel}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1 h^3} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \quad (\text{AII. 4})$$

$$E_{a\perp}(P'_{\perp}) = - \frac{2\alpha_{\perp} V E_{l\perp}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1 h^3} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \quad (\text{AII. 5})$$

ϵ_3 は基板の誘電率であり、 h は P と P' の間の距離である。微粒子間双極子相互作用による付加電場 $E_a(P)$ は次式で与えられる⁷⁰⁾。

$$E_{a\parallel}(P_{\parallel}) = \frac{\alpha_{\parallel} V E_{l\parallel}}{4\epsilon_0\epsilon_1} \frac{\epsilon_1}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \frac{\pi^2}{3a^3} \quad (\text{AII. 6})$$

$$E_{a\perp}(P_{\perp}) = - \frac{\alpha_{\perp} V E_{l\perp}}{4\epsilon_0\epsilon_1} \frac{2\epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \frac{\pi^2}{3a^3} \quad (\text{AII. 7})$$

(AII.6)と(AII.7)は、微粒子間の平均距離を a と仮定して注目する微粒子の位置を原点にとったとき、原点から ma の距離には $2\pi m$ 個の微粒子があると仮定して、整数 m を1から無限大まで変えたときの双極子相互作用に基づいている。

局所場 E_l は外場 E_0 と付加電場 $E_a(P')$ 、 $E_a(P)$ の和であるから

$$E_l = E_0 + E_a(P') + E_a(P) \quad (\text{AII. 8})$$

と書ける。(AII.8)に(AII.4)–(AII.7)を代入して整理すると局所場は次の様になる。

$$E_{i \parallel, \perp} = \frac{E_{0i \parallel, \perp}}{1 + \alpha_{i \parallel, \perp} \beta_{i \parallel, \perp}} \quad (\text{AII. 9})$$

ただし

$$\beta_{\parallel} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_1} \left\{ \frac{V}{4\pi h^3} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} - \frac{\pi^2}{24} \frac{2\varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \frac{d_w}{a} \right\}$$

$$\beta_{\perp} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_1} \left\{ \frac{V}{2\pi h^3} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} + \frac{\pi^2}{12} \frac{2\varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \frac{d_w}{a} \right\}$$

(AII. 10)

$d_w (= V/a^2)$ は微粒子を一様にならしたときの平均膜厚であり質量膜厚と呼ばれる。

(AII.1), (AII.9), (AII.10)を(AII.2)に代入して整理すると次式が得られる。

$$P_{i \parallel, \perp} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1 V E_{0i \parallel, \perp}}{F_{i \parallel, \perp} + \varepsilon_1 / (\varepsilon_i - \varepsilon_1)} \quad (\text{AII. 11})$$

ただし

$$F_{\parallel} = f_{\parallel} + \frac{V}{4\pi h^3} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} - \frac{\pi^2}{24} \frac{2\epsilon_1}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \frac{d_w}{a} \quad (\text{AII. 12})$$

$$F_{\perp} = f_{\perp} + \frac{V}{2\pi h^3} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} + \frac{\pi^2}{12} \frac{2\epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \frac{d_w}{a}$$

このFは有効反電場係数と呼ばれる。

有効分極率 χ を次式で定義する。

$$P_{\parallel,\perp} = \chi_{\parallel,\perp} \epsilon_0 V E_0 \quad (\text{AII. 13})$$

(AII.11)の $P_{\parallel,\perp}$ を代入すると

$$\chi_{\parallel,\perp} = \frac{\epsilon_1}{F_{\parallel,\perp} + \epsilon_1 / (\epsilon_1 - \epsilon_1)} \quad (\text{AII. 14})$$

II. 2 仮想均質膜の有効誘電率

光の波長にくらべて十分に小さい微粒子よりなる分散系の光学的性質は、ある有効誘電率を持つ一様媒質とみなして取り扱える。島状膜は光の波長程度の領域内に多数の微粒子が存在するので、ある有効誘電率を持った均質平行平面膜とみなすことができる。

(AII.13)で与えられる有効分極率を持つ微粒子によって構成される

島状膜を仮想均質平行平面膜とみなしたときの有効誘電率 ε を求めてみる。先に述べた様に、回転楕円体の反電場係数は基板面に平行な方向と垂直な方向では異なる。したがって仮想均質膜の有効誘電率も基板面に平行な方向と垂直な方向では異なる値をとるので、仮想膜は光学軸が膜面に垂直な一軸異方性である。

仮想均質膜内の電場を $E_{i,\perp}$ とすると、誘電変位 D を定義する二つの式

$$D_{i,\perp} = \varepsilon_{i,\perp} \varepsilon_0 E_{i,\perp} \quad (\text{AII. 15})$$

$$D_{i,\perp} = \varepsilon_1 \varepsilon_0 E_{i,\perp} + N P_{i,\perp}$$

から

$$(\varepsilon_{i,\perp} - \varepsilon_1) \varepsilon_0 E_{i,\perp} = N P_{i,\perp} \quad (\text{AII. 16})$$

N は微粒子数密度である。

(AII.13) を (AII.16) に代入すると

$$(\varepsilon_{i,\perp} - \varepsilon_1) E_{i,\perp} = q \chi_{i,\perp} E_{0i,\perp} \quad (\text{AII. 17})$$

$q (= NV)$ は充填率である。

境界面での電位と D の連続性より

$$E_{i\parallel} = E_{0i\parallel}, \quad \varepsilon_{\perp} E_{\perp} = \varepsilon_1 E_{0\perp}$$

なので、(AII.17)は次の様になる⁷⁰⁾。

$$\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_1 = q\chi_{\parallel} \quad (\text{AII. 18})$$

$$(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_1)\varepsilon_1/\varepsilon_{\perp} = q\chi_{\perp}$$

II. 3 仮想均質膜のエネルギー透過率

本研究では、ダブルビーム分光光度計を使用して、垂直入射に対してのエネルギー透過率を測定して島状膜の光プラズマ共鳴吸収を調べた。

仮想均質膜の場合、垂直入射に対してのエネルギー透過率は次式で与えられる^{10, 70)}。

$$T = \frac{1}{1 + \frac{2}{n_0 + n_3} \frac{2\pi d}{\lambda} \text{Im}(\varepsilon_{\parallel})} \quad (\text{AII. 19})$$

$n_0, n_3 (= \varepsilon_3^{1/2})$ は、それぞれ光の入射媒体と基板の屈折率であり、 λ は光の波長である。 d は光学的膜厚であり、 d_w, q と次の関係にある。

$$q = d_w/d$$

(AII.19)は、一軸異方性薄膜に対しての透過率の式中の誘電率として(AII.18)の仮想均質膜の誘電率を使用したものである。

II. 4 共鳴振動数(共鳴波長), 半値幅, 吸収ピーク

(AII.19)の分母の第2項は吸収スペクトルを与えるが、この項を次の

様に変形する^{10.45)}。

$$\begin{aligned}
 A(\omega) &= \frac{2}{n_0 + n_3} \frac{2\pi d}{\lambda} \operatorname{Im}(\varepsilon_{11}) \\
 &= \frac{2\varepsilon_1}{n_0 + n_3} \frac{d_{\omega}}{c} \omega \frac{\Delta g}{(F_{11} + g)^2 + (\Delta g)^2} \quad (\text{AII. 20})
 \end{aligned}$$

c は光の速さである。 g と Δg は ε_i と次の様に関係づけられる^{10.45)}。

$$g + i\Delta g = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_i - \varepsilon_1} \quad (\text{AII. 21})$$

共鳴振動数 ω_R は次の条件によってきまる。

$$F + g = 0 \quad (\text{AII. 22})$$

Drudeの自由電子論による誘電率(AI.3)を使用すると、(AII.21)と(AII.22)より

$$\begin{aligned}
 \omega_R &= \left[\frac{F}{\varepsilon_1 + (1 - \varepsilon_1)F} \right]^{1/2} \omega_P \quad (\text{AII. 23}) \\
 &\quad (\varepsilon_{i1}^2 \gg \varepsilon_{i2}^2)
 \end{aligned}$$

共鳴波長は次式により与えられる。

$$\lambda_R = 2\pi c / \omega_R$$

ω_R 付近において Δg の変化はゆるやかなので、 ω_R において $F+g$ を級数

展開して(AII.20)をさらに次の様に変形する。

$$A(\omega) = \frac{2\varepsilon_1}{n_0 + n_3} \frac{d_{\omega}}{c} \omega_R \frac{\Delta g}{\beta^2(\omega - \omega_R)^2 + (\Delta g)^2} \quad (\text{AII. 24})$$

この式中で Δg は $\omega = \omega_R$ に対しての値であり， β は次式で与えられる。

$$\beta = \left. \frac{\partial g}{\partial \omega} \right|_{\omega = \omega_R} \quad (\text{AII. 25})$$

(AII.21)，(AII.24)，(AII.25)よりAの半値幅は次の様に与えられる。

$$2\Delta\omega = 2 \frac{\Delta g(\omega_R)}{|\beta|} = \frac{\varepsilon_2(\omega_R)}{|\gamma|} \quad (\text{AII. 26})$$

$$\gamma = \left. \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \omega} \right|_{\omega = \omega_R}$$

$$(\varepsilon_{i1}^2 \gg \varepsilon_{i2}^2)$$

Drudeの自由電子論による誘電率(AI.3)を使用すると吸収ピーク A_p と半値幅 $2\Delta\omega$ は(AII.20)，(AII.21)，(AII.26)より次式で与えられる。

$$A_p = \frac{2\varepsilon_1}{n_0 + n_3} \frac{d_{\omega}}{c} \omega_R \frac{1}{\Delta g(\omega_R)}$$

$$= \frac{2}{n_0 + n_3} \frac{d_{\omega}}{c} \left[(1 - \varepsilon_1) \frac{\omega_R^2}{\omega_P^2} - 1 \right]^2 \frac{\omega_P^2}{\omega\tau}$$

$$2\Delta\omega = \omega\tau \quad (\text{AII. 27})$$

(AII.23)と(AII.27)の ω_R と ω_τ を用いて(AII.24)を書き直すと

$$A(\omega) = C \frac{\omega^2 \omega_\tau}{(\omega_R^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \omega_\tau^2} \quad (\text{AII. 28})$$

となる。ただし

$$C = \frac{2}{n_0 + n_3} \frac{d_w}{c} \left[(1 - \varepsilon_1) \frac{\omega_R^2}{\omega_P^2} - 1 \right]^2 \omega_P^2$$

A_p に対応する透過率の極小値を T_p とすると

$$T_p = \frac{1}{1 + A_p} \quad (\text{AII. 29})$$

である。 A_p の1/2に対応する透過率を $T_{1/2}$ とすると

$$T_{1/2} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} A_p}$$

である。(AII.29)の A_p を代入すると

$$T_{1/2} = \frac{2}{\frac{1}{T_p} + 1} \quad (\text{AII. 30})$$

となる。

測定した透過率スペクトルから A_p と半値幅を求めるときには(AII.29)と(AII.30)に基づいた。

II. 5 半値幅とサイズ効果

バルク金属の場合，伝導電子の散乱源はフォノン，電子間斥力，格子欠陥であり，その緩和振動数 $\omega_{\tau, \text{bulk}}$ は緩和時間 τ_{bulk} ，平均自由行程 l_{bulk} と次のような関係にある⁵³⁾。

$$\begin{aligned}\omega_{\tau, \text{bulk}} &= \tau_{\text{bulk}}^{-1} \\ &= \tau_{ep}^{-1} + \tau_{el}^{-1} + \tau_{ee}^{-1} \quad (\text{AII. 31})\end{aligned}$$

$$l_{\text{bulk}} = v_F \cdot \tau_{\text{bulk}}$$

τ_{ep} ， τ_{el} ， τ_{ee} は，それぞれフォノン散乱，格子欠陥散乱，電子間散乱による緩和時間であり， v_F はフェルミ速度である。

$\omega_{\tau, \text{bulk}}$ の値は次式で与えられる^{44, 72)}

$$\omega_{\tau, \text{bulk}} = 0.0274 \times 10^{15} \text{s}^{-1} + 0.0105 \omega \quad (\text{AII. 32})$$

第1項はフォノン散乱と格子欠陥散乱によるものであり，第2項は電子間散乱によるものである。

古典的サイズ効果(第4章参照)では，球形微粒子内の伝導電子の緩和振動数は次式で与えられる^{12, 13)}。

$$\omega_{\tau} = \tau^{-1} = \omega_{\tau, \text{bulk}} + v_F/R \quad (\text{AII. 33})$$

τ は微粒子内伝導電子の緩和時間である。 R は微粒子の半径である。 v_F/R は微粒子表面での散乱からの寄与であるが，表面での散乱は非弾性

散乱とみなされている。(AII.27)と(AII.33)より、半値幅はサイズの減少とともに増加することがわかる。

$$2\Delta\omega = \omega_{\tau, \text{bulk}} + v_F/R \quad (\text{AII. 34})$$

量子的サイズ効果(第4章参照)では、微粒子の誘電率 $\epsilon_i = \epsilon_{i1} - i\epsilon_{i2}$ の ϵ_{i1} はDrudeの自由電子論によるものと同じである。しかし ϵ_{i2} は次のように表わされる¹⁴⁾。

$$\epsilon_{i2} = \epsilon_{2, \text{bulk}} + \epsilon_{2, s}(\omega, R) \quad (\text{AII. 35})$$

$\epsilon_{2, \text{bulk}}$ は、Drudeの自由電子論による誘電率(AI.3)において ω_{τ} を $\omega_{\tau, \text{bulk}}$ としたときの虚数部である。 $\epsilon_{2, s}(\omega, R)$ は量子力学的に次のように表わされる¹⁴⁾。

$$\epsilon_{2, s}(\omega, R) = \frac{32e^2 g(\nu)}{\pi^3 \hbar \omega R} \quad (\text{AII. 36})$$

$$g(\nu) = \frac{1}{\nu^3} \int_{\nu_0}^1 [x^3(x + \nu)]^{1/2} dx$$

$$\nu = \frac{\hbar\omega}{E_F}$$

ν_0 は次式で与えられる。

$$\nu_0 = \begin{cases} 1 - \nu & (\nu < 1) \\ 0 & (\nu > 1) \end{cases}$$

量子的サイズ効果による半値幅は(AII.26), (AII.35), (AII.36)より

$$2\Delta\omega(\text{Quantum}) = \omega_{\tau, \text{bulk}} + \frac{32e^2}{\pi^3\hbar} \left(\frac{\omega_R}{\omega_P} \right)^2 \frac{g(\nu_R)}{R}$$

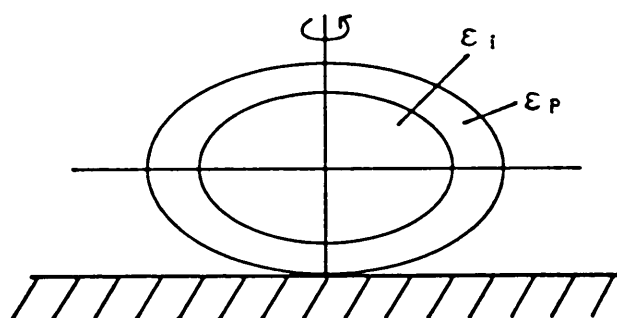
(AII. 37)

となる。 ν_R は ω_R に対応している。サイズが減少するとともに増加するという点では古典的サイズ効果と同じである。

古典的サイズ効果による半値幅を(AII.37)の半値幅で置換えるとき, (AII.28)は量子的サイズ効果のときにも成立する。

III 誘電体殻形成と誘電率の変化

微粒子を空気中に取り出すとき, 吸着層あるいは化合物層によって覆われる。このときの誘電率の変化は, 層を誘電体殻とみなして説明される。簡単のために図AIII-1で見られるように, 同一焦点を持つ二つの回転楕円体が重なったモデルを考える。回転軸は基板面に垂直である。



図AIII-1

このようなモデルに対して有効誘電率は次式で与えられる⁷³⁾。

$$\varepsilon^* = \varepsilon_p \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_p)(mf_p - f_i - m) - \varepsilon_p}{(\varepsilon_i - \varepsilon_p)(mf_p - f_i) - \varepsilon_p} \quad (\text{AIII. 1})$$

ただしこの式は基板面に平行な電場に対する誘電率を表わしている。 ε_i と ε_p は、それぞれ微粒子と誘電体殻の誘電率である。 f_i と f_p は、それぞれ基板面に平行な内側と外側の回転楕円体の反電場係数である。 m は、誘電体殻体積の誘電体殻によって覆われた微粒子体積(誘電体殻体積と微粒子体積の和)に対する比である。(AII.21)中の ε_i の代りに ε^* を使用することによって吸着層の影響を知ることができる。

吸着層が O_2 や H_2O であるときには ε_p は実数となる。このとき半値幅は吸着層の形成によって影響を受けない。空気中に含まれるイオウや硫化物によってAg微粒子表面に Ag_2S 層が形成される場合にも(AIII.1)が適用できるが、 ε_p を複素誘電率として取り扱わねばならない³⁴⁾。このときには第6章(図6-3)で示したように半値幅は増加する。通常の空気中では0.6A/hの成長速度でAg連続薄膜上に Ag_2S 層が形成される³²⁾。本研究では、空気中に取り出してから約15分以内に光吸収測定を行なったが、0.6A/hの成長速度を適用すると Ag_2S 層の厚さは約0.15A以下となり非常に薄い。したがって Ag_2S 層の形成は無視できる。

IV 伝導電子のエネルギーレベルのサイズ依存⁷⁴⁾

微粒子のように小さい系の中の伝導電子のエネルギーレベル間隔を見積るために、有限な領域に閉じ込められた自由電子を考えてみる。長さ L の1次元領域に N 個の自由電子が存在するとき、フェルミ面におけるエネルギーレベル E_F は次のように表わされる。

$$E_F = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2mL^2}$$

n はフェルミ面での量子数であり、 $N = 2n$ である。 m は電子の質量である。したがって、フェルミ面でのエネルギーレベル間隔 ΔE は、

$$\Delta E \sim \frac{\pi^2 \hbar^2 n}{mL^2} = \frac{4E_F}{N}$$

となる。一辺が L の2次元系では、

$$E_F = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2)$$

なので

$$\Delta E \sim \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \sim \frac{E_F}{N}$$

となる。

3次元系では、微粒子半径が a の球の場合、エネルギーレベルの分布は本質的には2次元であり、レベル間隔は

$$\Delta E \sim \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \sim \frac{E_F}{N^{2/3}}$$

となる。

参考文献

- 1) 市川 勝:超微粒子(固体物理,別冊特集号,アグネ,1975).p.43.
- 2) 田崎 明:応用物理 53(1984)942.
- 3) S.C.Chang:J.Vac.Sci.Technol.A1(2)(1983)296.
- 4) 例えば 金原 繁,藤原英夫:薄膜(裳華房).
- 5) 山口十六夫,高橋秀年,須藤彰良:応用物理 47(1978)893.
- 6) J.C.Maxwell-Garnett:Phil.Trans.Roy.Soc.A(203)(1904)385,
A(205)(1906)237.
- 7) E.David:Z.Phys.114(1939)389.
- 8) H.Schopper:Z.Phys.130(1951)564.
- 9) S.Yamaguchi:J.Phys.Soc.Jpn.15(1960)1577,17(1962)184.
- 10) T.Yamaguchi,S.Yoshida and A.Kinbara:Thin Solid Films,
21(1974)173.
- 11) J.Euler:Z.Phys.137(1954)318.
- 12) A.V.Karlsson and O.Beckman:Solid State Commun.5(1967)795.
- 13) W.Kleemann:Z.Phys.215(1968)113.
- 14) A.Kawabata and R.Kubo:J.Phys.Soc.Jpn.21(1966)1765.
- 15) R.H.Doremus:J.Chem.Phys.40(1964)2389,42(1965)795.
- 16) U.Kreibig and C.V.Fragstein:Z.Phys.224(1969)307.
- 17) U.Kreibig:J.Phys.F 4(1974)999.
- 18) U.Kreibig:Z.Phys.B 31(1978)39.
- 19) R.H.Doremus:J.Appl.Phys.37(1966)2775.
- 20) M.H.Jacobs,D.W.Pashley and M.J.Stowell:Philos.Mag.
13(1966)129.
- 21) T.Yamaguchi,M.Ogawa,H.Takahashi,N.Saito and E.Anno:Surf.Sci.

129(1983)232.

- 22) T.Yamaguchi, M.Takiguchi, S.Fujioka, H.Takahashi and E.Anno:
Surf.Sci.138(1984)449.
- 23) E.Anno and R.Hoshino:Surf.Sci.144(1984)567.
- 24) E.Anno and R.Hoshino:J.Phys.Soc.Jpn.51(1982)1185.
- 25) E.Anno and R.Hoshino:J.Phys.Soc.Jpn.50(1981)1209.
- 26) E.Anno and R.Hoshino:Solid State Commun.52(1984)271.
- 27) E.Anno:J.Opt.Soc.Am.B.3(1986)194.
- 28) 安達公一,石原信一,岡田正和,小野昭成,田辺良美,四本晴夫:
電子顕微鏡利用の基礎(共立出版).
- 29) S.Yoshida, T.Yamaguchi and A.Kinbara:J.Opt.Soc.Am.61(1971)62.
- 30) E.D.Hondros:Acta Metall.16(1968)1377.
- 31) 例えば B.E.Sundquist:Acta Metall.12(1964)67.
- 32) D.K.Burge, J.M.Bennett, R.L.Peck and H.E.Bennett:Surf.Sci.
16(1969)303.
- 33) H.E.Bennett, R.L.Peck, D.K.Burge and J.M.Bennett:J.Appl.Phys.
40(1969)3351.
- 34) S.Yoshida, T.Yamaguchi and A.Kinbara:J.Opt.Soc.Am.
61(1971)463.
- 35) J.S.Vermaak, C.W.Mays and D.Kuhlmann-Wilsdorf:Surf.Sci.
12(1968)128.
- 36) J.S.Vermaak and D.Kuhlmann-Wilsdorf:J.Phys.Chem.
72(1968)4150.
- 37) H.Udin:Metal Interfaces(Am.Soc.Metals, Metals Park, OH, 1952)
p.114.

- 38) G.C.Eotvos:Wiedemann Ann.27(1886)452.
- 39) H.J.Wassermann and J.S.Vermaak:Surf.Sci.22(1970)164.
- 40) P.Benjamin and C.Weaver:Proc.R.Soc.London A 254(1960)163.
- 41) J.Perrin and R.Faure:Compt.Rend.(Paris)262B(1966)433.
- 42) H.Jaeger,P.D.Mercer and R.G.Sherwood:Surf.Sci.13(1969)349.
- 43) R.Kubo:Polarisation,Matiere et Rayonnement,ed.D.A.Kastler
(Press Universite de France,Paris,1969)p.325.
- 44) D.C.Skillman:J.Opt.Soc.Am.61(1971)1264.
- 45) T.Yamaguchi,S.Yoshida and A.Kinbara:Thin Solid Films.
18(1973)63.
- 46) T.Yamaguchi,S.Yoshida and A.Kinbara:J.Opt.Soc.Am.
64(1974)1563.
- 47) R.Kubo:J.Phys.Soc.Jpn.17(1962)975.
- 48) T.Yamaguchi,M.Sakai and N.Saito:Phys.Rev.B 32(1985)2126.
- 49) J.M.Dickey and A.Paskin:Phys.Rev.B 1(1970)851.
- 50) T.Fujita,K.Ohshima and T.Kuroishi:J.Phys.Soc.Jpn.40(1976)90.
- 51) R.N.Gurzhi:Sov.Phys-JETP 8(1959)673.
- 52) American Institute of Physics Hand Book, ed.D.E.Gray
(McGraw-Hill,New York,1972)3rd ed.
- 53) 例えば T.Hollstein,U.Kreibig and F.Leis:Phys.Status Solidi b
82(1977)545.
- 54) J.K.Howard,R.F.Lever,P.J.Smith and P.S.Ho:
J.Vac.Sci & Technol.13(1976)68.
- 55) D.Gupta and P.S.Ho:Thin Solid Films 72(1980)399.
- 56) J.M.Bennett,J.L.Stanford and E.J.Ashley:J.Opt.Soc.Am.

- 60(1970)224.
- 57) 黒沢達美:物性論(裳華房)
- 58) J.D.Baird:J.Nucl.Energy Part A 11(1960)81.
- 59) J.R.Sambles:Solid State Commun.49(1984)343.
- 60) I.Esterman and T.Schlesinger:J.Appl.Phys.41(1970)2820.
- 61) P.M.Th.M.van Attekum,P.H.Woerlee,G.C.Verkade
and A.A.M.Hoeben:Phys.Rev.B 29(1984)645.
- 62) E.I.Tochitskii and N.M.Belyavskii:Phys.Status Solidi a
61(1980)k21.
- 63) S.P.Chizhik,N.T.Gladkikh,L.K.Grigor'eva and R.N.Kuklin:
Sov.Phys.-Solid State 26(1984)920.
- 64) O.Hunderi and H.P.Myers:J.Phys.F 3(1973)683.
- 65) O.Hunderi:Phys.Rev.B 7(1973)3419.
- 66) この移動は、例えば10)のような文献にみられる実験データと
共鳴波長の式より知ることができる。
- 67) R.S.Sennett and G.D.Scott:J.Opt.Soc.Am.40(1950)203.
- 68) 吉田貞史,権田俊一:応用物理 50(1981)385.
- 69) ランダウ,リフシッツ:電磁気学 I (井上他訳,東京図書)p.55.
- 70) 山口十六夫,高橋秀年,須藤彰良:静岡大学電子工学研究所研究報告
13(1978)1.
- 71) T.Yamaguchi,H.Takahashi and A.Sudou:J.Opt.Soc.Am.
68(1978)1039.
- 72) H.Ehrenreich and H.R.Philipp:Phys.Rev.128(1962)1622.
- 73) R.R.Bilboul:Br.J.Appl.Phys.2(1969)921.
- 74) 久保亮五,川畑有郷:日本物理学会誌 23(1968)718.