The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ジルコニウム/タングステン系陰極の電子放射機構の研究
Author(s)	色川, 芳宏
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3144000
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

ジルコニウム／タングステン系陰極の電子放射機構の研究

１９９７年　１２月

色川　芳宏

大阪大学大学院　工学研究科
応用物理学専攻

①

ジルコニウム／タングステン系陰極の電子放射機構の研究

１９９７年　１２月

色川　芳宏

大阪大学大学院　工学研究科
応用物理学専攻

目次

第1章 序論 1

参考文献 5

第2章 分子軌道計算法MS-Xα法による表面電子状態計算の試み 6

2-1 緒言 6

2-2 分子軌道計算法MS-Xα法の原理 6

2-3 X線光電子分光スペクトルの理論的同定 9

2-3-1 X線光電子スペクトルのshake-upサテライト 9

2-3-2 X線光電子スペクトルのshake-upサテライト同定の理論 10

2-3-3 金のXPSスペクトルのshake-upサテライトの理論的同定 12

2-3-4 考察 14

2-4 MS-Xα法によるクラスターの最適構造導出の試み 15

2-5 Zr-O/W(100)陰極への適用に向けて 20

2-6 結言 22

参考文献 23

第3章 RHEED-ISS同時測定装置及びAES-ISS-ΔΦ測定装置 24

3-1 緒言 24

3-2 RHEED,ISS,AES,２次電子法の原理 24

3-2-1 Reflection High Energy Electron Diffraction(RHEED)測定の原理 24

3-2-2 Ion Scattering Spectroscopy(ISS)の原理 27

3-2-3 Auger Electron Spectroscopy(AES)の原理 29

3-2-4 ２次電子法の原理 29

3-3 AES-ISS-ΔΦ同時測定装置 30

3-3-1 装置構成 30

3-3-2 蒸着源 36

3-3-3 差分計測システム 40

3-4 RHEED-ISS同時測定装置 41

3-4-1 装置構成 41

3-4-2 高温試料観測用RHEEDスクリーン 45

3-5 結言 47

参考文献 48

第4章 加熱機構を含む試料ホルダーの試作及び特性評価実験 49
4-1 緒言 49
4-2 試料加熱機構 49
4-3 試料ホルダーへの電流導入線の配線 51
4-4 RHEED-ISS同時測定のための試料ホルダーの試作 54
4-5 AES-ISS-ΔΦ同時測定のための試料ホルダーの試作 56
4-5-1 試料固定法 56
4-5-2 試料ホルダーの最適構造の検討 64
4-5-3 バックグラウンドと酸素分圧の関係 68
4-5-4 熱・擾乱電子除去機構の試作 72
4-5-5 バックグラウンドについての考察 75
4-6 結言 79
参考文献 81

第5章 Zr-O/W(100)陰極の表面結晶構造と最表面元素 82
5-1 緒言 82
5-2 Zr-O/W(100)陰極の表面結晶構造 82
5-3 実験方法 83
5-4 Zr-O/W(100)陰極の表面結晶構造と最表面元素 83
5-5 結言 97
参考文献 98

第6章 総括 99
参考文献 102

謝辞 103

発表論文リスト 104

第1章 序論

電子放射現象は、歴史をひもといてみると、T. A. Edison の白熱電球に起源を見いだせる。その後、J. J. Thomson の電子の発見に続いて O. W. Richardson の熱電子放射現象の研究により、仕事関数と熱電子の関係が明らかにされた。そして、I. Langmur によってなされた、タングステンフィラメントを利用したランプの長寿命化の研究は、高温表面物性研究の源となっている。その後、電子顕微鏡や電子線リソグラフィーの登場に伴い、それらに搭載される電子源としての需要から、様々なタイプの電子源が開発されてきた。なかでも、本研究でとりあげた Zr-O/W(100) 陰極は、近年の半導体産業等における微細加工技術や評価技術の向上のために要求される高輝度・高安定性などの条件を十分満たしている。Zr-O/W(100) 陰極は、 W(100) 陰極の表面にジルコニウムをコーティング後、酸素処理を行うことにより使用されるが、その動作原理は完全には解明されていない。

Zr-O/W(100) 陰極が世に登場する契機となったのは、 1956 年に E.W. Muller 等によってなされた FEM,FIM による実験であった。彼らは、(100) 面方位のタングステン tip にジルコニウムを蒸着後、tip の FEM,FIM パターンの変化を観測した[1]。1960 年には、 V.N. Shrednik が W(100) のタングステン tip にジルコニウムを蒸着後、 900～1000 ℃で 1 分間加熱するとタングステン tip の (100) 面の仕事関数が選択的に 2.62 eV に低下していると同時に (100) 面の原子的なラフネスが増加していることを観測した[2]。彼は、W(100) 面とジルコニウムの幾何学的構造を比較することによりW(100) 面上には多数の単原子層のジルコニウム原子が存在し、表面にダイポールが形成され、仕事関数の低下が実現することを推測した。しかし、重水素による FIM 像の分解能では <100> 面上のジルコニウム原子の配列を観察することはできなかった。1967 年に R.A. Collins 等が Zr/W(100) 陰極の仕事関数低下には酸素の存在が必要不可欠であることを発見した[3]。1969 年に L.W. Swanson 等は電子顕微鏡などの電子源としてこの Zr-O/W(100)系を用いることを提案した。彼等は、その後、数年にわたってその特性評価を行った結果、Zr-O/W(100)陰極は angular confinment・輝度・寿命・安定性などの点で非常に優れていることを発見した[4,5]。1979 年になると、L.R. Danielson 等によって初めて Zr-O/W(100) 陰極の電子放射機構の本質的な研究が行われた[6]。彼等は AES・仕事関数測定・イオンスパッタを組み合わせることによって、次の4つの知見を得た。

i) 仕事関数が 2.6 eV に低下した時、ジルコニウムの表面被覆率が最大になる。

ii) 酸素なしで Zr/W(100) 陰極を加熱した場合、ジルコニウムの表面被覆率は変化しない。ゆえに、酸素は仕事関数低下に本質的な役割を果たす。

iii) 酸素処理後の試料を 2100 K で加熱してもジルコニウムの蒸発は見られず、かつ酸素の存在率が大きい。

iv) ジルコニウムと酸素はバルクの深いところまで存在しており、共拡散している。

彼等は、これらの結果から、Zr-O/W(100) 陰極動作原理として、以下の2つを推測した。

1) ジルコニウムと酸素がダイポールを形成し、条件に応じて拡散・偏析を起こしている。
2) Zr-O/W(100) 陰極動作時には、W(100) 表面近傍にジルコニウムと酸素が形成するダイポールが存在する結果、低仕事関数化が実現する。
しかし、実験によって、ジルコニウムと酸素がダイポールを形成している証拠を得ることはできなかった。1981 年になると、Hewlett-Packard 社が世界に先駆けて Zr-O/W(100) 陰極を搭載した電子線露光装置の開発に成功したが、その動作原理については不明の点が多かった[7]。なかでも、Zr-O/W(100)陰極が10^{-6} Pa台の真空で安定に動作する理由については、手がかりさえもなく、仕事関数の低下に本質的な役割を果たしているといわれるジルコニウムと酸素のダイポールについての存在も確認されていない。その原因としては、陰極使用温度において表面組成・表面構造・表面電子状態を直接測定していないことが考えられる。そこで、1995 年に、李等は、高温に加熱した試料に対して AES,ISS,仕事関数変化測定を行うことができる装置を開発して精力的な研究を行った[8,9]。その結果、次の3点の知見を得た。
i) 酸素処理後の Zr-O/W(100) 陰極においては、1モノレイヤーのジルコニウムの偏析により低仕事関数化が実現する。
ii) ジルコニウムの残留ガスイオン衝撃に対する自己修復機能により陰極の長寿命化が実現する。
iii) 陰極動作時に、ジルコニウムと酸素の複合体が W(100) 表面近傍に存在する。
しかし、陰極動作時の表面結晶構造や電子状態に関する知見を得るには至らなかった。

また、Zr-O/W(100) 陰極が属するジルコニウム／タングステン系陰極の1つとして、下山等は、酸素の代わりにシリコンを用いた Zr-Si/W(100) 陰極を開発した[10,11]。この陰極の使用手続きにおいては、(100) 方位のタングステン単結晶 tip に対して、次の4つのなかのどれか1つの処理を施す。
i) tip にシリコンを蒸着し、その上にさらにジルコニウムを蒸着して熱拡散により共吸着させる。
ii) tip にシリコンを蒸着し熱拡散させた後に、ジルコニウムを蒸着し熱拡散により共吸着させる。
iii) 上記 i) のシリコン、ジルコニウムの蒸着順序を逆にする。
iv) 上記 ii) のシリコン、ジルコニウムの蒸着順序を逆にする。

彼等は、i)～iv) のどの方法によっても、シリコンとジルコニウムを共吸着させた後、tip を千数百度に加熱すると、蒸着順序の如何に拘わらず、 angular confinement の良い安定な放出電子ビームが得られることを確認した。 angular confinement の良い安定な放出電子ビームを得るには、各物質の蒸着量やエミッター温度の制御が非常に重要な要素であることが定性的にわかっているが、定量的な知見はまだ得られていない。さらに、Zr-Si/W(100) 陰極の動作原理についても不明である。しかし、予想される動作原理として、陰極動作時にジルコニウムとシリコンのダイポールが陰極表面に形成された結果、仕事関数の低下が実現されていることが挙げられる。

以上に述べたジルコニウム／タングステン系陰極の電子放射機構の鍵をにぎると考えられているダイポールモデルを検証するためには、陰極動作状態での表面結晶構造及び表面電子状態を求めることが必要不可欠である。特に、表面結晶構造を実験的に観測することは、観測した表面結晶構造を電子状態計算のための計算パラメータとして用いることが有益なため、非常に重要である。ところが、従来、試料の表面結晶構造を観測するために用いられた LEED（低速電子線回折）・ RHEED（反射型高速電子線回折）などの手法は約 1000 K 程度以下の試料の表面結晶構造を観測する時は盛んに用いられてきたが、1000 K 以上の試料の表面結晶構造の観測は困難なため、高温試料の表面結晶構造観測に適用された例はほとんどない。そこで、本研究においては、ジルコニウム／タングステン系陰極の電子放射機構の解明を目的として、高温の試料の表面結晶構造と最表面元素が同時測定可能な RHEED-ISS 装置を試作して Zr-O/W(100)陰極の表面分析を行った。

また、 W(100) 表面に形成されるダイポールによる仕事関数低下機構の検証手法として、クラスター近似計算法の1つである分子軌道計算法 MS-Xα法導入の検討を行った。これまで、陰極表面の微細領域の電子状態を計算により正確に求めることは困難であった。その理由は、表面電子状態の計算は、計算対象となる電子・原子核の数が非常に多い、いわゆる多体問題であるためである。ところが、近年の計算機の進歩・理論自体の進歩により、物質・材料の諸性質を第一原理計算から予測できる可能性が開けてきた[12,13,14]。表面電子状態の計算に関しては、垂直方向の対称性がないために計算が非常に複雑になる。そのために様々な近似が用いられてきたが、表面領域を数個～数十個程の原子集団で近似するクラスター近似計算は、表面電子状態を計算するための有効な手法の1つである[12,15,16]。クラスター近似計算の特徴は、次の2点である。
i) 無限系の固体の電子状態を、完全ではないがより短い計算時間で得ることができる。
ii) 表面の局所的な性質、例えば、表面局所領域の電荷密度の勾配の計算などに威力を発揮する。
これより、クラスター近似計算は、本研究の目的であるジルコニウム／タングステン系陰極の電子放射機構の解明において、大きな役割を演ずることが期待される。

本論文は6章からなっており、以下にその構成を記す。

第1章では、ジルコニウム／タングステン系陰極が発見されて以来、その電子放射機構の解明のためになされた研究を述べると同時に本研究の位置づけを行った。

第2章では、Zr-O/W(100)陰極の表面電子状態を算出する手段として、分子軌道計算法 MS-Xα法の導入を検討した。

第3章では、高温状態の試料の表面結晶構造・最表面元素・表面組成・仕事関数変化を

測定するために採用した分析法である RHEED,ISS,AES,2次電子法の原理及び研究に用いた実験装置について述べる。

第4章では、Zr-O/W(100) 陰極に代表される高温状態の試料の表面結晶構造・最表面元素・表面組成・仕事関数変化を測定するために試作した、加熱機構を含む試料ホルダー及びホルダーの特性評価実験について述べる。

第5章では、第3章・4章で試作した RHEED-ISS 同時測定装置を用いて観測した、Zr-O/W(100) 陰極の表面結晶構造と最表面元素について述べている。

第6章では、本研究のまとめと今後の課題について述べる。

参考文献

[1] G.H. Good and E.W. Muller, Handbuch der Physik **21** (1956) 176.

[2] V.N. Shrednik, Soviet Phys.-Solid State,3 ,No.6 (1961) 1268.

[3] R.A. Collins and B.H. Blott, Surf.Sci.**10** (1968) 349.

[4] L.W. Swanson and L.C. Crouser, Surf. Sci.**40**, No.12(1969) 4741.

[5] L.W. Swanson and N.A. Martin, J. Appl. Phys. **46**, No.5(1975) 2029.

[6] L.R. Danielson and L.W. Swanson, Surf. Sci. **88**(1979) 14.

[7] J. Kelly, T. Groves and H.P. Kuo, J. Vac. Sci. Tecknol.,**19**,No.4 (1981) 936.

[8] S.C. Lee, Y. Irokawa, M. Inoue and R. Shimizu, Surf. Sci.,**330** (1995) 289.

[9] S.C. Lee, Y. Irokawa, M. Inoue and R. Shimizu, Surf. Sci.,**365** (1996) 429.

[10] 山口庄二、大江俊美、下山宏：第４３回応用物理学関係連合講演会、28p-E-16,同講演予稿集 NO.2 (1996) 606.

[11] 下山宏："マイクロビームアナリシス第141委員会 第87回研究会資料" (1996) 1.

[12] D.E. Ellis and G.S. Painter, Phys. Rev. **B2** (1970) 2887.

[13] O.K. Andersen, Phys. Rev. **B12** (1975) 3060.

[14] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **140** (1965) A1133.

[15] A. Zunger and M.L. Cohen, Phys. Rev. **B19** (1979) 568.

[16] K.H. Johnson, J. Chem. Phys., **45** (1966) 3085.

第2章 分子軌道計算法MS-Xα法による表面電子状態計算の試み

2-1 緒言

Zr-O/W(100) 陰極の電子放射機構が、陰極動作時に W(100) 表面上に形成されるジルコニウムと酸素のダイポールによる仕事関数低下であることを証明するためには、陰極表面の微細領域の電子状態に関する知見を得る必要がある。本研究では、Zr-O/W(100) 陰極の表面電子状態を導出するには至らなかったが、その準備として、分子軌道計算法 MS-Xα法による金の XPS スペクトルにおけるサテライトピークの同定及び一酸化炭素分子の最適構造の導出を行い、本手法のZr-O/W(100)陰極への適用を検討した。

2-2 分子軌道計算法MS-Xα法の原理

分子軌道計算法 MS-Xα法 (multiple-scattering Xα method) は、分子やクラスターなどの多電子系に対するシュレディンガー方程式を近似的に解いて、電子密度・エネルギー固有値を求める方法である。本手法は1960年代に J. C. Slater によって提案された後、 K. H. Johnson 等によって発展され、様々な分子やクラスター、特に遷移元素を含む物質に対するイオン化エネルギー・光学的遷移エネルギー・磁気的性性質などの計算に大きな威力を発揮してきた [1,2,3]。

MS-Xα法では、2つの近似を仮定することで多電子系のシュレディンガー方程式（ハートリー・フォック方程式）に対する解を解析的に求める[1,2]。2つの近似とは、ハートリー・フォック方程式に対するXα近似、そしてクラスターや分子のポテンシャルに対するマフィン・ティン近似である。

最初に、これら2つの近似のうち Xα近似について述べる。物質の電子状態を求める際に、ハートリー・フォック法を用いるとパウリの原理に矛盾しない計算を行うことができるが、次に述べる2つの欠点がある。

i) ハートリー・フォック方程式には相関相互作用が考慮されていない。

ハートリ・フォック法では、波動関数をパウリの原理を考慮したスレイター行列式を用いて表現することにより、同じ向きのスピンを持つ電子が近づかないという交換相互作用は取り入れられる。ところが、相関相互作用と呼ばれる、違う向きのスピンを持つ電子同士も静電反発で互いに近づかない効果は考慮されていない。

ii) 計算時間が長い。

例えば、交換相互作用の計算は一般に4中心積分の大変困難な計算になるので、大型計算機を用いても計算時間が膨大になってしまう。

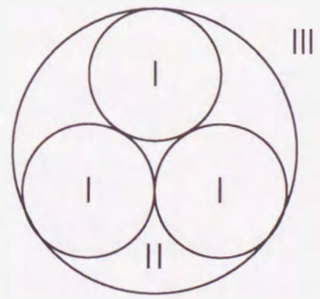
J. C. Slater はこの2つの欠点を補うためにハートリー・フォック・スレイター方程式を導出した。彼は、ハートリー・フォック方程式の交換相互作用を統計平均して簡単な

形で近似する方法を考えた。その方法は2つの近似を用いている。1つは、交換相互作用の平均をとることによって各々のスピン軌道で異なる交換相互作用を計算する手間を省くこと、そしてもう1つは、こうして得られた平均の交換相互作用を自由電子ガスのモデルに基づいて計算して近似することである。さらに、彼はこのようにして得られた交換ポテンシャルに1つのパラメータαを導入し、各原子に応じて最良の値を用いることによって相関相互作用をも考慮することに成功した。その結果、1電子方程式は

$$[-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\sum_v\frac{Z_v}{r_{1v}}+\int\frac{\rho(r_2)}{r_{12}}dr_2 \\ -3\alpha\{\frac{3}{4\pi}\rho_\uparrow(r_1)\}^{\frac{1}{3}}]\Psi_{k\uparrow}(r_1)=\varepsilon_{k\uparrow}\Psi_{k\uparrow}(r_1) \qquad (2\text{-}1)$$

となる。

次に、もう1つの近似であるマフィンティン近似について述べる。クラスターや分子の電子状態を求める場合は、式 (2-1) を実際に解かなければならない。ところが、 MS-Xα法は有限の大きさの分子もしくはクラスターを計算対象としているために、KKR 法のように、ブロッホの周期境界条件を用いることができない[4]。そこで、 J. C. Slater 等はブロッホの周期境界条件の代わりにマフィンティン近似とよばれる考え方を導入してこの問題を解決した。マフィンティン近似の概要を図 2-1 に示す。



I. Atomic region
II. Intersphere region
III. Outersphere region

図 2-1 クラスターに対するマフィンティン近似の概要。

図 2-1 に示されるように、クラスターの周りの空間を各原子を中心とする原子球の内部領域Ⅰ、すべての原子球を内部に含む外部球の外部領域Ⅲ、そして領域Ⅰと領域Ⅲの中間の領域Ⅱの3つの領域に分割する。領域Ⅰと領域Ⅲではそれぞれの球の内部、または外部で球対称ポテンシャルを仮定し、領域Ⅱでは一定ポテンシャルを仮定する。領域Ⅰと領域Ⅲにおける波動関数を次のように展開する。

$$\Psi_{\mathrm{I}}^{s}(r_s) = \sum_{lm} C_{lm}^{s} R_l^{s}(\varepsilon, r_s) Y_{lm}(\hat{r}_s) \qquad (|r_s| \le b_s) \tag{2-2}$$

$$\Psi_{III}(r) = \sum_{lm} C_{lm}^{0} R_l^{0}(\varepsilon, r) Y_{lm}(\hat{r}) \qquad (|r| \ge b_0) \tag{2-3}$$

ただし、 $b_s (s = 1,2,\cdots)$ は原子 s の原子球の半径、b_0 は外部球の半径である。また

$$r_s = r - a_s \tag{2-4}$$

は原子 s の中心 a_s からの相対座標であり、外部球の原点を中心にとる。動径関数 R_l^s は方程式

$$\left(-\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^s(r) - \varepsilon\right) R_l^s(\varepsilon, r) = 0 \tag{2-5}$$

の原点で正則（ $s \ge 1$ ）、または無限遠で正則（ $s = 0$ ）な解である。グリーン関数を用いて、領域Ⅱにおける波動関数の値を各球面上における値とその微分から決定して、波動関数の展開係数を求める。その結果、

$$\sum_{s(\neq 0)} \sum_{l'm'} \{W_{lm,l'm'}^{p,s} - (t_l^p)^{-1} \delta_{ps} \delta_{ll'} \delta_{mm'}\} A_{l'm'}^{s} = 0 \tag{2-6}$$

$$W_{lm,l'm'}^{p,s} = (1 - \delta_{ps}) G_{lm,l'm'}^{p,s} + \sum_{l''m''} S_{lm,l''m''}^{p,0} g_{l''}^{0} S_{l''m'',l'm'}^{0,s} \tag{2-7}$$

と表される関係式が得られる。式（2-6）から波動関数の展開係数が決定されるが、これが 0 以外の解を持つためには

$$\det\{W_{lm,l'm'}^{p,s} - (t_l^p)^{-1} \delta_{ps} \delta_{ll'} \delta_{mm'}\} = 0 \tag{2-8}$$

が満足されなければならない。これより、分子の束縛状態に対応するエネルギー固有値・波動関数をすべて求めることができる。また、この波動関数の決定方程式において g_l^0 と

t_l^p は原子球内におけるポテンシャルのみで決定され、分子構造とは無関係である。一方、

$$G_{lm,l'm'}^{p,s}, S_{lm,l'm'}^{p,0}, S_{lm,l'm'}^{0,P}$$

で表される量は、分子構造と各原子球の大きさと配置だけで決まる。このように、原子球内のポテンシャルの情報と分子の幾何学的構造の情報とが別々の項の中にはっきり分離した形で含まれていることがMS-Xα法の特徴である。

2-3 X 線光電子分光スペクトルの理論的同定

2-3-1 X線光電子スペクトルのshake-upサテライト

X 線光電子スペクトルにおいて、内殻の電子が光イオン化される際、外殻の電子はその急激なポテンシャルの変化に追従できずに空準位に励起される現象がある。この現象は shake-up と呼ばれている[5,6]。 X 線光電子放射に関する多電子過程は、最初 Carlson, Krause 等によって詳細に研究された。彼等は、気体のネオンとアルゴンに 270 eV ～ 1.5 keV の範囲のエネルギーを持つ X 線を照射して生じるイオンの分布と飛び出る光電子の運動エネルギー分布を測定した。その結果、各々の吸収されたフォトンに対して 20％程度の確率で2電子、そして3電子遷移さえも起こっていることが確認された。さらに、2電子遷移は、3電子遷移に対しておよそ10倍起こりやすいことも確認された。この2電子遷移には、

1）2番目の電子がより高い軌道準位に励起されるもの（ shake-up と呼ばれる）
2）2番目の電子がイオン化されるもの（ shake-off と呼ばれる）

の2つの種類がある。それらの様子を図 2-2 に示す。

$$\begin{aligned} &shake-up \\ &(nl)^q (n'l')^p \xrightarrow{h\nu} (nl)^{q-1} (n'l')^{p-1} (n''l'')^1 + photo-electron \\ &shake-off \\ &(nl)^q (n'l')^p \xrightarrow{h\nu} (nl)^{q-1} (n'l')^{p-1} (E_{kin}''l'')^1 + photo-electron \end{aligned}$$

図 2-2 2種類の2電子遷移の様子[5]。

shake-up や shake-off は光電子の運動エネルギーを低下させる。従って、そのような多電子過程のために光電子スペクトルの低エネルギー側にサテライトが生じる。

また、原子内の電子の遷移には2種類の規則、すなわちモノポールセレクションルール

とダイポールセレクションルールがある。方位量子数と磁気量子数が (l,m) の軌道から (l',m') の軌道への遷移の場合モノポールセレクションルールは

$$l = l' \tag{2-9}$$

を満足しないといけない。また、ダイポールセレクションルールは

$$l' = l \pm 1 \tag{2-10}$$

を満足しなければならず、もし電場ベクトルがz方向を向いている光ならば

$$m' = m \tag{2-11}$$

また、それがxまたはy方向にある光では

$$m' = m \pm 1 \tag{2-12}$$

を満足しなければならない。

2-3-2 X線光電子スペクトルのshake-upサテライト同定の理論

図 2-3 に shake-up 過程を記す。

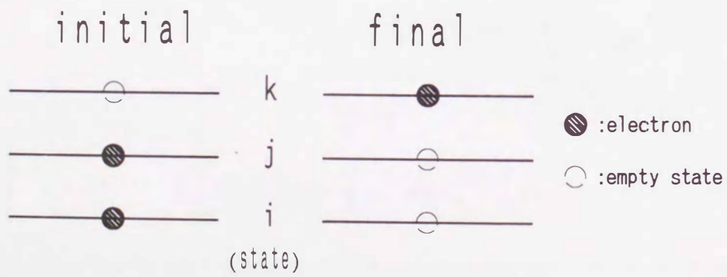


図 2-3 シェイク・アップ過程の様子。

ある軌道 i,j,k で電子数が n_i,n_j,n_k の時の全エネルギーを $E(n_i,n_j,n_k)$ とする。 E を (n_i^0,n_j^0,n_k^0) のまわりでテーラー展開して3次以上の項を無視する。

$$\begin{aligned} E(n_i,n_j,n_k) &= E(n_i^0,n_j^0,n_k^0) + (n_i - n_i^0)\frac{\partial E}{\partial n_i}\Big|_{n_i^0} + (n_j - n_j^0)\frac{\partial E}{\partial n_j}\Big|_{n_j^0} + (n_k - n_k^0)\frac{\partial E}{\partial n_k}\Big|_{n_k^0} \\ &+ \frac{1}{2}(n_i - n_i^0)^2\frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2}\Big|_{n_i^0} + \frac{1}{2}(n_j - n_j^0)^2\frac{\partial^2 E}{\partial n^2{}_j}\Big|_{n_j^0} + \frac{1}{2}(n_k - n_k^0)\frac{\partial^2 E}{\partial n_k^2}\Big|_{n_k^0} \end{aligned} \tag{2-13}$$

X 線の入射エネルギーを E_{in} 、光電子の運動エネルギーを E_{kin} とすると、エネルギー保存則より

$$E(110) + E_{in} = E(001) + E_{kin} \tag{2-14}$$

が成立する。また式 (2-13) より

$$\begin{aligned} E(1,1,0) &= E(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}) + \frac{1}{2}\frac{\partial E}{\partial n_i}\Big|_{n_i^0} + \frac{1}{2}\frac{\partial E}{\partial n_j}\Big|_{n_j^0} - \frac{1}{2}\frac{\partial E}{\partial n_k}\Big|_{n_k^0} \\ &+ \frac{1}{8}\frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2}\Big|_{n_i^0} + \frac{1}{8}\frac{\partial^2 E}{\partial n_j^2}\Big|_{n_j^0} + \frac{1}{8}\frac{\partial^2 E}{\partial n_k^2}\Big|_{n_k^0} \end{aligned} \tag{2-15}$$

$$\begin{aligned} E(0,0,1) &= E(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}) - \frac{1}{2}\frac{\partial E}{\partial n_i}\Big|_{n_i^0} - \frac{1}{2}\frac{\partial E}{\partial n_j}\Big|_{n_j^0} + \frac{1}{2}\frac{\partial E}{\partial n_k}\Big|_{n_k^0} \\ &+ \frac{1}{8}\frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2}\Big|_{n_i^0} + \frac{1}{8}\frac{\partial^2 E}{\partial n_j^2}\Big|_{n_j^0} + \frac{1}{8}\frac{\partial^2 E}{\partial n_k^2}\Big|_{n_k^0} \end{aligned} \tag{2-16}$$

が成立する。また、式 (2-14),(2-15),(2-16)より

$$\begin{aligned} E_{kin} &= E(1,1,0) - E(0,0,1) + E_{in} \\ &= \frac{\partial E}{\partial n_i}\Big|_{n_i^0} + \frac{\partial E}{\partial n_j}\Big|_{n_j^0} - \frac{\partial E}{\partial n_k}\Big|_{n_k^0} + E_{in} \end{aligned} \tag{2-17}$$

が成り立つ。ここでハートリー・フォック・スレイター法で成立する関係式

$$\varepsilon = \frac{\partial E}{\partial n} \tag{2-18}$$

を利用すると

$$E_{kin} = (\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_k) + E_{in} \qquad (2\text{-}19)$$

が成立する。よって、電子が i, j, k 状態にそれぞれ $\frac{1}{2}$ 個ずつつまったとして計算を行い、得られたエネルギー固有値によって光電子の運動エネルギーは計算される。本研究においては、分子軌道計算法 MS-Xα法の原子ポテンシャル計算プログラムであるハーマン・スキルマンによる原子軌道計算プログラムを用いることにより、 shake-up サテライトの理論的同定を行った。このプログラムは、原子に対するハートリー・フォック・スレイター方程式を数値的に計算するものである[7]。

2-3-3 金のXPSスペクトルのshake-upサテライトの理論的同定

吉川等は、金の 4f XPS スペクトルのバックグラウンドを除去した結果、サテライトピークが生じていることを発見した [8]。彼等によってなされた金の 4f XPS スペクトル測定実験において、入射 X 線は SiO_2 結晶により半値幅 0.25 eV に単色化されたAlKα線 (1486.6 eV) が用いられている。同心半球型エネルギー分析器は N(E) モードで使用され、分解能 ΔE が 0.50 eV (pass energy = 50 eV) で測定は行われている。エネルギー分析器の取り込みの開き角は 32 °、入射 X 線とエネルギー分析器とのなす角は 71 ° に固定されている。得られた金の 4f スペクトルを図 2-4 に示す。

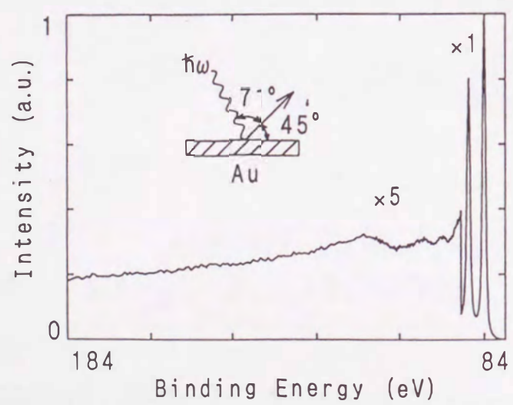


図 2-4 金の 4f XPS スペクトル[8]。

光電子の射出角は試料法線に対して 45 ° としている。4f スペクトルは図にみられるように 4f $_{7/2}$ と4f $_{5/2}$に分裂しており、それぞれの結合エネルギーは 84.0 eV と 87.7 eV と実測された。次に、彼等は得られた実験データよりバックグラウンドを含まない no-loss ピークを推定した。具体的には、1次、2次、・・・の非弾性散乱に対して非弾性散乱微分断面積を求めて、実際のスペクトルからそれらを差し引くことによってバックグラウンドを除去した。バックグラウンド除去後の金の 4f XPS スペクトルと shake-up サテライトのピークエネルギーの計算値を図 2-5 に示す。

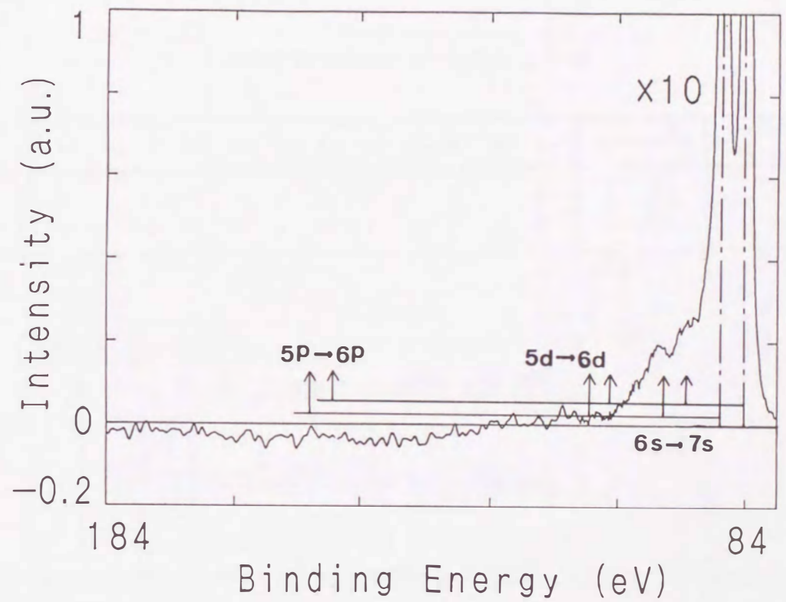


図 2-5 バックグラウンド除去後の金の 4f XPS スペクトルとシェイク・アップサテライトのピークエネルギーの計算値[8]。

矢印が shake-up サテライトのピークエネルギーを表しており、5p→6p、5d→6d、6s→7s 遷移に対する shake-up スペクトルのピークエネルギーを示している。また、これらのスペクトルは 4f 電子のイオン化エネルギーがスピン－軌道相互作用により 4f $_{7/2}$と 4f $_{5/2}$に分裂しているために２つに分かれている。また、4f 電子のイオン化エネルギーの計算値は 106.6 eV で実験値は 84.0 eV と 87.7 eV であり、実験値と計算値の誤差はそれ

ぞれ 26.9 %、21.6 %である。

2-3-4 考察

一般に、電子励起に伴う shake-up の場合、ダイポール遷移よりモノポール遷移の起こる確率の方がはるかに大きい。本研究では 5p→6p、5d→6d、6s→7s 遷移に伴う shake-up サテライトのピークエネルギーの計算を行った。その結果、6s→7s 遷移に伴う shake-up サテライトのピークエネルギーが誤差 8.7 %で、実験によって得られたshake-up ピークエネルギーと一致した。また、金の原子番号は 79 でその電子配置は原子番号が 80 の水銀とよく似た電子配置をとっている。表 2-1 にそれらの電子配置を示す。また、図 2-6 に水銀の XPS 4f スペクトルとその同定結果を示す[6]。

表 2-1 水銀原子と金原子の電子配置。

atomic number	element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s
79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1
80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2

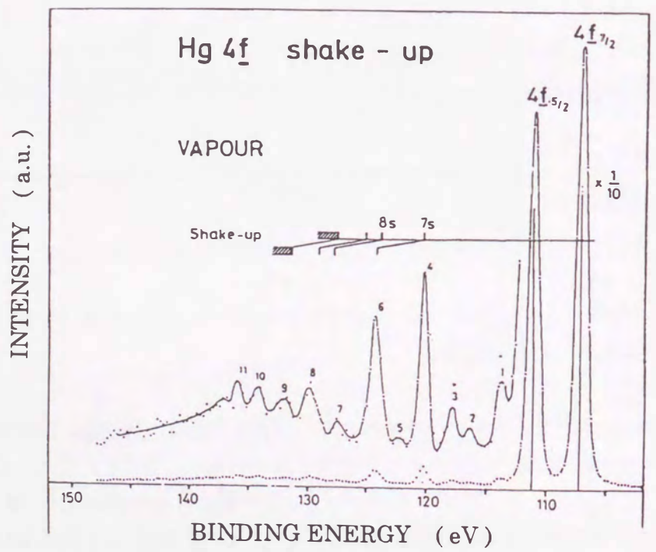


図 2-6 水銀原子の 4f XPS スペクトルとその同定結果[6]。

水銀の XPS 4f スペクトルを見ると 6s→7s 遷移に対する shake-up サテライトの強度が最も大きい。これより、金の XPS 4f スペクトルの２つの未知のサテライトも 6s→7s 遷移に対する shake-up サテライトとなっている可能性が高い。

2-4 MS-Xα法によるクラスターの最適構造導出の試み

クラスターの（表面）電子状態を求めるには、そのクラスターの最適構造が既知である必要がある。本節においては、クラスターの最適構造を導出するための第一歩として、最も単純なクラスターである一酸化炭素分子の最適構造を MS-Xα法を用いて導出した結果について述べる。図 2-7 に、一酸化炭素分子における酸素原子と炭素原子の分子間距離と全エネルギーの関係を示す。

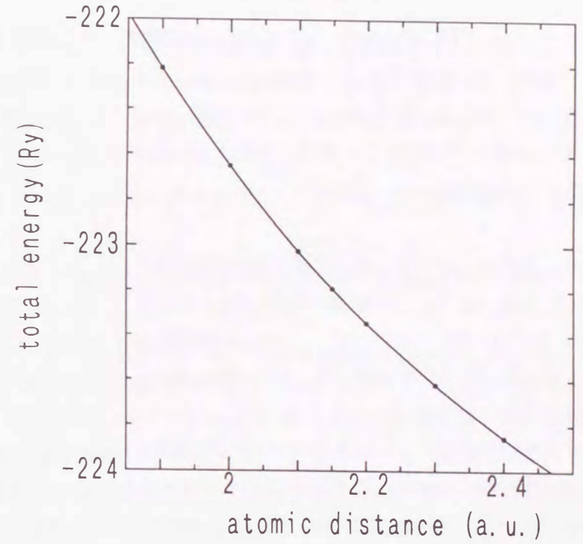


図 2-7 一酸化炭素分子における、酸素と炭素との分子間距離と全エネルギーの関係[10]。

図 2-7 においては、酸素原子と炭素原子の分子間距離が無限大の時の全エネルギーを0とする。図 2-7 のエネルギーカーブにはエネルギーミニマムが存在せず、一酸化炭素分子は存在しないことになる。これは明らかに誤りであり、MS-Xα法が仮定しているマフィンティンポテンシャルが2原子分子に対しては良い近似でないことが原因と考えられる。そこで、このマフィンティンポテンシャルによる誤差を少しでも緩和するために、MS-Xα法による計算値にノン・マフィンティン（ NMT)修正と呼ばれる補正を加えた。この補正法は、1次の摂動法を用いて MS-Xα法の全エネルギーの計算精度を高める手法で、1973 年に J. B. Danese 等によって提案された[9]。彼らはこの NMT 修正を用いて C_2、Ne_2、

CH_4 などの分子の結合長を高精度で求めることに成功した。NMT 修正法においては、

$$\rho = \bar{\rho} + \Delta\rho \tag{2-20}$$

のように、電荷密度ρを MT 部分$\bar{\rho}$と NMT 部分$\Delta\rho$に分離する。MS-Xα法によるクラスターの全エネルギーはハートリー・フォック・スレイター方程式を用いて

$$\begin{aligned} <\bar{E}> = & \sum_i n_i \int u_i^*(r)(-\nabla^2 u_i(r))dr + \int \bar{\rho}(r) \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{-2Z_\alpha}{|r-R_\alpha|} \\ & + \frac{1}{2}\int \bar{\rho}(r) \int \frac{2\overline{\rho(r')}}{|r-r'|} dr dr' + C_\alpha \int \bar{\rho}(r)^{\frac{4}{3}} dr \end{aligned} \tag{2-21}$$

と表される。ここで、 n_i は軌道占有数、u_i は1電子波動関数、C_α は原子の種類に依存する定数である。また、式（2-21）において第1項は運動エネルギー、第2項は原子核と電子のクーロン相互作用、第3項は電子同士のクーロン相互作用、第4項は交換相互作用を表している。ここで$\Delta\rho$を$<\bar{E}>$に対する摂動とみなし式（2-21）の$\bar{\rho}$に式（2-20）で表されるρを代入する。その結果、

$$\begin{aligned} \Delta <E> = & \int \Delta\rho(r) \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{-2Z_\alpha}{|r-R_\alpha|} + \int \Delta\rho \int \frac{2\overline{\rho(r')}}{|r-R'|} dr' dr \\ & + C_\alpha \int (\rho^{\frac{4}{3}}(r) - \bar{\rho}(r)^{\frac{4}{3}}) dr + \iint \frac{\Delta\rho(r)\Delta\rho(r')}{|r-r'|} dr' dr \end{aligned} \tag{2-22}$$

となり、この$\Delta<E>$を計算することにより MS-Xα法によって求めた全エネルギーを修正することができる。本研究においては、式（2-22)で表される$\Delta<E>$の空間積分をモンテカルロ積分を用いて行い、一酸化炭素分子をとりまく空間をメッシュ状に分割して空間積分を行った結果と比較した。

i）一酸化炭素をとりまく空間をメッシュ状に分割して空間積分を計算する方法

本庄等は、一酸化炭素をとりまく空間をメッシュ状に分割して NMT 修正を計算した[10]。一酸化炭素分子をとりまく空間をメッシュ状に分割した様子を図 2-8 示す。式(2-22)であらわされる空間積分を、

$$\int f(v)dv = \sum_i f(v_i)dv_i \tag{2-23}$$

に示すように、分割したメッシュの代表点と体積を掛けたものの和をとることにより行う。

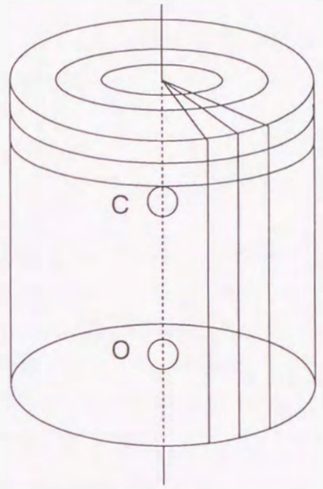


図 2-8 一酸化炭素分子をとりまく空間をメッシュ状に分割した様子[10]。

式（2-23）の計算において、計算値は積分範囲とメッシュ数に依存している。積分範囲をより広く、メッシュ数をより多くとれば、計算値は実験値に近くなる。しかし、計算時間の制限のために、無限に多くの積分範囲とメッシュ数をとるわけにはいかない。ところが、ある程度の積分範囲とメッシュ数を確保すれば計算値は一定の値に収束していくことが確認され、電荷密度が 1×10^{-6} （a.u.）より大きくなる領域を積分範囲とすればよいことが確認された。メッシュは同径方向・角度方向・分子軸方向にそれぞれ 60×60×120 個とられる。図 2-8 に示すように、CO 分子は分子軸に対して無限の対称性を持つ。これより、分子軸を含むある特定の平面をとり、平面上の各点（ 60×120個 ）の電荷密度を計算すれば、全ての点における電荷密度がわかり計算時間を著しく短縮することができる。式（2-22）の NMT 修正項を本積分法で計算した時の、CO 分子の全エネルギーと C 原子と O 原子との原子間距離の関係図を図 2-9 に示す。図 2-9 からわかるように、 MS-Xα法によって得られた全エネルギーに NMT 修正を施すと、エネルギーカーブにはボトムが存在し、結合長が約 2.19 a.u. 程度で C 原子と O 原子は結合して分子を作ることが予想される。CO 分子における C 原子と O 原子の結合長の実験値は 2.13 a.u. であるから、計算値と実験値は良く一致している。しかし、本積分手法は2原子分子のように分子軸に対して無限の対称性をもつクラスターに対して適用できるのみであり、クラスターの形が複雑な時は、本手法を直接適用することはできない。

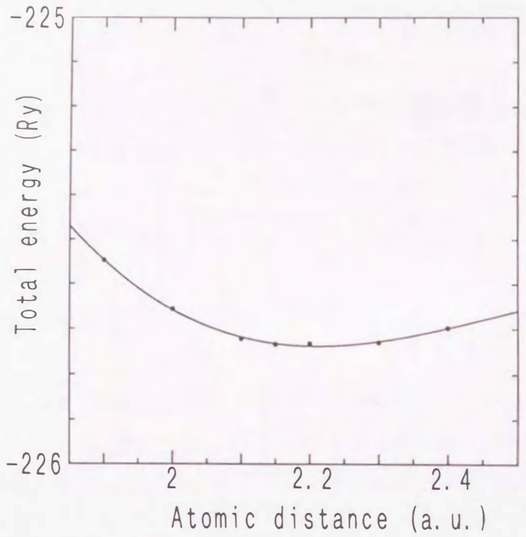


図 2-9　図 2-7 に対してi）の積分法で NMT 修正項を計算[10]。

ii）モンテカルロ積分により空間積分を計算する方法

i）の積分法は CO 分子などの2原子分子に対しては精度の良い計算が遂行できることを確認した。しかし、複雑な形のクラスターの場合、 i）の手法を直接適用することはできない。そこで、任意の形のクラスターに NMT 修正が行えることを目指して、式 (2-22) の積分をモンテカルロ積分によって計算し、CO 分子の全エネルギーを求めた。この積分法は、CO 分子のまわりの空間に総数 N 個のサンプル点を発生させ、各点での被積分関数の値にその点の重みを掛けてすべての点について和をとることにより積分を行う方法である[11]。サンプル点の重みはその点の密度の逆数、あるいはその点によって代表される素体積 dv に相当する。サンプル点は無秩序に選ぶ必要があり、本研究においては、使用したコンピュータであるサンワークステーションのライブラリーの乱数を用いて 0〜1 までの 3N 個の乱数 (a_k, b_k, c_k) を発生させた。発生させた乱数 (a_k, b_k, c_k) を極座標 (r, θ, ϕ) で表される実空間に対応させるために以下の変換を行う。

$$\begin{aligned} \cos\vartheta_k &= 2b_k - 1 \\ \phi_k &= 2\pi c_k \\ r_k &= \ln\frac{e^{\gamma a_k}}{1+(1-e^{\gamma a_k})e^{-R_0}} \\ \gamma &= \ln((1+e^{-R_0})/e^{-R_0}) \end{aligned} \tag{2-24}$$

ここで、R_0 はサンプル点の空間分布を表すパラメータであり原子半径程度の値である。このような変換を行うことによって、もし、$a = a_i$ の b_c 面上に点が一様に分布しているとすると、極座標に変換すれば $r = r_i$ の球面上に点が一様に分布することになる。さらに、半径ｒでのサンプル点の密度は

$$d(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \gamma(1+e^{r-R_0})} \tag{2-25}$$

と表される。これより、サンプル点は同径方向にはフェルミ分布に似た形で分布し、原子核を原点にとると、原子核の周りのサンプル点は密に、原子核から離れるにつれて疎になり、角度に関しては均一に分布することになる。本研究では、 30,000 個のサンプル点を用いた。その結果、計算時間は i）の方法とほぼ同じとなった。図 2-10 にＣＯ分子の原子間距離と全エネルギーの関係を示す。図 2-10 において、R_0 は 12.0 である。

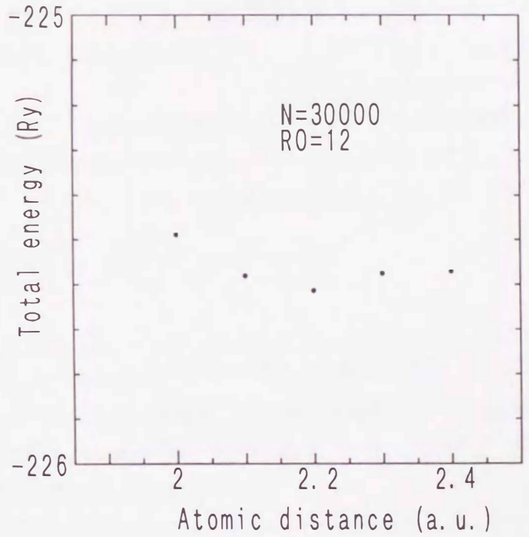


図 2-10　図 2-7 に対してii）の積分法でＮＭＴ修正項を計算した。

これより CO 分子の結合長は約 2.2 a.u. となり、実験値との一致は i）の方法と同様によいが、値のばらつきが大きく精度に問題があることがわかる。この原因は2つ考えられる。1つはサンプル点が少なすぎること、そしてもう１つは電荷密度の変化の激しい場所にサンプル点を多数とっていないことが考えられる。本手法では、サンプル点での被積分

関数の値はその近傍の関数値を代表することになるので、関数値の変化が激しいような場所ではサンプル点を密にとる必要があることが予想できる。電荷密度変化が激しい場所のサンプル点を多くとった場合、電荷密度変化が緩やかな場所のサンプル点の数を減らしても計算精度に対する影響は少なく、合計のサンプルの増加を抑えられることが期待される。以上の2つの問題が解決されたなら、本手法は任意の形のクラスターの最適構造を決定する有力な手法となることが予想される。

2-5 Zr-O/W(100)陰極への適用に向けて

Zr-O/W(100)陰極の電子放射機構としては、第1章で述べたように、以下に述べる推察がなされている[12]。

1) ジルコニウムと酸素がダイポールを形成し、条件に応じて拡散・偏析を起こしている。

2) Zr-O/W(100) 陰極動作時には、W(100) 表面近傍にジルコニウムと酸素が形成するダイポールが存在する結果、低仕事関数化が実現する。

これより、Zr-O/W(100)陰極の電子放射機構解明のための第一近似として、ジルコニウムと酸素の2原子クラスターに対する計算を行うことは有益なことと思われる。2-4節に述べたように、本手法において2原子クラスターの最適構造を高精度で求めることは可能である。そこで、次の3つの手続きを考える。

i) ジルコニウムと酸素の2原子クラスターの最適構造を求める。

ii) i) で求めたクラスターに対してダイポールモーメントを求め、仕事関数低下量 $\Delta\Phi$ を計算する。ダイポールによる仕事関数低下量 $\Delta\Phi$ は、

$$\Delta\Phi = \frac{P}{\varepsilon_0} \tag{2-26}$$

と表される。ここで、P は単位面積あたりのダイポールモーメント、ε_0 は真空の誘電率である。式 (2-26) より、仕事関数低下量 $\Delta\Phi$ を算出するためには W(100) 面の単位面積あたりのダイポールモーメント P を求めなければならない。ダイポールモーメント P は、

$$P = r \times \delta\rho \tag{2-27}$$

で表される。ここで、r はジルコニウムと酸素との分子間距離、$\delta\rho$ はジルコニウムと酸素がダイポールを形成している時の電荷の偏りである。i) により、ジルコニウムと酸素との分子間距離 r 及びジルコニウムと酸素がダイポールを形成している時の電荷の偏り $\delta\rho$ が求まれば、式 (2-27) より仕事関数低下量 $\Delta\Phi$ が算出できる。

iii) i) で求めたクラスターの電荷分布を調べることによってサイズ効果を検証する。ジルコニウムと酸素の2原子クラスターの有効サイズを算出してバルクタングステンの原子間距離と比較することによって、ジルコニウムと酸素の複合体がバルクタングステン中を自由に移動できるか推測できる。

Zr-O/W(100)陰極の電子放射機構解明のための第二近似はタングステンバルク中に存在するジルコニウムと酸素のダイポールを考える。そのためには、次の3つの手続きが必要である。

i) 例えば、図 2-11 に示すような W(100) 表面に存在するジルコニウムと酸素のクラスターを考える。

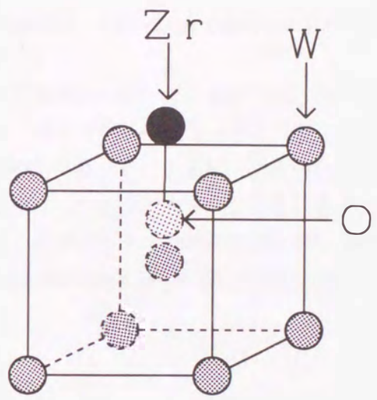


図 2-11 W(100) 表面に存在するジルコニウムと酸素のクラスターの 1 例。

ii) このクラスターの全エネルギーの最小値を求める事によって、最適構造を見いだす。

iii) 最適化したクラスターにおいて、ジルコニウムと酸素との間の原子間距離・電荷の偏りを調べて仕事関数低下量 $\Delta\Phi$ を計算する。

ただし、上述の手続きを行うためには、クラスターの全エネルギーを高精度で計算できなければならない。

2-6 結言

本章では、Zr-O/W(100)陰極の表面電子状態を算出する手段として、分子軌道計算法MS-Xα法の導入を検討した。その結果、次の2点の知見を得た。

1) 金の 4f 電子の X 線光電子スペクトルのサテライトピークの同定を行った。その結果、このサテライトピークは、 6s→7s 軌道への遷移による shake-up スペクトルである可能性が高いことを確認した。
2) 一酸化炭素分子の最適構造計算においては、マフィンティン近似が障害となるために正確な全エネルギーを求めることが難しく、構造を決定することができない。そこで、全エネルギーの計算精度を高める目的で、現行のプログラムに NMT 修正プログラムを加えた。NMT 修正の計算において、モンテカルロ積分を用いた場合、分子の対称性を利用した計算法に比べて、計算時間は同じであるにも拘わらず精度が悪いことがわかった。

2) に関しては、モンテカルロ積分を用いた手法の計算精度が悪い原因として、サンプル点が少なすぎること、電荷密度の変化の激しい場所にサンプル点を多数とっていないことの2点をあげた。これらの2つの問題が解決されたなら、本手法は任意の形のクラスターの最適構造を決定する有力な手法となることが予想される。決定された最適構造の電子状態より、例えばダイポールモデルの解析を行うことができるものと期待できる。

また、2-5節において、本手法の Zr-O/W(100)陰極への適用を検討した。

参考文献

[1] J. C. Slater, The Caluculation of Moleculer Orbitals, John Wiley and Sons, Inc.
[2] F.C. Smith, Jr. and K.H. Johnson, Phys. Rev. lett. **22, No.22** (1969) 1168.
[3] J.C. Slater and K.H. Johnson, Phys. Rev. **B5** (1972) 844.
[4] W. Kohn and N. Rostoker, Phys. Rev. **94** (1954) 1111.
[5] C. S. Fadley, Basic concepts of X-ray photoelectron spectroscopy, Academic Press, London, 1978, chapter V.
[6] K. Siegbahn, J. Electron spectrosc. Related phenomena, **5** (1974) 3.
[7] Frank Herman and Sherwood Skillman, Atomic structure calculations, Prentice Hall, Englewood cliffs, N. J. ,1963, chapter4-7.
[8] Hideki Yoshikawa, Yoshihiro Irokawa and Ryuichi Shimizu, J. Vac. Sci. Technol. **A13(4)** (1995) 1984.
[9] J. B. Danese and J. W. D. Connolly, Intern. J. Quantum Chem. Symp. No.7 (1973) 193.
[10] 本庄正嗣：”NMT修正を加えたMS-Xα法によるCO分子のイオン解離過程の研究”、大阪大学　修士論文(1992).
[11] D. E. Ellis and G. S. Painter, Phys. Rev. **B2** (1970) 2887.
[12] L.R. Danielson and L.W. Swanson, Surf. Sci. 88(1979) 14.

第3章 RHEED-ISS同時測定装置及びAES-ISS-ΔΦ同時測定装置

3-1 緒言

本研究では、高温試料の表面結晶構造・最表面元素・表面組成・仕事関数変化を調べるためにそれぞれ RHEED,ISS,AES,2次電子法を用いた。実験は RHEED-ISS同時測定装置とAES-ISS-ΔΦ同時測定装置を用いて行った。前者の RHEED-ISS同時測定装置においては、高温試料の表面結晶構造・最表面元素の同時測定を、後者の AES-ISS-ΔΦ同時測定装置においては、最表面元素・表面組成・仕事関数変化の同時測定を行った。本章では、Zr-O/W(100) 陰極に代表される高温状態の試料の表面結晶構造・最表面元素・表面組成・仕事関数変化を調べるための測定原理及び測定に用いた実験装置について述べる。

3-2 RHEED,ISS,AES,2次電子法の原理

3-2-1 Reflection High Energy Electron Diffraction(RHEED)測定の原理

高エネルギーの電子線（加速電圧が 10 kV 程度から数 10 kV）を平らな表面に浅い角度（0.5～3°）で入射させると入射電子の運動量の表面垂直方向成分は極めて小さく、従って電子線の侵入は極めて浅いから、その回折像は表面の原子配列の特性を示す[1,2,3]。試料表面における２次元格子点上の位置ベクトルを

$$\bar{r}_{mn} = m\bar{a} + n\bar{b} \tag{3-1}$$

と仮定する。ここで m,n は整数とする。この結晶に$\bar{k}_0$の波が入射し、波数ベクトル$\bar{k}$の波が出射したとすると、回折波の振幅は

$$\sum_m \sum_n f_{mn}(\bar{s}) e^{-2\pi i(\bar{k}-\bar{k}_0)\bar{r}_{mn}} \tag{3-2}$$

に比例する。ここで

$$\bar{s} = \bar{k} - \bar{k}_0 \tag{3-3}$$

は散乱ベクトル、また$f_{mn}(\bar{s})$はr_{mn}の原子による散乱振幅（原子散乱因子）である。いま、単一の原子からなる結晶を考えると（3-2）式は

$$f(\bar{s}) \sum_m \sum_n e^{-2\pi i(\bar{k}-\bar{k}_0)\cdot\bar{r}_{mn}} \tag{3-4}$$

となる。m,n が十分大きい場合

$$(k - k_0)\cdot r_{mn} = \text{integer} \tag{3-5}$$

の時のみ（3-4）式は値を持つ。r_{mn}は結晶に平行なベクトルなので$(\bar{k} - \bar{k}_0)$も結晶に平行な成分で表すことができて

$$B_{hk} \cdot r_{mn} = \text{integer} \tag{3-6}$$

の条件が得られる。逆格子ロッドベクトルB_{hk}を

$$B_{hk} = ha^* + kb^* \tag{3-7}$$

とすると（3-6）式から

$$\begin{aligned} aa^* &= bb^* = 1 \\ a^*b &= b^*a = 0 \end{aligned} \tag{3-8}$$

の関係が得られる。このa^*およびb^*は逆格子の基本ベクトルである。したがって実格子の基本ベクトルa,bとの間には

$$\begin{aligned} a^* &= \frac{b \times \hat{z}}{a\cdot(b \times \hat{z})} \\ b^* &= \frac{a \times \hat{z}}{b\cdot(a \times \hat{z})} \end{aligned} \tag{3-9}$$

の関係がある。ここで$\hat{z}$は表面に垂直方向の単位ベクトルである。スクリーン上には(3-7)で表される回折斑点が現れることになる。

反射回折図形には、回折斑点のほかに、白黒1対の平行線の群が現れる。これを菊池線と呼ぶ。これは、電子が結晶中を進む時、エネルギーの一部を失う非弾性散乱を生じ、その波がさらに結晶の中で回折されるされることによって生じる。菊池線の作図は、3次元の逆格子点と原点を結ぶ直線の垂直2等分面がエバルド球と交わる線として描くことができる。

反射回折の場合、表面の2次元結晶による菊池線が考えられる。この場合、菊池線の作

図は逆格子の原点を通り、逆格子ロッドに接する球の中心がつくる2次曲面とエバルド球との交線によって得られる。

従来、およそ1000 K以下の試料の表面結晶構造を調べる手法としては、本研究で用いたRHEED 以外に LEED がしばしば用いられてきた。本研究においては、表面結晶構造を観測する手段として以下の3つの理由から RHEED を採用した。

i) 入射電子線のエネルギーが LEED に比べて高いので、試料加熱時に試料ホルダーから発生する電場・磁場の影響を受けにくい（試料の加熱については第4章で述べる）。

ii) 入射電子線の入射角が LEED に比べて小さいのでデバイワーラー因子の影響を受けにくい。

iii) RHEED はスクリーンと試料との距離を離すことができるので、試料加熱時に発生する熱・光がスクリーンに与える影響を軽減することができる。さらに、試料ホルダー付近のワーキングディスタンスを広くとることができるので、蒸着源の取り付けが容易である。

ここで ii) の要因について具体的には以下のように考察できる。デバイワーラー因子とは、RHEED観測時に、試料の温度上昇の結果として起こる3つの効果

①単位胞が膨張する

②回折線の強度が減少する

③回折線間のバックグラウンドの強度が増加する

のうち、②と③に関係するものである。回折強度を計算する場合、強度因子e^{-2M}を導入することによって、この効果を考慮することができる。この因子は数字であり計算された強度にかけることにより、原子の熱振動を考慮にいれることができる。定性的にはe^{-2M}は散乱角θが増加すると減少する。Mは以下の式で与えられる [4]。

$$M = \frac{6h^2T}{mk\Theta^2}[\phi(x) + \frac{x}{4}](\frac{\sin\theta}{\lambda})^2 \qquad (3\text{-}10)$$

h：プランク定数

T：絶対温度

m：振動している原子の質量

k：ボルツマン定数

Θ：絶対温度で表示される物質のデバイ特性温度

$$x = \frac{\Theta}{T} \qquad (3\text{-}11)$$

$$\phi(x) = \frac{1}{x}\int_0^x \frac{\xi}{e^{\xi}-1}d\xi \qquad (3\text{-}12)$$

ここでθ＝ 1.3 °（本研究におけるＲＨＥＥＤ観測時の散乱角）の時のデバイワラー因子e^{-2M}の値を 1700 K のタングステン原子について計算してみる。

θ=1.3 ° の時は　　e^{-2M}＝ 0.86

となる。 1700 K において、回折強度は 14 %減少するが、試料の表面結晶構造を求めることは可能である。しかし、通常の LEED においては散乱角が 180 ° の鏡面反射点のごく近傍の回折スポットではデバイワーラー因子の効果は小さいが、鏡面反射点から離れるにつれて散乱角が 90 ° に近づくのでデバイワーラー因子の効果が大きくなる。さらに、原子の熱振動は、回折線の強度を減少させる他にあらゆる方向に散乱を発生させる。これは温度散漫散乱と呼ばれ、回折図形の一様なバックグラウンドとなり、その強度は散乱角の増加と共に増加する。ゆえに、高温物体の表面構造を観測するには LEED より RHEED の方が適している。

3-2-2 Ion Scattering Spectroscopy(ISS)測定の原理

試料表面にエネルギーのそろったイオンの平行ビームを入射するとイオンは様々な方向に散乱される。この時、散乱角を適当に選んでその方向の小さな立体角の中に散乱されるイオンのエネルギー分布を測定すると、いくつかのピークを持つスペクトルが得られる。このピークのエネルギー位置によって試料表面に存在する元素の種類を知ることができる [5]。この分光法を ISS（低速イオン散乱分光）と呼ぶ。ISS において、入射イオンと試料表面上の元素との相互作用は以下の2つの理由により、入射イオンと試料表面上に存在する原子との2体衝突で表現できる。

1) 入射粒子と試料表面上の原子の衝突の時間スケールはおよそ 10^{-16} 秒以下で、試料表面の原子が格子振動する時間スケール 10^{-13} ～10^{-14} 秒に比べてはるかに短い。

2) 入射粒子の物質波の波長は 10^{-4} nm 程度で格子間隔よりずっと短いので回折・干渉の効果は無視できる。

ゆえに、入射イオンと試料表面上のある元素の衝突は、古典力学で記述できる2体衝突と考えてもよい。表面に何種類かの原子があると、一定の散乱角で検出した散乱イオンのエネルギースペクトルにはそれらの質量を反映したいくつかの鋭いピークが現れる。そのピーク位置から表面に存在する原子の種類が同定できる。

入射イオンについての散乱前後のエネルギー変化を表す関係式を示す。入射イオンと試料表面原子に対するエネルギ保存則と運動量保存則により、エネルギーE_0、質量M_1の入射イオンが質量M_2の表面原子の衝突してθ_1の散乱角でE_1のエネルギーを持ち散乱される時、

$$\frac{E_1}{E_0} = \frac{1}{(1+A)^2}[\cos\theta_1 \pm (A^2 - \sin^2\theta_1)^{\frac{1}{2}}]^2 \qquad (3\text{-}13)$$

が成立する。ここで

$$A = \frac{M_2}{M_1} \tag{3-14}$$

であり、$A > 1$の時、＋の符号をとり$A < 1$の時、両符号をとる。これらの関係式より試料最表面の元素の同定が可能となる。

また、ISS の実験では入射イオンとして He^+、Ne^+、Ar^+ などの不活性気体イオンが多用される。これらのイオンは大きな電子親和力を持つために、試料内においてはきわめて高い確率で中性化される。従って、試料表面に敏感な検出を行うことができ、多重散乱の効果が削減されることが特徴となっている。本研究では、入射イオンとしてヘリウムイオンを用いている。

ある物質が単体で存在する時と他の物質と混在して存在する時の2つの場合において、ISS スペクトルのピークの形状が相似形であることを仮定すると、表面元素のおおよその被覆率を以下の2つの方法により、推定することができる。

1）標準スペクトルの線形結合を求める方法

試料表面に元素Aと元素Bがある割合で存在している時の ISS スペクトルの強度を $f_{A+B}(E)$ とする。この$f_{A+B}(E)$は、試料表面に元素Aのみが存在する時の ISS スペクトルの強度$f_A(E)$と、試料表面に元素Bのみが存在する時の ISS スペクトルの強度$f_B(E)$の線形結合によって

$$f_{A+B}(E) = \alpha f_A(E) + \beta f_B(E) \tag{3-15}$$

で表される。ここでαとβはある定数で

$$\Delta = \sum_E [\alpha f_A(E) + \beta f_B(E) - f_{A+B}(E)]^2 \tag{3-16}$$

の関係式で示されるΔの値を最小にするように決められる。このαとβが元素Aと元素Bの表面被覆率を表している。

2）散乱断面積を計算する方法

試料表面に元素Aが存在する時に、元素Aを示す ISS スペクトルの強度I_Aは

$$I_A \propto \frac{d\sigma_A}{d\Omega} p_A N_A E_A \tag{3-17}$$

の関係式で表される。ここで$\frac{d\sigma_A}{d\Omega}$はヘリウムイオンの元素Aによる微分散乱断面積、$p_A$は試料表面の元素Aと衝突時におけるヘリウムイオンの生き残り確率、N_Aは元素Aの原子数、E_Aは分光器透過率で分光器のエネルギー分解能が

$$\frac{\Delta E}{E} = const. \tag{3-18}$$

で表されることから生じる量である。ここで試料表面上に存在する元素A、Bに対するヘリウムイオンの生き残り確率が等しいこと、すなわち

$$p_A = p_B \tag{3-19}$$

を仮定すると、試料表面上に存在する元素A、Bの数の比は

$$N_A : N_B = \frac{I_A}{\frac{d\sigma_A}{d\Omega} E_A} : \frac{I_B}{\frac{d\sigma_B}{d\Omega} E_B} \tag{3-20}$$

の関係で表される。

3-2-3 Auger Electron Spectroscopy (AES)の原理

数 keV の電子で固体表面を照射した時、入射電子が固体内で原子核とそれを取りまく内・外殻電子の両方と相互作用をした結果、固体から様々なエネルギーを持つ電子が放出される。なかでも Auger 電子のエネルギーは元素固有の値を示しており、この Auger 電子のエネルギーを調べることにより試料表面数層に存在する元素の種類と量を知ることができる[6]。また、Auger 電子のエネルギースペクトルにおけるピークシフトにより他の元素との結合状態に関する知見を得ることもできる。

3-2-4 2次電子法の原理

仕事関数を測定する方法は、基準表面に対する相対値のみを測定するものと、絶対値を測定するものとに分けられる。前者としては、容量法・阻止電位法・2次電子法などがあり、これらはいずれも現在よく使われている手法である。一方、後者としては、熱電子放出法・光電子放出法・電界電子放出法などがあるが、いずれも特殊な装置を必要とした

り、試料の形状に制約があるため、他の表面分析法と組み合わせることが難しい。本研究においては、AES,ISS 測定と組み合わせることが容易にできる2次電子法を用いて基準表面に対する仕事関数変化を測定している。

固体表面に電子線を照射すると、弾性散乱電子、非弾性散乱電子、Auger 電子などの他に、電子なだれ現象による真の２次電子が放出される。2次電子法を用いてのΔΦ測定においては図 3-1 のエネルギーダイヤグラムに示すように試料に負のバイアスをかけて2次電子の立ち上がりエネルギーの差を観測することによって仕事関数の変化を調べる[7,8]。

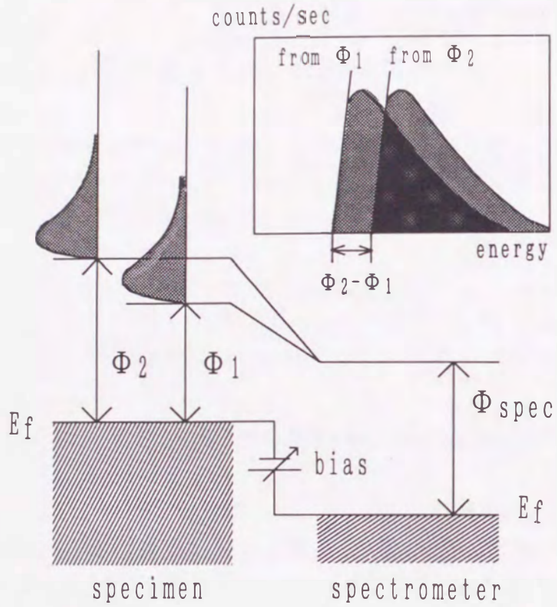


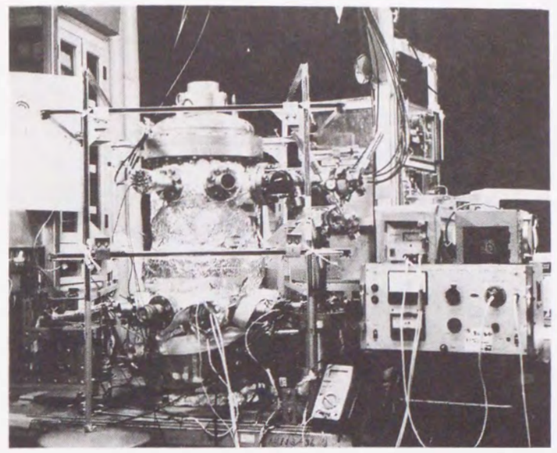
図 3-1 負のバイアスをかけた試料の２次電子の立ち上がりエネルギーの差を観測することによって、仕事関数の変化を調べる時のエネルギーダイヤグラム。

3-3 AES-ISS-ΔΦ同時測定装置

3-3-1 装置構成

本研究で用いた実験用真空装置の外観写真を図 3-2 (a) に、概略図を (b) に、真空系の概要を図 3-3 に示す。

(a)



(b)

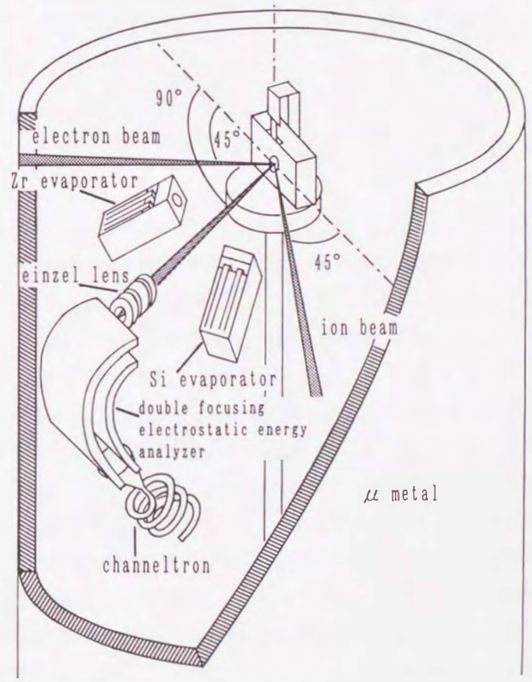


図 3-2 (a) AES-ISS-ΔΦ同時測定装置の外観写真、(b) AES-ISS-ΔΦ同時測定装置の概略図。

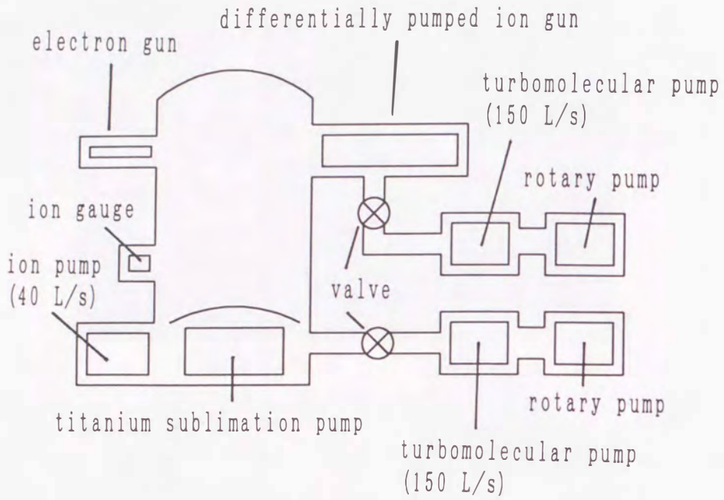


図 3-3 AES-ISS-ΔΦ同時測定装置の真空系の概要。

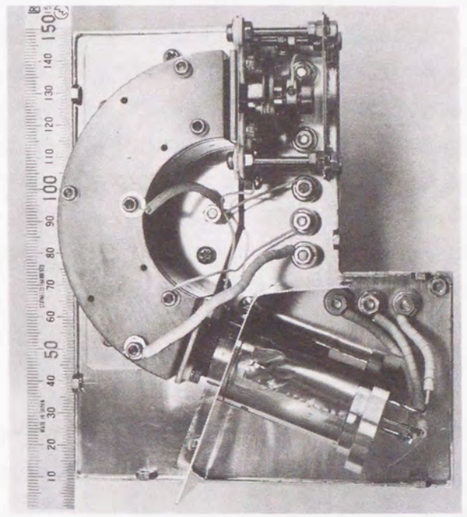
実験装置は、電子銃・イオン銃・加熱機構を含む試料ホルダー・ジルコニウム（シリコン）蒸着源・エネルギー分析器・信号検出器及び信号処理系から構成されている。

真空槽は ULVAC EDB-40 B を用いた。ターボ分子ポンプ（150 l/sec）及びロータリーポンプにより10^{-3}～10^{-4} Pa 台の真空度まで粗引き後、約24時間程度のベーキングを経て、チタン・サブリメーションポンプ、スパッタイオンポンプ（40 l/sec）を併用することにより3×10^{-7} Pa の超高真空が得られる。本研究では、活性なタングステン清浄表面を研究対象としているために、雰囲気ガスの吸着が実験に及ぼす影響を極力減らす必要がある。残留ガス成分中の水分子は高温のタングステンと water-vapor-cycle と呼ばれる機構で反応することが知られており、十分なベーキング処理が必要である[9]。イオン銃をターボ分子ポンプ（150 l/sec）及びロータリーポンプで差動排気することにより、ベース真空度が 3×10^{-7} Pa の時にイオン銃を使用しても真空度は3×10^{-6} Pa 程度までしか劣化しない。真空槽内には高純度の酸素ガスの導入が可能となっている。

地磁気（約 300 mG）やスパッタイオンポンプの磁石などの磁場が低エネルギーの電子に与える影響を少なくするための磁気シールドとして、チャンバー内を透磁率の高い μ - metal (Ni 77 %, Fe 16 %, Cu 5.5 %, Cr 1.5 %合金) で覆っている。この μ - metal とチャンバー外に取り付けたヘルムホルツコイルと併用することによって、試料位置付近の磁場を約 12 mG 程度に抑えている。

電子銃は CLIFTRONICS 406 型静電集束静電偏向式電子銃を、イオン銃は差動排気型イオン銃を用いた[10]。エネルギー分析器及び検出器の外観写真を図 3-4 (a) に、概略図を (b) に示す。

(a)



(b)

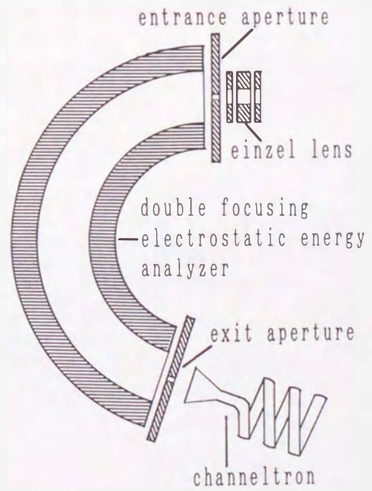


図 3-4 (a) エネルギー分析器及び検出器の外観写真、(b) エネルギー分析器及び検出器の概要図。

エネルギー分析器は COMSTOCK AC901 静電型分析器を用いた。これは図 3-4 に示されているように、前段のアインツェル・インプットレンズと2枚の 160 ° 同心球電極よりなっており、検出立体角は 5×10^{-4} sr.である。同心球電極の前段と後段に分光用のアパーチャーがあり、実測した分解能ΔE / E は 0.49 %であった。アパーチャーは、分解能を決定するアパーチャーと浮遊電子を除去するためのアパーチャーの2段になっている。本実験では、アインツェル・インプットレンズから試料面まで 70 mm離れており、この実験条件に合わせて 1 keV のエネルギーで弾性散乱される電子の数が最大となるようにレンズ電圧の設定を行った。信号検出器はパルスカウント用チャンネルトロン GALILEO 社製 MODEL CEM 4039 を用いた。信号処理系はプリアンプ・メインアンプ SR 240・シングルチャンネルアナライザー MODEL 550・インターフェースボード AZI-802（カウンター）・パーソナルコンピューター NEC PC-H98 Model 70 から構成される。

実験時における信号計測のダイヤグラムを図 3-5 に示す。

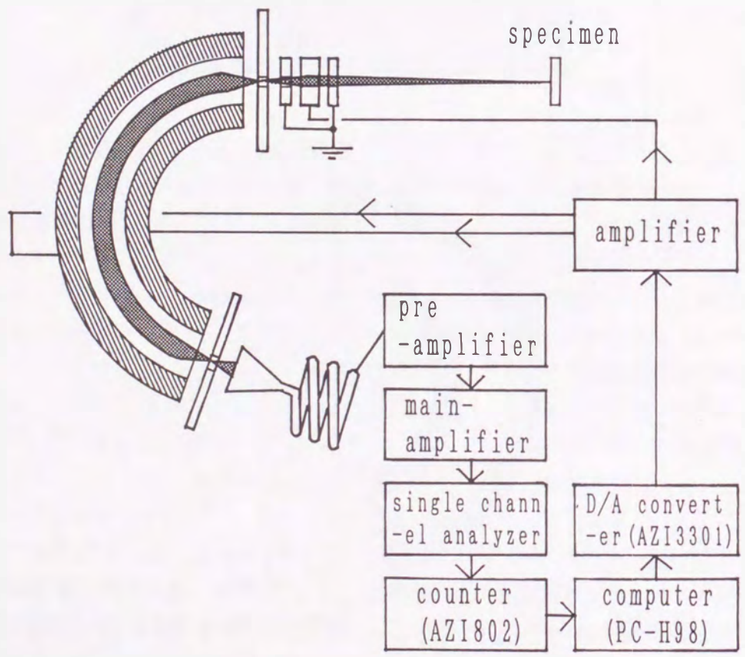


図 3-5 AES-ISS-ΔΦ同時測定装置の実験時における信号計測のダイヤグラム。

試料から発生した2次電子やイオンはインプットレンズ・エネルギー分光器によってエネルギー選別された後、チャンネルトロンによって電圧パルスに変換される。チャンネルトロンの入り口に -18 V の電位を印加することで、スリットなどに当たって出てきた低速の迷走電子を除去する。チャンネルトロンにより得られたパルスは、プリアンプ・メインアンプ SR 240・シングルチャンネルアナライザー MODEL 550・インターフェースボード AZI-802（カウンター）を経てパーソナルコンピューター NEC PC-98 Model 70 によって処理される。図 3-6 にプリアンプの回路図を、図 3-7 にプリアンプからの出力信号を示す。

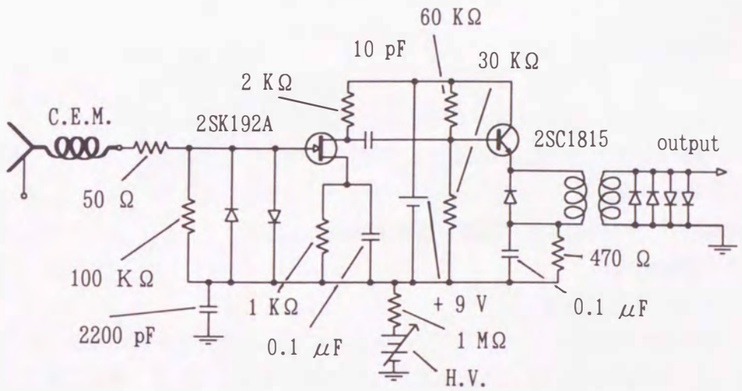


図 3-6 AES-ISS-ΔΦ同時測定装置のプリアンプの回路図。

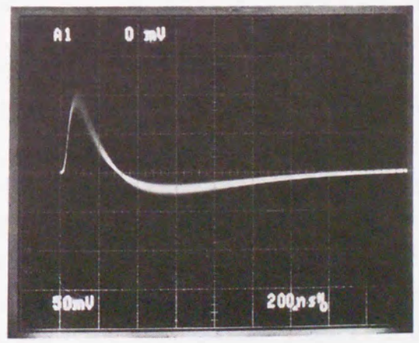


図 3-7 プリアンプからの出力信号。

エネルギー分析器に印加する電圧の制御は、パーソナル・コンピューター NEC PC-H98 Model 70・インターフェースボード AZI-3301（D/A コンバータ）・アンプを通じて行われる。信号検出には、パルスカウンティングモードを採用した。その理由は、入力パルス数が少ない時に出力を直流電流で計測すると S/N が悪いことが予想されるからである。また、本実験装置は、高純度の酸素を導入することが可能となっている。

本研究は酸素雰囲気中において行われる。この時、電子銃・イオン銃のフィラメントにタングステンを用いた場合、高温のタングステン表面でタングステンと酸素が反応してタングステン酸化物が形成され、このタングステン酸化物が蒸発することによってフィラメントの寿命が著しく縮められる。そこで、電子銃・イオン銃のフィラメントには通常用いるタングステンではなく、酸素雰囲気中においても長時間安定に動作することが知られているレニウムフィラメントを用いている。

3-3-2 蒸着源

本研究においては、清浄タングステン単結晶表面上に数モノレイヤーのジルコニウム、シリコン薄膜を作製しなければならない。薄膜を作製するための手段としては一般的に

i）抵抗加熱蒸発源法

ii）外熱式ルツボ・放射加熱・高周波誘導加熱法

iii）電子衝撃加熱法

などの方法が考えられる [11]。

i）の抵抗加熱蒸発源は、フィラメントやボートなどに蒸発源材料を乗せ、フィラメントやボートを加熱することにより蒸発源材料を蒸着する方法である。予備実験として、厚さ 0.1 mm タングステンボートを用いてシリコンの蒸着を試みた。ボート上にシリコンの小片を乗せ、ボートに直流電流を流す時に発生するジュール熱によって加熱を行った。ボートに電流を 50 A 流した時のボートの温度は約 1600 K であった。蒸着開始５分後に、ボートから数センチ離れたガラス板上に約 450 nm のシリコンが蒸着されていることを干渉顕微鏡によって確認した。その結果、本手法は

1. タングステンボードを 1600 K に加熱するのに 50 A もの大電流が必要とされる。
2. 高融点のジルコニウム（融点 2125 K）を蒸着するには適していない。

などの点より、本研究には適していないことが明らかになった。

ii）の外熱式ルツボ法は、蒸発物質を入れたルツボを外部から加熱する方法である。しかし、使用温度の限界が 1600 K 以下であるので本研究においては不適である。また放射加熱・高周波誘導加熱法は、それぞれ放射熱や高周波電力で蒸発源を加熱する方法であるが、 i）の方法同様に高融点のジルコニウムを蒸着するには適していないことに加えてiii）の電子衝撃加熱に比べて装置が複雑になることから、本研究においてはiii)の電子衝撃加熱の方法を採用することにした。

図 3-8 に電子衝撃型蒸着源法（ Beag 型蒸着源）の動作原理図を示す [12,13,14]。この手法はフィラメントから発生した電子を（ターゲットの電位をフィラメントの電位より高くすることによって作り出した）電場によって加速してターゲットに衝突させ、その運動エネルギーの損失によってターゲットを加熱して蒸発させるものである。フィラメントの温度とターゲットに印加する電位を変化させることにより、蒸着量を制御することができる。

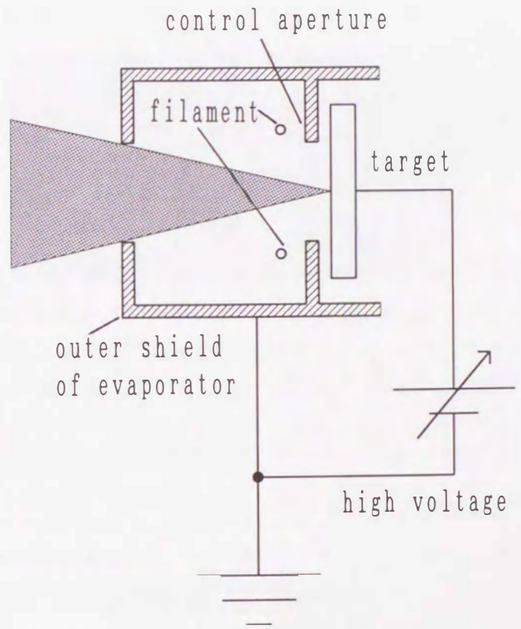


図 3-8 電子衝撃加熱型蒸着源の動作原理図。

本蒸着源の特徴として、次の4点を挙げることができる。

1）使用電圧が低い（数 100 V 程度）こと。

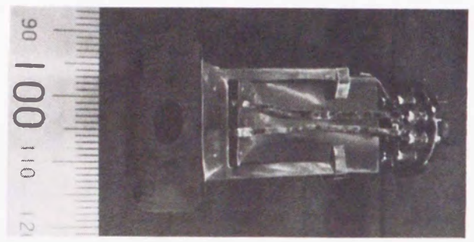
2）電極構成が簡単なこと。

3）電源設備が小さく手軽に使用できること。

4）超高真空を悪化させることなく、高融点金属のジルコニウムを長時間安定に蒸着できること。

図 3-9 (a) に試作した蒸着源の外観写真を、(b) にその概略図を示す。ジルコニウム蒸着源のケースと中間電極はタンタルで、シリコン蒸着源のケースと中間電極はステンレスで作られている。これらはブラウン管用ガラスステムにスッポト溶接することによって接続され固定されている。ターゲットの体積は 10×10×0.5 ㎜ ^{3}、中間電極の直径は 9 ㎜、タングステンフィラメントの太さは0.15 ㎜ で直径は 10 ㎜、ケースの蒸着口の直径は 8 ㎜ である。試料とターゲットからはフィラメントが直接見えない構造になっている。このために、フィラメントから蒸発するタングステンが試料に蒸着されることを防ぐとともに、ターゲットがフィラメントに付着して合金をつくることも防いでいる。

(a)



(b)

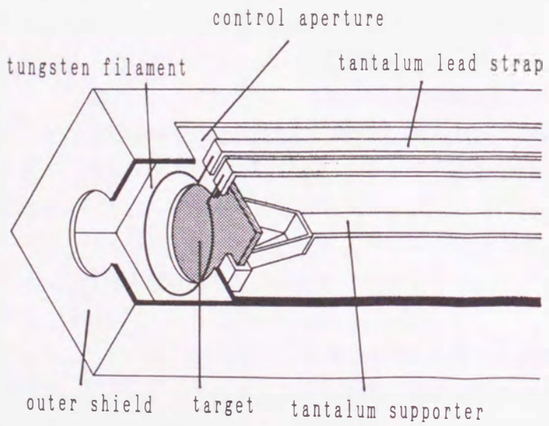


図 3-9 (a) 試作した蒸着源の外観写真、(b) 蒸着源の概略図。

図 3-10 に試作したジルコニウム蒸着源の蒸着時間－膜厚特性を示す。

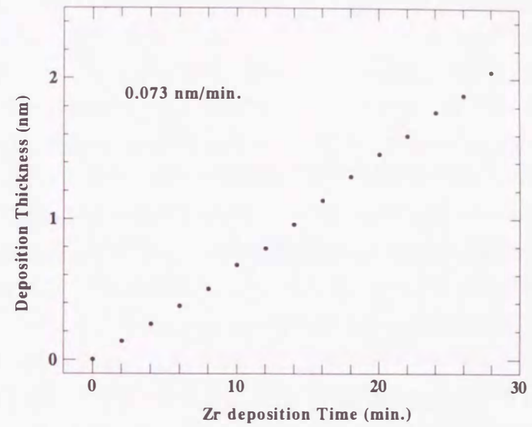


図 3-10 ジルコニウム蒸着源の蒸着時間－膜厚特性。

蒸着物質の膜厚測定は、ガラス板上に蒸着された蒸着物質の厚さを干渉顕微鏡を用いて測定すると同時に、水晶振動子の振動数の変化を計測することによって、任意の蒸着時間における蒸着物質の膜厚を推定した。図 3-10 において、ジルコニウムとガラス板の距離は 9 cm でジルコニウムの電位は 800 V 、ジルコニウムに流れ込む電流は 22 mA であった。図 3-10 のジルコニウム蒸着速度は 0.073 nm / min. である。同様に、図 3-11 に試作したシリコン蒸着源の蒸着時間－膜厚特性を示す。

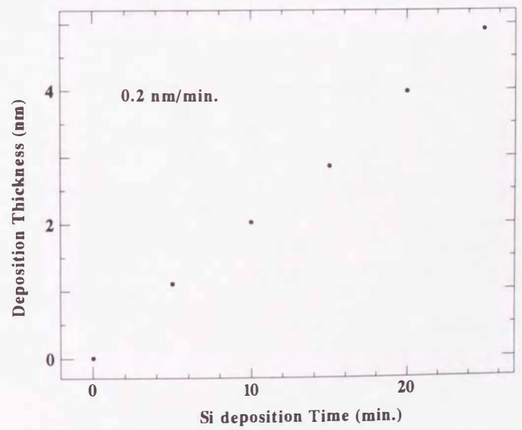


図 3-11　シリコン蒸着源の蒸着時間－膜厚特性。

図 3-11 において、シリコンとガラス板の距離は 9 cm でシリコンの電位は 750 V 、シリコンに流れ込む電流は 21 mA であった。図 3-11 の実験では、シリコン蒸着速度は 0.20 nm / min. である。

3-3-3 差分計測システム

本研究においては、試料を高温に加熱した状態で AES・ΔΦ測定などの表面電子分光を行わなければならない。ところが、詳しくは第4章でも述べるが、試料加熱方法として電子衝撃型加熱法を採用したために、試料加熱時にバックグラウンドが生じる。このバックグラウンドの影響を抑えるための一手法として、差分計測システムが挙げられる[15]。この方法の原理は、試料に入射させる電子ビームをパルス化してビーム ON の状態と OFF の状態を実現し、ソフトウエアー上でビーム ON の状態の検出信号から OFF の状態の検出信号を差し引くことによって高精度の S/B で電子分光を行う方法である。電子ビームをパルス化するための方法としては

i) ウエネルト電圧の変調

ii) デフレクターとアパーチャによるブランキング

の2種類の方法が考えられる。i) の方法は変調に必要な電圧が低く、電子の加速電圧によらずほぼ一定の変調電圧でよいのが特徴となっており、本装置では i) の方法がとられている。

i) の方法によって電子ビームをパルス化するための回路図を図 3-12 に示す。

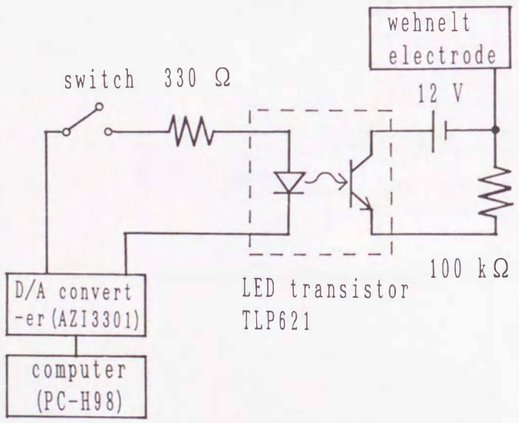


図 3-12 電子ビームパルス化のための回路図。

コンピュータ及び D/A コンバータ (ZAI 3301) によって発生させた変調電圧を LED トランジスタを用いてウェネルト電極に伝達して電子ビームをパルス化する仕組みになっている。ここで 、LED トランジスタは高電圧のウェネルト電極と接触電位のコンピュータ及び D / A コンバータの絶縁の役割を果たしている。さらに、図 3-12 に示されたスイッチにより電子分光時に容易に通常の計測モードと差分計測モードの切り替えが可能となっている。

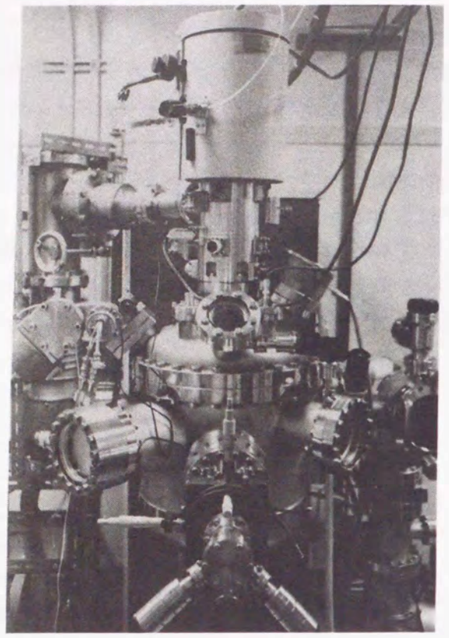
ただし、試料加熱時に生じるバックグラウンド量が信号量に比べて無視できない場合、本手法を用いる意味はない。この点に関しては、第4章でも述べる。

3-4 RHEED-ISS同時測定装置

3-4-1 装置構成

本研究で用いた真空装置の外観写真を図 3-13 (a) に、概略図を (b) に、真空系の概要を図 3-14 に示す。

(a)



(b)

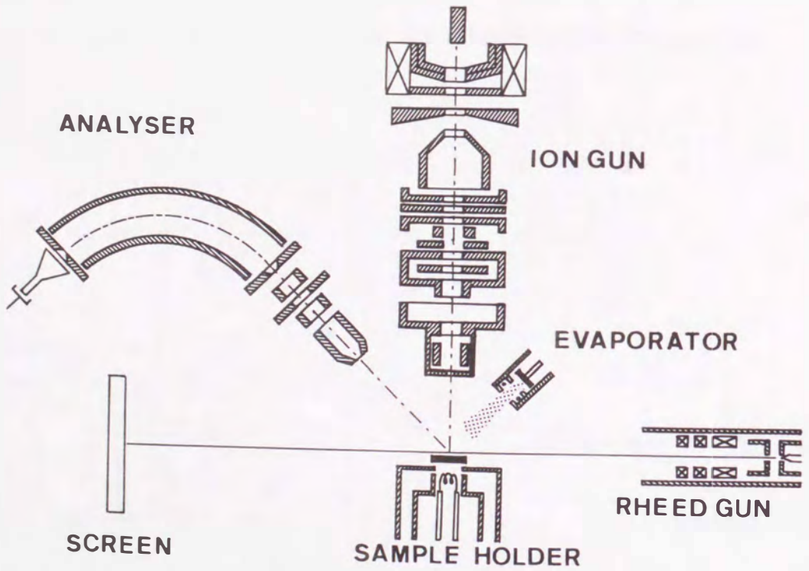


図 3-13 (a) RHEED-ISS 同時測定装置の外観写真、(b) RHEED-ISS 同時測定装置の概略図。

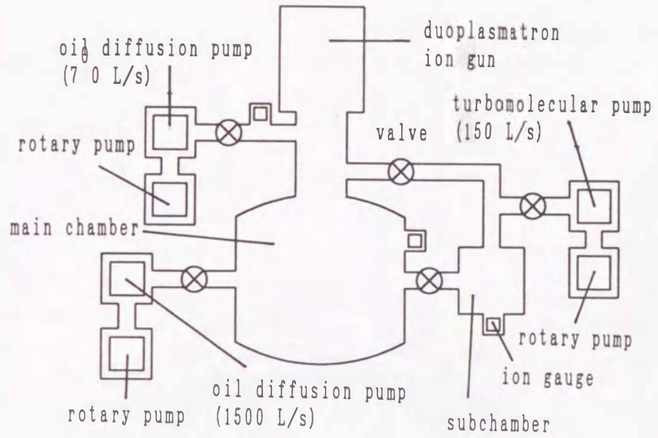


図 3-14 RHEED-ISS 同時測定装置の真空系の概要。

実験装置は主真空槽・予備排気室・イオン銃・電子銃・加熱機構を含む試料ホルダー・ジルコニウム蒸着源・高温試料観測用 RHEED スクリーン・エネルギー分析器・信号検出器及び信号処理系からなる。

主真空槽は油拡散ポンプ (1500 l/sec) とロータリーポンプによって排気される。イオン銃は油拡散ポンプ (700 l/sec) とロータリーポンプによって排気される。予備排気室とイオン銃の差動排気にはターボ分子ポンプ (150 l/sec) とロータリーポンプによって排気される。主排気室排気時は、ロータリーポンプとターボ分子ポンプによって排気され、主排気室内の圧力が 7×10^{-3} Pa 以下になったら、ターボ分子ポンプ、ロータリーポンプとの接続を切り、油拡散ポンプによって排気を行う。この時、主排気槽から切り放されたターボ分子ポンプ、ロータリーポンプはイオン銃の差動排気を行うことができるように接続されている。油拡散ポンプに切り替えた後の主排気室の到達真空度は約 1×10^{-7} Pa である。イオン銃内部の到達真空度は 7×10^{-5} Pa であり、イオンビーム発生時の真空度は約 7×10^{-3} Pa 程度である。真空槽内には高純度の酸素ガスの導入が可能となっている。

RHEED 測定用の電子銃はエイコー・エンジニアリング社製 MB-1000 型 RHEED電子銃を用いた。イオン銃は差動排気型デュオプラズマ型イオン銃 日立製 IMA-2 を用い、エネルギー分析器には静電型90 ° セクター型エネルギーアナライザーを用いた。試料に対す

るエネルギーアナライザーの見込み角は 45 ° であり、取り込み口までの距離は約 150 ㎜である。エネルギーアナライザーの取り込み口、アインツェルレンズは接地電位である。信号検出器はパルスカウンティング用チャンネルトロンを用いた。また、信号検出系はプリアンプ・コンパレータ・インターフェースボード AZI802（カウンター）・パーソナルコンピュータ PC9821 As から構成される。

実験時における信号計測のダイヤグラムを図 3-15 に示す。

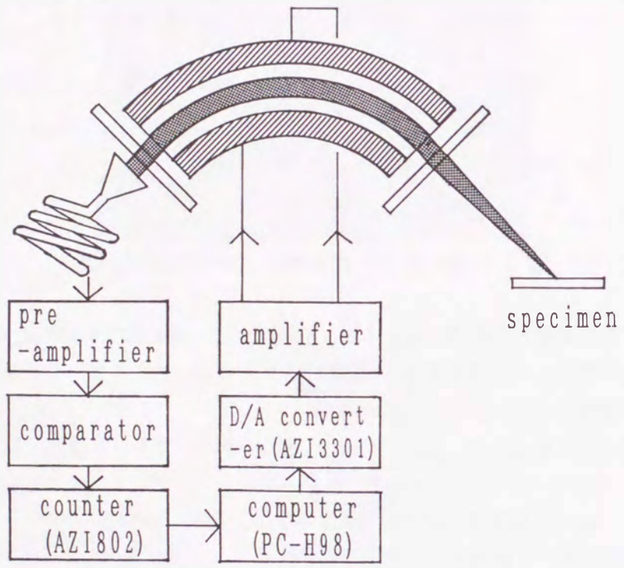


図 3-15 RHEED-ISS 同時測定装置の実験時における信号計測のダイヤグラム。

試料から散乱されたイオンは静電型 90 ° セクター型エネルギーアナライザーによって分光された後、チャンネルトロンによって電圧パルスに変換される。このパルスはプリアンプによって増幅された後、コンパレータによって波高弁別されカウンター（AZI802）によってカウントされコンピュータによって記録される。静電型 90 ° セクター型エネルギーアナライザー電圧の制御はパーソナルコンピューター・インターフェースボード AZI-3301（D / A コンバータ）・アンプを通じて行われる。信号計測はパルスカウンティングモードで行った。図 3-16 に信号計測系の回路図（プリアンプ、及びコンパレータ）を記す。

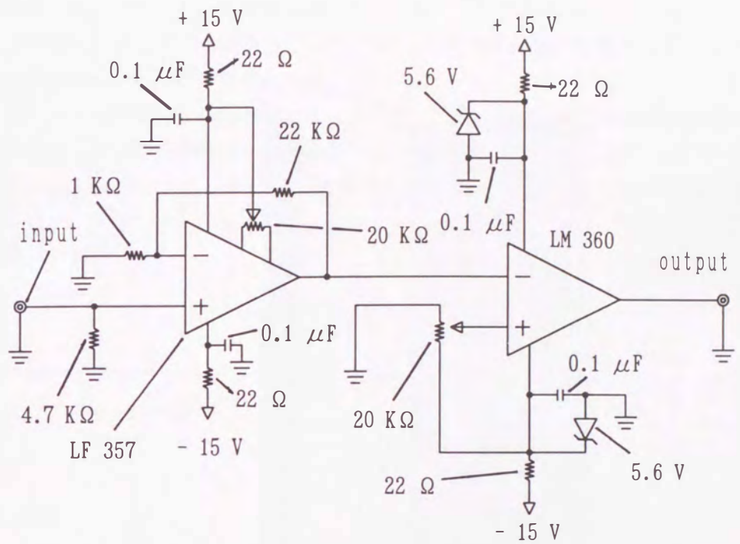


図 3-16 RHEED-ISS 同時測定装置の信号計測系の回路図。

ジルコニウム蒸着源には3-3-2節で述べた Beag 型の蒸着源を用いた。また、本実験装置においても、高純度の酸素を導入することが可能となっている。

3-4-2 高温試料観測用 RHEED スクリーン

本研究では、高温試料の表面結晶構造を RHEED によって観察する必要がある。RHEED パターン観察のために通常の蛍光板を用いた場合、加熱した試料から発する光が障害となるために、高温での RHEED 観測を良好な S/B で行うことは難しい。そこで、本研究では約 100 nm のアルミニウムを蛍光板の上に蒸着することによって、以下の3つの機能を持つ高温試料用の RHEED スクリーンを作製した。

i) RHEED スクリーンにおいて、加熱した試料から発する光はアルミニウムを透過せずに反射され、試料表面から回折された高速の電子のみを透過させる役割。

ii) 蛍光板のチャージアップの防止の役割。

iii) 蛍光膜で発生した光をアルミニウムによって反射させて観測時のＳ／Ｎを良好にする役割。

アルミニウムの最適蒸着厚さはモンテカルロ計算の電子透過率から導出された値を用いた[17]。図 3-17 に、ネサコーティングされたガラス上に蛍光塗料とアルミニウムを蒸着して作製した高温試料観測用 RHEED スクリーンの様子を示す。

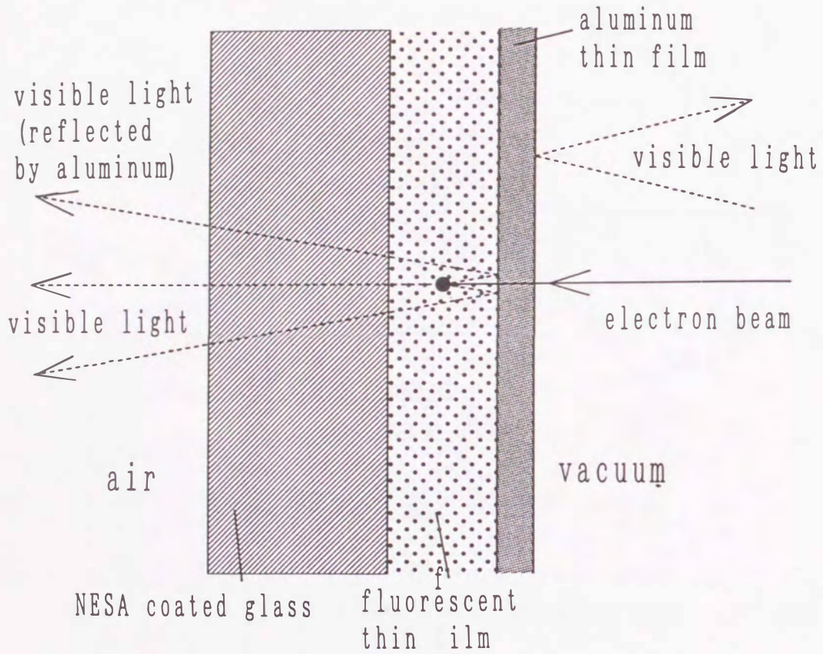


図 3-17 高温試料観測用 RHEED スクリーン。

3-5 結言

本章では、高温試料の表面結晶構造・最表面元素・表面組成・仕事関数変化を測定するための測定手法である RHEED,ISS,AES,2次電子法の原理及び AES-ISS-ΔΦ同時測定装置と RHEED-ISS同時測定装置についての概要を述べた。

特に、AES-ISS-ΔΦ同時測定装置においては、ジルコニウム・シリコンを長時間安定に蒸着することが可能な蒸着源及び試料加熱時の電子分光を高精度の S/B で測定可能とする差分計測システムについて述べた。

また、RHEED-ISS同時測定装置においては、高温状態で光を発している試料の表面結晶構造を観測するための高温試料観測用 RHEED スクリーンについて述べた。

本研究を遂行するためには、本章で述べた実験装置に加えて加熱機構を含む試料ホルダーが必要であるが、これについては第4章で述べる。

参考文献

[1] 日本金属学会編：”回折結晶学”、丸善株式会社 (1981) 181.
[2] 一宮彪彦：”RHEED図形の読み方（１）”、表面科学 10, No. 9 (1989) 573.
[3] 一宮彪彦：”RHEED図形の読み方（２）”、表面科学 10, No.11 (1989) 908.
[4] B.D. Cullity (松村源太郎　訳)：”X線回折要論”, 株式会社アグネ (1997) 123.
[5] E. Taglauer and W. Heiland, Appl. Phys. 9 (1976) 261.
[6] 志水隆一・吉原一紘：”実用オージェ電子分光法”、共立出版株式会社 (1989).
[7] A.P. Janssen, P. Akhter, C.J. Harland and J.A. Venables, Suf. Sci. 93 (1980) 453.
[8] K.G. Eyink, B.C. Lamartine and T.W. Haas, Appl. Surf. Sci. 21 (1985) 29.
[9] I. Langmur, G. E. Review XXIII, No. 6(1920) 503.
[10] 山内　泰：”イオン誘起２次電子放出に関する研究”、博士学位論文、大阪大学 (1984) 41.
[11] 日本学術振興会薄膜第131委員会編：”薄膜ハンドブック”、オーム社、(1983) 96.
[12] Y. W. Beag, K, Egawa and R. Shimizu, Rev. Sci. Instrum. 64 (1993) 3647.
[13] K. Goto, Ph. D. Thesis, Department of Fine Measurements Nagoya Institute of Technology (1980) 66.
[14] K. Goto, T. Koshikawa, K. Ishikawa and R. Shimizu, Proceedings 7th International Vacuum Congress and 3rd International Conference on Solid Surface, Vienna, (1977) 1493.
[15] S. C. Lee, Y. Irokawa, M. Inoue and R. Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 1984.
[16] 蛭子延彦：”LEED-AES並列観測法の開発”、修士論文、大阪大学 (1994) 13.

第4章 加熱機構を含む試料ホルダーの試作及び特性評価実験

4-1 緒言

Zr-O/W(100)陰極に代表される高温状態の試料の表面結晶構造・最表面元素・表面組成・仕事関数変化を測定するには、試料の加熱機構及び試料ホルダーの作成が非常に重要となる。試料の加熱機構については検討の結果、電子衝撃型の加熱を採用することに決定した。この電子衝撃型加熱法は、加熱機構が単純で温度制御に優れている長所を持つ反面、試料加熱時に、計測の大きな障害となる電場・磁場・熱電子を発生させてしまう短所を持つ。そこで、試料加熱時に発生する電場・磁場・熱電子が計測に及ぼす影響を低減する試料ホルダーを試作すると同時に、試作した試料ホルダーの特性評価実験を行い、高温状態の試料の表面分析技術の確立を行った。

4-2 試料加熱機構

本研究では、試料を高温に加熱しなければならないが、一般的な加熱機構として次の3つの機構が考えられる。

i) 通電加熱
ii) レーザーによる加熱
iii) 電子衝撃による加熱

i) の通電加熱は、試料に電流を流した時に発生するジュール熱を利用して加熱する方法である。しかし、今回の実験において試料を約 1700 K まで加熱するためには数 10 A の電流が必要であり、さらに電流による surface migration が試料表面に及ぼす影響も無視できないため、本研究における加熱機構としては適切でない[1,2]。
ii) のレーザーによる加熱は、コヒーレントな単色光であるレーザー光を収束させるとその焦点に高温が得られる性質を利用した加熱法である。しかし、加熱機構が複雑であるため、本研究における加熱機構としては適切でない[3]。
iii) の電子衝撃による加熱は、加速された電子を試料に衝突させて、電子の運動エネルギーの損失によって試料を加熱する方法である。この方法は、加熱機構が単純であり、安価で温度制御にも優れていることから、本研究においては電子衝撃による加熱法を採用する。

図 4-1 に試料加熱時における試料ホルダー内部の電位関係を示す。フィラメントには、3-3-1節で述べた理由によりタングステンではなくレニウムを用いた。試料を加熱する時は、試料の背後に設置されたレニウムフィラメントに電流を流して加熱することによって熱電子を発生させ、さらにこのフィラメントを試料に対してマイナスの電位にすることによって作りだした電場により、発生した熱電子を加速して試料に衝突させる。フィラメン

トに印加するマイナスの電位を変化させることによって、試料の温度は自由にコントロールできる。試料温度が目的の温度に達するまでの時間は、高温のフィラメントにマイナスの電位を印加後、数秒である。加熱中の試料は一様な温度分布を示す。試料ホルダーはタンタルを用いて作製した。ホルダーの形状は、図 4-1 に示すように、1つの大きなタンタルのケースの中にもう一つ別の小さなタンタルのケースが入っている2重構造になっている。

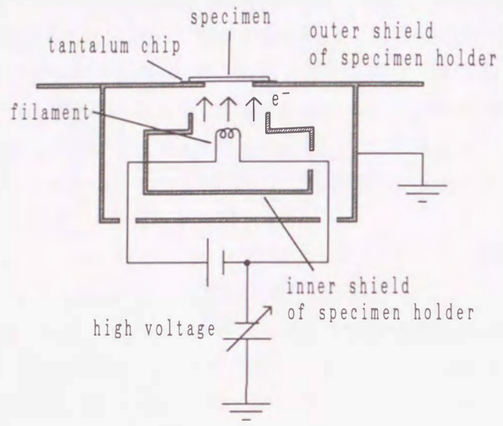


図 4-1 試料加熱時における試料ホルダー内部の電位関係。

試料ホルダーをタンタルで作製した理由は以下の4点である。

i) 試料加熱時にホルダーの温度も上昇するので、ホルダーを高融点金属で作製する必要がある。タンタルは高融点金属として知られている（融点 2990 ℃）[4]。
ii) 展性・延性に富み加工性が良い[4]。
iii) 常温で極めて高い塑性と破壊強さをもつ[6]。
iv) 蒸気圧と蒸発速度が小さい[6]。

試料の温度は光高温計によって測定後、放射率とガラスの透過率による補正を行って求める。光高温計による試料温度の測定誤差は± 50 K 程度である。

本研究において試作した試料ホルダーは、タングステン試料を約 2100 K まで加熱することができる。この 2100 K という温度は、タングステン清浄面を作成するために必要な温度である。タングステン試料は、製造工程においてカーボンが混入されてしまう。そのために、加熱した際にこのカーボンが表面に偏析してしまい、清浄表面を得ることができない。そこで、タングステン清浄面を得るために酸素雰囲気中で試料を加熱すると、表面

に偏析したカーボンが酸化物を形成して蒸発する。後にはタングステン酸化物が試料表面に残るが、試料を 2000 K 以上で加熱すればこのタングステン酸化物は蒸発する。このために、本研究で試作した試料ホルダーは 2100 K までの試料加熱が可能となっている。

本研究では、タングステン試料を酸素雰囲気中で急加熱・急冷却するためかどうか不明であるが、加熱実験をある程度行うと、試料にクラックが生じる。電子衝撃型加熱法では、試料を加熱する時に試料の裏面に電子を衝突させて試料温度を上昇させる。この時、もし試料に裏から表に貫通するクラックが存在している場合、電子が試料の背面からクラックを貫通して漏れ出してしまい、電子分光時のバックグラウンドとなる恐れがあるので注意しなければならない。

4-3 試料ホルダーへの電流導入線の配線

前節に試料加熱機構として電子衝撃型の加熱方式を採用することを述べたが、実際に試料を加熱するためには試料ホルダーのフィラメントに電流を流さなければならない。そこで、電流導入端子を持つフランジに銅の同軸ケーブルを2本接続し、これらをフィラメントの両端につないで真空槽の外部から電流を流す。ところが、真空槽内の２本の同軸ケーブルの配線のループが作る面積が大きいと、この配線に電流を流した時に発生する磁場が電子を用いた分析（特に低エネルギー電子分光）に大きな影響を及ぼす。図 4-2 にフィラメントに流す電流をそれぞれ 0 A, 1.0 A, 2.0 A, 3.0 A とした時のAESスペクトルの変化を示す。

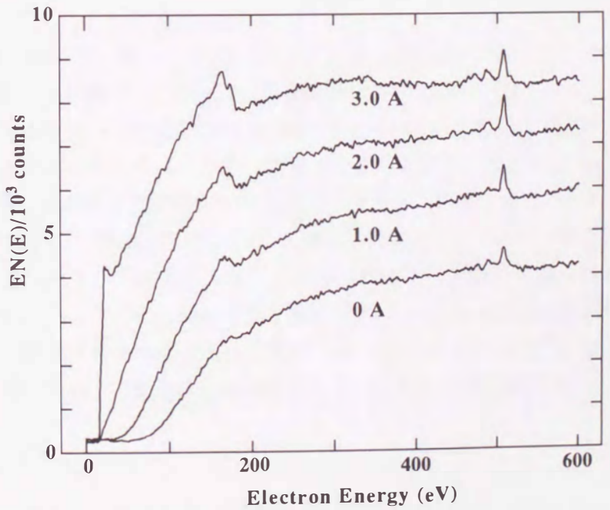


図 4-2 試料ホルダーのフィラメントに電流を 0 A から 3.0 A まで流したときの AES スペクトルの変化。

これより、フィラメントに流れる電流量が増加するにつれてAESスペクトルの強度が増加することがわかる。次にフィラメントに流す電流の向きを逆にして、電流をそれぞれ 0 A, 1.0 A, 2.0 A, 3.0 A とした時のAESスペクトルの変化を図 4-3 に示す。

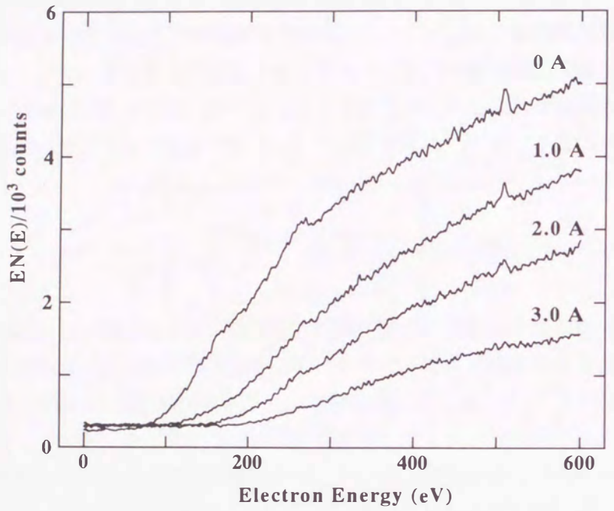


図 4-3 試料ホルダーのフィラメントに図 4-2 の場合とは逆に電流を 0 A から 3.0 A まで流したときの AES スペクトルの変化。

これよりフィラメントに流れる電流量が増加すると、図 4-2 の場合とは逆にAESスペクトルの強度が減少することがわかる。これらの現象は、同軸ケーブルを流れる電流量が増加するにつれて、発生する磁場が増大して、試料から生じる2次電子に与えるローレンツ力が大きくなった結果、AESスペクトルの強度に変化が生じるものと考えられる。電流の向きを逆にするとスペクトルの強度の変化が逆になるのは、発生する磁場の向きが逆になるからである。そこで、フィラメントに電流を流した時に生じる磁場が2次電子に及ぼす影響を少なくするために、同軸ケーブルの配線をツイスト配線にすることにした。図 4-4 にフィラメントに電流を流さない時と 3.0 A 流した時のAESスペクトルを示す。この2つのスペクトルはほとんど一致することから、同軸ケーブルをツイスト配線にすることによってフィラメントに電流を流した時に生じる磁場はほとんど抑えられたと考えられる。

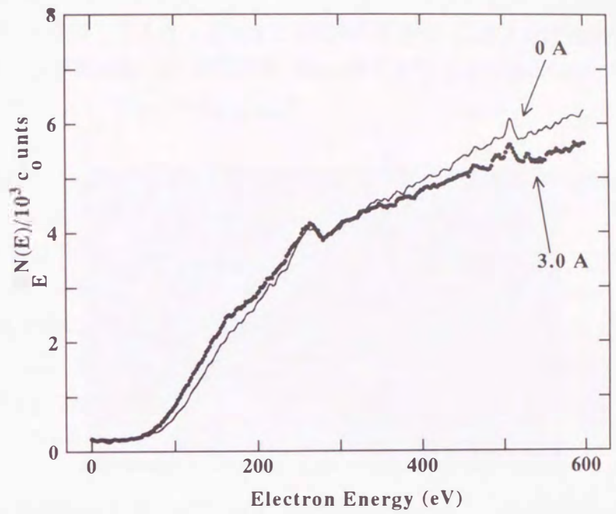
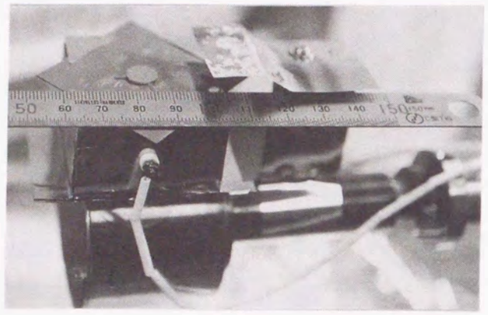


図 4-4 同軸ケーブルの配線をツイスト配線にして、試料ホルダーのフィラメントに電流を流さないときと 3.0 A 流したときの AES スペクトル。

4-4 RHEED-ISS同時測定のための試料ホルダーの試作

高温に加熱した試料に対してISS-RHEED同時測定を遂行するために試作した、加熱機構を含む試料ホルダーの外観写真を図 4-5 (a) に、概略図を (b) に示す。

(a)



(b)

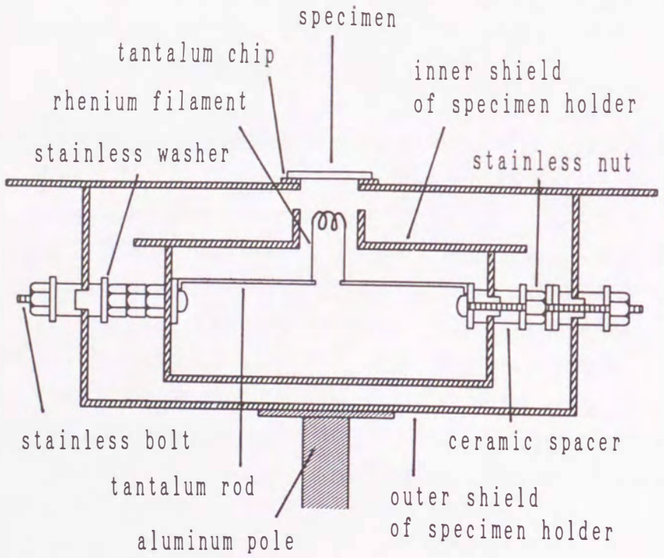


図 4-5 (a) RHEED-ISS 同時測定のための試料ホルダーの外観写真、(b) RHEED-ISS 同時測定のための試料ホルダーの概略図。

試料はホルダーの外側のケースに固定されている。試料電位は接触電位である。ホルダー内部の小さいケースは試料加熱用のフィラメントを包囲しており、円柱状の突起はフィラメントの周りを覆っている。このホルダー内部の小さいケースは試料加熱機構の役割を果たしている。試料ホルダーの外部のケースは試料加熱機構を完全に包囲している。試作した試料ホルダーは以下の4つの特徴を持つ。

i) 試料加熱用フィラメントから発生する光が試料ホルダーの外部に漏れない。このために、加熱試料に対するRHEED観測は良好なS/Bで行うことができる。
ii) 試料加熱用フィラメントから発生する輻射熱が真空槽の他の部分に到達することを防ぐことができる。
iii) 試料加熱時に発生する電場が試料ホルダーの外部に漏れでることを防ぐことができる。このために、RHEED観測に用いる電子線が電場から受ける影響を削減できる。
iv) 試料加熱時に発生する熱電子が試料ホルダーの外部に漏れでることをある程度防ぐことができる。これにより、試料加熱時においても、ISS測定を良好なS/Bで行うことができる。

試料固定法の略図を図 4-6 に示す。試料を３つのタンタルの chip （厚さ 0.1 ㎜、幅 1 ㎜ ）にスポット溶接した後、このタンタル chip を試料ホルダーの外側のケースにスポット溶接することにより試料を固定している。

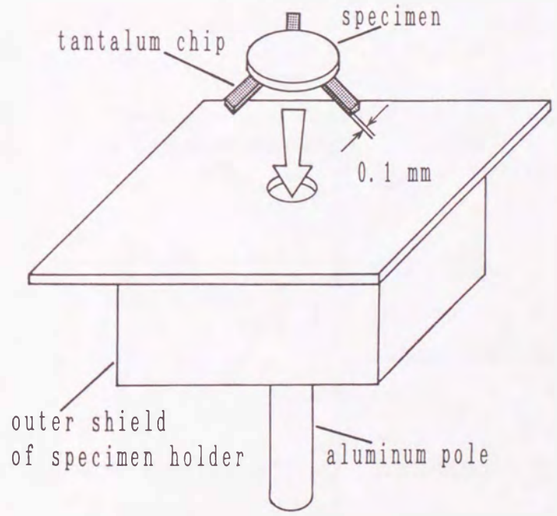


図 4-6 RHEED-ISS 同時測定のための試料固定法。

この固定法により、試料加熱時に試料の熱がホルダーの外側のケースに伝導する効果を最小限に抑えると同時に、試料位置が（室温の時の試料位置に比べて）移動して、ISS-RHEED同時測定時に光軸ずれが起こることを防ぐことができる。

さらに、RHEED測定時には試料の方位角・視射角を自由に変化できることが必要になる。そこで、今回作成した試料ホルダーが既存のマニュピュレータに接続可能となるように、ホルダーの支柱をアルミニウムを用いて作成した。その結果、試料加熱中においても試料の方位角・視射角を自由に変化させることが可能となった。

試作した試料ホルダーを用いて、 1700 K に加熱した試料のRHEED-ISS同時測定を良好なS/Bで行うことができることを確認した。

4-5 AES-ISS-ΔΦ同時測定のための試料ホルダーの試作

4-5-1 試料固定法

本節では、高温試料のAES-ISS-ΔΦ同時測定のための試料固定法について述べる。図 4-7 に示すように、試料をストラップ状タンタルにスポット溶接して、セラミックスペーサー・ステンレスボルト・ステンレスナット・ステンレスワッシャーを用いて試料ホルダーの外側のケースに固定する。

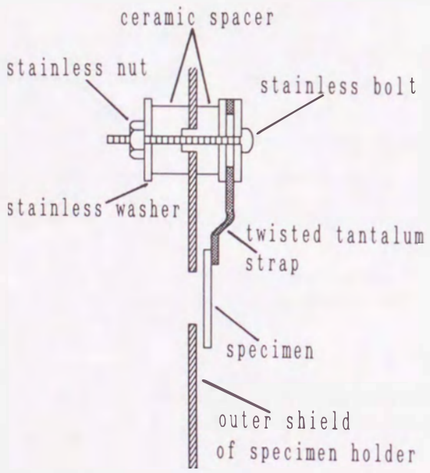


図 4-7 AES-ISS-ΔΦ同時測定のための試料固定法。

ΔΦ（仕事関数変化）を測定するためには、試料にマイナス数 10 V 程度のバイアスを印加せねばならない。試料とホルダーの間にセラミックスペーサーを用いることによって、試料と試料ホルダーの電気的接触をなくし、試料の電位を自由に制御することができる。

本研究では、試料の加熱方式として電子衝撃型の加熱方式を採用した。その結果、試料加熱時にホルダー内部で発生する熱電子が、試料とホルダーの外側のケースとの間から漏れ出てしまい、電子分光時のバックグラウンドとなる可能性がある。そこで、試料とホルダーの外側のケースとの間隔が数 mm 程度の時に、試料加熱中に発生するバックグラウンドを調べた。本実験でΔΦ測定時に試料に印加したバイアスは -50.0 V である。試料ホルダーのフィラメントに 3.1 A の電流を流した時の２次電子の立ち上がりのスペクトルを図 4-8 (a) に、その時のバックグラウンドスペクトルを (b) に示す。バックグラウンドスペクトルを測定する時は電子銃に印加する電圧を 0 V として、試料に入射する電子線をなくして信号検出を行っている。

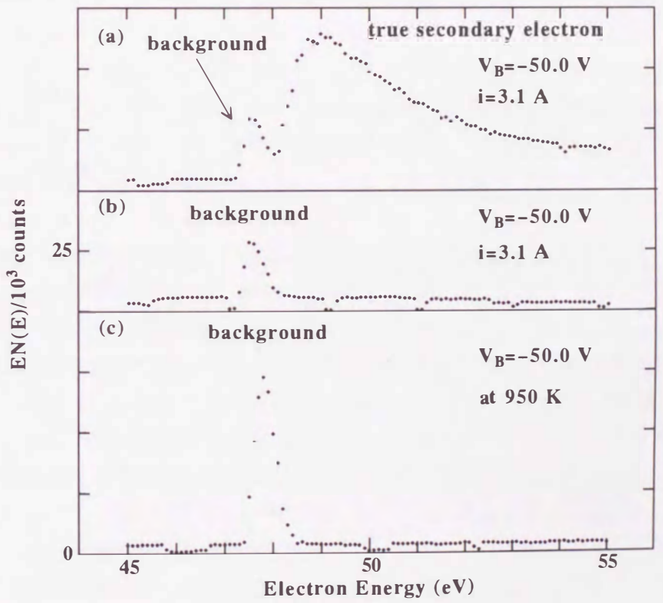


図 4-8　試料とホルダーの間隔が数 mm の時の、ΔΦ測定時の2次電子立ち上がりのスペクトル及びバックグラウンドスペクトル（試料バイアスは -50.0 V ）。(a) ホルダーのフィラメントに 3.1 A の電流を流した時の2次電子の立ち上がりのスペクトル、(b) (a) の時のバックグラウンドスペクトル、(c) 950 K に加熱した試料のバックグラウンドスペクトル。

図 4-8 (a),(b) の実験結果により、試料ホルダーのフィラメントに電流を流しただけで、2次電子の立ち上がりエネルギー付近にバックグラウンドが観測されることがわかる。この時、試料はフィラメントの輻射熱を受けているだけであるので、せいぜい数 100 ℃程度である。ゆえに、図 4-8 (a),(b) の2次電子の立ち上がりエネルギー付近に生じるバックグラウンドは、次に述べる過程で生じていることが予想できる。

1) 試料に -50.0 V のバイアスを印加すると、試料と分光器を包囲するケースとの間に電場が形成される。分光器を包囲するケースはグラウンド電位である。図 4-9 (a) に、真空槽の上部から眺めた時の、試料ホルダーと分光器を包囲するケースの位置関係を（単位は mm ）、(b) にバイアスを印可した試料と分光器を包囲するケースとの間に、電場が形成される様子を示す。

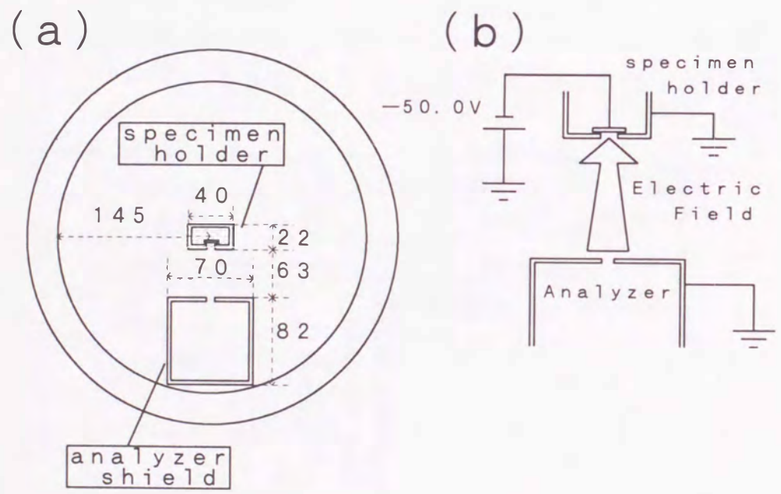


図 4-9 (a) AES-ISS-ΔΦ同時測定装置の上部から眺めた時の、試料ホルダーと分光器を包囲するケースとの位置関係、
(b) バイアスを印加した試料と分光器を包囲するケースとの間に電場が形成される様子。

2) 試料ホルダーのフィラメントから生じる熱電子は、試料とホルダーの外側のケースとの隙間から漏れ出て、1) で生じる電場に影響された結果、バックグラウンドとして検出される。

本実験において、試料に印加したバイアスは -50.0 V であるが、このバイアスを -60.0 V に変えても、生じるバックグラウンドは 10.0 eV 高くなるに過ぎない。

次に、 950 K に加熱した試料に対するΔΦ測定時のバックグラウンドスペクトルを図 4-8 (c) に示す。図 4-8 (c) では、2次電子の立ち上がりエネルギー付近に発生するバックグラウンドの強度が、(a) に示される2次電子の立ち上がりの強度より大きくなってしまい、2次電子の立ち上がりのエネルギーを求めることが不可能となる。本研究においては3-2-4節で述べたように、負のバイアスを印加した試料の2次電子の立ち上がりエネルギーの差を観測することによって、仕事関数変化を調べる。ゆえに、2次電子の立ち上がりのエネルギーが正確に観測できないと仕事関数の変化を調べることができない。

以上の実験結果より、ΔΦ測定のためには少なくとも試料とホルダーの外側のケースとの間隔は数 mm よりは狭くしなければならないことがわかる。そのために、図 4-7 に示すように、ストラップ状のタンタルを変形させて、試料とホルダーの外側のケースとの隙間を小さくした。ところが、試料を高温に加熱すると、試料位置が（室温時の試料位置に比べて）変化して、アナライザーに対する光軸が狂うという現象が生じた。これを以下に述べる A),B)の実験によって確認した。

A) 試料加熱前・加熱中・加熱後における弾性散乱スペクトルの観察

図 4-10 に、加熱前・加熱中・加熱後の試料に 1 keV のエネルギーの電子を入射した時の、2次電子スペクトルを示す。 (a) に室温試料の2次電子スペクトルを示す。(b) に試料を 1800 K に加熱している時の２次電子スペクトルを示す。この時、試料ホルダーのフィラメント電圧は 800 V 、フィラメントからのエミッション電流は 38 mA で加熱を行っている。 (c) に試料温度を再び室温に下げた時の2次電子スペクトルを示す。これらより、試料加熱前後の弾性散乱スペクトルはほぼ一致するが加熱中の弾性散乱スペクトルは大きく異なっていることがわかる。図 4-10 の実験結果より、試料を 1800 K に加熱している時は、試料位置が加熱前後に対して変化していることが予想される。また、(b) において 800 eV の位置にピークが存在する。このピークは次に述べる過程で生じたと考えられる。

1) 試料に -50.0 V のバイアスを印加すると、試料と分光器を包囲するケースとの間に電場が形成される。

2) 試料を加熱中に、試料位置が変化して、試料とホルダーの外側のケースとの間隔が広がる。

3) 試料ホルダーのフィラメントから 800 eV のエネルギーをもって飛び出した電子が、

ホルダー内部で弾性散乱を繰り返して、試料とホルダーの外側のケースとの間から漏れでて検出されてバックグラウンドとなる。
また、(b) における 800 ｅV以下のピークは、フィラメントから飛び出した電子がホルダー内部で非弾性散乱してエネルギーを失ったものや、ホルダー内部で発生する多数の2次電子が漏れ出て検出されたものと考えられる。

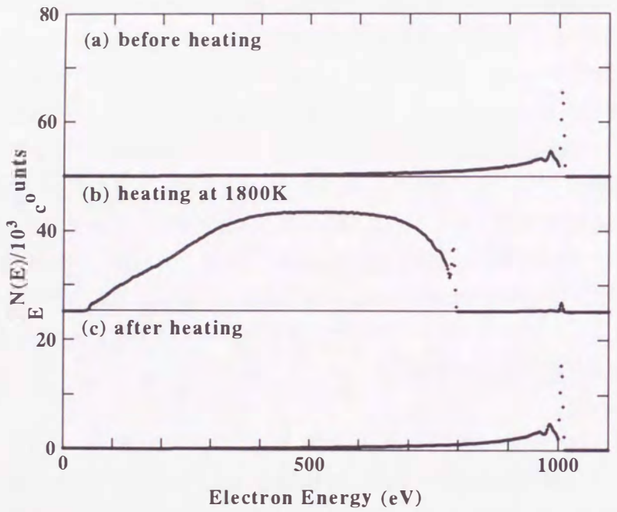
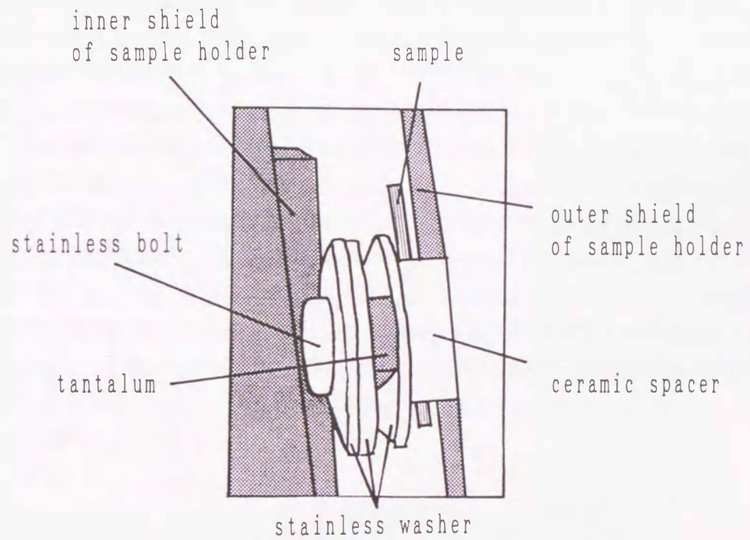


図 4-10 加熱前・加熱中・加熱後の試料に 1 keV のエネルギーの電子を入射した時の２次電子スペクトル。
(a) 試料温度は室温、
(b) 試料を 1800 K に加熱（この時、試料ホルダーのフィラメント電圧は 800 V, フィラメントからのエミッション電流は 38 mA）、
(c) 再び試料温度は室温。

B) 試料加熱前・加熱中・加熱後における試料の動きの写真撮影
図 4-11 に試料をホルダーの上部から撮影した写真を示す。この写真はAES-ISS-ΔΦ測定用の真空槽の上部のガラス窓から撮影したものである。試料ホルダー内部の配置を (a) に示す。ホルダーに固定された加熱前の室温の試料の写真を (b) に、1800 K に加熱した試料の写真を (c) に、再び室温にした試料の写真を (d) に示す。

a



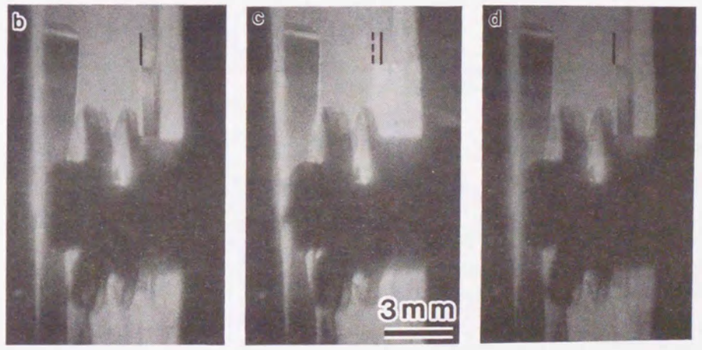


図 4-11 試料ホルダーの上部から加熱前・加熱中・加熱後の試料を撮影した様子。
(a) 試料ホルダーの内部配置図、
(b) 室温の試料を撮影した写真、
(c) 1800 K で加熱中の試料を撮影した写真、
(d) 再び室温にした試料を撮影した写真。

図 4-11 の実験結果より、試料を 1800 K で加熱している時には、試料位置が（室温の試料位置と比べて）変化していることがわかる。その移動量は図 4-11 の写真より約0.5 ㎜程度である。

以上の実験 A), B) から加熱中に試料の位置が変化していることが明らかになったが、この原因としては次の2つの原因が考えられる。

i) 試料加熱に伴い、試料にスポット溶接したタンタルストラップの温度が上がる。この時、変形させた部分の歪みが、熱エネルギーによって解放された結果、ストラップの形状が変化し試料位置が変化する[5]。
ii) ストラップをホルダーの外側のケースに固定するために用いたセラミックとステンレスボルト・ナットの温度が上昇した結果、この部分が熱膨張して試料位置が変化する。

そこで、加熱中の試料移動を防ぐために、次に述べる6つの改良を行ない、図 4-12 に示すような試料ホルダーの試作を行った。図 4-12 には加熱機構を省略して示す。

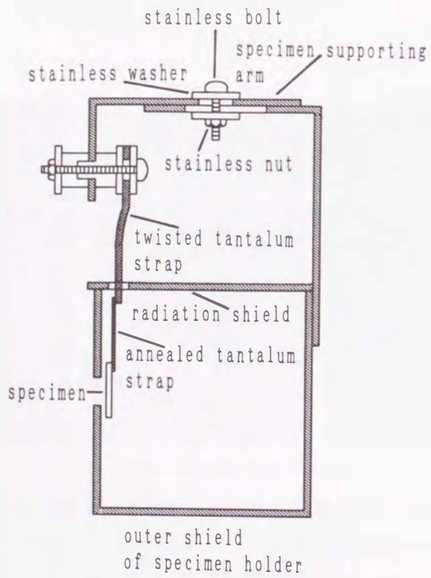


図 4-12 新しく試作した試料ホルダー（加熱機構は省略して示す）。

i) 試料を支えるタンタルストラップの距離を長くした。また、加熱時に温度が高くなる、試料付近の部分には、アニーリングして歪みを除去したタンタルを用いた。さらに、試料位置の調整を行う際に、試料から離れた温度の低い部分のタンタルを変形させた。
ii) 試料付近のタンタルストラップを細く、試料から離れた部分を太くした。この結果、試料付近の温度があがる部分の熱伝導率は小さくなり、熱が伝わりにくくなると同時に、試料から離れた部分の熱伝導率は大きくなり、この部分にたまる熱が少なくなる。
iii) 試料を支えるタンタルストッラプをホルダーの背面に取り付けた。試料ホルダーの背面は前面に比べて温度が低いことが予想されるからである。
iv) タンタル製の熱シールドを接続部と試料との間に設置した。この結果、高温になる試料からの輻射熱が接続部に到達する割合は低下する。
v) 試料を支えるアームを2つの部分に分割することにより、試料と試料ホルダーの外側のケースの距離を微妙に調節できるようにした。
vi) 試料ホルダーの外側のケースを作る際、図 4-13 (a) に示すように、0.5 ㎜ の厚さの 5 枚のタンタル板を、0.1 ㎜ のリボン状のタンタルを 90 ° 曲げたものを用いて接続することにより作製した。その理由は、図 4-13 (b) に示すように0.5 ㎜ の厚さの 1 枚のタンタル板を 90° 曲げてケースを作った場合、試料加熱時にケースが形状変化をおこし、試料位置が変化してしまうからである。

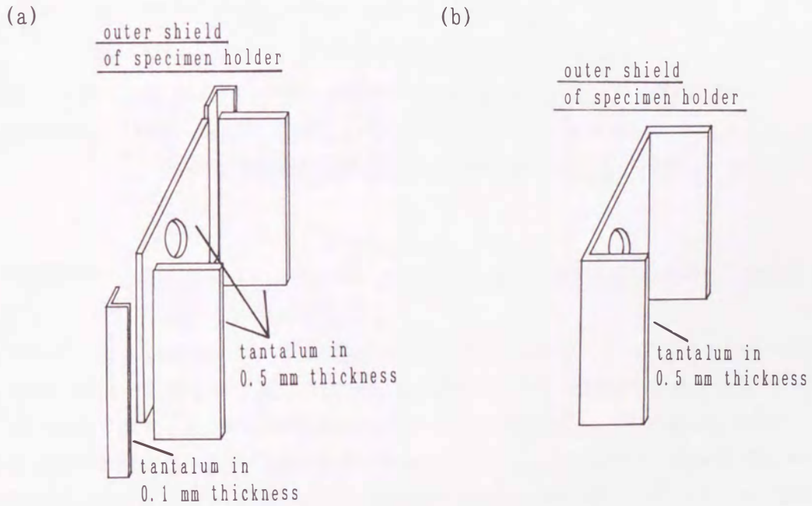


図 4-13 (a) ホルダーの外側のケースを作製する際、0.5 ㎜ の厚さの5枚のタンタル板を、0.1 ㎜ のリボン状のタンタルを 90 ° 曲げたものを用いて接続した、(b) ホルダーの外側のケースを作製する際、0.5 ㎜ の厚さの1枚のタンタル板を 90 ° 曲げた。

図 4-14 (a) に新しく作製した試料ホルダーにおいて、室温の試料に 1 keV のエネルギーで電子を入射した時の弾性散乱電子のスペクトルを、(b) に試料を 1650 K に加熱した状態を保って5分後のスペクトルを示す。これらが一致することから試料加熱中の試料の移動はなくなったと考えられる。

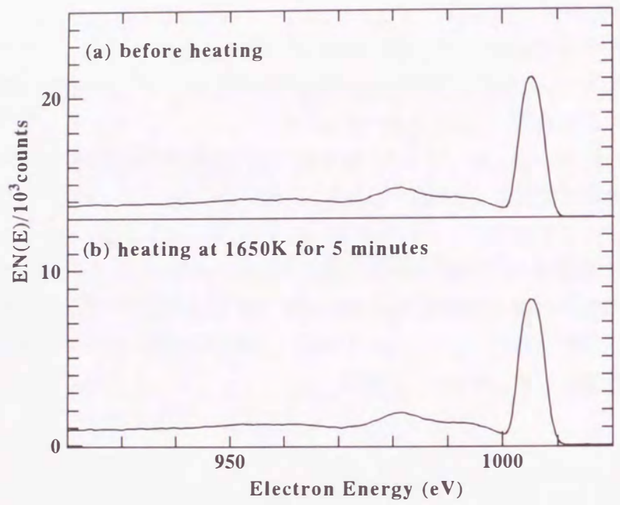


図 4-14 (a) 新しく作成した試料ホルダーにおいて室温の試料に 1 keV のエネルギーで電子を入射した時の弾性散乱電子のスペクトル、(b) 試料を 1650 K 加熱して5分後に、1 keV のエネルギーで電子を入射させた時の弾性散乱電子のスペクトル。

4-5-2 試料ホルダーの最適構造の検討

本研究においては 1700 K に加熱した試料に対するAES-ISS-ΔΦ同時測定を遂行する必要がある。試料加熱中にAES測定を行う場合、試料加熱時に発生する熱電子が多い場合、スペクトルのS/Bが悪化する。ISS測定においては、試料加熱時に発生する熱電子が多い場合、イオンの生き残り確率が低下して、スペクトルの強度が減少する。ΔΦ測定においては、前節で述べたように試料加熱時に発生する熱電子が多い場合、2次電子の立ち上がりのエネルギーが正確に観測できないので、仕事関数の変化を調べることが不可能になる。

AES,ISS,ΔΦの3つの測定の中で、熱電子の影響を最も大きく受ける測定はΔΦ測定である。そこで、高温試料に対するΔΦ測定時のバックグラウンドを減らすために、試料ホルダー構造の最適化を行った。

図 4-15 に最適化のためのパラメータを示す。
この中で、a は試料とホルダーの外側のケースとの間の距離を、b はフィラメントと試料との間の距離を、c はホルダーの内側のケースと試料との間の距離を、d はホルダーの内側のケースの円筒状の突起の高さを、e はホルダーの内側のケースの円筒状の突起の直径を表す。

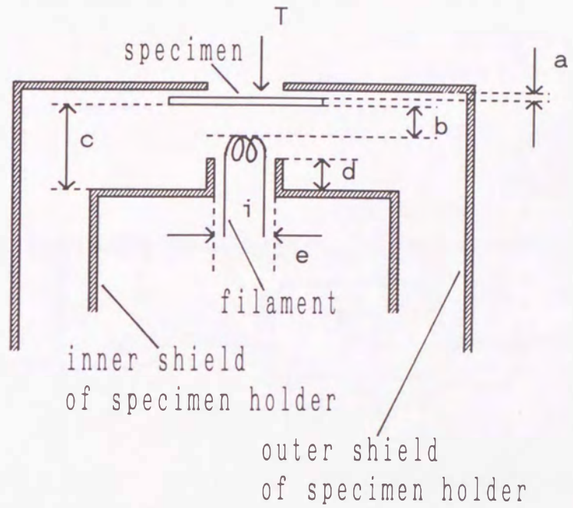


図 4-15 試料ホルダー構造の最適化のためのパラメータ。

試料加熱時に発生するバックグラウンドBは、これらa～eのパラメーターと試料ホルダーのフィラメント電流i、試料温度Tの関数

$$B = B(a,b,c,d,e,i,T) \tag{4-1}$$

となっている。バックグラウンドBが最小になるように、これらのパラメータを調整しなければならない。そこで、各パラメータを変化させた時の加熱試料に対するΔΦ測定時のバックグラウンドを調べた。その結果、加熱試料に対するΔΦ測定時のバックグラウンドを低減するための要素として、以下の6点が明らかになった。

i) 試料とホルダーの外側のケースとの間の距離 a を小さくする。

ii) フィラメントと試料との間の距離 b を大きくする。
iii) ホルダーの内側のケースと試料との間の距離 c を大きくする。
iv) ホルダーの内側のケースの円筒状の突起の高さ d を大きくする。
v) ホルダーの内側のケースの円筒状の突起の直径 e を小さくする。
vi) 試料ホルダーのフィラメント電流 i を小さくする。

試料を 2100 K まで加熱することができ、かつ工作精度が許す範囲で、上記の i)～vi) の条件を満足する仕様のホルダーを作製した。図 4-16 にこれらの検討をふまえて作成した試料ホルダーの略図を示す。

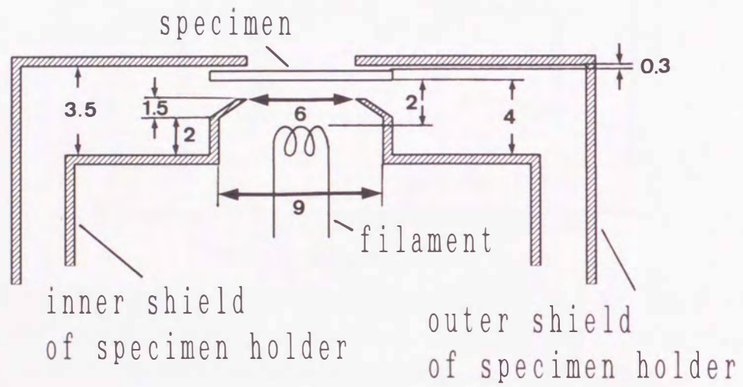


図 4-16 内部構造の最適化を行った後の試料ホルダーの略図（単位はmm）。試料とホルダーの外側のケースとの間の距離 a=0.3 mm、フィラメントと試料との間の距離 b=2 mm、ホルダーの内側のケースと試料との間の距離 c=4 mm、ホルダーの内側のケースの円筒状の突起の高さ d=3.5mm、ホルダーの内側のケースの円筒状の突起の直径 e=9 mm、試料ホルダーのフィラメント電流 i=3.0 A。

図 4-17 に、この試料ホルダーにおいて、1520 K に加熱した試料の2次電子の立ち上がりのスペクトルを示す。2次電子の立ち上がりエネルギー付近に存在したバックグラウンドはほとんどなくなっていることがわかる。

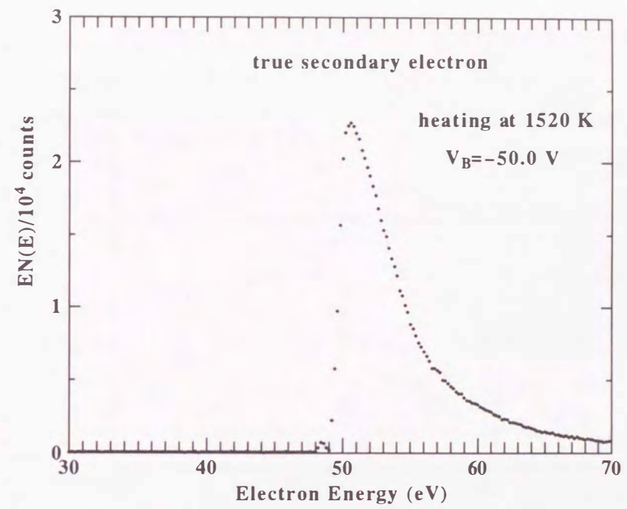


図 4-17 構造最適化を行ったホルダーにおいて 1520 K に加熱した試料の2次電子の立ち上がりのスペクトル（試料バイアスは -50.0 V ）。

次に、高温試料のAES-ISS同時測定において生じるバックグラウンドを調べる。図 4-18 にグランド電位の試料を 1700 K に加熱した時のバックグラウンドスペクトルを示す。試料加熱中に生じるバックグラウンドはほとんどなくなっていることがわかる。

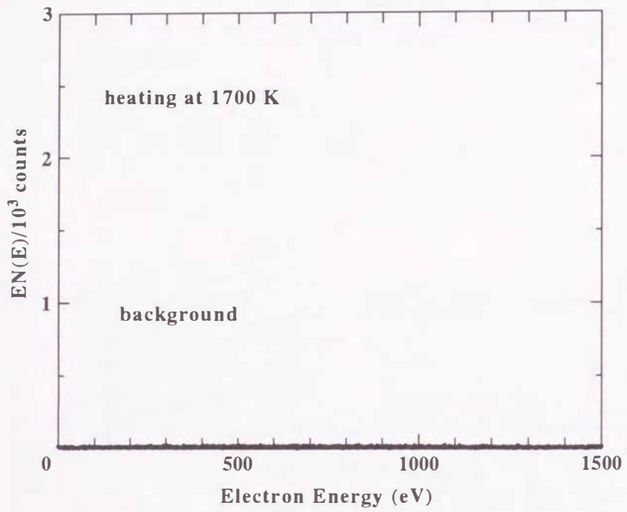


図 4-18 グランド電位の試料を 1700 K に加熱した時のバックグラウンドスペクトル。

図 4-18 の実験結果により、1700 K に加熱した試料に対するAES-ISS同時測定は、3-2-3 節で述べる差分計測システムを用いなくとも、室温の試料と同じS/Bで行えることがわかる。

4-5-3 バックグラウンドと酸素分圧の関係

加熱試料のΔΦ測定時に生じるバックグラウンドと真空槽内の酸素分圧の関係を調べた。本実験において、ΔΦ測定時に試料に印加したバイアスは -50.0 V である。図 4-19 (a) に室温試料の2次電子の立ち上がりのスペクトルを示す。この時はバックグラウンドは生じていない。図 4-19 (b) に試料を 1600 K で加熱した時の2次電子の立ち上がりのスペクトルを示す。2次電子の立ち上がりエネルギー付近にバックグラウンドが存在する。この時に生じたバックグラウンドは強度が大きいために検出系が飽和してしまい、ピークが折れ曲がっている。次に、試料を 1600 K に加熱した状態を保って、真空槽内に酸素を導入して真空度を2×10^{-5} Pa にする。酸素導入前の基本真空度は1×10^{-6} Pa である。

図 4-19 (c) に真空槽に酸素を導入して30秒後の2次電子の立ち上がりのスペクトルを示す。酸素導入前に存在したバックグラウンドは軽減されていることがわかる。図 4-19 (d) に真空槽に酸素を導入して3分後の2次電子の立ち上がりのスペクトルを示す。この時、バックグラウンドは完全に消失している。これらの実験結果より、真空槽の酸素分圧が2×10^{-5} Pa 以下になると、高温試料のΔΦ測定時に生じるバックグラウンドが消失することがわかった。

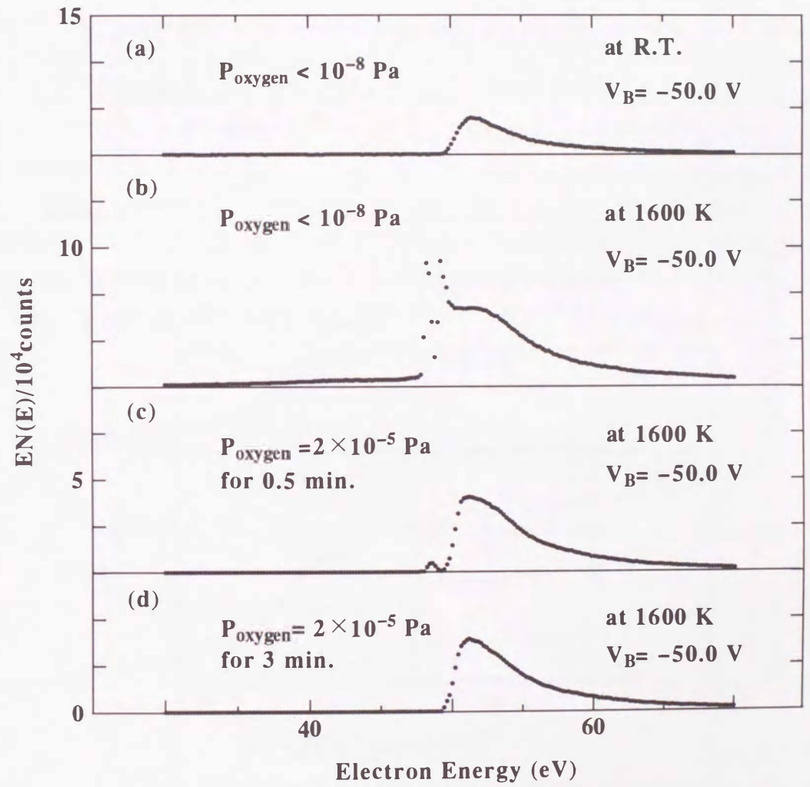


図 4-19 真空槽内に酸素を導入した時の、加熱試料のΔΦ測定時に生じるバックグラウンドスペクトル（試料バイアスは -50.0 V ）。(a) 室温試料の2次電子の立ち上がりのスペクトル、(b) 試料を 1600 K に加熱した時の2次電子の立ち上がりのスペクトル、(c) 真空槽に 2×10^{-5} Pa の酸素を導入して30秒後の2次電子の立ち上がりのスペクトル、(d) 酸素を導入して3分後の2次電子の立ち上がりのスペクトル。

次に、試料を 1600 K で加熱した状態を保って、真空槽への酸素導入を止めて、酸素を

排気した時の2次電子の立ち上がりのスペクトルを調べた。図 4-20 (e) に酸素導入を中止して4分後の2次電子の立ち上がりのスペクトルを、図 4-20 (f) に酸素導入を中止して6分後の2次電子の立ち上がりのスペクトルを示す。図 4-19,20 の実験結果より、酸素導入を止めて真空槽内の酸素分圧が小さくなるにつれて、バックグラウンドが再び増大していく事がわかる。

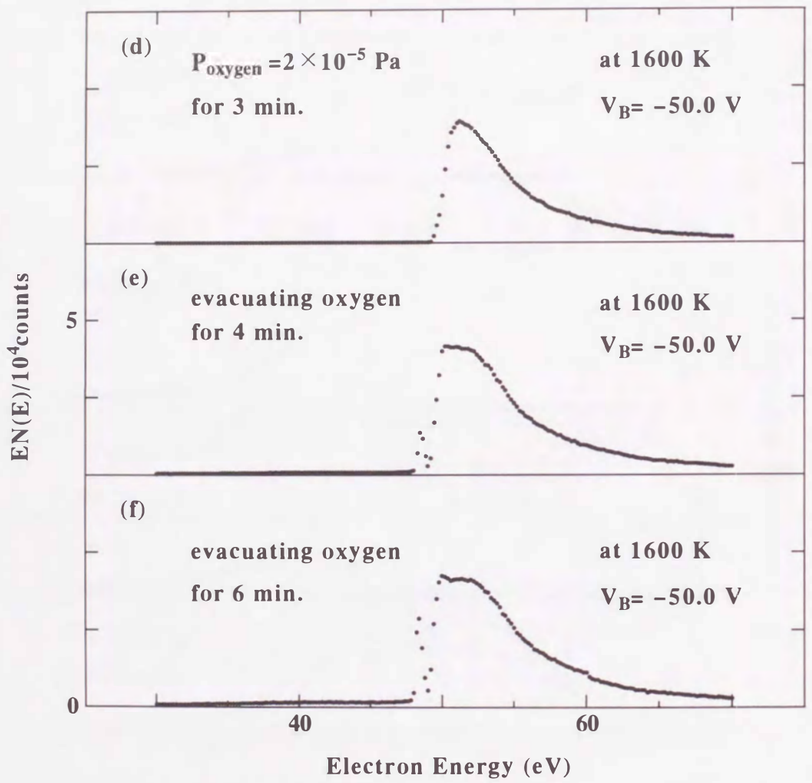


図 4-20 真空槽内から酸素を排気した時の、加熱試料のΔΦ測定時に生じるバックグラウンドスペクトル（試料バイアスは -50.0 V ）。(d) 真空槽に 2×10 $^{-5}$ Pa の酸素を導入して３分後の２次電子の立ち上がりのスペクトル、(e) 酸素導入を中止して4分後の2次電子の立ち上がりのスペクトル、(f) 酸素導入を中止して6分後の2次電子の立ち上がりのスペクトル。

以上の実験において、真空槽内に酸素を導入した時に 1600 K に加熱した試料の表面に存在する酸素量を調べるために、酸素導入前後の試料表面組成をAESを用いて調べた。図

4-21 (a) に酸素導入前の室温における試料のAESスペクトルを示す。170 eV, 350 eV 付近にタングステンを示すピークが、500 eV 付近にわずかな量の酸素を示すピークが見られる。図 4-21 (b) に試料を 1600 K に加熱した時のAESスペクトルを示す。この時は、まだ酸素を導入していないにも拘わらず、図 4-21 (a) の場合に比べて酸素量はわずかに増加している。図 4-21 (b) の状態においては、図 4-19 (b) より、ΔΦ測定時にバックグラウンドが存在することがわかる。図 4-21 (c) に試料を 1600 K に保った状態で、酸素を2×10 $^{-5}$ Pa 導入して3分後のAESスペクトルを示す。この時は、酸素を導入しているにも拘わらず、試料表面における酸素の量は、酸素導入前の図 4-21 (b) と比べて変化がないことがわかる。ところが、図 4-19 (d) からわかるように、図 4-21 (c) の状態においてはΔΦ測定時のバックグラウンドは消失している。図 4-21 (d) に試料を 1600 K に保った状態で、酸素を約2×10 $^{-5}$ Pa 導入して15分後のAESスペクトルを示す。この時は、酸素を導入して15分経過したのにかかわらず、試料上の酸素の量は、酸素導入前の図 4-21 (a) と変わらないことがわかる。図 4-21 (e) に試料を 1600 K に保った状態で、酸素導入を中止して6分後のAESスペクトルを示す。この時の表面に存在する酸素の量は図 4-21 (c),(d) の場合とほとんど変化がない。ところが、図 4-20 (f) からわかるように、図 4-21 (e) の状態においてはΔΦ測定時にバックグラウンドが再び現れている。

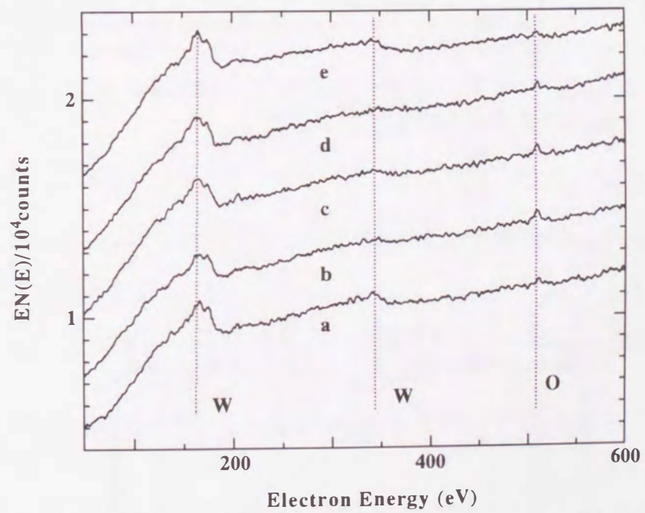


図 4-21 真空槽内への酸素導入前後の、試料表面の AES スペクトル。(a) 真空槽への酸素導入前の室温における試料の AES スペクトル、(b) 真空槽への酸素導入前に、試料を 1600 K に加熱した時の AES スペクトル、(c) 試料を 1600 K に保った状態で、真空槽内に酸素を 2×10 $^{-5}$ Pa 導入して3分後のAES スペクトル、(d) 試料を 1600 K に保った状態で、真空槽内に酸素を 2×10 $^{-5}$ Pa 導入して15分後のAES スペクトル、(e) 試料を 1600 K に保った状態で、酸素導入を中止して6分後のAES スペクトル。

本実験により得られた結果をまとめると以下のようになる。

”高温試料のΔΦ測定時に生ずるバックグラウンドは、真空槽に酸素を導入すると消失し、酸素を排気すると再び現れる。ただし、酸素導入前後で試料上の酸素量はほとんど変化しない。”

その原因については 4-5-5節で議論する。

4-5-4 熱・擾乱電子除去機構の試作

4-5-2節において試料ホルダーの最適化を行った結果、図 4-17 に示すように、試料温度が 1520 K までの2次電子の立ち上がりのエネルギーは正確に測定できるようになった。しかし、図 4-19 (b) からわかるように、試料を 1600 K に加熱する時は、2次電子の立ち上がりエネルギー付近にバックグラウンドが存在しており、この状態では試料に入射する電子ビームをパルス化して差分計測を行っても正確な2次電子の立ち上がりエネルギーを知ることはできない。

そこで図 4-22 に示すように、試料ホルダーの内部に、真空槽外から自由に電位を変化させることが可能な電極を設けた。もし、バックグラウンドがホルダー内部で生じる熱・擾乱電子によるものであるなら、設置した電極にプラスの電位をかけることで、バックグラウンドを低減できることが期待される。

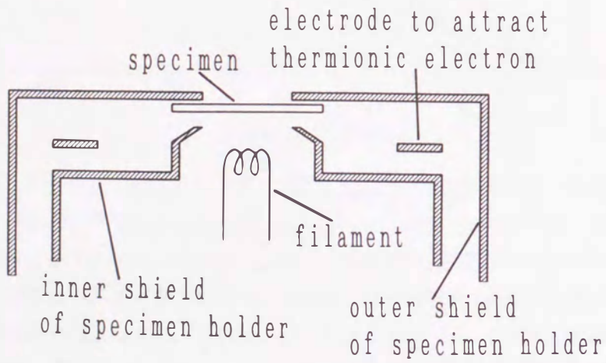


図 4-22 試料ホルダー内部に熱・擾乱電子を取り込む目的の電極を設置した様子。

ここで、試料加熱時にホルダーのフィラメントから発生して試料に向かう電子が、熱・擾乱電子吸収用の電極に印加するプラスの電圧に影響されて、試料の温度制御が行えなくなることが心配されるが、熱・擾乱電子吸収用の電極に + 2 kV の電圧を加えても試料の温度は変化しないことを確認した。図 4-23 (a) に、試料を 1620 K に加熱したときのバックグラウンドスペクトルを示す。この時、試料ホルダー内部の熱・擾乱電子取り込み用の電極はグランドである。(b) に、試料ホルダー内部の熱・擾乱電子吸収用の電極に + 900 V かけた時の、バックグラウンドスペクトルを示す。図 4-23 の実験で、ΔΦ測定時に試料に印加したバイアスは -50.0 V である。

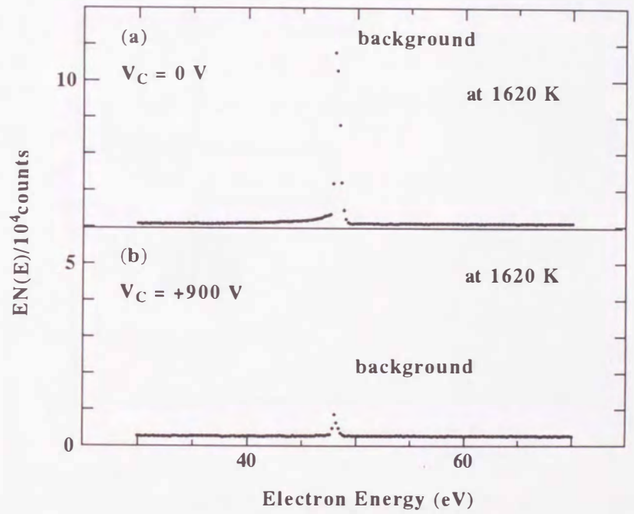


図 4-23 (a) 試料を 1620 K で加熱した時のバックグラウンドスペクトル（試料バイアスは -50.0 V ）。この時、試料ホルダー内部の電極はグランド。
(b) 試料を 1620 K で加熱した時に、擾乱電子吸収用電極に + 900 V 印加した時のバックグラウンドスペクトル。

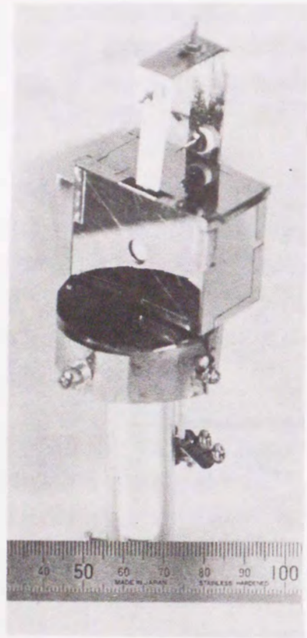
この実験結果により、ホルダー内に設けた電極に + 900 V の電位を印加することによって、高温試料のΔΦ測定時に生じるバックグラウンドはほとんど除去できることがわかる。ゆえに、これまでの実験で、高温試料のΔΦ測定時に生じるバックグラウンドはホルダー内部に存在する熱・擾乱電子であることがわかる。

試料ホルダー内部の熱・擾乱電子吸収用の電極に印加する電圧をこれ以上大きくすると、試料から発生する2次電子の分布にも影響がでてしまう。これは、電極に印加した電圧に

よって生じる電場が試料ホルダーの外に漏れてしまい、2次電子に作用するためと考えられる。

図 4-24 (a) に試作した試料ホルダーの外観写真を、(b) にその概略図を示す。

(a)



(b)

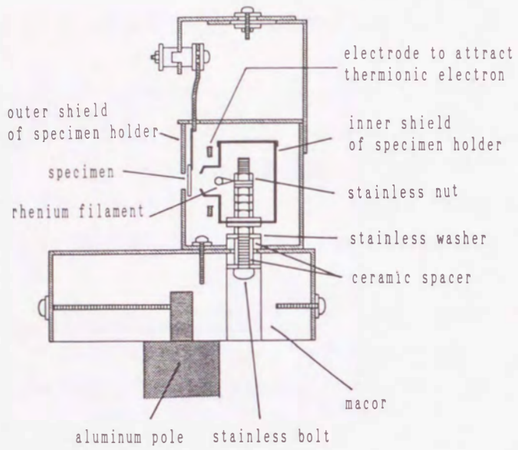


図 4-24 (a) 試作した試料ホルダーの外観写真、(b) 試作した試料ホルダーの概略図。

4-5-5 バックグラウンドについての考察

4-5-3節では、加熱した試料のΔΦ測定時に発生するバックグラウンドと真空槽内の酸素分圧の関係を調べた。その結果、高温試料のΔΦ測定時に生ずるバックグラウンドは、真空槽に酸素を導入すると消失し、酸素を排気すると再び現れること、ただし、酸素導入前後で試料上の酸素量はほとんど変化しないことが確認された。本節ではその原因について考察を行う。

真空槽に導入した酸素雰囲気を排気後、高温試料のΔΦ測定時に生じるバックグラウンドの時間変化を調べた。本実験において試料に印加したバイアスは -50.0 V である。

図 4-25 (a) に真空槽内の酸素雰囲気を排気直後、1620 K に加熱した試料に対してΔΦ測定を行った時のバックグラウンドスペクトルを示す。生じているバックグラウンドは、試料を 1620 K に保つと、時間の経過とともに増大していく様子が観測された。(a) の状態から15分後のバックグラウンドスペクトルを (b) に示す。

バックグラウンドは(b)の状態で飽和しており、15分以上時間が経過してもこれ以上大きくなる様子は観測されなかった。

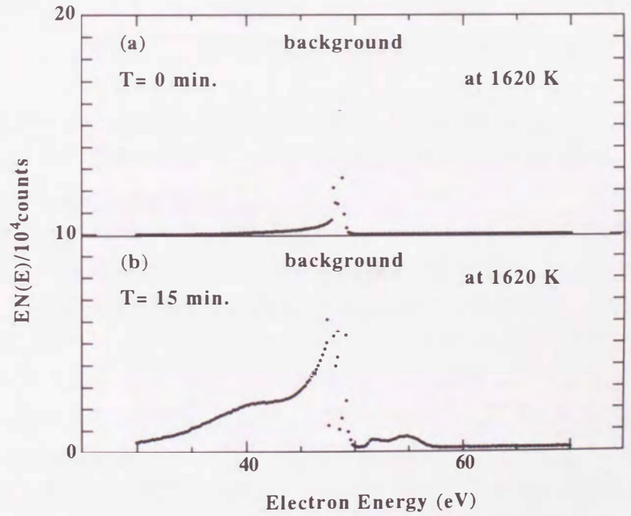


図 4-25 (a) 真空槽内の酸素雰囲気を排気直後、 1620 K に加熱した試料に対してΔΦ測定を行った時のバックグラウンドスペクトル (試料バイアスは -50.0 V)、
(b) (a) の状態から15分後のバックグラウンドスペクトル。

これまでの実験事実は以下の3つに要約できる。

(i) 試料ホルダー内に設けた電極にプラスの電位を印加すると、高温試料のΔΦ測定時に生じるバックグラウンドは除去できる。(4-5-4節より)
(ii) 高温試料のΔΦ測定時に生ずるバックグラウンドは、真空槽に酸素を導入すると消失し、酸素を排気すると再び現れる。ただし、酸素導入前後で試料上の酸素量はほとんど変化しない。(4-5-3節より)
(iii) 真空槽に導入した酸素雰囲気を排気後、高温試料のΔΦ測定時に生じるバックグラウンドは加熱時間とともに増大し、加熱開始からおよそ15分後に飽和する。(本節 より)

以上の3つの実験事実を説明するために、次の仮説を考案した。

”試料を高温に加熱すると、ホルダーのフィラメントから発生した熱電子はホルダー内で弾性・非弾性散乱を繰り返し、多数の擾乱電子を発生させる。高温試料のΔΦ測定時には、ホルダー内で発生した熱・擾乱電子が、試料と分光器を包囲するケースとの間に生じる電場に影響された結果、バックグラウンドとして検出される。”

この仮説により、(i) の実験事実は、試料加熱時にホルダー内で生じる熱・擾乱電子が、ホルダー内に設けた電極に吸引されるためにバックグラウンドが低下する、と解釈することで説明できる。
(ii) の実験事実は次のように考えられる。真空槽内に酸素を導入すると、導入した酸素は高温のタングステン試料には吸着せずに、試料ホルダーの材料であるタンタルに吸着する。酸素はタンタルに吸着しやすいことが知られている[6]。さらに、タンタルに酸素が吸着すると2次電子発生率が著しく低下することが予想される。これは、光電子計測の実験において、タンタルに酸素が吸着した時の光電子量が 1000 分の 1 になるという実験事実から裏付けられる[7]。タンタルに酸素が吸着して2次電子発生率が低下した結果、試料加熱時のホルダー内に生じる擾乱電子数が減少して、ΔΦ測定時のバックグラウンドが消失する。酸素排気後はタンタルに吸着していた酸素が脱離して2次電子発生率が増加するために、擾乱電子が増加して、再びバックグラウンドが大きくなる。
(iii) の実験事実については、試料加熱を続けるにつれて試料の熱がホルダーに伝わり、タンタルの温度が上昇した結果、吸着した酸素が脱離するためにバックグラウンドが増大する、と解釈することができる。

次に、図 4-18 の実験結果より、高温試料のAES-ISS同時測定においてはバックグラウンドは生じないことに対して、ΔΦ測定時のみ図 4-19 (b) のようにバックグラウンドが

生じる理由を考察する。図 4-26 (a) に 1700 K に加熱した試料に - 50.0 V のバイアスを印加した時のバックグラウンドスペクトルを、(b) に 1700 K に加熱した試料をグランド電位した時のバックグラウンドスペクトルを示す。

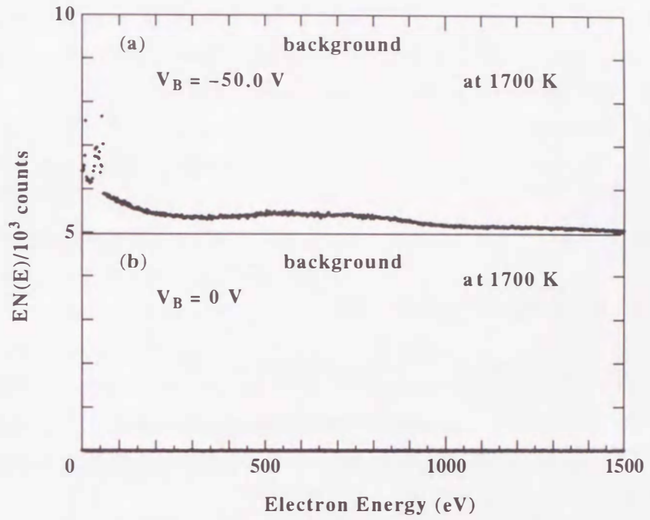


図 4-26 (a) 1700 K に加熱した試料に、 -50.0 V のバイアスを印加した時のバックグラウンドスペクトル。
(b) 1700 K に加熱した試料をグランド電位にした時のバックグラウンドスペクトル。

この実験結果より、試料にバイアスを印加した時としない時で、バックグラウンドに大きな差があることがわかる。図 4-26 の実験結果の解釈については、次のような仮説を考案した。

”試料にバイアスを印加した時は、図 4-9 (b) に示すように、試料と分光器を包むケースとの間に電場が生じる。ホルダー内で発生した擾乱電子はこの電場から力をうけて、ホルダー外に漏れ出てバックグラウンドとして検出される。一方、試料をグランド電位にした時は、ホルダー内に充満した電子が空間電荷となって、ホルダー外に擾乱電子が漏れ出ることを防ぐために、バックグラウンドが生じない。”

本研究においてはパルスカウンティングモードで実験を行ったが、ΔΦ測定においてはアナログモードで計測を行うことも考えられる。この場合、2次電子の立ち上がりの強度を、バックグラウンドの強度以上に大きくすれば、ΔΦ測定が行える可能性がある。ただ、本実験のΔΦ測定時の試料電流は約 0.1 μA であり、この試料電流をどの程度大きくで

きるかが問題となる。図 4-27 に試料電流と電子銃のフィラメント電流の関係図を示す。

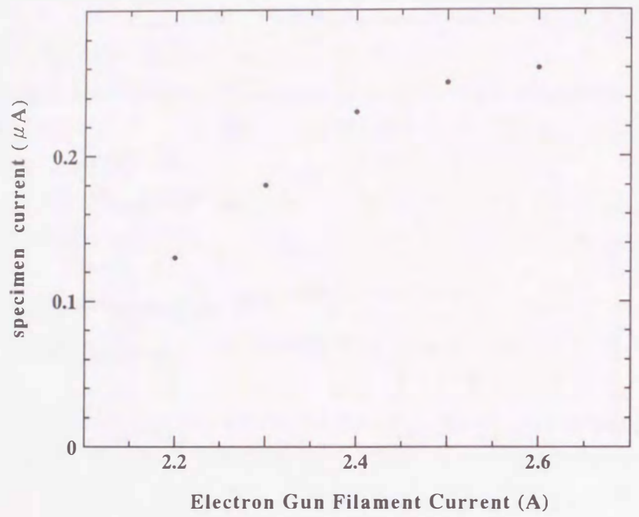


図 4-27 試料電流と電子銃のフィラメント電流の関係。

図 4-27 の実験結果より、試料電流は約 0.28 μA で飽和していることがわかる。アナログ測定において、現在AES-ISS-ΔΦ測定装置に取り付けられている電子銃を用いた場合、ΔΦ測定時の2次電子の立ち上がりの強度は、本実験の3倍程度にしかならない。バックグラウンドがこの強度に比べてはるかに小さいときに限り、アナログ計測は有効である。

4-6 結言

本章では高温試料の表面結晶構造・最表面元素・表面組成・仕事関数変化を測定するために試作した加熱機構を含む試料ホルダー及び試作したホルダーの特性評価実験について述べた。試料の加熱機構として電子衝撃型の加熱を採用したために、試料加熱時に磁場・電場・熱電子が生じる。これらの磁場・電場・熱電子が計測に及ぼす影響を抑えるための工夫を行った。特に、AES-ISS-ΔΦ同時測定のための試料ホルダーについては、試料加熱時に発生するバックグラウンドを最小にすることを目的として、最適構造の検討を行った。その結果、以下に述べる4点の知見を得た。

1) 高温試料のRHEED-ISS同時測定に関しては、試作した試料ホルダーによって 1700 K の試料に対する測定は問題なく行えることを確認した。
2) AES-ISS-ΔΦ同時測定に関しては、試料ホルダーの最適構造の検討の結果、1700 K の試料に対するAES-ISS同時測定は問題なく行えることを確認した。
3) 本研究で試作した試料ホルダーは、Zr-O/W(100)陰極のように酸素雰囲気を含む系においては高温試料に対しても良好なS/BでΔΦ測定が可能である。しかし、Zr-Si/W(100)陰極のように酸素雰囲気を含まない系の場合は、高温において2次電子の立ち上がりエネルギーを観測することができないので、仕事関数の変化を計測することは困難であることを確認した。
4) 試料加熱時にホルダー内部で発生する熱・擾乱電子を吸引する目的で、試料ホルダーの内部にグランドに対してプラスの電位をかけることができる電極を挿入した。その結果、高温試料のΔΦ測定時に発生するバックグラウンドは大きく軽減できることを確認した。

以上の4つの結論で、3) については4-5-5節でその原因の考察を行い、次に述べる仮説を提案した。
i) 試料を高温に加熱すると、ホルダーのフィラメントから発生した熱電子は、ホルダー内で弾性・非弾性衝突を繰り返し、多数の擾乱電子を発生させる。高温試料のΔΦ測定時には、ホルダー内で発生した熱・擾乱電子が、試料と分光器を包囲するケースとの間に生じる電場に影響された結果、バックグラウンドとして検出される。
ii) 酸素雰囲気中の実験においては、酸素が試料ホルダーのタンタルに吸着した結果、タンタルの2次電子発生率が低下する。
iii) ii)の結果、高温試料のΔΦ測定時に、ホルダー内の擾乱電子が減少するためバックグラウンドが消失する。
今後、Zr-Si/W(100)陰極のように酸素雰囲気を含まない系において、高温試料のΔΦの測定を行う場合は、例えば、以下に述べるどちらかの改良を施す必要がある。
I) 2次電子発生率の低い物質を用いてホルダーを作製する。

II) 試料の加熱方法を電子衝撃型の加熱以外の方法にする。

4) の手法を実際に使用するには、ホルダー内で生じる電場がホルダー外に漏れないようにするための電場遮蔽に関して、工夫が必要である。

次章において、試作したRHEED-ISS同時測定のための加熱機構を含む試料ホルダーを用いて、Zr-O/W(100)陰極の表面結晶構造について研究を行った結果について述べる。

参考文献

[1] J.M. Zhou, S. Baba and A. Kinbara, Thin Solid Films **98** (1982) 109.

[2] A. Yamanaka and K. Yagi, Surf. Sci. **242** (1991) 181.

[3] レーザー学会編：”レーザーハンドブック”、オーム社、(1982) 690.

[4] 久保亮五、長倉三郎、井口洋夫、江沢洋：”理化学辞典”第4版、岩波書店、(1991)765.

[5] 阿部秀夫：”再結晶”、共立出版株式会社、(1969) 4.

[6] Э. Н. МАРМЕР、О. С. ГУРВИЧ、Л. Ф. МАЛЪЦЕВА：”高温材料”、有限会社　日・ソ通信社、1969.

[7] U. Bauder, K. Alex and E. Fromn, Thin Solid Films **46** (1977) 229.

第5章 Zr-O/W(100)陰極の表面結晶構造と最表面元素

5-1 緒言

Zr-O/W(100) 陰極処理過程において、W(100) 面上に蒸着されたジルコニウムは、タングステン試料の温度を 1700 K にすると同時に酸素分圧を約1×10^{-4} Pa の状態にすると（酸素処理）、酸素とともにタングステンバルク中に拡散することが知られている[1,2]。その後、タングステン試料の温度を 1700 K に保ったまま酸素を排気すると、Zr-O/W(100) 陰極動作状態となる。Zr-O/W(100) 陰極動作状態において、次の2点の実験事実が確認されている[2,3]。

i) W(100) 表面にジルコニウムが偏析すると同時に仕事関数が著しく低減される(4.7 eV → 2.6 eV)。

ii) 低仕事関数化が実現している W(100) 面において、ジルコニウムと酸素が複合体を形成している。

以上の2点の実験事実はダイポールモデルの正当性を裏付けるものである。しかし、陰極動作温度におけるZr-O/W(100)陰極の表面結晶構造の知見は必要不可欠であるにもかかわらず、実験的困難さのために得られていなかった。本章では、第3・4章で試作したRHEED-ISS同時測定装置によって、陰極動作温度における Zr-O/W(100)陰極の表面結晶構造と最表面元素を観測した結果を述べる。

5-2 Zr-O/W(100)陰極の表面結晶構造

本節では、これまでなされた Zr-O/W(100)陰極の表面結晶構造についての報告を簡単にまとめる。1960 年に V. N.Shrednik は電界電子顕微鏡 (FEM),電界イオン顕微鏡(FIM)を用いて、タングステン tip に蒸着したジルコニウムを観測した[4]。彼は、タングステン tip にジルコニウムを蒸着後、1200～1300 K で１分間加熱するとタングステンティプの(100) 面の仕事関数が選択的に 2.62 eV に低下していると同時に (100) 面の原子的なラフネスが増加していることを発見した。その後、1979 年に L. W. Swanson 等が、酸素処理後の Zr-O/W(100)陰極の表面結晶構造を LEED を用いて観察した結果、p(1×1) 構造を観測した。しかし、彼等の実験では、試料温度を陰極動作温度から室温に冷やした状態で観測を行っており、Zr-O/W(100)陰極動作時に表面結晶構造がどのようになっているかは不明である[1]。1995 年には、佐藤等が L. W. Swanson 等と同様に、酸素処理後の Zr-O/W(100)陰極の表面結晶構造を LEED を用いて観察した結果、c(2×4)+c(4×2) 構造を報告した。しかし、佐藤等の実験においても、試料を室温に冷やした状態で観測を行っていることに変わりはない[5,6]。また、酸素処理が伴わない、W(100) 面上に蒸着されたジルコニウムの表面結晶構造については、1971 年に G.E. Hill 等が RHEED を用いて観察を

行っている。しかし、試料温度を室温に下げて表面構造観察を行っていることは、他の実験と同様である[7]。

5-3 実験方法

実験は3-4節で述べた RHEED-ISS同時測定装置を用いて行った。主排気槽の基本圧力は約 4×10^{-7} Paであった。本実験装置はバリアブルリークバルブにより、高純度の酸素ガスの導入が可能となっている。

RHEED 測定時の入射電子線のエネルギーは 20 keV, カレントは数μA, 電子ビームの入射角は 1～3° であった。試料と RHEEDスクリーンとの距離は約 356.3 mm であった。

ISS 測定時の入射イオンはヘリウムイオンを用いており、ヘリウムイオンの入射エネルギーは 2 keV, カレントは 0.6 μAであった。

試料は、レアメタリック社製の(100) 面方位の直径 9 mm, 厚さ 0.5 mm の円形タングステンを用いた。試料表面は鏡面状態であった。

実験配置図は図 3-13 (b) に示した。

本実験では、室温と 1700 K におけるタングステン試料の表面結晶構造の観測を行う。そこで、試料の温度の上昇と RHEED パターンの変化の関係について述べる。RHEED 観測においては、試料の温度上昇に伴い、次の3つの現象が生じる。

i) 単位胞が膨張して回折パターンの間隔が狭くなる。

ii) 回折線の強度が減少する。

iii) 回折線間のバックグラウンドの強度が増加する。

以上の3点で、ii) と iii) については、3-2-1節で述べた。本節では、i) の単位胞が膨張する効果について述べる。タングステンの線膨張率が 0.045×10^{-4} / K であるので、試料温度が室温から 1700 K に上昇すると、試料の単位胞の一辺は 0.316 nm から 0.31799 nm に増加する。本実験において、温度の上昇に伴う試料の膨張は、RHEED スクリーン上において、回折パターンの 0.07 mm の広がりとして現れるにすぎない。本実験においては、この量は誤差の範囲である。ゆえに、室温と 1700 K における、タングステン試料の 回折 パターンの間隔は変化しないとみなせる。

5-4 Zr-O/W(100)陰極の表面結晶構造と最表面元素

本節では、Zr-O/W(100)陰極の実際の処理手順（酸素処理）にあわせて RHEED,ISS を用いて行った、 W(100) 単結晶表面の表面結晶構造と最表面元素の観測結果を述べる。

フラッシィング直後の W(100) 清浄表面の ISS スペクトル及び <100>, <110>, <210>方位から電子線を入射した時の RHEED パターンをそれぞれ図 5-1 (a),(b),(c),(d) に示す。

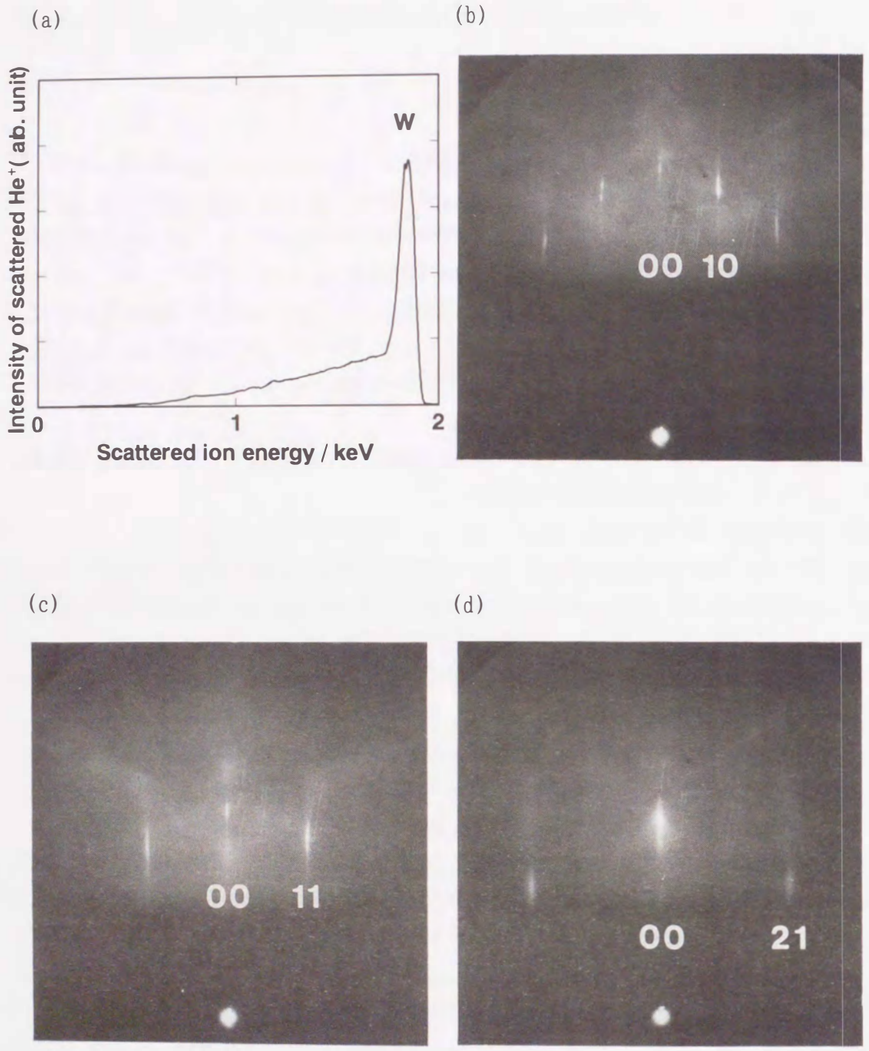


図 5-1 W(100) 清浄表面の ISS スペクトルと RHEED パターン。(a) ISS スペクトル、(b) <100> 方位の RHEED パターン、(c) <110> 方位の RHEED パターン、(d) <210> 方位の RHEED パターン。

図 5-1 の ISS スペクトルにおける1856 eV のピークは、式 (3-13),(3-14) より、タングステンによるピークであることが確認され、観察した試料の最表面元素がタングステンのみであることを示している。 図 5-1 の RHEED パターンは、図 5-2 に示す p(1×1) 構造を示している。ただし、図 5-2 は逆空間図である。図 5-2 に示す p(1×1) 構造 は、室温における清浄 W(100) 面の表面結晶構造を示している[8]。

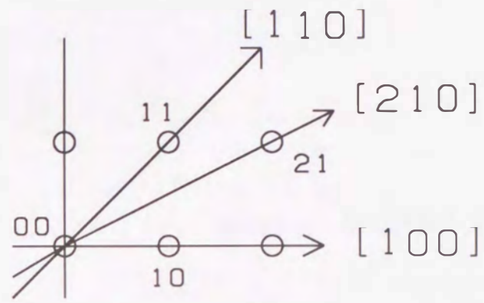


図 5-2 逆空間上におけるp(1×1) 構造。

W(100) 清浄表面に、室温において約 10 モノレイヤーのジルコニウムを蒸着した後の ISS スペクトル及び RHEED パターンをそれぞれ図 5-3 (a),(b) に示す。

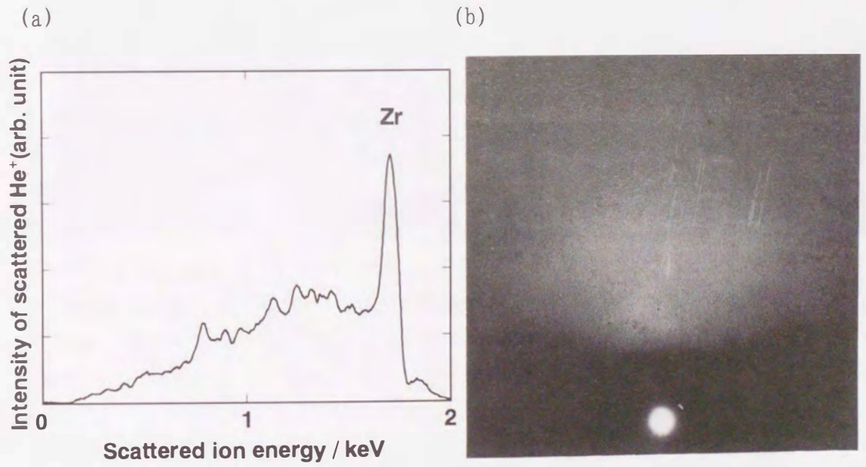


図 5-3 試料にジルコニウム蒸着後の ISS スペクトルと RHEED パターン。(a) ISS スペクトル、(b) <100> 方位の RHEED パターン。

図 5-3 の ISS スペクトルにおける 1722 eV のピークは、式 (3-13),(3-14) より、ジルコニウムによるピークであることが確認され、観察した試料の最表面元素がジルコニウムのみであることを示している。ジルコニウムピークの低エネルギー側のバックグラウンドは、入射イオンが、表面に存在するコンタミネーションによって多重散乱することによって生じていると思われる。図 5-1 のジルコニウム蒸着前の RHEED パターンは、ストリーク状のパターンが観測されていた。しかし、ジルコニウムの蒸着量が増すにつれて、ストリーク状の RHEED パターンは、図 5-3 に示すように干渉性のないハロー状のパターンに変化する。図 5-3 より、W(100) 面上に蒸着されたジルコニウムはランダムな配置をとることがわかる。

タングステン試料を約 1000 K で加熱した時に、<100>, <110> 方位から電子線を入射した時の RHEED パターンをそれぞれ図 5-4 (a), (b) に示す。また、図 5-4 の RHEED パターンより推察される、逆空間における構造図を図 5-5 に示す。

(a) (b)

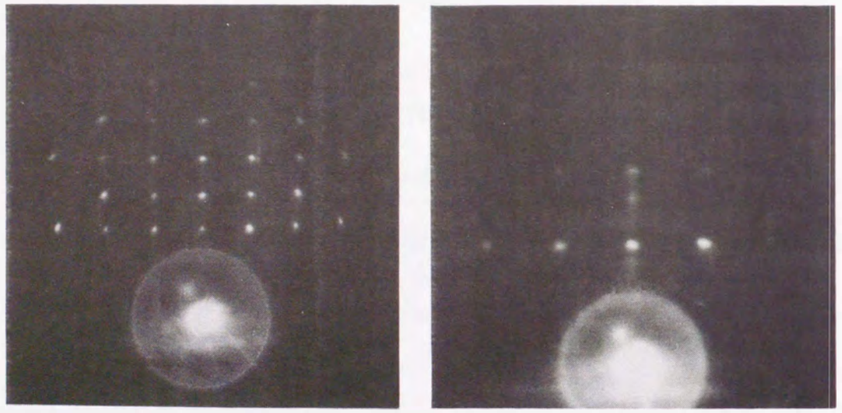


図 5-4 試料を約 1000 K で加熱した時の RHEED パターン。(a) <100> 方位の RHEED パターン、(b) <110> 方位の RHEED パターン。

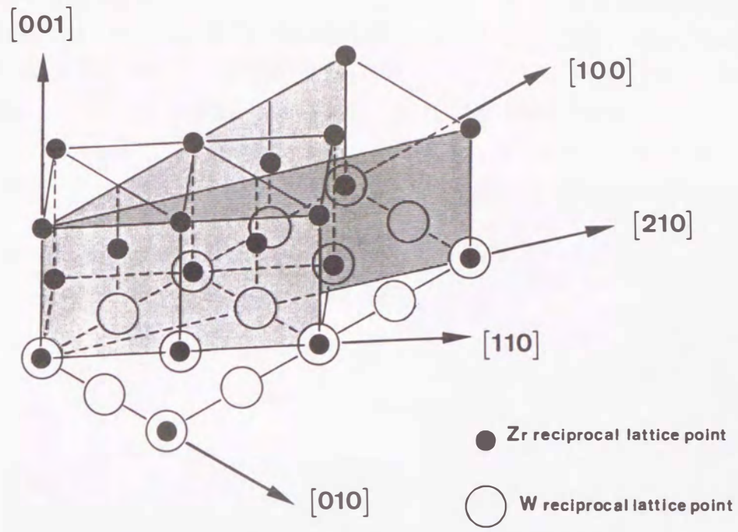


図 5-5 ジルコニウムの３次元構造の逆空間上でのモデル図。

図 5-4 の構造は、禁制反射が現れた面心立方構造になっていると推察できる。図 5-4 の RHEED パターンに禁制反射が現れている原因は、ジルコニウム結晶中に酸素原子が存在するためと考えられる。その理由を以下に述べる。

i) ジルコニウムと酸素は化合物をつくりやすい。

ii) 図 5-4 (a) の回折斑点において、強度が弱い斑点と強い斑点の２種類が存在する。ゆえに、図 5-4 (a) には２種類の物質からの回折斑点が生じていると考えられる。

iii) 図 5-6 に、試料温度が約 1700 K かつ酸素分圧が約5×10^{-5} Paの時の <100> 方位の RHEED パターンを示す。図 5-6 の状態においては、タングステン上のジルコニウムは酸素とともに、タングステンバルク中に拡散することが知られている[2]。図 5-4 (a) と図 5-6 の回折斑点は同様の構造を示しているので、図 5-4 (a) のジルコニウム中にも酸素が含まれていると考えられる。

図 5-4 に示す RHEED パターンより、観測されたジルコニウムの格子定数は 0.494 nm であり、Zr(100) / W(100),Zr[011] // W[001] のエピタキシャル構造になっていることがわかる。Zr(100) / W(100),Zr[011] // W[001] のエピタキシャル構造の様子を図 5-5 に示す。ところで、バルクのジルコニウムは室温では六方最密構造、1135 K 以上で体心立方構造をとることが知られているが、図 5-4 に示されたジルコニウムは面心立方構造をとっていることが推測された。この原因はジルコニウムがバルクではなく、薄膜状態になっているためと思われる。図 5-4 で観測されたジルコニウムの面心立方構造以外に、薄膜状態になるとバルクの構造と異なった構造をとることが知られている物質も存在する。

例えば、500～700 K において、スパッタディポデション法によって作成されたタンタル・モリブデン・タングステン・レニウム（これらは 500～700 K において、いずれも体心立方構造をとることが知られている）、ハフニウム・ジルコニウム（これらは500～700 K においていずれも六方最密構造をとることが知られている）薄膜などは、面心立方構造をとることが報告されている[9,10]。図 5-4 に示される実験結果は、RHEED パターンに禁制反射が現れている点を除けば G.E. Hill の報告と一致する[7]。

タングステン試料の温度をさらに上昇させて約 1700 K にすると同時に酸素分圧を約 5×10 $^{-5}$ Pa にした時の ISS スペクトルと RHEED パターンを、それぞれ図 5-6 (a),(b) に示す。

(a) (b)

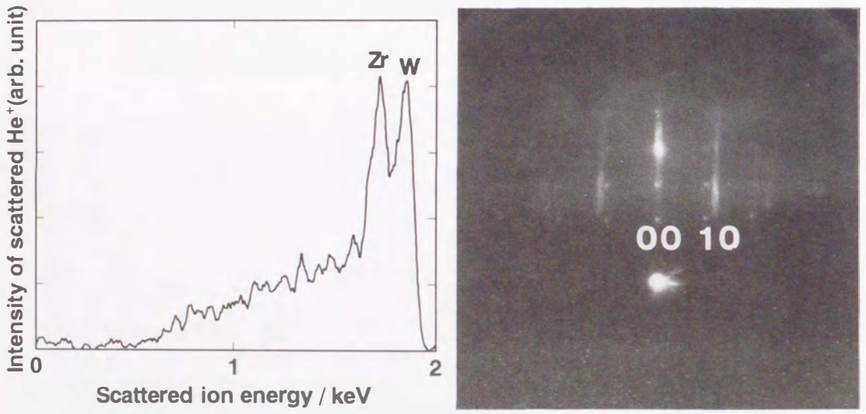


図 5-6 試料温度が約 1700 K 、酸素分圧が約 5×10 $^{-5}$ Pa の時の ISS スペクトルと RHEED パターン。(a) ISS スペクトル、(b) <100> 方位の RHEED パターン。

図 5-6 (b) においては、図 5-5 (a) に比べて回折斑点の強度は次第に弱くなっており、W(100) 表面を表すストリーク状のパターンが再び現れている。図 5-6 の結果は、蒸着されたジルコニウムがタングステン中に拡散していく様子を示している。

タングステン試料の温度を約 1700 K に保った状態でさらに酸素導入量を増やす。酸素分圧が約1×10 $^{-4}$ Paとなるまで酸素を導入し、この状態を3分間保持する(酸素処理)。酸素処理を3分間行った後における試料の RHEED パターンとISS スペクトルを図 5-7 に示す。

(a) (b)

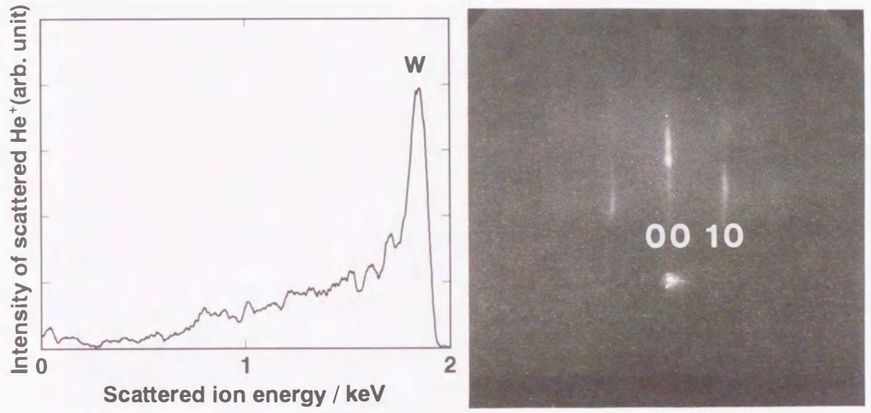


図 5-7 試料温度が約 1700 K 、酸素分圧が約1×10 $^{-4}$ Paの状態を3分保持後の ISS と RHEED パターン。(a) ISS スペクトル、(b) <100> 方位の RHEED パターン。

図 5-7 と図 5-6 を比較すると、W(100) 面上のジルコニウムは、酸素分圧を 5×10 $^{-5}$ Pa から 1×10 $^{-4}$ Pa に増した結果、完全にタングステンバルク中に拡散したことがわかる。図 5-6,5-7 の結果は、李等の報告と一致する[2]。

タングステン試料を約 1700 K に保った状態で酸素を排気する。酸素分圧が約 3×10^{-5} Paとなった時の ISS スペクトルと RHEED パターンをそれぞれ図 5-8 (a),(b),(c),(d) に示す。

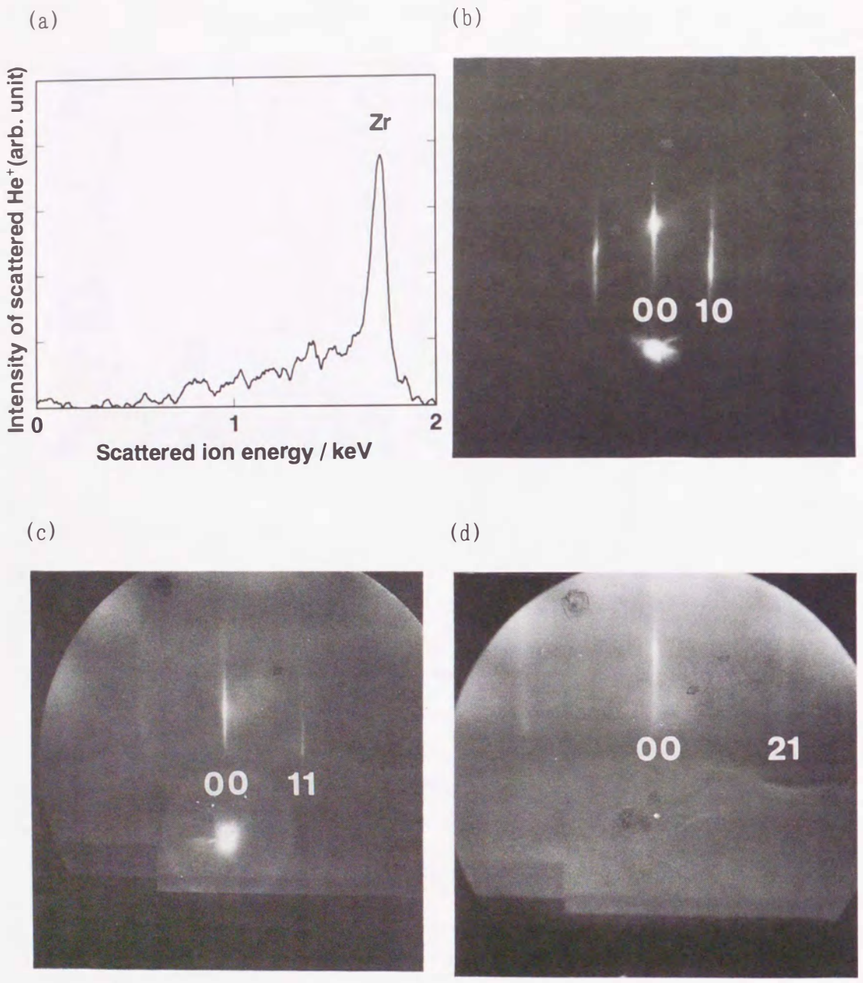


図 5-8 試料温度が約 1700 K 、酸素分圧が約3×10^{-5} Paの時の ISS スペクトルと RHEED パターン。(a) ISS スペクトル、(b) <100> 方位の RHEED パターン、(c) <110> 方位の RHEED パターン、(d) <210> 方位の RHEED パターン。

図 5-8 の RHEED パターンは p(1×1) 構造を示している。図 5-8 と図 5-7 の RHEED パターンはどちらも同じ p(1×1) 構造を示しており、図 5-7 から図 5-8 の過程で表面結晶構造に変化はない。しかし、図 5-7 と図 5-8 の ISS スペクトルを比べてみると、酸素分圧が1×10^{-4} Pa から3×10^{-5} Paに低下すると、明らかに最表面元素がタングステンからジルコニウムに入れ替わっていることがわかる。図 5-8 の状態は Zr-O/W(100)陰極使用状態である。李等の報告によると、図 5-8 の陰極動作状態において、次の２点の実験事実が確認されている[2,3]。

i) W(100) 表面にジルコニウムが偏析した結果、仕事関数が著しく低減される(4.7 eV → 2.6 eV)。

ii) 低仕事関数化が実現している W(100) 面においてはジルコニウムと酸素が複合体を形成している。

以上の i),ii) の実験事実と図 5-8 の結果より、Zr-O/W(100)陰極使用時にはジルコニウムと酸素のダイポールが W(100) 表面上に p(1×1) 構造をとって偏析した結果、低仕事関数化が実現していることがわかる。

図 5-8 の陰極使用状態から、タングステン試料の温度を室温まで下げた時の ISS スペクトルと RHEED パターンをそれぞれ図 5-9 (a),(b),(c),(d) に示す。

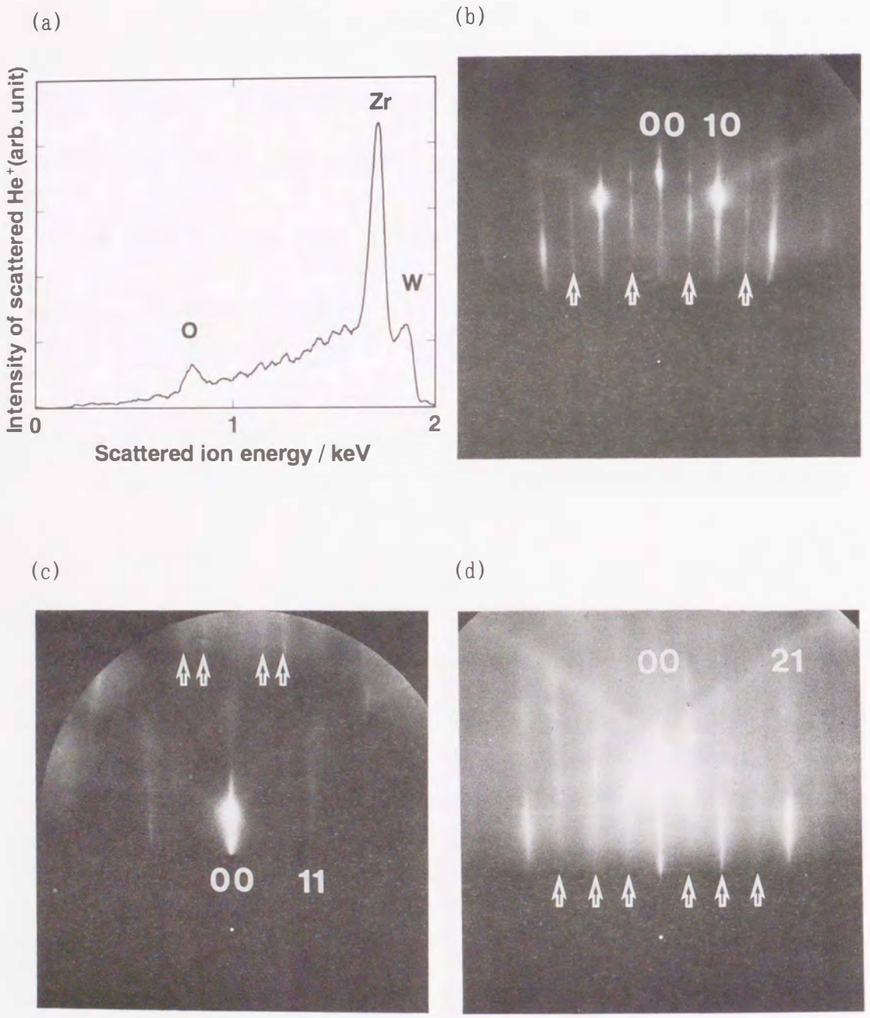


図 5-9 試料温度が室温の時の ISS スペクトルと RHEED パターン。
(a) ISS スペクトル、(b) <100> 方位の RHEED パターン、(c) <110> 方位の RHEED パターン、(d) <210> 方位の RHEED パターン。

図 5-9 の RHEED パターンは図 5-10 に示す c(2×4)+c(4×2) ダブルドメイン構造である。ただし、図 5-10 は逆空間図である。また、図 5-10 に示す逆空間における表面結晶構造の実空間図を図 5-11 に示す。

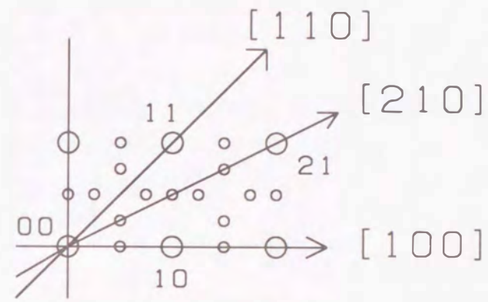


図 5-10 c(2×4)+c(4×2) ダブルドメイン構造の逆格子空間図。

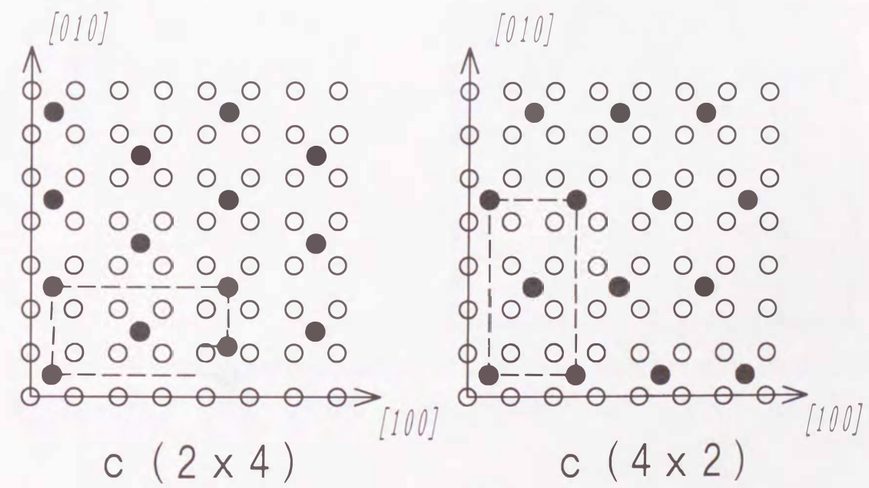


図 5-11 c(2×4)+c(4×2) ダブルドメイン構造の実格子空間図。

図 5-10 の構造はG.E. Hill や佐藤等によっても確認されている[5,6,7]。図 5-12 に 3-2-1節に述べた方法で計算した菊池線のパターンを示す。図 5-12 において、細線は3次元結晶による菊池線、太線は2次元結晶による菊池線である。

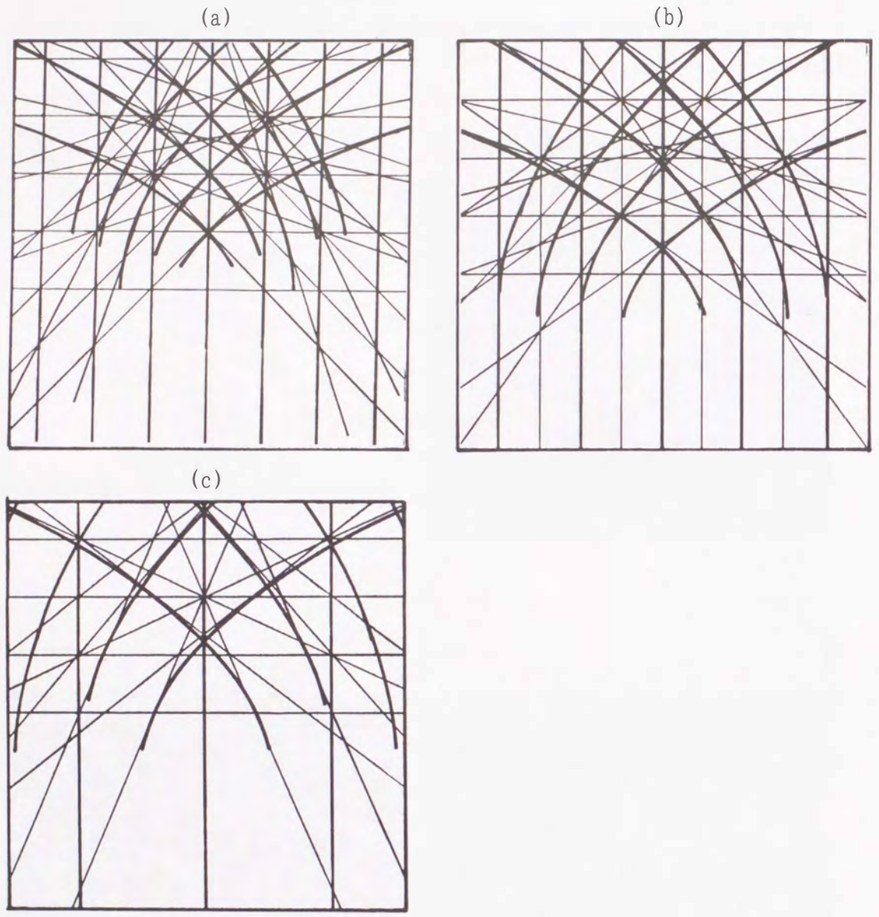


図 5-12 W(100) 面の RHEED パターンに生じる菊池線の計算結果。(a) <100> 方位、(b) <110> 方位、(c) <210> 方位。細線は3次元結晶による菊池線、太線は2次元結晶による菊池線。

また、図 5-8,5-9 の ISS スペクトルを比較すると、図 5-9 には酸素のピークが検出されていることがわかる。図 5-9 のスペクトルから酸素・ジルコニウム・タングステンのおおよその被覆率を、式 (3-20) によって推測すると、それぞれ 60%, 33%, 7% となった。図 5-9 において酸素が検出された理由は不明であるが、次のどちらかの理由と思われる。

i) タングステンバルク中から析出した。
ii) 試料温度が低下して真空槽中の酸素が吸着した。

さらに、室温での c(2×4)+c(4×2) ダブルドメイン構造と約 1700 K での p(1×1) 構造は約 1000 K でリバーシブルに相転移することを実験的に初めて発見した。図 5-13 に p(1×1) 構造と c(2×4)+c(4×2) ダブルドメイン構造がリバーシブルに相転移する様子を示す。李等の実験では、Zr-O/W(100)陰極の温度が 1700 K から 1000 K に低下すると仕事関数が 2.6 eV から 4.2 eV に上昇することが確認されている[2]。この仕事関数変化と図 5-13 の相転移は関係があるように思われるが詳細は不明である。

また、図 5-13 に示す相転移は、酸素処理後大気にさらした試料においても起こることを確認した。この結果は、一度酸素処理をおこなった Zr-O/W(100)陰極を大気中に露出させても再び使用可能である事実と一致する。

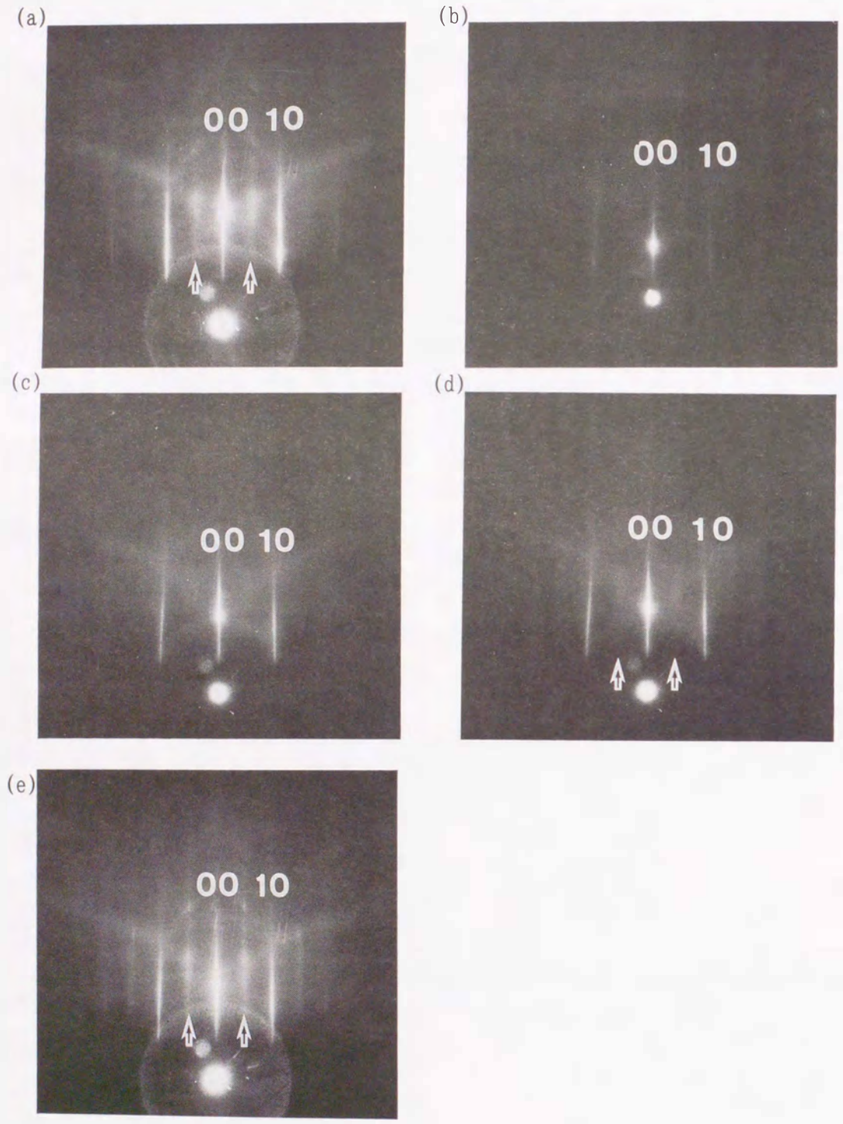


図 5-13 p(1×1) 構造と c(2×4)+c(4×2) ダブルドメイン構造がリバーシブルに相転移する様子。(a) 室温、(b) (a)の状態から試料温度を上げて約 1700 K にする、(c) (b)の状態から試料温度を下げて約 1300 K にする、(d) (c)の状態から試料温度を下げて約 1000 K にする、(e) (d)の状態から試料温度を下げて再び室温にする。

5-5 結言

本章では、第3・4章で試作した RHEED-ISS同時測定装置を用いて、Zr-O/W(100)陰極の表面結晶構造と最表面元素を観測した。その結果、次の5点の知見を得た。

1) W(100) 面上にランダムに蒸着されたジルコニウムは、タングステン試料の温度が約 1000 K の時、酸素原子を含んだ面心立方構造をとる。
2) タングステン上のジルコニウムは、試料温度と酸素分圧の上昇とともに、タングステン試料中に拡散していく。試料温度が 1700 K かつ酸素分圧が約 3×10^{-4} Paの状態で3分保持すると、蒸着したジルコニウムは完全にタングステン試料中に拡散する。
3) 試料温度を 1700 K に保ったまま、酸素を排気して真空槽の圧力を約 3×10^{-5} Paとすると、ジルコニウムが W(100) 表面に p(1×1) 構造をとって偏析する。
4) タングステン試料の温度を下げて約 1000 K とすると、この p(1×1) 構造は c(2×4)+c(4×2) ダブルドメイン構造に相転移すること及びこの相転移が約 1000 K でリバーシブルに起こることを初めて実験的に発見した。
5) 4) に述べた相転移は一度酸素処理を行った試料に対しては、たとえ試料を大気に曝したとしても起こることを確認した。

参考文献

[1] L. R. Danielson and L. W. Swanson: "High Temperature Coadsorption Study of Zirconium and Oxygen on the W(100) Crystal Face1", Surf. Sci. 88 (1979)p14-30.

[2] S. C. Lee, Y. Irokawa, M. Inoue and R. Shimizu: "Behavior of Zr in the Zr-O/W(100) system at high temperature, studied by ISS, AES and work-function measurements",Surf. Sci. 330 (1995) p289-296.

[3] S. C. Lee, Y. Irokawa, M. Inoue and R. Shimizu: "Auger electron spectroscopy study of the Zr-O/W(100) system at high temperature", Surf. Sci. 365 (1996) 429-436.

[4] V. N. Shrednik: "Investigation of Atomic Layers of Zirconium on the Faces of a Tungsten Crystal by Means of Electron and Ion Projectors", Soviet Phys. Solid State 3, No.6 (1961) p1268.

[5] H. Satoh, H. Nakane and H. Adachi, Appl. Surf. Sci. 100/101(1996)p216.

[6] H. Satoh, H. Nakane and H. Adachi, J. Vac. Soc. Jpn. 38 (1995)(suppl.)p165.

[7] G.E. Hill, I. Marklund, J. Martinson and B.J. Hopkins, Surf. Sci. 24 (1971) 435.

[8] G. Schmidt, H. Zagel, H. Landskron, K. Heinz, K. Muller and J.B. Pendry, Surf. Sci. 271 (1992) p416.

[9] K.L. Chopra, M.R. Randlett and R.H. Duff, Phlilos. Mag. 16 (1967) 261.

[10] K.L. Chopra, Phys. Status Solidi 32 (1969)p489.

[11] H. Nakahara and A. Ichimiya, Surf. Sci. 241 (1991) p124-134.

第6章　総括

本論文は、ジルコニウム／タングステン系陰極の電子放射機構を解明することを目的として、進行させた研究について述べたものである。

以下に各章の内容をまとめるとともに、今後の課題について述べる。

第1章では、現在知られているジルコニウム／タングステン系陰極である、Zr-O/W(100)陰極と Zr-Si/W(100)陰極について紹介した。ジルコニウム／タングステン系陰極の電子放射機構に関しては、陰極動作時に W(100) 表面近傍に形成されるジルコニウムと酸素又はジルコニウムとシリコンのダイポールが重要な役割を果たしていると考えられている。これを確認するためには、陰極動作時の表面結晶構造と表面電子状態の知見を得ることが必要不可欠であることを述べて、本研究の位置づけを行った。

第2章では、Zr-O/W(100) 陰極の表面電子状態を算出する手段として、分子軌道計算法 MS-Xα法の導入を検討した。その結果、本手法を用いてクラスターの最適構造を決定するには、現行のプログラムに改良を加える必要があることが明らかになった。また、本手法の Zr-O/W(100)陰極への適用を検討した。

第3章では、高温状態の試料の表面結晶構造・最表面元素・表面組成・仕事関数変化を測定するために採用した分析法である RHEED,ISS,AES,2次電子法の原理及び研究に用いた実験装置について述べた。

第4章では、Zr-O/W(100) 陰極に代表される高温状態の試料の表面結晶構造・最表面元素・表面組成・仕事関数変化を測定するために試作した、加熱機構を含む試料ホルダー及びホルダーの特性評価実験について述べた。得られた結果を次に要約する。

1) 高温試料の RHEED-ISS 同時測定に関しては、試作した試料ホルダーによって 1700 K の試料に対する測定は問題なく行えることを確認した。

2) AES-ISS-ΔΦ同時測定に関しては、試料ホルダーの最適構造の検討の結果、1700 K の試料に対する AES-ISS 同時測定は問題なく行えることを確認した。

3) 本研究で試作した試料ホルダーは、Zr-O/W(100)陰極のように酸素雰囲気を含む系においては高温試料に対しても良好なS/BでΔΦ測定が可能である。しかし、Zr-Si/W(100) 陰極のように酸素雰囲気を含まない系の場合、高温において2次電子の立ち上がりエネルギーを観測することは困難であることが明らかになった。

以上の3つの結果で、3) については、その原因の考察を行い、以下に述べる仮説を提案した。

i) 試料を高温に加熱すると、ホルダーのフィラメントから発生した熱電子はホルダー内

で弾性・非弾性散乱を繰り返し、多数の擾乱電子を発生させる。高温試料のΔΦ測定時には、ホルダー内で発生した熱・擾乱電子が、試料と分光器を包囲するケースとの間に生じる電場に影響された結果、バックグラウンドとして検出される。

ii) 酸素雰囲気中の実験においては、酸素が試料ホルダーのタンタルに吸着した結果、タンタルの2次電子発生率が低下する。

iii) ii)の結果、高温試料のΔΦ測定時に、バックグラウンドが消失する。

今後、Zr-Si/W(100)陰極のように酸素雰囲気を含まない系において、高温試料のΔΦの測定を行う場合は、例えば、以下に述べるどちらかの改良を施す必要がある。

I) 2次電子発生率の低い物質を用いてホルダーを作製する。

II) 試料の加熱方法を電子衝撃型の加熱以外の方法にする。

第5章では、第3章・4章で試作した RHEED-ISS 同時測定装置を用いて Zr-O/W(100) 陰極の表面結晶構造と最表面元素を観測した結果について述べた。その結果、以下の2点が明らかになった。

1) Zr-O/W(100)陰極動作時においては、ジルコニウムが W(100) 表面にp(1×1)構造をとって偏析する。

2) タングステン試料の温度を下げて約 1000 K とするとこの (1×1) 構造はc(2×4)+c(4×2)ダブルドメイン構造に相転移すること及びこの相転移が約 1000 K でリバーシブルに起こることを、初めて実験により見いだした。さらに、この相転移は、一度酸素処理を行った試料に対しては、たとえ試料を大気に曝したとしても起こることを確認した。

以上、各章毎に得られた結果を中心に総括を試みた。以下では、本研究の今後の課題について述べる。

本研究においては、第5章に述べたように、Zr-O/W(100)陰極の動作時の表面結晶構造についての知見を得ることには成功した。しかし、陰極動作時に W(100)表面近傍における存在が確認されているジルコニウム・タングステン・酸素の位置関係を解明するには至らなかった。次のステップは、W(100) 表面に存在する各元素の位置関係を明らかにすることである。本研究においては RHEED パターンの幾何学的情報のみを利用したが、回折電子線の強度の測定を行って Rocking-curve の観測をすることにより表面数層の元素の距離関係を知ることができる[1]。また、表面数層の元素の距離関係は、直衝突イオン散乱分光法を用いても測定可能と思われる[2,3]。実験的に、表面数層の元素の位置関係を明らかにすることができれば、実験で得られた結果を理論計算に用いることにより、高精度に表面電子状態を計算することが可能となる。Zr-O/W(100)陰極の表面電子状態を算出できれば、ジルコニウム／タングステン系陰極の動作原理と考えられているダイポールモデルの確認を行うことができる。本研究では、Zr-O/W(100)陰極の表面電子状態を算出する

ために、分子軌道計算法 MS-Xα法の導入を検討した。しかし、本計算法はクラスターの最適構造を求めることに不向きであることが確認された。近年発展してきた密度汎関数法は、クラスターの最適構造を精度よく求めることが可能な手法の1つであり、Zr-O/W(100)陰極に対する適用が待たれる[4]。

また、ジルコニウム／タングステン系陰極の動作機構の解明のためには、Zr-Si/W(100)陰極の研究も待たれる。

本研究によって明らかにされた表面結晶構造の相転移に関しては、相転移と表面数層の元素の位置関係及び仕事関数の関係などの詳細な研究が望まれる。

参考文献

[1] H. Nakahara and A. Ichimiya, Surf. Sci. 241 (1991) 124.
[2] M. Aono, C. Oshima, S. Zaima, S. Otani and Y. Ishizawa, Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) L670.
[3] M. Aono, R. Soda, C. Oshima, S. Otani and Y. Ishizawa, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 801.
[4] M. Yamamoto, C.T. Chan and K.M. Ho, Phys. Rev. 50 (1994) 7932.

謝辞

本研究は、志水隆一教授の御指導の下に大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻において行われたものであります。終始懇切な御指導を賜りました志水隆一先生に心より厚く御礼申し上げます。大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻教授 中島信一先生、教授 岩崎裕先生には、本論文製作にあたり詳しく御検討頂き、有益な御教示を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。 また終始有益な御指導を賜りました、志水・高井グループ助教授高井義造先生、助手木村吉秀先生、助手白 永煥先生ならびに現、豊田工業大学教授 上田一之先生、現、摂南大学助教授 井上雅彦先生、黒河明博士（現、電子総合技術研究所）に深く御礼申し上げます。

研究を遂行するにあたり有益な御助言と暖かい激励を頂きました忠北大学教授姜熙載先生に深く御礼申し上げます。

志水・高井グループの諸先輩方には一方ならずご支援頂きました。吉川英樹博士(現、無機材質研究所)、高野暁巳博士（現、三菱重工）本庄正嗣氏(現、日本電気)には分子軌道計算を行うにあたって直接御指導賜りました。ここに深く感謝いたします。谷口佳史博士(現、日立製作所)、竹口雅樹博士(現、日本電子)、小粥啓子博士（現、名古屋大学助手）、国友新太博士(現、荏原製作所)、李春飛博士（現、無機材質研究所　特別研究員）、閔敬烈博士（現、現代電子）、多留谷政良博士(現、三菱電機)、の各位には、終始激励して頂きました。心から感謝いたします。

李壽燐博士（現、三星電管）には実験を遂行するにあたって直接御指導賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

安藤俊行博士（現、日本学術振興会特別研究員）、安野元英博士（現、大阪大学リサーチ・アソシエイト）には終始暖かく激励して頂きました。ここに感謝いたします。

本研究遂行にあたって共に実験し、議論して頂ました大学院後期課程三橋理一郎氏、大学院前期課程小林信高氏に感謝いたします。また、志水研究グループ、大学院博士後期課程　秋田知樹氏、麻畑達也氏、李炯益氏、永富隆清氏、松尾浩氏、周国富氏、大学院博士前期課程　宇津呂英俊氏、河野崇史氏、の各氏には終始暖かく激励して頂きました。ここに御礼申し上げます。この他にも志水研究グループの皆様からの暖かい激励、御協力を頂ましたことに心より感謝いたします。

研究室秘書　松下良子氏には、本研究を進めるにあたり、事務的な面で御協力を頂きました。心から御礼申し上げます。

最後に、本研究を進めるにあたり日本育英会より御支援を賜りました。ここに記して謝意を表します。

発表論文リスト

[1] Y. Irokawa, R. Mitsuhashi, S. C. Lee, K. Y. Min, M. Inoue, Y. Kimura and R. Shimizu: "Surface Structure of Zr-O/W(100) System at 1700 K",
Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 4042-4043.

[2] Y. Irokawa, R. Mitsuhashi, S. C. Lee, Y. Kimura, M. Inoue, Y. Takai and R. Shimizu: "RHEED-ISS Study on the Zr-O/W(100) Surface at High Temperature",
Surf. Sci. 367 (1996) 96-104.

[3] Y. Irokawa, S. C. Lee, M. Inoue and R. Shimizu: "RHEED Observation of Zr-O/W(100) Surface at High Temperature",
J. Vac. Sci. Jpn. 38 (1995) suppl. 165.

[4] H. Yoshikawa, Y. Irokawa and R. Shimizu: "Measurements of Reflected Electron Energy Loss Spectrometry and X-ray Photoelectron Spectroscopy for Derivation of the Energy Loss Function and Source Function for Au 4f Photoelectrons",
J. Vac. Sci. Technol. A. 13 No.4(1995)1984-1989.

[5] S. C. Lee, Y. Irokawa, M. Inoue and R. Shimizu: "Work Function Change Measured by Electron Beam Chopping Technique as Applied to Oxygen-Adsorbed W(100) at High Temperature",
Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 5797-5798.

[6] S. C. Lee, Y. Irokawa, M. Inoue and R. Shimizu: "Behavior of Zr in the Zr-O/W(100) System at High Temperature, Studied by ISS, AES and Work-function Measurements" ,
Surf. Sci. 330 (1995) 289-296.

[7] S. C. Lee, Y. Irokawa, M. Inoue and R. Shimizu: "Surface Segregation of Zr in Oxygen-Processed Zr/W(111) System at High Temperatures",
Surf. Sci. 359 (1996) 198-204.

[8] S. C. Lee, Y. Irokawa, M. Inoue and R. Shimizu: "Auger Electron Spectroscopy Study of the Zr-O/W(100) System at High Temperature",
Surf. Sci. 365 (1996) 429-436.

[9] Y. Irokawa, M. Honjo, Y. Takai and R. Shimizu: "Practical Improvement of MS-Xα Molecular Orbital Calculation as Applied to Dissociation Process of CO Molecule",
Technol. Rep. Osaka Univ. 45 No.2206(1995)7-16.

正誤表		
ページ・行	誤	正
目次　下から16行目	第3章　AES-ISS-ΔΦ測定装置	第3章　AES-ISS-ΔΦ同時測定装置
p6　下から19行目	磁気的性性質	磁気的性質
p11　式(2-13)中	$\frac{1}{2}(n_k - n_k^0)\frac{\partial^2 E}{\partial n_k^2}\Big\|_{n_k^0}$	$\frac{1}{2}(n_k - n_k^0)^2\frac{\partial^2 E}{\partial n_k^2}\Big\|_{n_k^0}$
p34　上から7行目	1 keV の	200 eV ～ 1 keV の
p46　上から1行目	S/N	S/B
p63　上から7行目	ストッラプ	ストラップ
上から12行目	微妙に	高精度で
p73　下から4行目	生じる	生じた
p82　下から11行目	タングステンティプ	タングステン tip
p88　下から3行目	図5-5(a)	図5-4(a)
p88　下から3行目	次第に	（削除）