

|         |   |
|---------|---|
| 氏名・(本籍) | いち　　かわ　　とし　　ひろ<br>市　川　禎　宏                 |
| 学位の種類   | 理　学　博　士                                   |
| 学位記番号   | 理　第　4　4　4　号                               |
| 学位授与年月日 | 昭和49年11月27日                               |
| 学位授与の要件 | 学位規則第5条第2項該当                              |
| 最終学歴    | 東北大学大学院理学研究科<br>(修士課程)物理学専攻修了             |
| 学位論文題目  | 電子回折の動径分布解析による低温蒸着<br>非晶質薄膜の構造の研究         |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教授 小川　四郎<br>教授 渡辺伝次郎<br>助教授 田中　通義 |

## 論　文　目　次

### 第一部 概　要

#### 第一章 序　論

#### 第二章 回転セクター付き電子回折カメラの製作

#### 第三章 動径分布解析

#### 第四章 テルル非晶質薄膜内の原子の短範囲秩序配列

#### 第五章 ガリウム非晶質薄膜内の原子の短範囲秩序配列

#### 第六章 鉄およびニッケル非晶質薄膜内の原子の短範囲秩序配列

#### 第七章 考　察

### 第二部 論　文

#### 総　括

#### 謝　辞

# 論文内容要旨

## § 1 序 論

近年、原子配列に周期性のない非晶質体の物理的性質が実験的にも理論的にも興味ある問題となってきた。原子に大きさがあることや隣接した原子と化学結合をしようとするために非晶質体においても原子の並びに短範囲秩序が存在し、物理的性質に大きな影響を与えている。

藤目らによって低温蒸着法は多くの元素で非晶質体を作り得る方法であることが示されているが出来た非晶質体の短範囲秩序の本性は現在迄ほとんど明らかにされていない。

互いの安定相の原子配列が異っている次の4つの物質の非晶質膜を低温蒸着によって作り、電子回折の動径分布解析法を用いてそれらの非晶質膜内の原子配列の短範囲秩序を結晶のものと関連させて解析した。

- (1)高分子鎖の集合体とみなせる三方晶構造をとるテルル
- (2)対称性の低い斜方晶構造をとるガリウム
- (3)体心立方構造の遷移金属である鉄
- (4)面心立方構造の遷移金属であるニッケル

## § 2 実験方法および解析方法

$10^{-6} - 10^{-7}$  Torrの真空度の電子回折装置内でテルル、ガリウム、鉄、ニッケルを液体ヘリウムで冷却した下地上に蒸着し、非晶質膜を作った。本研究のために製作した回転セクターを使用して、そのままの状態で電子顕微鏡用写真フィルムに広い散乱角にわたる電子回折強度を得た。

回折強度から分子干渉強度を抜き出し、数値的に一次元フーリエ変換を行い、動径分布関数を求めた。

## § 3 研究結果

### (1)非晶質テルルの短範囲秩序

低温下地上に真空蒸着して作った非晶質テルル膜は散漫なハロー図形を与える。その電子回折強度から求めた $W(r) (= \rho(r)/\rho_0)$ 、 $\rho(r)$ は二体分布関数、 $\rho_0$ は平均密度である。)の特徴は常圧下の安定相の三方晶テルルの微結晶から計算した $W(r)$ では説明出来ない。従って非晶質テルルの微結晶の集合ではない。

動径分布関数のピークを各近接原子によるものとして平均原子間距離と平均配位数を求め、三方晶テルルの値と関連させて解析した。その結果、非晶質テルルでは原子は隣接原子と三方晶テルルの鎖内結合距離より僅か短い距離で結合し、平均約10個の原子からなる鎖を形成していることがわかった。更に、それらの鎖は乱雑に積み重なり、鎖間結合距離は三方晶のものより大きくなっているが、鎖端原子と他の鎖内の原子との結合距離は特異なもので上記の鎖間

結合距離より短いことがわかった。

## (2) 非晶質ガリウムの短範囲秩序

低温下地上に真空蒸着して作ったガリウム膜は散漫なハローからなる回折図形を与える。この膜を加熱昇温すると約 103 K で  $\beta$  ガリウムに変態した。散漫なハロー図形から  $W(r)$  を求め、人為的に大きな熱振動を与えて乱した  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  ガリウムや面心正方, 体心立方, 稠密六方構造のガリウムから計算した  $W(r)$  と比較した。乱された  $\beta$  ガリウムの  $W(r)$  の特徴はガリウム膜の  $W(r)$  のものに良く似ていたが, 他の構造の  $W(r)$  の特徴はこれと異なっていた。この乱された  $\beta$  ガリウムの最近接原子の平均二乗変位は  $\alpha$  ガリウムのデバイ温度から見積った値の 2 倍程度であったが, それより離れた近接原子の平均二乗変位が  $\alpha$  ガリウムの値より十数倍以上も大きかったので, 低温蒸着ガリウム膜は  $\beta$  ガリウムの微結晶の集合ではなく, 短範囲秩序が著しく乱れた  $\beta$  ガリウムのものに近い非晶質状態であると結論された。

## (3) 非晶質鉄およびニッケルの短範囲秩序

低温下地上に真空蒸着した鉄やニッケルは散漫なハローからなる回折図形を与える。この回折図形から求めた  $W(r)$  の特徴は人為的に大きな熱振動を与えて乱した体心立方, 面心立方, 稠密六方, 体心正方, A15 構造の微結晶の  $W(r)$  では満足に説明出来ない。

少数の原子からなる粒子を出発点にして, 新たに来た原子は 3 ケの表面原子と互に接触して正 4 面体もしくは少し歪んだ正 4 面体を形成する場合にのみ表面に席を占めるとして多数の原子からなる粒子を組み上げると, 短範囲秩序は存在するが, 長範囲秩序のない稠密無秩序構造が出来る。この構造の  $W(r)$  は非晶質鉄とニッケルの  $W(r)$  の特徴を驚く程良く再現した。それ故, 非晶質鉄およびニッケルの構造は上記の稠密無秩序構造で良く表現出来ると結論された。

## § 4 低温蒸着非晶質膜内の短範囲秩序に関する考察

低温下地上に飛来した原子は僅かな表面移動をただけで凍結されると考えられる。藤目は低温蒸着によって非晶質状態が出現する理由として, 低温下地上では飛来した原子が即座に凍結されるためであると考えた。そしてそれらの原子の配列状態はかなり面心立方や稠密六方構造の稠密構造に近いと推測した。

しかしながら本研究の結果によると非晶質テルルやガリウムの短範囲秩序はそれぞれ三方晶テルルや  $\beta$  ガリウムのものに近い。また非晶質鉄およびニッケルの短範囲秩序は飛来した原子が出来るだけ多くの表面原子と強く結合しようとして出来たものと考えられる。すなわち低温蒸着によって作られた非晶質体の短範囲秩序は飛来した原子が低温下地上で即座に凍結されて出来た稠密構造に近いものではなく, 飛来原子が表面原子との局所的相互作用によって決った原子配置をとった後そのまま凍結されて出来たものである。

## § 5 本研究の主要点

(1) 回転セクター装置を製作し, 電子回折装置に組み込んだ。

(2) 回転セクター法を用いて分子干渉強度の得られる  $s$  の範囲を大巾に広げ, これ迄のものより信頼性の高い動径分布関数を得ることが出来た。

- (3)低温蒸着によって作った非晶質テルル, ガリウム, 鉄, ニッケルの短範囲秩序を明らかにした。  
(4)低温蒸着によって作った非晶質体の短範囲秩序を決める機構に関して定性的な考察を行った。  
本研究の内容は以下の5編の論文に発表した。

- (1)Electron Diffraction Study on the Structure of Amorphous Films Prepared by Low Temperature Condensation I. Apparatus and Preliminary Results  
By Toshihiro Ichikawa and Shiro Ogawa  
Sci. Rep. Ritu A24, 185-192 (1973).  
(2)Electron Diffraction Study on the Structure of Amorphous Tellurium Film Prepared by Low Temperature Condensation  
By Toshihiro Ichikawa  
J. Phys. Soc. Japan 33 (1972) 1729.  
(3)Electron Diffraction Study of the Local Atomic Arrangement in Amorphous Tellurium Films  
By T. Ichikawa  
phys. stat. sol. (b) 56, 707 - 715 (1973).  
(4)Electron Diffraction Study of the Local Atomic Arrangement in Amorphous Gallium Films  
By T. Ichikawa  
phys. stat. sol. (a) 19, 347 - 356 (1973).  
(5)Electron Diffraction Study of the Local Atomic Arrangement in Amorphous Iron and Nickel Films  
By T. Ichikawa phys. stat. sol. (a) 19, 707-716 (1973).  
phys. stat. sol. (a) 19, 707 - 716 (1973).

なお参考論文として次の4編がある。

- (1)Electron Diffraction Study of Films of Body-Centered Cubic Metals Condensed at Low Temperature  
By Toshihiro Ichikawa and Shiro Ogawa  
Japan. J. appl. Phys. 7, 1318 -1323 (1968).  
(2) Study of Metastable Structure of Pb-Sb Films Condensed at Low Temperature  
By Toshihiro Ichikawa  
Japan. J. appl. Phys. 9, 748-760 (1970).  
(3)Valence Band X-Ray Photoemission Spectrum of Amorphous Tellurium  
By Toshihiro Ichikawa  
J. Phys. Soc. Japan 36, 1213 (1974).

(4)Electron Diffraction Study of the Local Atomic Arrangement in Amorphous  $\text{TiCl}$   
and  $\text{CuCl}$  Films

By T. Ichikawa

phys. stat. sol. (b) 65 (1), 411 - 418 (1974).

## 論文審査の結果の要旨

市川禎宏の行なった研究の目的は低温蒸着法によって作った非晶質薄膜における短範囲秩序の本性を明らかにすることにある。

$10^{-7} - 10^{-8}$  Torrの真空度の電子回折装置内でTe, Ga, Fe及びNiを液体ヘリウムで冷却した下地上に蒸着し、非晶質膜を作成した。実験上特に注意を払ったことは、回転セクターを使用して背景強度をできるだけ減少せしめ、電子顕微鏡用写真フィルム上に広い散乱角にわたって電子回折強度を記録したことである。マイクロフォトメーターを用いてフィルムの黒化度をぬきだし、数値的に一次元フーリエ変換を行ない、動径分布関数を求めた。この関数に存在するピークの位置及び形等を根拠にして非晶質膜における短範囲秩序を明らかにした。得られた結果を下記に要約する。

- (1) 低温下地上に作った非晶質Te膜は散漫なハロー図形を与える。その電子回折強度から求めた  $W(r)$  の特徴は三方晶Teでは説明できない。解析の結果非晶質Teでは原子は隣接原子と三方晶Teの鎖内結合距離より僅かに短い距離で結合し、平均10個の原子より成る短い鎖を形成していることが判明した。これらの鎖は乱雑に積み重なって非晶質膜を形成している。
- (2) 低温下地上に作ったGa膜の与える散漫なハロー図形は103 Kで鋭いデバイ環に変化し、 $\beta$  Gaに転移することを示した。散漫なハロー図形から  $W(r)$  を求め、人為的に大きな熱振動を与え乱した $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  Ga, 面心正方, 体心立方, 稠密六方のGaから計算した  $W(r)$  と比較した。その結果、低温蒸着非晶質Ga膜は短範囲秩序が著しく乱れた $\beta$  Gaに近い非晶質状態を持つと結論することができる。
- (3) 低温下地上に作ったFe及びNi膜の散漫なハローから成る回折図形を与える。これより求めた  $W(r)$  は次のような模型によってよく説明できる。即ち少数の原子より成る粒子を出発点として、新たに来た原子は3個の表面原子と互いに正四面体又はその少しく歪んだものを形成する場合にのみ表面に席を占めるものとして粒子を組み上げると短範囲秩序は存在するが、長範囲秩序は存在しない稠密無秩序構造が得られる。非晶質Fe及びNi膜はこの構造をもつと結論することができた。
- (4) これを要するに非晶質膜の短範囲秩序は飛来した原子が表面原子との局所的相互作用によって決まった原子配置をとるや否やそのまま凍結されてできたものである。

以上の研究結果は低温蒸着非晶質膜の短範囲秩序の解明に極めて顕著な貢献を成したものであり、この方面の研究として極めて独創的なものである。よって市川禎宏提出の論文は理学博士の学位論文として合格であると認める。又昭和49年11月6日学力確認委員及びその他の教官出席の下に公開の論文発表会を開催し、種々質疑応答の結果、市川禎宏は大学院博士課程修了者と同等以上の学力を有することが確認された。