



Title	高温その場計測によるSc-0/W(100)表面の可逆的相転移の解明
Author(s)	中西, 洋介
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/49521
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	中 西 洋 介
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 2 2 8 9 5 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 21 年 3 月 24 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科生命先端工学専攻
学 位 論 文 名	高温その場計測による Sc-O/W(100) 表面の可逆的相転移の解明
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 高 井 義 造 (副査) 教 授 伊 東 一 良 教 授 渡 部 平 司 教 授 金 谷 茂 則 教 授 福 住 俊 一 教 授 宮 田 幹 二 教 授 菊 地 和 也 教 授 伊 東 忍 教 授 兼 松 泰 男

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は，新たな陰極として注目されているSc-O/W(100)陰極に対して，陰極表面で起きる表面現象を解明することで，Sc-O/W(100)陰極実用化への提案を行うことを目的として行った研究をまとめたものである．高温で動作するSc-O/W(100)陰極の表面で起きる現象の解明のために，AES(オージェ電子分光法)，LEED(低速電子回折)及び仕事関数測定に対して1500 K以上の非常に高い温度下での計測を実現し，Sc-O/W(100)陰極表面の高温キャラクタリゼーションを行った．以下に各章の総括を示した．

第1章では，本研究の契機となったSc-O/W(100)陰極について紹介した．まず，Sc-O/W(100)陰極の示す優れた特性と，実用化に至っていない現状を述べた．次に，Sc-O/W(100)陰極からの優れた電子放出機構を解明するためにこれまでに行われたSc-O/W(100)表面のキャラクタリゼーションについて述べ，最後に本研究の目的を述べた．

第2章では，Sc-O/W(100)系の表面キャラクタリゼーションを行うために用いた実験装置について説明した．Sc-O/W(100)表面のキャラクタリゼーションを行うために用いた表面分析手法に関して，高温計測を行うために試作あるいは改良した装置並びに，測定条件を最適化したことについて述べた．

第3章では，Sc蒸着量，酸素雰囲気や温度を変えてSc-O/W(100)表面を作製し，より陰極表面に近い条件を再現することで，Sc-O複合体の拡散及び表面偏析がSc-O/W(100)表面特性へ与える影響を調べた．その結果，高温においてSc-O/W(100)表面が可逆的な相転移を起こすことを明らかにした．この相転移が，Sc-O/W(100)陰極の電子放出特性の再現性が低い原因の一つであることを示し，Sc-O/W(100)陰極実用化のためには加熱温度に加えて，陰極周辺の酸素分圧が重要であることを示した．

第4章では，3章で明らかにした相転移中のSc-O/W(100)表面に対して高温AES測定を行うことで，Sc-O/W(100)表面上で起きている表面現象をその場観察し，AESスペクトルのピーク強度並びにピーク位置の変化から相転移中に起きている表面現象を考察した．得られた結果の中で，相転移の速さが1500 Kで暴露する酸素の分圧に依存し，酸素分圧が高いほど変化の速さが速いことが分かった．Sc-O/W(100)陰極の実用化には，加熱温度と共に陰極周辺の酸素分圧が重要であり，10⁻¹⁰ Torr台の超高真空中での動作が有効であることを示した．

第5章では，第4章で示した相転移中に得られるオージェスペクトルのプロファイル並びにピーク強度の解析を行った．Sc-LMMスペクトルを成分分離することにより，表面に存在するSc原子の酸化状態について検討すると共に，表面反応のモデリングを行い表面原子の被覆率をシミュレーションした．シミュレーション結果と実験結

果との間には非常によい一致が見られ，本モデルによりSc-O/W(100)表面の相転移中のSc酸化物の物質移動に関するカイネティクスを明らかにすることができた．すなわち，Sc-O/W(100)表面の相転移では，1500 Kでの酸素暴露においてW(100)表面にScが存在するとSc₂O₃に酸化され，ScO₂としてバルク内へ拡散し，バルク内で酸素を脱離しScOとして存在しており，その後1700 Kでの加熱を行うとScOが表面へ偏析し仕事関数の低いSc-O/W(100)表面が形成されることを明らかにした．

第6章では，高温でSc-O/W(100)表面が相転移する間の仕事関数の変化を測定し，5章のモデル計算により求めたScO複合体の表面被覆率とScO電気双極子形成による仕事関数低下のモデルを組み合わせて，実験で求めた仕事関数の変化を再現することに成功した．このことから，最表面でScO電気双極子が形成されることでSc-O/W(100)表面の仕事関数が低下していることを明らかにした．

第7章では，相転移中に実時間高温LEED観察を行い，相転移中のSc-O複合体の拡散及び表面偏析と電気双極子形成による表面原子配列の変化の詳細を明らかにした．

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は，新たな陰極として注目されているSc-O/W(100)陰極に対して，陰極表面で起きる表面現象を解明することで，Sc-O/W(100)陰極実用化への提案を行うことを目的として行った研究をまとめたものである．高温で動作するSc-O/W(100)陰極の表面で起きる現象の解明のために，AES(オージェ電子分光法)，LEED(低速電子回折)及び仕事関数測定に対して1500 K以上の非常に高い温度下での計測を実現し，Sc-O/W(100)陰極表面の高温キャラクタリゼーションを行っている．以下に本論文の要旨を各章ごとに示す．

第1章では，本研究の契機となったSc-O/W(100)陰極について紹介している．まず，Sc-O/W(100)陰極の示す優れた特性と，実用化に至っていない現状を述べている．次に，Sc-O/W(100)陰極からの優れた電子放出機構を解明するためにこれまでに行われたSc-O/W(100)表面のキャラクタリゼーションについて述べ，最後に本研究の目的を述べている．

第2章では，Sc-O/W(100)系の表面キャラクタリゼーションを行うために用いた実験装置について説明すると共に，Sc-O/W(100)表面のキャラクタリゼーションを行うために用いた表面分析手法に関して，高温計測を行うために試作あるいは改良した装置並びに，測定条件を最適化したことについて述べている．

第3章では，Sc蒸着量，酸素雰囲気や温度を変えてSc-O/W(100)表面を作製し，より陰極表面に近い条件を再現することで，Sc-O複合体の拡散及び表面偏析がSc-O/W(100)表面特性へ与える影響を調べている．その結果，高温においてSc-O/W(100)表面が可逆的な相転移を起こすことを明らかにしている．この相転移が，Sc-O/W(100)陰極の電子放出特性の再現性が低い原因の一つであることを示し，Sc-O/W(100)陰極実用化のためには加熱温度に加えて，陰極周辺の酸素分圧が重要であることを示している．

第4章では，第3章で明らかにした相転移中のSc-O/W(100)表面に対して高温AES測定を行うことで，Sc-O/W(100)表面上で起きている表面現象をその場観察し，AESスペクトルのピーク強度並びにピーク位置の変化から相転移中に起きている表面現象を考察している．得られた結果の中で，相転移の速さが1500 Kで暴露する酸素の分圧に依存し，酸素分圧が高いほど変化の速さが速いことを示している．Sc-O/W(100)陰極の実用化には，加熱温度と共に陰極周辺の酸素分圧が重要であり，10⁻¹⁰ Torr台の超高真空中での動作が有効であることを示している．

第5章では，第4章で示した相転移中に得られるオージェスペクトルのプロファイル並びにピーク強度の解析を行っている．Sc-LMMスペクトルを成分分離することにより，表面に存在するSc原子の酸化状態について検討すると共に，表面反応のモデリングを行い，表面原子の被覆率をシミュレーションしている．シミュレーション結果と実験結果との間には非常によい一致が見られ，本モデルによりSc-O/W(100)表面の相転移中のSc酸化物の物質移動に関するカイネティクスを明らかにしている．すなわち，Sc-O/W(100)表面の相転移では，1500 Kでの酸素暴露においてW(100)表面にScが存在するとSc₂O₃に酸化され，ScO₂としてバルク内へ拡散し，バルク内で酸素を脱離しScOとして存在しており，その後1700 Kでの加熱を行うとScOが表面へ偏析し仕事関数の低いSc-O/W(100)表面が形成されることを明らかにしている．

第6章では、高温でSc-O/W(100)表面が相転移する間の仕事関数の変化を測定し、第5章のモデル計算により求めたScO複合体の表面被覆率とScO電気双極子形成による仕事関数低下のモデルを組み合わせて、実験で求めた仕事関数の変化を再現することに成功している。このことから、表面でScO電気双極子が形成されることでSc-O/W(100)表面の仕事関数が低下していることを明らかにしている。

第7章では、相転移中に実時間高温LEED観察を行い、相転移中のSc-O複合体の拡散及び表面偏析と電気双極子形成による表面原子配列の変化の詳細を明らかにしている。

以上のように本論文は、1500~1700 K と非常に高い温度下での表面分析を可能にし、この高温計測技術を用いて次世代の陰極として注目されている Sc-O/W(100)陰極の電子放出面で起きている表面現象の詳細を明らかにしている。本研究により得られた知見は Sc-O/W(100)陰極実用化に向けた新たな一歩であり、さらに、新規陰極材料を提案する上で重要な知見である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。