炭化タングステンに関する研究

1994

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第81号

The use of NIMS library items is restricted to research and education purposes. Reproduction is not permitted.

目　　次

1.　研究の概要及び構成 …… 1

1.1　はじめに …… 1
1.2　研究概要 …… 1
1.3　研究グループ構成員 …… 2
1.4　高融点化合物研究会 …… 2
1.5　執筆分担 …… 3

2.　単結晶育成に関する研究 …… 4

2.1　WC 単結晶の育成 …… 4
2.2　FZ 法による単結晶の自動育成 …… 5
2.3　LaB_6 単結晶の育成 …… 9
2.4　FZ 法により育成した単結晶の結晶性と高温硬度 …… 12

3.　電子構造と輸送現象 …… 16

3.1　はじめに …… 16
3.2　WC のフェルミ面と電子構造 …… 16
3.3　炭化物の輸送現象 …… 23

4.　単原子層グラファイトと表面分子吸着 …… 27

4.1　はじめに …… 27
4.2　IVa，Va 族遷移金属炭化物表面上の単原子層グラファイト …… 28
4.3　WC 表面上の単原子層グラファイト …… 34
4.4　W 偏析 TiC(001) 表面上の単原子層グラファイト …… 37
4.5　気体の分子状吸着 …… 39

5.　イオンと表面原子との相互作用 …… 44

5.1　はじめに …… 44
5.2　重水素イオンの中性化と非弾性散乱 …… 44
5.3　D^+散乱を用いたアルカリ吸着表面の結合状態の解析 …… 47
5.4　アルカリ吸着と表面の反応性 …… 51
5.5　アルカリハライドと固体表面との相互作用 …… 52

6. 表面構造解析 …… 57

6.1 はじめに …… 57

6.2 HfC(111)-O,D 表面の構造解析 …… 58

6.3 NbC(111)-Al 表面の構造解析 …… 62

6.4 3次元3原子モデルによる ICISS スペクトルの計算法 …… 65

7. 残された問題と将来展望 …… 69

8. 研究成果 …… 70

8.1 研究発表 …… 70

8.2 試料提供 …… 74

8.3 特許出願 …… 75

8.4 受賞 …… 76

1. 研究の概要及び構成

1.1 はじめに

本報告は，第12研究グループが平成元年4月から平成6年3月までに行なった炭化タングステンに関する研究の概要である。本報告書がこの分野の研究者の参考資料になれば幸甚の至りである。

1.2 研究概要

遷移金属炭化物は，従来，主として超硬材料の分野で利用されてきたが，本研究では，VIa族炭化物の炭化タングステンの単結晶を主要対象とし，IVa, Va族炭化物の一部も含めて，高融点化合物の視点に立って研究を展開した。

炭化タングステンには，単純六方格子WCと高温でのみ安定なNaCl型構造WC_{1-x}がある。超硬材料に使われているのは，単純六方格子WCである。単純六方格子WCは，さらに水素化反応などの触媒材料としても研究が進められている。ここでは，単純六方格子WCの基礎的性質に焦点を合わせた。このために試料としては粉末や焼結体ではなく，単結晶を研究対象にした。

炭化タングステンの単結晶を用いた物質研究は，機械的性質に関連する研究を含めても極めて少ない。本研究グループでは，浮遊帯域法により単純六方格子WCの大型単結晶を育成し，この育成法で得られるWCの単結晶及び関連高融点化合物の単結晶について電子構造，輸送現象，表面物性，表面層物質の創製等の研究を行ない，総合的に検討を加えた。これらの基礎的知見に基づき高融点化合物の物質理解を深化させるとともに，新しい用途の開発に資することも大きな目標であった。

以下に数多くの成果の中からいくつかをとりあげて研究の概要を簡単に説明する。

融点が高い物質の大型単結晶の育成には，高周波加熱浮遊帯域法が都合がよい。しかし，六方晶WCは分解化合物であるため通常の育成では浮遊帯域法は適用出来ない。このような状況は，融帯にホウ素を添加して，WC相をW-C-B系融液と平衡共存させるという新しい手法の開発により解決した。ホウ素添加量は炭素濃度の約1/10である。この育成法により大型のWC単結晶の育成が可能になった。次に大きな収穫として，浮遊帯域法による単結晶の自動育成をあげることができる。従来，浮遊帯域法による単結晶自動育成はなされていなかったが，ワークコイルとの相互インピーダンスの変化に対応する高周波電流と陽極電圧の比を電算機で制御することにより，融帯の形状変化を制御して自動育成を可能にしたものである。この自動育成法を炭化物，ホウ化物などに適用してその有用性を実証した。

WCの電子構造の研究には，実験的にはドハース・ファンアルフェン効果の観測によるフェルミ面の決定が有効である。浮遊帯域法で育成したWC単結晶についてドハース・ファンアルフェン効果の観測に成功し，フェルミ面モデルを作成できた。WCは，ブリルアンゾーン内のA点に位置する電子フェルミ面とK点及びL点に位置する正孔フェルミ面よりなり，電子数と正孔数が等しい半金属であることが明らかにされた。各フェルミ面は[0001]方向を回転軸とする回転楕円体で近似できる。キャリヤ密度は，電子（正孔）当たり$2.17 \times 10^{21}/cm^3$となり，これは，単位胞当たり0.045個に相当する。このフェルミ面は電子構造の計算結果と定性的に一致する。

WC等の遷移金属炭化物の電界放射材料や触媒材料等への応用を視野に入れると，極表面（最外層表面）における原子構造，電子構造，化学反応性等が高機能発現に決定的な影響を与える。WC(0001)の清浄表面は，$\sqrt{13} \times \sqrt{13}$(R ± 13.9°) 構造を示し，またWC(10$\bar{1}$0)の清浄表面は，2×2構造とc軸方向に伸びるストリークの混じったLEEDパターンを示し，WCの清浄表面は複雑な構造をとることがわかった。さらにWC及び岩塩型炭化物表面の吸着特性及び吸着構造についても調べた。特に，吸着表面の構造解析法として，3次元3原子モデルによる直衝突イオン散乱分光の新しい解析法を開発したことは，吸着表面の構造解析に威力を発揮した。

表面層物質の創製研究として，WC等の遷移金属炭化物の単結晶表面に単原子層グラファイト（一原子層からなる炭素原子面）を再現性よく作製することに成功したことをあげることができる。本研究では，単原子層グラファイトの作製条件やそのフォノン及び電子構造を種々の炭化物単結晶表面について詳細に調べた。この実験から，WC(10$\bar{1}$0)，TiC(111)，ZrC(111)，HfC(111)，NbC(111)，TaC(111)の各表面上の単原子

層グラファイトは，バルクグラファイトに比べて格子定数が2～3％大きくなり，π結合の弱化などの特異な性質をもつことが明らかにされた。単原子層グラファイトの表面は，バルクグラファイトの表面と同様に化学的に不活性であることも明らかにされた。

次に，興味ある表面作製研究として，TiC(001)の最外層原子のTi原子をW原子に置換した，いわば岩塩型構造WC(001)表面の作製の試みをとりあげる。このWC(001)表面は，TiCへ添加したW原子の高温加熱による表面偏析を利用して作製できたものである。WC(001)表面の直衝突イオン散乱分光の測定から，表面第1層の70％以上のTi原子がWに置きかわっていることが分かった。表面第2層のTiサイトにはW原子は観測されていない。このWC(001)表面は，TiC(001)面とは異なり，Va族炭化物に似た性質を示した。さらに，この表面への単原子層グラファイトの生成も確認した。生成した単原子層グラファイトは，Va族炭化物の(001)面と同じく，バルクグラファイトと殆ど同じ性質を示した。

低速イオンと固体表面との相互作用は，イオン種や表面の電子状態によって全く異なった様相を呈する。これはイオンが点電荷ではなく内部電子構造を有する複合粒子であり，表面の電子系と多彩な相互作用をするからである。特に運動エネルギーが100eV以下の超低エネルギー領域では，反応や触媒等の表面化学の諸問題とも密接に関連しており，興味深い研究対象となっている。本研究は，イオンと表面電子系の相互作用の素過程に関する知見を深めることにより，新しい表面解析手法の可能性を探索することを目的に行なわれた。その結果，低速の（重）水素イオン散乱を用いた全く新しい表面結合状態解析手法が開発され，この手法を固体表面におけるいくつかの未解明の問題に適用して成功を収めた。第5章に実験結果の詳細を示した。

1.3　研究グループ構成員

炭化タングステン(WC)研究グループの構成員並びに客員研究官の氏名，任期は次の通りである。

第12研究グループ　　平成元年4月発足

総合研究官

石沢芳夫（平成元年4月～平成6年3月）

主任研究官

田中高穂（平成元年4月～平成6年3月）

大谷茂樹（平成元年4月～平成6年3月）

左右田龍太郎（平成元年4月～平成6年3月）

（平成2年4月　主任研究官）

研究員

相沢　俊（平成元年4月～平成6年3月）

速水　渉（平成2年4月～平成6年3月）

客員研究官

河合七雄（平成元年4月～平成6年3月）

青野正和（平成元年4月～平成2年3月）

大島忠平（平成元年4月～平成5年3月）

北島義典（平成4年4月～平成6年3月）

岡田　繁（平成5年4月～平成6年3月）

1.4　高融点化合物研究会

第19回　平成元年4月5日

議　題　イオンビームを用いた表面の吸着と反応の研究－O_2/Ag(111)，O_2/Si(001)とスキッピング

出席者　K. J. Snowdon(西独オスナブリュック大学)

第20回　平成元年10月13日

議　題　固体表面における低速He原子のイオン化機構

出席者　六田嘉明（奈良教育大）

第21回　平成元年12月20日

議　題　高温超電導体の化学と技術に関する国際ワークショップ等の報告

出席者　河合　七雄（大阪大学）

第22回　平成2年1月30日

議　題　単原子層グラファイトの結合状態

出席者　田沼静一(いわき明星大学)，寿栄松宏仁(東京大学)，中尾憲司（筑波大学）

第23回　平成2年12月25日

議　題　レーザーアブレーションによる酸化物超電導体の原子層制御による超格子作製

出席者　河合　七雄（大阪大学）

第24回　平成3年1月21日

議　題　ホウ化物研究の最近の進展

出席者　笠谷光男(東北大学)，権田俊一(大阪大学)

第25回　平成3年2月20日

議　題　放射光軟X線用分光結晶としてのYB_{66}の新しい応用

出席者　J. Wong（米国ローレンスリバモア国立研究所）

第26回　平成3年10月29日

議　題　スタンフォード放射光研における放射光を用いた材料のトポグラフ研究

出席者　Zofia Rek（米国スタンフォード大学）

第27回　平成4年6月26日
　議　題　チューナブルレーザー結晶の最近の進展
　出席者　Peizhen Deng（上海光学精密機械研究所）
第28回　平成4年8月31日
　議　題　迅速走査 EXAFS：放射光による新しい秒単位材料観察法
　出席者　J. Wong（米国ローレンスリバモア国立研究所）
第29回　平成5年3月3日
　議　題　セラミックスマトリックスに内在する W_2B_5 結晶の成長と自己分裂現象
　出席者　R. Telle（ドイツ，アーヘン工科大学）
第30回　平成5年7月9日
　議　題　ナノトライボロジー研究の現状と将来の展望
　出席者　三浦浩治（愛知教育大学）
第31回　平成6年2月25日
　議　題　FZ 育成における結晶性と高温硬度の関係
　出席者　小平紘平（北海道大学）
第32回　平成6年3月2日
　議　題　遷移金属二ホウ化物の成長機構
　出席者　A. Pohl（ドイツ，マックスプランク粉末冶金研究所）

1.5　執筆分担

本報告はグループ員の分担執筆により作成した。担当区分は次の通りである。

1.	石沢
2.1	田中
2.2～2.4	大谷
3.	石沢
4.	相沢
5.	左右田
6.	速水
7.	石沢
8.	石沢

2.　単結晶育成に関する研究

2.1　WC 単結晶の育成

炭化タングステン（WC）は高い硬度と他の遷移金属炭化物にない高靭性とがあいまって超硬工具としては最も多く使われている。非常に多くの研究が WC についてなされているが，それらはほとんど多結晶試料を用いてのもので単結晶試料を用いての報告はほとんどない。これは WC が他の４～５族遷移金属炭化物と異なり，高温で分解する化合物[1] で溶融することがないために融液からの単結晶育成ができず，単結晶を入手することが非常に難しいということによっている。

過去の WC 単結晶育成に関する報告は Co フラックスからの育成[2]，またはやはり Co を用いてフラックスからの引き上げ法[3] によっている。前者では数mmの，後者ではcmサイズの結晶が得られているが，後者の場合育成に１週間を要している。他に自己燃焼法で多量の WC を合成する際，徐冷過程でcmサイズの結晶が得られることがあるがこれは単結晶育成を意図したものではなく一般的とは言えない。

我々は我々自身，WC を固体物性の側面から見てその性質を知りたいという願望と，他方，単結晶を用いて WC に対するコーテイング特性を調べたい，サブストレートとして単結晶を用いたいという要望とに応えるため，より簡単でしかも大型の単結晶を育成する方法を模索した。

「単結晶育成」

上記の条件を満たす単結晶育成の方法としては当然融液からの成長を模索することになる。その方法は，結論から言えば浮遊帯域法を用い，融帯にホウ素を添加し，本来 W-C 二元系では分解化合物であり，融液と平衡的に接触することのない WC 相を W-C-B 三元系融液と平衡共存させ単結晶を育成するというものである。この方法の詳細についてはすでに無機材質研究所報告書第59号および論文[4] に記してあるので，ここでは要点のみを述べる。

ホウ素添加による WC 単結晶育成の鍵となる融帯の組成は W：C：B＝１：0.65：0.056である。この組成はかなり WC の定比組成に比べ，タングステン過剰側にずれている。ホウ素の添加量は炭素の濃度の十分の一より少し少ない。この組成の融帯から定比組成の WC が得られるが，不純物として含まれるホウ素の濃度は，成長界面における分配係数が0.07～0.08の間であることから100～250ppm（重量比）に過ぎない。一方原料棒には単結晶育成中蒸発により失われる炭素およびホウ素を補償する目的で結晶組成よりそれぞれ0.4および約0.03重量％だけ余分にそれらを加えてある。

FZ 法による単結晶育成は ADL 型高温高圧単結晶育成炉を使用し，試料の加熱は高周波誘導加熱方式によった。雰囲気は He を使用し，加圧圧力は1MPa，育成速度は3mm/h で原料棒，結晶棒を上方に移動させた。またそれぞれを逆方向に15rpm で回転させた。駆動方向を上方にしたのは WC の場合融帯の密度が高く，融帯の形状としては下方に大きく膨らんだものとなるので，下方への駆動では結晶径の制御が困難となるためである。

WC 単結晶を FZ 法で育成するのは容易でない。WC 相の析出はせいぜい１cmである。ただし，育成時間にすると約３時間になり，その間，徐々に融帯の状態は変り続け，最後には不安定になり，W_2C 相または黒鉛相の析出を引き起こしてしまう。これについての解決法は現時点では明確でなく，今後の課題である。また WC 相が析出していても，結晶におおくの亀裂が含まれていて使い物にならないというケースが多々ある。これは主に融帯の不安定性によるのであるが，融帯に気泡が含まれ，これが不安定性の原因のひとつになることが多い。これを避けるためには原料棒の密度をできるだけ高くすることが望ましい。本研究では市販されている WC 粉末の最も細粒のもの（平均粒径0.5μm）を使用し，炭素，ホウ素を所望の混合比で混合した後，100MPa で CIP 加圧，棒状に成形し，その後，真空中2200℃，30分加熱焼結することで焼結密度約90%のものを得ている。

「まとめ」

WC 単結晶をホウ素添加という従来にない新しい方法を見いだすことにより，W-C 二元系では原理的にできなかった FZ 法での単結晶育成を可能にした。育成した結晶は，WC の結合状態を知るための低温物性測定，CVD ダイアモンド薄膜育成用サブストレイト，表面状態研究等に使用することができた。

2.2 FZ法による単結晶の自動育成

2.2.1 はじめに

高周波誘導加熱によるフローティング・ゾーン法〔以下，FZ法と略記〕は，ルツボを使用せず試料自身が発熱体となるため，金属的な電気伝導を示す高融点物質の単結晶育成に適している。この加熱法では，高圧雰囲気下での育成が可能なため蒸発による組成変化が抑制されるので，化合物結晶の育成に最適である。現在，この方法により，2千数百℃から4千℃近い融点をもつ遷移金属炭化物やホウ化物などの単結晶が育成されている[5-9]。熱電子陰極材であるLaB_6単結晶[5]や，放射陰極材として注目されているTiC[9]もこの方法による育成である。

FZ法は，垂直に保持した試料棒の一部を加熱溶融し，形成した融帯を移動させることにより単結晶を育成する方法である。育成中は，融帯形状を観察して，その形状変化に応じて加熱電力を手動により調節していた。最近，高周波発振機の出力安定性を一桁高くすることにより[10]，融帯形状がワークコイルとの相互インピーダンス変化から決まることが見いだされ，コンピュータ制御による単結晶の自動育成が可能となった。ここでは，Moなどの耐熱金属とLaB_6の単結晶の育成を中心に，自動育成法の原理，装置，制御法等について紹介する。

2.2.2 原理

FZ法による単結晶育成に用いる高周波発振機は，陽極電圧により出力が制御されるタイプのものである。従って，図2.1の模式図に示すように，融帯形状の変化は，ワークコイルとの相互インピーダンス変化により，高周波電流の変化として現れる。この際，高周波電流と陽極電圧の比の値が融帯形状に対応することが見いだされ，育成中たとえ育成温度が変化し加熱電力を変化させても融帯形状を決定できるため，コンピューター制御による自動育成が可能となっている[11]。

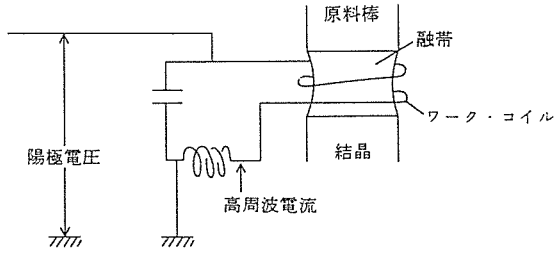


図2.1 自動育成の原理

2.2.3 装置

単結晶育成装置は，高圧雰囲気下での育成が可能な炉と，発振管を用いた高周波発振機（最大出力40kW，200kHz）より構成されている。これに設置した自動育成装置の概略を図2.2に示す。基本的には，マイコンと2台のデジボルより成る簡単なものである。育成中の陽極電圧と高周波電流の測定値から育成状況を判断し，発振機の出力（陽極電圧）と育成炉上軸の移動速度（原料供給速度）を制御している。

この装置には，プログラムにより，高周波発振機の出力安定化と自動育成の2つの機能をもたせている。出力安定性は，高周波電流から融帯形状の変化を検出するために，不可欠のものである。発振機の出力変動は，主に，電源ライン電圧の変動が発振管のフィラメント電圧と陽極電圧の変動を引き起こすことから生じている。そのため，フィラメント電圧（8V）については，図2.2に示すように，交流定電圧電源（容量2kVA）を用い，0.1%以下の変動に抑えている。陽極電圧については，発振機本体に安定化機能をもっているが不十分（0.1%）なため，陽極電圧をさらにコンピューター制御によるフィードバックを行い，0.02%まで安定化させている。その結果，高周波電流の安定性は0.03%となり，発振機の出力安定性が，一般にFZ用として用いる発振機と比較して，一桁高くなっている[10]。

育成中は加熱電力（陽極電圧）を必ず制御する必要があるため，自動育成は，それを主制御変数として制御している。この制御は手動における制御と基本的に同じであるので，この制御だけで自動育成が可能になっている。一方，上軸の速度制御は，後で述べるように補助的な制御で，融帯形状の変化を小さく抑え，手動育成よりスムーズに結晶を育成するためのものである。

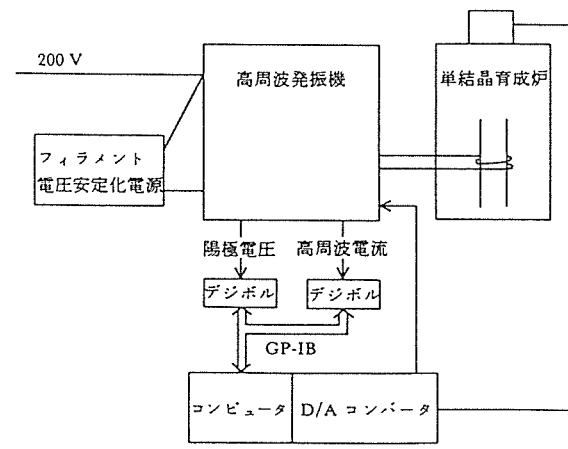


図2.2 自動育成装置の概略

従って，本装置は，(1)陽極電圧と高周波電流の測定，(2)陽極電圧のフィードバックによる出力の安定化，(3)融帯形状からの育成状況の判断，(4)陽極電圧と融帯への原料供給速度（上軸）の制御，を順番に，繰り返し行うことにより，単結晶の自動育成を行っている。

2.2.4　育成条件

原料が耐熱金属のようにロッド状で得られる場合は，それを原料棒として使用するが，粉末の場合には，ラバープレスにより円柱形（直径１㎝，長さ10数㎝）に成形後，真空中，千数百℃に加熱して，充分脱ガスを行い，原料焼結棒を作製する。得られる原料棒を育成炉上軸にBNホールダーを介して固定し，下軸には種結晶または初期融帯保持用の焼結棒をセットする。育成は，内径14－16㎜３巻２段のワークコイルを用いて，数気圧のヘリウムまたはアルゴン雰囲気下で，原料棒の下端を加熱溶融し融帯を形成後，試料を下方に毎時１－２㎝の速度で移動することにより行う。育成する結晶は，直径0.8－１㎝程度である。

2.2.5　自動育成

自動育成では，育成開始後融帯が安定化した時の形状を基準形状とし，その形状を維持するように，加熱電力（陽極電圧）と原料棒（上軸）の移動速度を制御する。これら２つの制御は，融帯形状の変化が定常状態と非定常状態で異なることを利用して，それぞれを制御している。定常状態では，原料棒の融帯への溶け込みがスムースでないことから生じる，融帯形状の小さな変動がある。この変動を抑えるために，原料供給速度（上軸）を弱く制御し融帯形状を一定に保っている。そのため，形状の変化が大きい非定常状態では融帯形状が変化するので，定常状態でないことが検出でき，加熱電力（陽極電圧）を制御するようになっている。この加熱制御を必要とする融帯形状の変化としては，育成開始後定常的な形状に行き着くまでの変化と，蒸発などによる融帯組成の変化による育成温度の変化が引き起こす形状変化の２つがある。

自動育成のための制御条件は，育成する結晶や育成条件により異なるので，育成が初めての結晶の場合，手動による予備実験により決めている。通常，３－４回の実験が必要である。Mo結晶の場合のように，原料棒の密度が高く，融帯の組成変化のない場合には，１回の実験により簡単に決められる。

(1)　耐熱金属単結晶の自動育成

市販されている直径１㎝の電極棒を原料棒として用い，２㎝/hの速度で，直径１㎝のMo結晶を育成した。そのときの陽極電圧と高周波電流のチャートを図2.3に示す。最初，手動により加熱を始める。A点において初期融帯が形成し，融帯移動を開始する。その後，陽極電圧を下げているが，それは，融帯移動により融帯形状が定常的な形に近付くため太くなり，加熱効率（即ち，融帯とワークコイル間のカップリング）が良

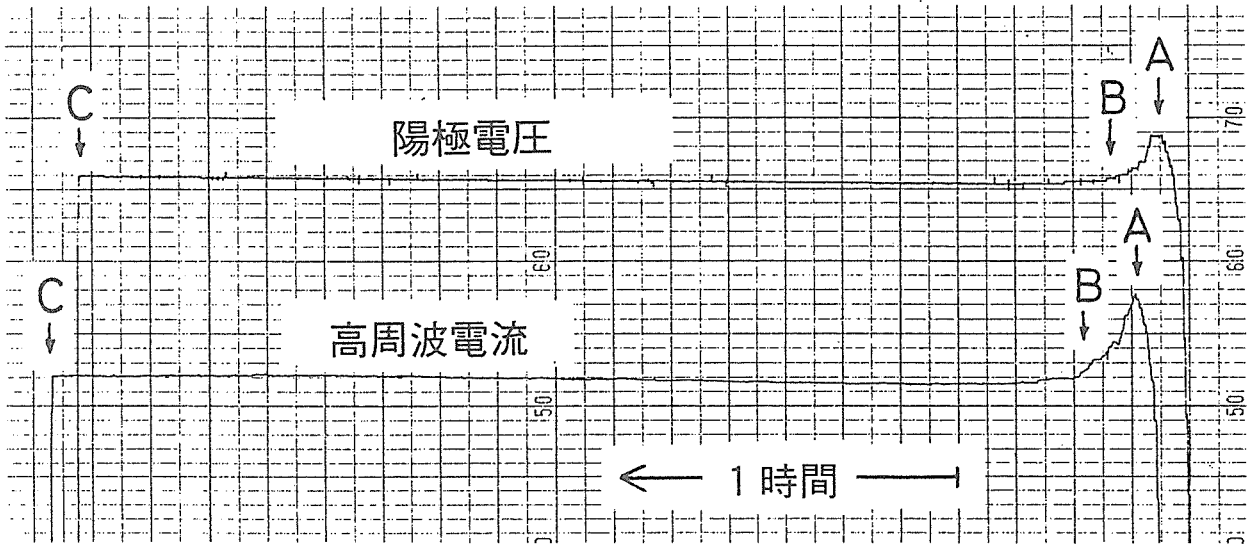


図2.3　Mo単結晶育成時の陽極電圧と高周波電流
（一目盛，それぞれ17Vと0.5A）
A点－初期融帯形成と融帯移動開始
B点－自動育成開始（5.422kV，190.0A）
C点－自動育成終了

くなったためである。自動育成は，融帯移動を開始して10分後，まだ定常状態に行き着いていないが，融帯の状態が安定化したB点において，開始した（陽極電圧5.422kV，高周波電流190.0A）。これは，育成温度が一定で，融帯形状のみが加熱電力を決めているからである。

制御条件は次のようにした。融帯形状の変化は，ノイズの少ない状態で測定できる高周波電流のみから検出し，融帯形状が太くなれば原料供給速度（上軸）を３％遅くし，逆に，細くなれば３％速くする。この制御により，定常状態の融帯を一定に保つことができる。この制御にもかかわらず，非定常状態では融帯形状が変化するので，高周波電流が３分以内に0.1A 変化したとき，陽極電圧を４V 制御するようにしている。即ち，高周波電流が減少したとき（融帯が太くなった場合），陽極電圧を４V 下げている。逆に高周波電流が増加した場合は，４V 上げている。

自動育成の終ったC点まで約３時間の育成である。育成中，陽極電圧は，定常状態に行き着くまで制御され，定常状態においては，原料供給速度のみが制御されている。高周波電流のスムースな変化は，融帯移動がスムースに行われたことを示している。

育成された結晶を図2.4に示す。直径１cm，長さ６cm である。手動では育成出来ないスムースな表面をもっている。これは，原料供給速度の制御が有効に働き，融帯形状が育成中安定に保持されたためである。図2.4に示す Ta と W の単結晶は，Mo 結晶と同じ制御条件で育成したものである。Mo 結晶同様にスムースな外径をもつ結晶が育成されている。

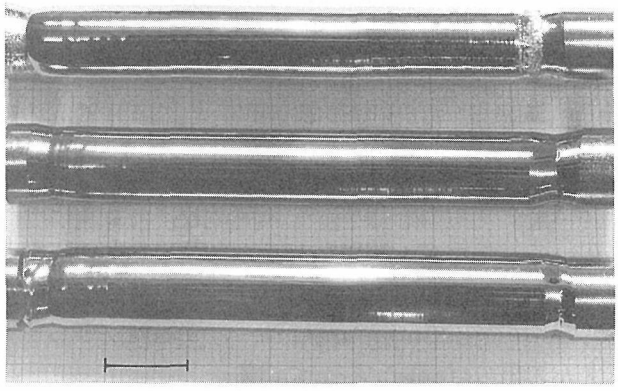


図2.4　自動育成した金属単結晶（上より Mo，Ta，W）
（ ⊢ 1 cm）

(2)　LaB_6 単結晶の自動育成

LaB_6 単結晶の育成では，融帯を安定に保持できる加熱電力幅が狭い上に，蒸発により融帯組成が育成中変化し続け，育成温度が降下する[15,16]。そのため，加熱電力を常に精密に下げることが必要で，手動制御による育成では細心の注意を必要とする[5]。

結晶の育成は，直径１cm，密度55％の原料焼結棒を上軸にセットし，育成する結晶側（下軸）のみ４rpm の回転を加え，１cm/h の速度で，下方に移動する。上軸（原料棒）の移動速度は，育成する結晶の直径が原料棒より20％小さくなるように設定している(1.2cm/h)。これは，例えば加熱が過剰になると，融帯形状

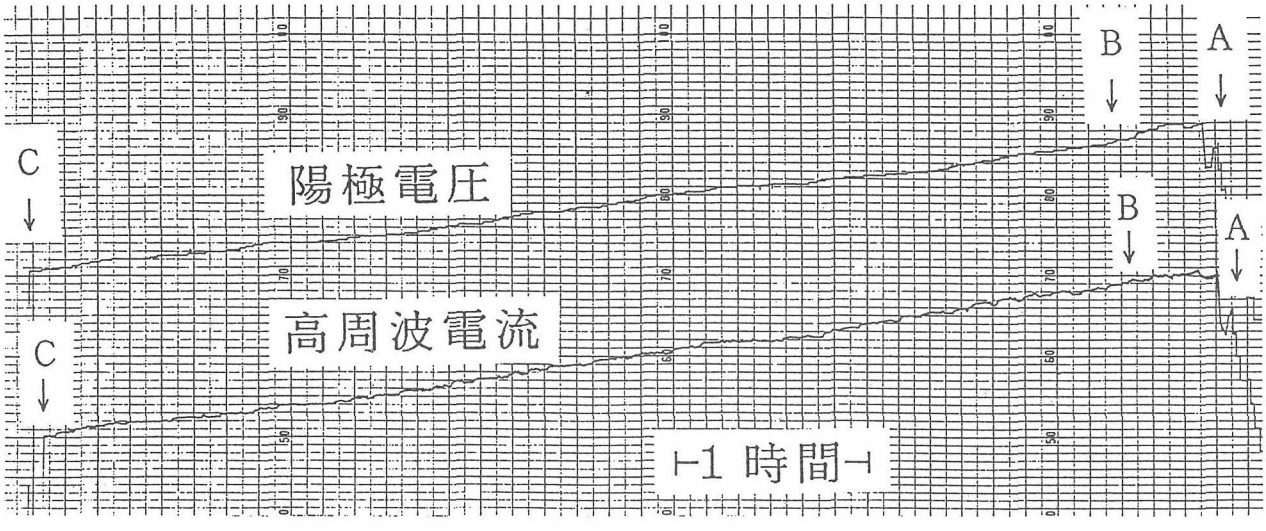


図2.5　LaB_6 単結晶育成時の陽極電圧と高周波電流
（一目盛，それぞれ17V と0.5A）
A 点－初期融帯形成と融帯移動開始
B 点－自動育成開始（4.771kV，159.7A）
C 点－自動育成終了

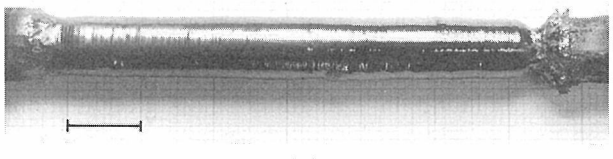
の変化によりカップリング（加熱効率）が悪くなり，過剰になった加熱を部分的に打ち消すため，育成中の融帯を安定に保持するのが容易なためである。

LaB_6 単結晶の育成時の陽極電圧と高周波電流の変化を図2.5に示す。初期融帯がA点において形成され，その後融帯移動を開始した。自動育成は，初期融帯形成から35分経過して融帯が定常的な形状になってから開始した（B点，陽極電圧4.771kV，高周波電流159.7A）。従って，自動育成は，育成温度がゆっくりと下がる過程において行っている。

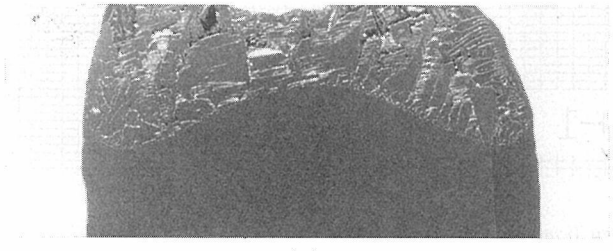
この過程で，加熱電力を一定に保持すると加熱過剰になり，原料焼結棒の密度が低いこともあり，融帯が細長くなる。この融帯形状変化を検出して，加熱電力を下げている。すなわち，高周波電流が3分以内に0.1A増加したとき陽極電圧を4V下げている。この制御の仕方は，陽極電圧を上げたMo結晶の場合と反対の制御である。原料供給速度は，密度（55％）の低い原料棒の融帯への溶け込みがスムースでないので，融帯形状の変化によりPID制御を行い，育成中の形状変化を小さくしている。

上記の制御により行った自動育成の結果を図2.5に示す。高周波電流が陽極電圧の減少に比例して減少し，融帯が育成中一定形状に保たれたことを示している。5.5時間の自動育成終了時でも，融帯は自動育成開始時と同様に安定であった。

図2.6(a)と(b)に，育成した LaB_6 単結晶の外観と終端部の断面を示す。直径0.9cm，長さ6cmの結晶である。手動育成の結晶と比べると，結晶の直径が一様である。これは，育成中融帯の形状が一定に保持されたためである。



(a)



(b)

図2.6　(a)　LaB_6 単結晶の外観（ ⊢ 1cm）
　　(b)　固化した融帯（上）と結晶終端部（下）の縦断面

2.2.6　FZ法による自動育成の特徴[17)]

手動育成では，育成中の融帯の状態を直接肉眼で観察して，その都度加熱が最適かどうかを判断し，発振機の出力を制御していた。従って，融帯形状の変動やドリフトは避けられなかった。しかしながら，コンピュータ制御による育成では，今まで述べてきたように，育成初期の安定化した融帯の形状を基準形状として，その形状を維持するように制御している。これは，小さな融帯形状の変化を正確に検出し，手動では出来ない細かい原料供給速度の制御のために可能となっている。従って，自動育成では，融帯の形状変化が小さいので，大きな加熱変化をさせることなく，直径の一様な単結晶が育成できる。結晶径の一様さは，温度勾配の非常に急な状態で育成される高融点単結晶の場合，クラックの発生やサブグレイン・バウンダリーの導入を防ぐのに，特に大切なことである。

自動育成は同じ結晶を数多く育成するのに有効であるが，研究としての結晶育成では毎回の育成の目的が異なることが多く，育成条件が異なるのが通常である。このような場合でも，ここに紹介した自動育成法を有効に利用することができる。何故なら，大体の制御パラメーターの値は，融帯移動を開始して1時間もしないうちに決められるので，育成中プログラムに割り込み，制御パラメーターの値や加熱電力を変えられるようにしておけば，安定に融帯を保持できる時間が，手動育成に比較して，長くすることができるからである。例えば，手動では5分おきに陽極電圧を制御する必要がある場合でも，簡単に，30分なり1時間安定に保持でき，しかも，原料供給速度の制御も可能なため，予備実験なしに，半自動育成の形での利用が可能である。従って，数少なく結晶を育成する場合でも，有効に働かせることができている。

2.2.7　おわりに

高周波発振機の出力安定性を一桁高くすることにより，融帯形状が高周波電流と陽極電圧の比より決ることが見い出され，FZ法による単結晶の自動育成が可能になった。この自動育成に，原料供給速度の制御を加えることにより，手動制御では不可能な，育成中の融帯形状を一定に保つことも可能で，結晶径のスムーズなクラックのない良質な結晶が育成されている。すでに，耐熱金属，LaB_6，TiCなどの単結晶が育成され，適用範囲の広いことが実証されている。今後は，ここに紹介した自動育成法が，高融点物質の結晶育成だけ

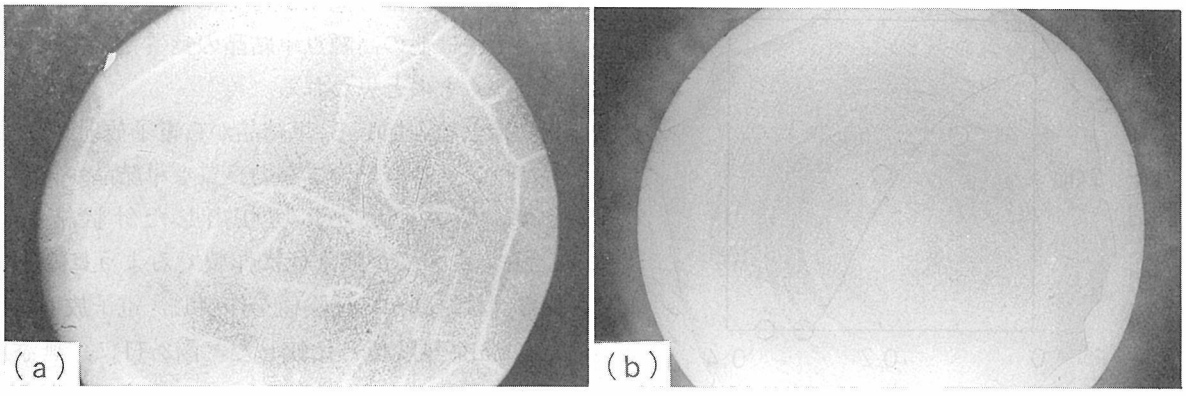


図2.7 (a) LaB_6と(b) $(La_{0.7}Ce_{0.3})B_6$各単結晶(100)面のエッチング・パターン。
結晶の直径は0.9cmである。

でなく，一方向凝固などの溶融加熱にも利用されていくものと思われる。

2.3 LaB_6単結晶の育成

2.3.1 はじめに

ホウ化ランタン（LaB_6）は，仕事関数や蒸気圧が低く，優れた熱電子放射陰極材として知られている。この単結晶を用いた熱陰極は，陰極先端の方位や形状が制御できるので輝度が高く，電子顕微鏡や電子描画装置に使用されている。育成には，高純度な単結晶を得るため，坩堝を使用せず，高温融液（融点2715℃）から育成するフローティング・ゾーン法を用いている。しかしながら，この結晶には，図2.7(a)が示すように，サブグレイン・バウンダリーが多数存在するため，針状に切り出した後バウンダリーを含まないものを選び，熱陰極を作製する必要がある。

2.3.2 稀土類添加LaB_6単結晶の育成と電子放射特性

(1) 稀土類添加LaB_6単結晶の育成

我々は，TiC単結晶の育成過程で，炭化タングステン（WC）の添加により，バウンダリーが減少することを見いだした[18]。この手法を適用し，LaB_6結晶における上記問題の解決を試みた。電子放射特性を損なわないようにCeB_6，PrB_6，NdB_6を添加物として選び，育成をおこなった結果，図2.7(b)に示すように，バウンダリーを全く含まない良質な単結晶が得られた。

LaB_6単結晶の育成では，融帯を安定に保持できる加熱電力幅が狭く，加熱電力の精密な制御が必要で，手動育成では細心の注意を必要としていた[5]。これは，LaB_6融液の表面張力が小さく，加熱が過剰になると融液がすぐ落下するためである。ところが，10％以上のCeB_6を添加すると，融帯が落下し難くなり，育成

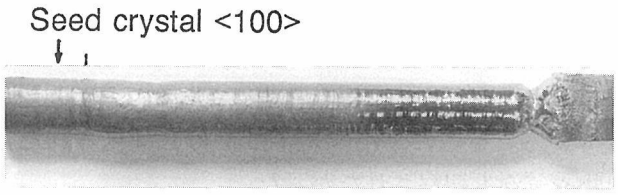


図2.8 $(La_{0.7}Ce_{0.3})B_6$単結晶

自体が容易になった。又，原料棒の密度（55％）が低く，融帯への溶け込みがスムーズでない育成上の問題もあったが，原料供給速度の自動制御が有効に働き，安定に結晶育成が行なえた[17-19]。

図2.8に，CeB_6を30％添加した結晶を示す。長さ6cm，直径0.9cmである。種結晶を用い，育成方位を＜100＞に制御している。結晶棒は，スムースな直径をもち，育成が安定に行われたことを示している。このことが，再現性良くバウンダリーを減少させるのに有効であった。原料棒と同じ組成の結晶が育成され，蒸発による組成変化は生じなかった。固化した融帯のCeB_6成分は40％であった。分配係数は0.75（＝0.3／0.4）となり，1に近く，添加による育成への影響が小さいことを示している。

バウンダリーの観察は，結晶の終端部から（100）面を切り出し，鏡面研磨の後，硝酸溶液でエッチングし，行った。図2.9に，CeB_6添加量とバウンダリー密度の関係を示す。LaB_6結晶でのバウンダリー密度は360cm／cm²であるが，CeB_6の添加によりバウンダリーが減少し，≧30％の範囲において完全に除去された良質な単結晶が得られた。この現象は，固溶体硬化によるものと思われる。サイズの異なる稀土類イオンが固溶することにより，その周辺に圧縮や拡張領域（ここでは拡張領域）ができ，それらが熱応力による転位の運動を妨げ，バウンダリーの形成を抑えたものと思われる。この結晶のエッチング・パターンを図2.7(b)に

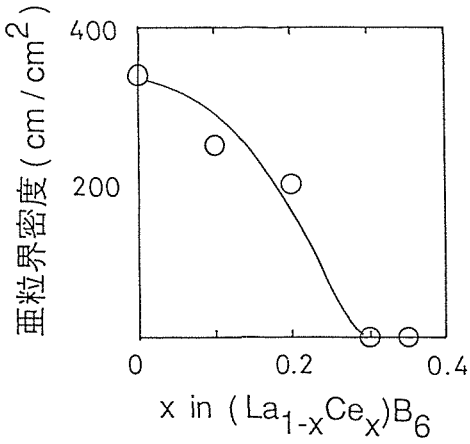


図2.9　バウンダリー密度

示した。結晶は，薄い多結晶体の皮に囲まれているが，その中ではバウンダリーが全く存在せず，X線のラウエ・スポットも分離せず良質結晶であることが確認されている。さらに，LaB_6結晶でしばしば見られた析出物や気泡も観察されなかった。

PrB_6，NdB_6を添加した場合は，それぞれ，≧18%，≧15%の組成領域において，バウンダリーを含まない結晶が得られた[20, 21]。これらの組成領域は，図2.10に示すように，格子定数変化とよく対応した。格子定数はベガード則に従い減少している。バウンダリーのない良質結晶は，ともに，0.4153nm以下の領域において得られている。格子定数が，バウンダリーの形成されない組成領域の予測に有効なことを示している。

不純物添加による結晶の良質化はGaAs結晶におけるInなどの添加は有名であるが，ここでは，転位より遥かに大きな欠陥であるサブグレイン・バウンダリーまでも除去可能なことをはじめて実証した。今後，この手法は他の高融点単結晶の良質化に幅広く適用されてゆくものと思われる。

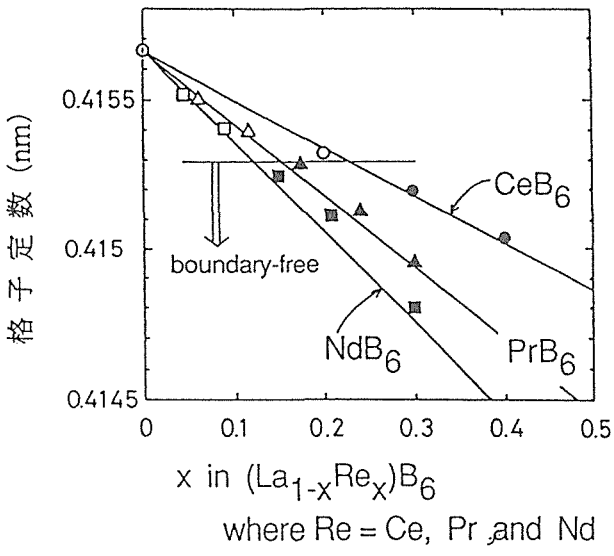


図2.10　添加による格子定数変化（●，▲，■は，バウンダリーを含まない結晶を示す。）

(2)　稀土類添加LaB_6単結晶から電子放射特性[22]

バウンダリーを含まない良質な単結晶が得られたことで，結晶全域から切り出した針状結晶（1 x 1.2mm[2]）すべてが熱陰極に作製でるようになった。これら針状結晶から熱陰極を作製し，電子放射特性についてLaB_6熱陰極と比較した。図2.11に，無添加および稀土類添加LaB_6結晶に対するリチャードソン・プロットを示す。LaB_6陰極の作動温度である1550℃において，稀土類添加陰極からの電流密度が，LaB_6陰

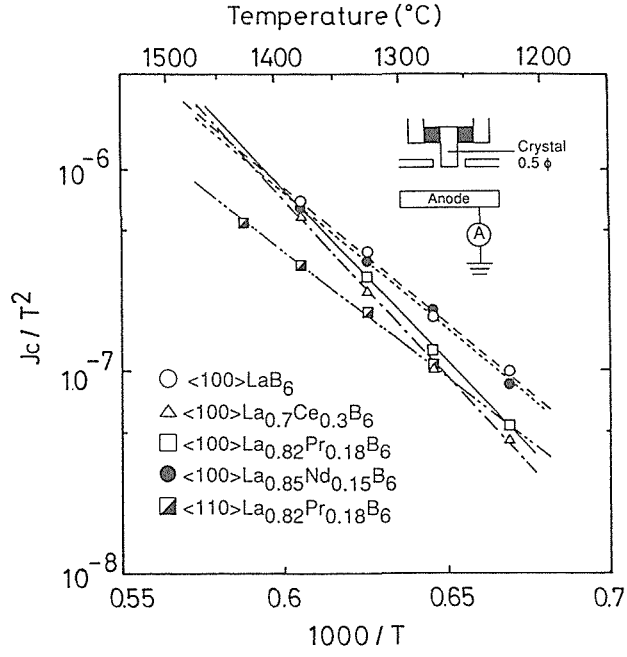


図2.11　無添加および稀土類添加LaB_6に対するリチャードソン・プロット

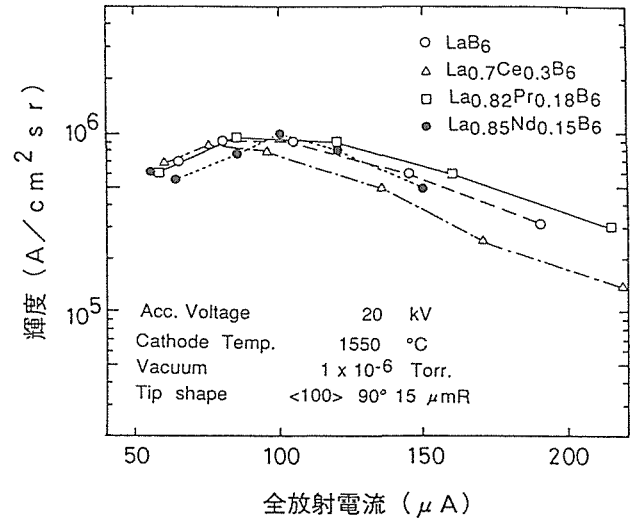


図2.12　全放射電流に対する輝度の関係

極と同じか少し高く見積もられた。又，全電流と輝度の関係を図2.12に示す。いずれの陰極も全電流100μA付近に極大（10^6A／㎠／sr）を示し，稀土類添加の影響は見られなかった。実際，走査型電子顕微鏡(SEM)に取り付け実使用評価を最長864時間行った結果，電子放射特性にLaB_6陰極と全く差異は認められなかった。寿命についても市販製品で保証される500時間を越え使用が可能で，864時間の使用においても問題がなかった。寿命は使用時の蒸発による陰極先端の形状変化が決めるので，実使用評価後蒸発によるロスを調べた結果，稀土類添加に関係なく0.07μm／hの値を得た。この値はLaB_6陰極と差異はなく，蒸発速度からも寿命にないことが確認できた。結局，稀土類添加による放射特性への影響は全く見られず，電子ビーム露光機での実使用評価においてもLaB_6陰極同様に使用可能なことを実証した。

2.3.3 溶媒移動FZ法によるLaB_6単結晶の育成

LaB_6は，図2.13の相図が示すように，2715℃で一致溶融する。従来，ほぼ定比 組成をもつ融液からの，融点での育成であった。融液組成をLa過剰側（B／La＜6）及びホウ素過剰側（B／La＞6）に制御し育成温度を下げると（溶媒移動FZ法），図2.14に示すような，バウンダリーを含まない良質な単結晶が得られた[24, 25]。

図2.15は，ランタン（La）を溶媒として育成する場合を示す。初期融帯は，原料棒と種結晶の間に挟んだLa金属周辺を溶融することにより形成した。育成中，蒸発による組成変化がないので，LaB_6組成の原料棒を用いた。育成速度は，結晶への含有物を避けるため，従来法における速度の半分（0.5cm/h）とした。

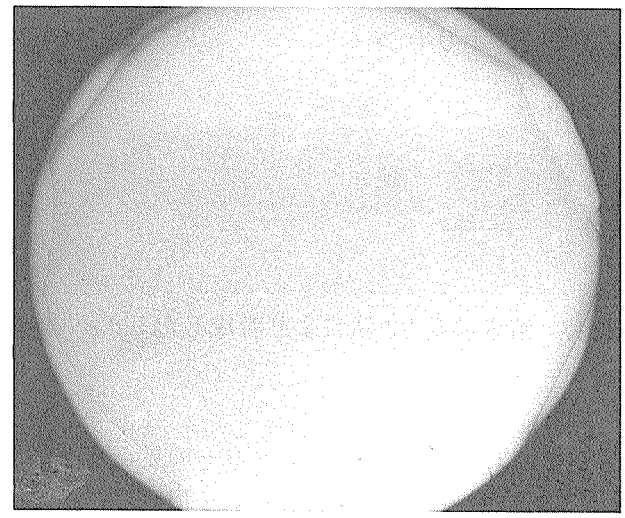


図2.14 (100) エッチング・パターン

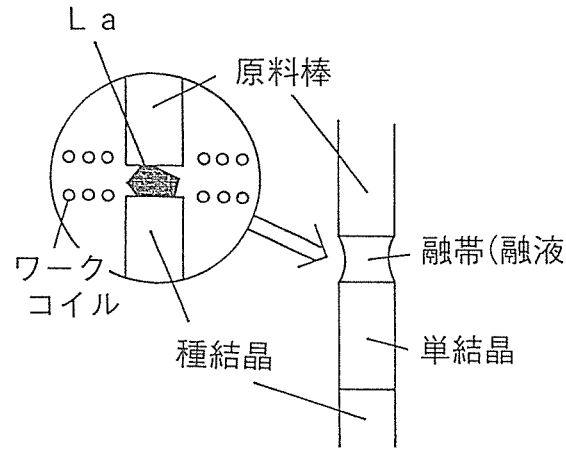


図2.15 Laを溶媒とした溶媒移動FZ法

図2.16に，初期融帯形成に用いたLa重量と育成温度および結晶中のバウンダリー密度の関係を示す。融帯中のLa成分の増加に伴い，バウンダリーと育成温度が減少した。0.7g以上のLaを用いると，育成温

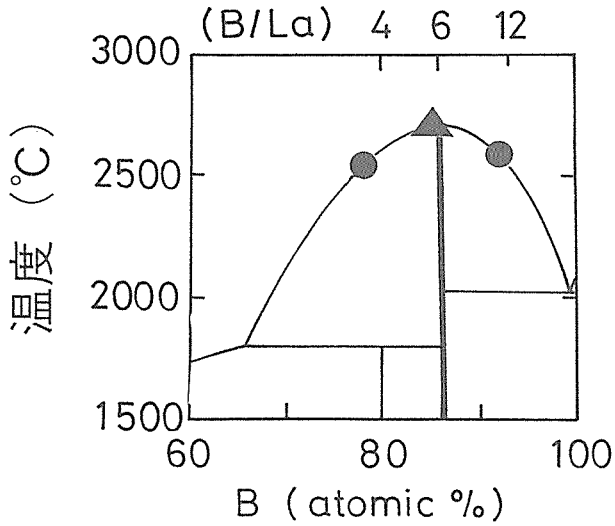


図2.13 LaB_6の相図（▲－従来法における融帯，●－今回の融帯）

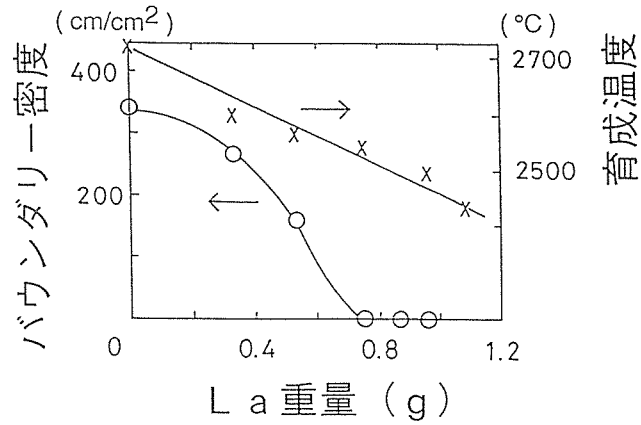


図2.16 初期融帯形成に用いたLa重量と育成温度及びバウンダリー密度

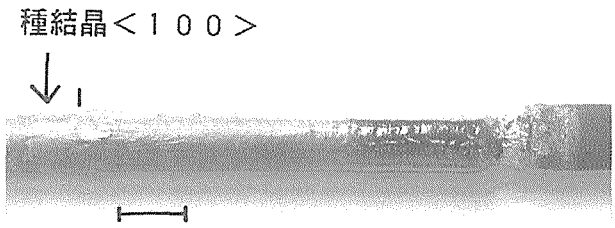


図2.17　溶媒移動FZ法により育成したLaB_6単結晶（ ⊢ 1cm）

度が200度以上低下し，バウンダリーの見られない良質な単結晶が得られた。0.9g以上を用いると，融液が成長した結晶表面に付着し育成が難しくなった。良質化は，結晶が融点より200度低い温度で析出することで，析出時から既にある程度の機械的強度を有し，熱応力によるバウンダリーの形成を抑えたためと思われる。

図2.17に，La 0.74gを用い育成した結晶を示す。直径0.9cm長さ6cmである。スムースな径をもつ結晶が得られ，自動径制御が有効に働いたことを示している。融帯組成はB／La＝3.6であった。融液の原料棒への染み込みが生じ，融帯直上の原料棒組成はB／La＝5であった。結晶の終端部から切り出した（100）面のエッチング・パターンを図2.14に示す。単結晶は，厚さ1mmの多結晶体の皮に囲まれるが，その内部ではバウンダリーが除かれている。

ホウ素を溶媒とした育成では，ホウ素の蒸発が激しく，育成速度を2cm/hとした。融帯のホウ素成分が多い程，加熱電力が減少し，結晶中のバウンダリー密度も減少した。融帯組成（B／La）が11以上の領域において，育成温度が170度低下し，バウンダリーのない単結晶が得られた。速い育成速度にもかかわらず，結晶への含有物も存在せず，La溶媒を用いた場合同様の良質結晶が得られた[25]。

次に，La過剰，定比及びホウ素過剰の各融液より得られた結晶の不定比性を調べた[25]。表2.1に，代表的な結果を示す。化学分析の結果では，誤差の範囲内で一致し，たとえ不定比組成領域が存在しても狭いことを示した。また，格子定数（CsCl型，a＝0.41563－0.41566nm）も融液組成に依存せず一定であった。La及びBと共存する状態（即ち，固化した融帯中）でさえ，同じ格子定数を示した。しかしながら，密度，電気抵抗及び色において差異が見られた。

表2.1　LaB_6単結晶の比較

融帯	単結晶					
	La (wt％)	B (wt％)	格子定数 (nm)	密度 (g/cm^3)	RRR(残留抵抗) (mΩcm)	La欠陥 (％)
La-過剰	63.3	31.5	0.41563	4.713	75(0.11)	0
定比	68.2	31.5	0.41566	4.713	213*(0.04)	0
B-過剰	68.2	31.6	0.41563	4.677	16(0.53)	1.1

RRR＝ρ(RT)/ρ(4.2K)，La欠陥＝密度より，*＝2回パスした結晶

定比融帯より育成した結晶は，理論密度に一致し，残留電気抵抗値（ρ(4.2K)）が低いことから，欠陥のない定比組成をもつことが判明した。Laを溶媒とした場合にも，欠陥のない定比組成の結晶であった。ホウ素溶媒を用いた場合には，結晶の密度が減少し，Laの欠陥が検出された。また，残留抵抗値が欠陥1％あたり0.5μΩ-cm増加した。この値は，銅やナトリウムなどの金属での値にほぼ同じである。結晶の色も紫より青に変化した。育成した最多欠陥をもつ結晶の例を表1に示す。既報の相図[26]では10％程度のLa欠陥をもつが，今回の結果ではせいぜい1％程度である。単結晶の組成が密度及び電気抵抗の両測定より確かめられ，今回の結果が妥当に思われる。

融帯組成を定比組成からLa過剰及びホウ素過剰に制御することによりバウンダリーを含まない良質な単結晶が得られた。ともに育成温度が200度程度低下していることから，この育成温度の低下が良質化に効いたものと思われる。

ここで用いた溶媒移動FZ法は，従来，YIGや酸化物高温超伝導体などの分解溶融する結晶の育成に用いられてきた。ここでは，一致溶融する結晶の良質化に有効であることが，初めて示された。今後，この育成法による，高融点化合物結晶の良質化が期待される。

2.4　FZ法により育成した単結晶の結晶性と高温硬度

高周波誘導加熱フローティング・ゾーン（FZ）法は，試料自身が発熱体となり形成した溶融帯を試料自身により保持するので，高融点の大型単結晶の育成に最適である。現在，4000℃近い融点をもつ結晶の育成も可能である。しかしながら，転位や亜粒界が一般に含くまれ，育成上の大きな問題となっている。

これら欠陥は，図2.18(a)が示すように，急な温度勾配から生じる熱応力により結晶中を転位が動く（塑性変形）ことで，導入されるためと推測される。従って，高温での結晶の塑性変形について調べることで，成長後の結晶性の低下を抑える有効な方法が見いだされるものと期待される。

ここでは，熱電子陰極材であるLaB_6単結晶を試料として選んだ。結晶性が育成条件に大きく依存するからである。LaB_6は，図2.13に示すように，熱陰極作

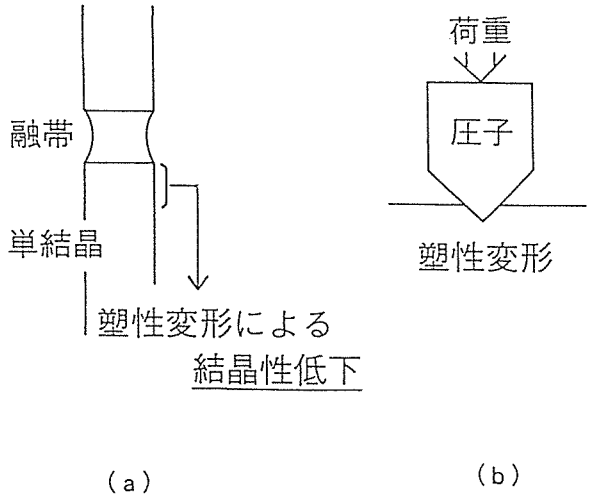


図2.18 (a) FZ 法
(b) 高温ビッカース硬度測定の模式図

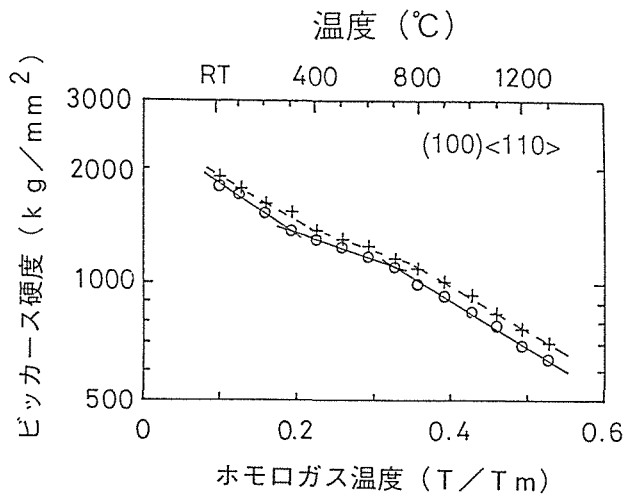


図2.19 高温ビッカース硬度（○－LaB_6，＋－$(La_{0.7}Ce_{0.3})B_6$）

製に障害となるサブグレイン・バウンダリー（亜粒界）が，CeB_6，PrB_6，NdB_6を添加することで，電子放射特性を低下させることなく，除去できた[20~22]。一方，添加しなくとも，融帯組成を定比よりLa過剰（B／La≦3.6）あるいはB過剰（B／La≧11）に制御し，育成温度を融点より200℃低下 することでも，粒界のない良質な単結晶が得られた（溶媒移動FZ法）[23~24]。ここでは，これら良質化の原因を高温ビッカース硬度の測定より調べた。

FZ法により育成したLaB_6，$(La_{0.7}Ce_{0.3})B_6$，$(La_{0.82}Pr_{0.18})B_6$，$(La_{0.85}Nd_{0.15})B_6$各単結晶より，(100)，(110)，(111)面をもつ直方体（5 x 5 x 10mm³）を切り出した。測定面は，0.3μmのアルミナを用い，鏡面に研磨した。

ビッカース硬度の測定は，高温微小硬度計（㈱ニコン，QM－2）を用い，真空中，室温より1300℃の温度範囲でおこなった。ダイアモンド圧子を用い，荷重は500g，10秒間の保持とした。室温より測定する場合は，室温付近での試料の割れを避けるため，荷重200gとした。

図2.9に示すように，30％以上の固溶により粒界が除去される[20]。従って，ビッカース硬度の測定には，LaB_6結晶と粒界が消失する組成（$(La_{0.7}Ce_{0.3})B_6$をもつ結晶を用いた。結果を図2.19に示す。硬度は3つの直線部分よりなり，2つの屈曲点が300－400℃と700－800℃に見られる。屈曲点は試料が単結晶の場合に観測され，低温側屈曲点以下の温度域では弾性変形が，高温側屈曲点以上の温度域では塑性変形が，両屈曲点の間では両者の変形がおこると，言われている[27]。結晶性に影響する塑性変形領域（＞800℃）において，$(La_{0.7}Ce_{0.3})B_6$結晶がLaB_6結晶より数％高い硬度を示した。LaとサイズのLaが固溶することで転位の運動を妨げる（固溶体硬化）ためである。このことが，成長後の結晶性の低下を抑制したと思われる。確認のため，PrB_6やNdB_6添加により粒界が消失する組成をもつ$(La_{0.82}Pr_{0.18})B_6$，$(La_{0.85}Nd_{0.15})B_6$結晶の硬度測定を行った[21~23]。それら結晶の硬度が，図2.20に示すように，CeB_6添加結晶と全く同じ値を示すことから，数％の硬度の増加（固溶体硬化）が粒界の形成を抑制したものと結論付けられる。他の結晶面，(110)や(111)面，での測定においても同様の結果が得られ，測定面によらず固溶体硬化による良質化が確認できる。不純物添加による良質化の例として，数百ppm程度のIn添加による無転位GaAs結晶など半導体結晶の育成が知られているが，転位よりも大きな欠陥である亜粒界（最大3度程度の方位のずれ）も固溶体硬化により除去されることが明らかになった。

図2.20は，また，稀土類添加結晶以上の硬度をもっていれば，粒界が形成されないことを示している。横軸がホモロガス温度（硬度測定温度／育成温度）であることから，分母にある育成温度を下げれば硬度は左から右へ移動する。LaB_6結晶の硬度は，育成温度を200℃下げることで，稀土類添加結晶の硬度に重なる。(100)以外の面における測定においても，150－200℃の低下で重なる。従って，硬度測定は，150－200℃の育成温度の低下により粒界を含まない結晶の育成を予測している。この予測は，溶媒移動FZ法による実験結果（200℃の低下）とよい一致を示す[23~24]。

結晶性は，図2.18(a)が示すように，融帯直下（即ち，融点直下の温度）において強く影響を受けるので，図

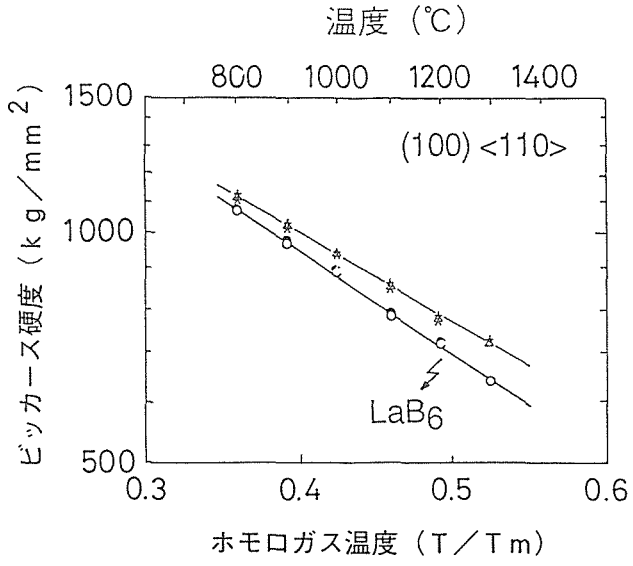


図2.20　高温ビッカース硬度（○－LaB_6，●－亜粒界を含まないLaB_6，
＋－$(La_{0.7}Ce_{0.3})B_6$，×－$(La_{0.82}Pr_{0.18})B_6$，
△－$(La_{0.85}Nd_{0.15})B_6$）

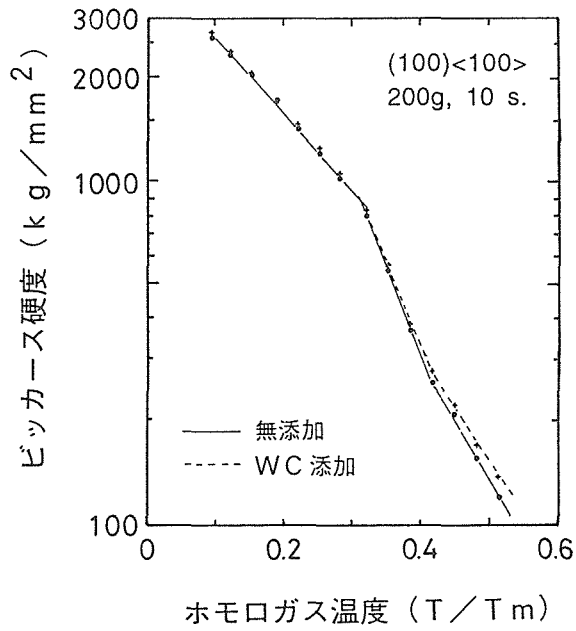


図2.21　無添加及びWC添加TiC単結晶のビッカース硬度

2.20の硬度を融点まで外挿しても考えられる。Si，Geなどの半導体結晶やAlなどの金属結晶で，融点の80－90％まで硬度が測定されており，図2.20におけるプロット（ホモロガス温度－硬度の対数）をおこなうと直線で減少する[28]。従って，この場合も，融点まで直線で外挿すると，LaB_6結晶と稀土類添加結晶は，融点では測定面による硬度差がなくなり，それぞれ，150kg／mm²，200kg／mm²を示す。粒界を含まないLaB_6結晶を育成するには，育成温度において稀土類添加結晶の硬度200kg／mm²である必要がある。LaB_6がその硬度を示す温度は，図2.20に示す（100）面の測定では融点以下300℃である。他の測定面（110）や（111）面では，融点より200－300℃低い温度である。従って，LaB_6結晶の育成温度を融点より200－300℃下げるとバウンダリーを含まない結晶の育成が予測される。図2.20での測定した硬度を比較した考察結果（融点より150－200℃の低下）と一致し，実験結果とも一致する。

高温ビッカース硬度の測定により，稀土類添加LaB_6結晶の良質化が固溶体硬化によることを，また，溶媒移動FZ法による良質化が育成温度の低下にあることを確認した。LaB_6結晶以外に，WCを添加したTiC結晶の場合も，図2.21に示すように，固溶体硬化により亜粒界が減少することを確認している。

今後，硬度測定が，試料作製など測定自体簡便なこともあり，添加物の選定や育成条件の設定など結晶の良質化に役立つものと思われる。

＜参考文献＞

1）R. V. Sara, J. Amer. Ceram. Soc., **48**(1965)25
2）T. Takahasi and E. Freise, Philos. Mag. **38**(1965)1794
3）A. P. Gerk and J. J. Gilman, J. Appl. Phys. **39**(1968)4497
4）T. Tanaka, S. Otani and Y. Ishizawa, J. Mater. Sci., **23**(1988)665
5）T. Tanaka, E. Bannai, S. Kawai and T. Yamane, J. Crystal Growth **30**(1975)193.
6）F. Yajima, T. Tanaka, E. Bannai and S. Kawai, J. Crystal Growth **47**(1979)493.
7）S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth **51**(1981)381.
8）S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth **55**(1981)431.
9）S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth **61**(1983)1.
10）大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫，日本結晶成長学会誌**16**(1989)99.
11）S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth **97**(1989)522.
12）S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth **100**(1990)658.
13）S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth **106**(1990)498.
14）S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Less-

Common Metals **162**(1990)135.

15) K. Takagi and M. Ishii, J. Crystal Growth **40**(1977)1.

16) T. Tanaka and S. Otani, Progr. Crystal Growth and Characterization **16**(1988)1.

17) 大谷茂樹, 石沢芳夫, 日本金属学会会報 **30**(1991)175.

18) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth **92**(1988)359.

19) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth **106**(1990)498.

20) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth **108**(1991)425.

21) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth **113**(1991)329.

22) S. Otani, S. Honma, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Alloys and Compounds **179**(1992)201.

23) S. Otani, H. Hiraoka, M. Ide and Y. Ishizawa, J. Alloys and Compounds **189**(1992)L1.

24) S. Otani and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth **118**(1992)461.

25) S. Otani, S. Honma and Y. Ishizawa, J. Crystal Growth **126**(1993)466.

26) 例えば, E. Storms and B. Mueller, J. Phys. Chem. **82**(1978)51.

27) Y. Kumashiro, A. Itoh, T. Kinoshita and M. Sobajima, J. Mater. Sci. **12**(1977)595.

28) A. G. Atkins and D. Tabor, Proc. Roy. Soc. Lond. A. **292**(1966)441.

3.　電子構造と輸送現象

3.1　はじめに

WC，TiC 等の WC 型構造および NaCl 型構造をもつ遷移金属炭化物は硬度が大きく，しかも融点の高い安定な物質である。これらの化合物は，電気や熱の良導体であり，バンド的には金属あるいは半金属である。半導体や絶縁体にはならない。これらの性質は，炭化物の電子構造の特徴に密接に関連しているので，炭化物の特質を理解するとともに一層優れた性質をひきだしたり，さらには新しい性質を設計するためには電子構造を明らかにする必要がある。

炭化物の電子構造に関する実験的研究は，これまでにかなりなされているが，フェルミ面の直接観測は，われわれの WC のドハース・ファンアルフェン効果の実験を除いては報告されていない。NaCl 型炭化物は炭素位置に原子空孔が２～３％以上は存在するためキャリヤ易動度が小さくなり，例えば，ドハース・ファンアルフェン効果等のフェルミ面の直接観測を困難にしている。WC は，NaCl 型炭化物とは異なり原子空孔が極めて少ないため，はじめはフラックス法で育成した単結晶についてドハース・ファンアルフェン効果の観測に成功し，最近では，われわれのグループで高純度で大型の単結晶育成が浮遊帯域法により可能になったことから，フェルミ面の詳細実験が可能になったものである。3.2で，WC のフェルミ面[1] と電子構造について詳述する。

NaCl 型炭化物の輸送現象，特に電気抵抗は炭素原子空孔濃度に大きく依存する。既に解散報告書第59号(1989)で，TiC_x，VC_x，NbC_x の電気抵抗の組成依存性について報告した。これらの振舞いは，原子空孔の導入にともなう伝導電子密度の変化と原子空孔による電子散乱，さらには温度上昇にともなう電子密度の変化を考慮して解析されたが，本報告では，新たにデータを付加したうえで，炭化物の輸送現象全般に適用できる新しいモデルを提唱した。データの提示と考察については，3.3に詳しく説明する。

3.2　WC のフェルミ面と電子構造

3.2.1　ドハース・ファンアルフェン効果によるフェルミ面直接測定法

ドハース・ファンアルフェン効果(de Haas-van Alphen 効果，以下 dHvA 効果と略す）は，伝導電子の反磁性帯磁率が磁場の逆数に対して周期的に振動する現象で，磁場による伝導電子の量子化に起因している。dHvA 効果は，固体内電子の運動量を以下に示すように直接的にかつ精密に測定する手法であり，無機化合物のフェルミ面の研究手法として数少ない手法のひとつとして重要なものである。

dHvA 振動数 $F(\theta)$ は，次式に示すように磁場方向に垂直なフェルミ面の極値断面積 $S(\theta)$ に比例する：

$$F(\theta)=(hc/4\pi^2e)S(\theta) \qquad (1)$$

ここで，h はプランク定数，c は光速度，e は電子の電荷量であるから，断面積の係数は一定であり，したがって dHvA 振動数を測定することにより振動数に対応する運動量空間におけるフェルミ面の断面積を求めることができる。

種々の磁場方向に対する dHvA振動数を測定することにより種々のフェルミ面の極値断面積が得られ，さらにはこれらのデータを用いて三次元的なフェルミ面の形状，大きさを決定することが出来る。フェルミ面の形状，大きさが分かればフェルミ面の体積から伝導電子の密度が求まる。また，フェルミ面の対称性よりブリルアン帯内におけるフェルミ面の位置を推定できる。フェルミ面に関する以上の情報以外に，dHvA 振動の振動振幅の一定磁場における温度依存性から伝導電子の有効質量を決められることも dHvA 効果の実験の大きな特徴である。これらの測定量から化合物の電子状態を定量的に議論することができるが，実験結果をバンド計算と対比させれば，より深い洞察を得ることが可能となる。

dHvA 振動を観測することは一般に容易ではない。試料には，(1)キャリヤは縮退している，(2)キャリヤ易動度が大きい，(3)単結晶である，という三つの条件が要求される。最近では特殊なフェルミ面の場合は多結晶体でも観測されているが一般的ではない。また，観測に必要な実験条件もより低温，より強磁場が実現可能となりキャリヤ易動度に対する制約も小さくなりってきている。dHvA 振動を観測するには，サイクロトロン周波数を ω_c，電子散乱の緩和時間を τ とすれば，

$$\omega_c\tau > 1$$

をみたす必要がある。ω_cを大きくするために強磁場

が必要であり，またτを大きくするために試料を低温にするとともに不純物や欠陥の少ない高純度単結晶が必要となる。

NaCl 型の結晶構造をもつ IVa，Va 族炭化物は，炭素サイトに少なくとも１～２％の原子空孔が入るためにキャリヤ易動度は極めて小さくなり，dHvA 信号の検出は困難となる。VIa 族炭化物の WC は，残留電気抵抗値が IVa，Va 族炭化物に比べて2/100と小さく，原子空孔のかなり少ない炭化物である。低温でのホール効果の測定値を用いて4.2K での易動度を見積もると約17,000㎠/V sec. となり，WC は高易動度物質であることが分かる。高純度単結晶が育成できれば，dHvA 信号の検出が可能となることが期待される。我々は，磁場変調法を用いて WC の dHvA 振動の検出に成功したので，この実験結果とこれにより明らかにされたWCの電子構造と結合状態について，以下に説明する。

3.2.2 WCのドハース・ファンアルフェン効果

WC の結晶構造は，図3.1に示すような単純六方格子（空間群P6m2）で単位胞当たり２個の原子を含む。格子定数は，a＝2.906 Å，c＝2.837 Åである。WC のブリルアンゾーンは，図3.2に示されている。

dHvA 測定には，フラックス法及び浮遊帯域法で育成した WC 単結晶を用いた。前者は，Co をフラックスとしたフラックス法で育成したものであり，残留抵抗比は約70である。後者は，融帯にホウ素を微量添加して WC と溶融相が共存できるようにした浮遊帯域法を採用している。残留抵抗比は約20である。この浮

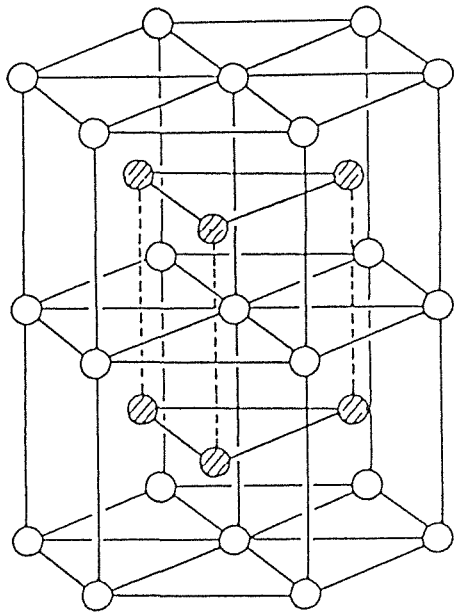


図3.1　WC の結晶構造．○W，●C

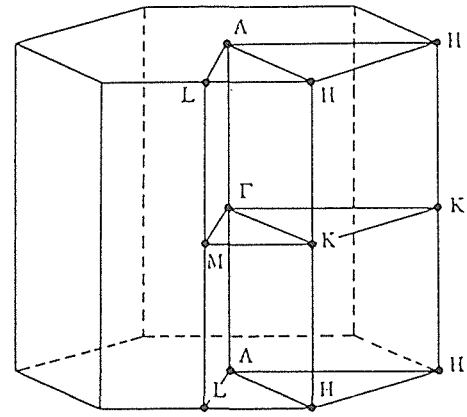


図3.2　WC のブリルアンゾーン．

遊帯域法では，原理的にホウ素が必ず結晶中にとりこまれるので，残留抵抗比はフラックス法で育成した結晶に比べると小さくなる。

フラックス法で育成した WC 単結晶の dHvA 効果の詳細な実験結果については以前に報告している[2]ので，ここでは浮遊帯域法で育成した単結晶に関する実験結果との比較をするために，フラックス法の単結晶についての実験結果を簡潔に以下にまとめる。

図3.3，図3.4にフラックス法で育成した WC の dHvA 振動数の角度変化を示す[3,4]。角度は磁場方向を表す。観測した dHvA 振動数は10^6～10^7G にまたがり，低振動数ブランチ，α，β，γ，δの４ブランチと高振動数ブランチ，ε，μ，ν，λの４ブランチの計８個の振動数ブランチよりなる。これらの振動数ブランチの特徴は以下の通りである。

(1) 振動数の角度変化は，$(10\bar{1}0)$面と$(11\bar{2}0)$面ではほぼ対称的であり，ほぼ同様の変化を示す。

(2) αとβブランチは対を形成しており，その振動強度は$(10\bar{1}0)$面内と$(11\bar{2}0)$面内で，[0001] 方向より78度以上の角度領域で急激に減少し振動は検出できなくなる。

(3) γとδブランチは対を形成しており，その振動数は，(0001) 面内では±0.5％以内で一定であり，γ振動数は10.08×10^6G，δ振動数は15.59×10^6G である。γ，δブランチの振動は，$(10\bar{1}0)$面内では76度以上（$[11\bar{2}0]$方向からの角度），$(11\bar{2}0)$面内では70度以上（$[10\bar{1}0]$方向からの角度）の角度領域で検出できない。

(4) εブランチは，[0001] 方向から約30度以内の角度領域で観測できる。

(5) μブランチは，[0001] 近傍でのみ観測できる。

(6) νブランチは，$(11\bar{2}0)$面内の6～23度の角度領域で観測できるが，$(10\bar{1}0)$面内では信号強度が極めて弱くデータ点が少ない。μブランチと連結している可能性

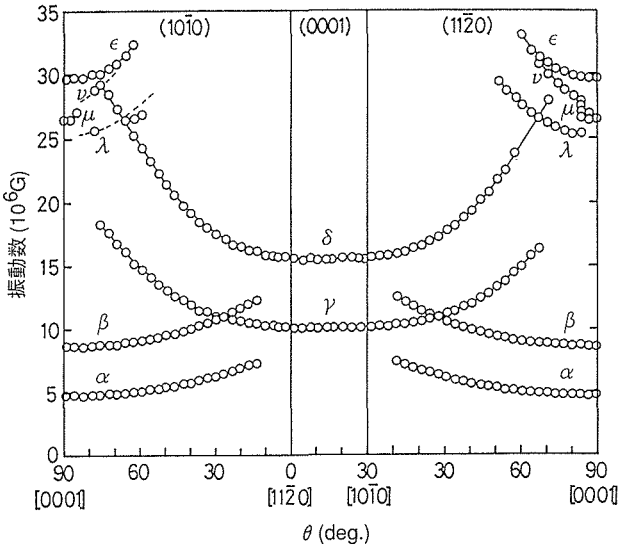


図3.3　フラックス法で育成したWC単結晶のdHvA振動数の角度変化.

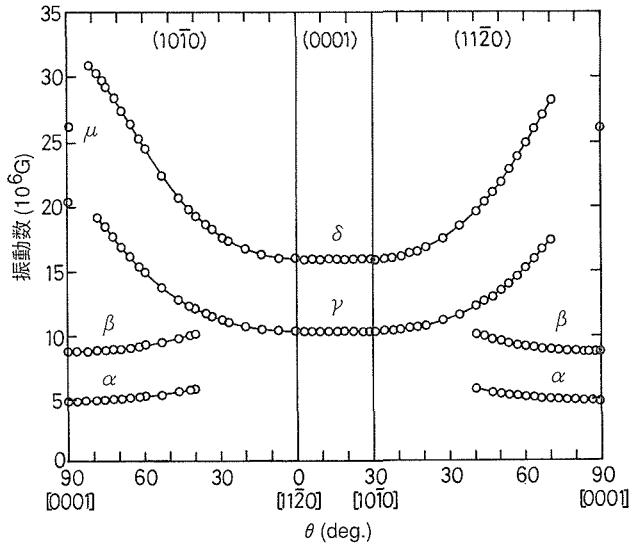


図3.5　浮遊帯域法で育成したWC単結晶のdHvA振動数の角度変化.

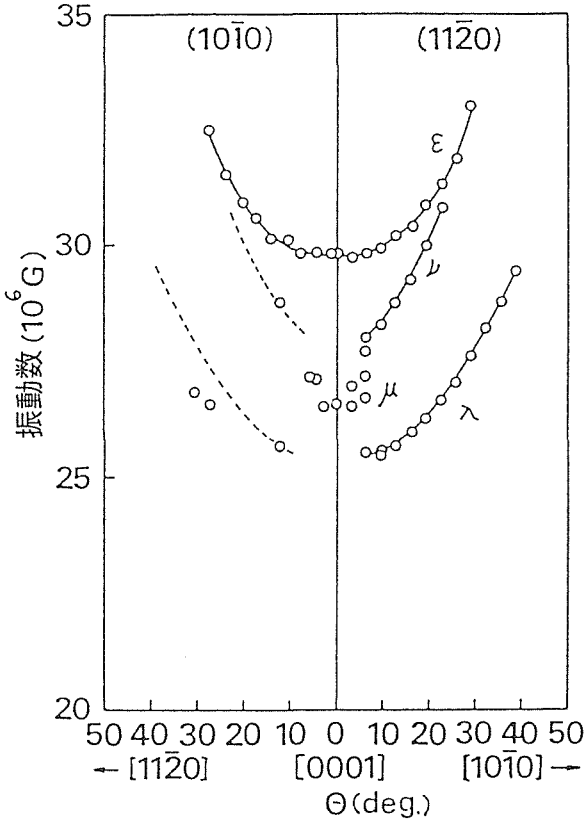


図3.4　[0001]近傍における25 x 10^6G以上のdHvA振動数の角度変化.

もある。

(7) λブランチは,6～40度の角度領域で観測できるが,[0001]近傍では信号は見えていない。

次に，浮遊帯域法で育成した単結晶についてのdHvA振動数の角度変化を図3.5に示す。図3.5のα，β，γ，δμの各ブランチは，図3.3の各ブランチ名に対応するものである。ε，ν，λの各ブランチの振動は観測されていない。フラックス法で育成したWC単結晶のデータとほぼ同じ結果が得られたが，詳しく観察するといくつかの相異点も認められる。したがって，図3.5に示した実験結果について詳しく検討した。

α，βブランチの振動数は，フラックス法の試料に比べて約2％大きくなっている。即ち，[0001]方向のα振動数は，フラックス法のWCでは4.78 x 10^6Gであったものが，浮遊帯域法のWCでは2.3％大きくなって4.89 x 10^6Gとなる。[0001]方向のβ振動数は，フラックス法のWCでは8.66 x 10^6Gであったものが，浮遊帯域法のWCでは1.5％大きくなって8.79 x 10^6Gとなる。表3.1に，浮遊帯域法で育成したWC単結晶とフラックス法で育成したWC単結晶についてのdHvA振動数の比較を行なった。dHvA振動数の差が

表3.1　浮遊帯域法(FZ)で育成したWC単結晶とフラックス法(FL)で育成したWC単結晶についてのdHvA振動数(FREQ)の比較（振動数は10^6Gauss単位）

BRANCH	FREQ(FZ)	FREQ(FL)	F(FZ)/F(FL)	△F(%)
α[0001]	4.89	4.78	1.023	+2.3
β[0001]	8.79	8.66	1.015	+1.5
γ[11$\bar{2}$0]	10.35	10.08	1.027	+2.7
δ[11$\bar{2}$0]	15.95	15.59	1.023	+2.3
μ[0001]	26.10	26.56	0.983	+1.7

小さいので，同じ実験条件下で両試料について測定を行ない，振動数の変化を確認した。

α，βブランチは，$(10\bar{1}0)$面および$(11\bar{2}0)$面では約40度（$[10\bar{1}0]$，$[11\bar{2}0]$からの角度）以内の角度領域で振幅が急激に小さくなり，振動は検出出来なくなる。フラックス法で育成したWC単結晶では，振動の検出出来ない角度範囲は12度以内で，この角度より大きい領域で信号は観測できることが分かっている。このことは，浮遊帯域法で育成したWC単結晶のキャリヤ易動度はかなり小さくなっていることを示す。これは，これまでに説明したように，フラックス法で育成したWC単結晶の残留抵抗比は約70であるあるのに対し，浮遊帯域法で育成したWC単結晶の残留抵抗比は約20と小さくなることと対応している。ここで注目すべきことは，α，βブランチの振動の観測範囲である。キャリヤ易動度のより大きい単結晶を用いると振動の観測範囲は78度以上になる可能性をもつことである。キャリヤ易動度の相異が振動の観測範囲を変化させることから，α，βブランチの振動の消滅は本質的でない可能性が強い。ここでは，後述するようにα，βブランチは全角度領域で観測できるとしてフェルミ面モデルを提唱する。

γ，δブランチは，(0001)面内で角度に依存しない一定の振動数を示す。即ち，γ振動数は（10.355 ± 0.024）x 10^6G となり，±0.23%以内で一定値をとる。また，δ振動数は，（15.953 ± 0.032）x 10^6G となり，±0.20%以内で一定値を示す。これらの振動数は，フラックス法のWC単結晶のデータに比べると2～3%大きい。

γ，δ振動の観測範囲は，α，βブランチとは異なり易動度の相異にほとんど依存していないようにみえる。$(10\bar{1}0)$面では観測範囲がやや大きくなっているが，これはdHvA信号の観測条件がやや良くなっていることによるものと考えられる。図3.5に示すように，浮遊帯域法のWC単結晶のγブランチは，$(10\bar{1}0)$面内の[0001]近傍で振動の観測に成功しているので，γブランチは全角度範囲で観測できることを示しており，γブランチに対応する極値断面積が全角度範囲で存在することが分かる。$(11\bar{2}0)$面のγブランチも振動数の角度変化が$(10\bar{1}0)$面と殆ど同じであることを考慮すれば，全角度範囲で極値断面積が存在すると考えてよい。δブランチは，γブランチと対を形成しているので，γブランチと同様に考えることができる。

μブランチについては，[0001]近傍でのみ観測されている。μブランチの振動数は，これまでに説明したα，β，γ，δの各ブランチとは異なり，フラックス法のWC単結晶に比べて1.7%減少する。振動振幅も極めて小さい。

3.2.3 WCのフェルミ面と電子構造

浮遊帯域法で育成したWC単結晶のdHvA振動数は，フラックス法で育成した単結晶のdHvA振動数に比較して約2%増減する。このことは，あとで説明するように単結晶育成からくるホウ素の添加効果である。dHvA振動数がホウ素の添加により変化したことは，炭素原子の一部がホウ素原子に置換していることを示す。したがってここでは，より高純度な結晶であるフラックス法で育成した単結晶の実験結果に基づいてWCのフェルミ面を考察する。フラックス法で育成した単結晶の残留電気抵抗比は約70であることからもこの単結晶を基準にしてよいことが分かる。

最初にα，βブランチに対応するフェルミ面モデルを提唱する。α，βブランチは対をつくり，角度（$[11\bar{2}0]$からの角度）が12度以内では振動が検出されていない。しかし，浮遊帯域法で育成した単結晶（キャリヤ易動度のより小さい試料）ではこの信号消滅角度は40度となる。このことは，逆にキャリヤ易動度のより大きい試料ではこの角度は12度より小さくなることを示している。易動度の大きい理想的な試料では，全角度領域で信号が検出できると考えられる。ここでは，全角度

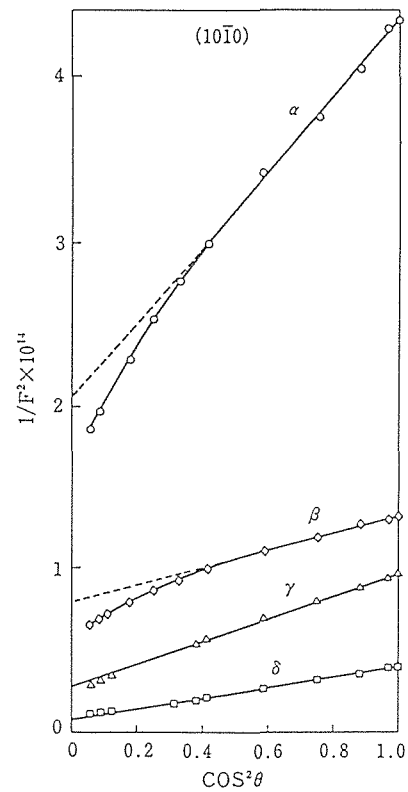


図3.6 $(10\bar{1}0)$面内におけるα，β，γ，δの各ブランチの角度依存性

領域で信号が検出できると仮定し，フェルミ面モデルをつくる。

α，βフェルミ面の形状は，振動数の角度変化から[0001]方向を回転軸とするほぼ回転楕円体近似で表される。楕円体近似がよいかどうかは，$1/F^2$ 対 $\cos^2\theta$（Fは振動数）グラフの直線性から判断される。図3.6に解析結果をのせる。図から明らかなようにα，βフェルミ面は，楕円体近似が充分によいといえる。後述のγ，δフェルミ面は楕円体近似がさらによいことは図3.6の直線性からも明らかである。

α，βブランチの(0001)面内の振動数は，γ，δブランチと同様に一定であると仮定出来る。これは，$(10\bar{1}0)$面と$(11\bar{2}0)$面の振動数の角度依存性がほぼ同じであることから期待されることである。α，βブランチの(0001)面内の振動数は，それぞれの角度依存性を延長して，8.40×10^6G，14.00×10^6G と推定できる。これらの値と[0001]での観測値を用いるとフェルミ面の寸法が得られる。フェルミ面モデルの計算に用いたdHvA振動数を表3.2にまとめた。かっこ内の振動数は推定値である。図3.7は，α，βフェルミ面のモデルの根拠となる理想的なdHvA振動数の角度変化である。○印は観測値であるが，点線部分は信号の期待される領域である。図にはγ，δブランチの振動数変化ものせてある。このようなモデルに基づいて計算されたα，βフェルミ面の大きさを表3.3に示す。図3.8は，楕円体の長軸と短軸を含むフェルミ面の断面を表す。表3.3には，フェルミ面モデルから計算されるキャリヤ密度も含まれている。αフェルミ面のキャリヤ密度は，1.04×10^{20}/cm³であり，βフェルミ面のキャリヤ密度は，2.33 x 1020/cm³と計算される。

表3.2　フェルミ面モデルの計算に用いたdHvA振動数。かっこ内の振動数は推定値である。

ブランチ	F([0001]) (x10^6G)	F([$10\bar{1}0$]) (x10^6G)
α	4.78	(8.40)
β	8.66	(14.00)
γ	(20.05)	10.08
δ	(31.20)	15.59
ε	29.77	---
μ	26.56	---
λ	(25.10)	---

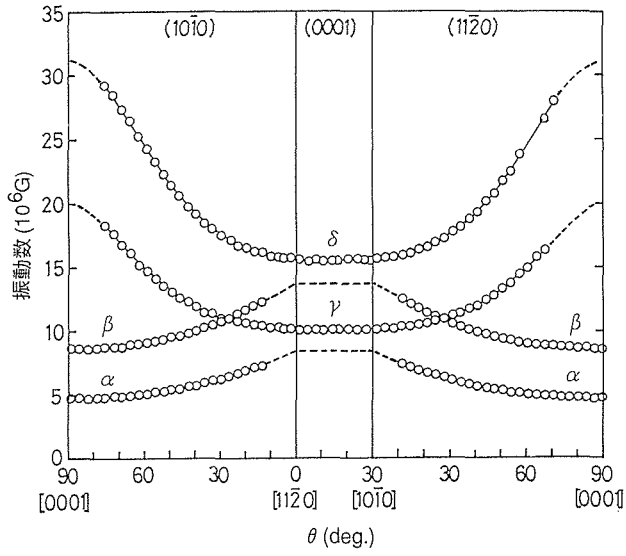


図3.7　α，β，γ，δの各フェルミ面モデルに対応するdHvA振動数の角度変化。○印は観測値，点線は未観測領域。

表 3.3　各フェルミ面の大きさとキャリヤ密度

	k([$10\bar{1}0$]) (x10^7cm^{-1})	k([0001]) (x10^7cm^{-1})	キャリヤ密度 (x10^{20}cm^{-3})	キャリヤ符号
αフェルミ面	1.205	2.118	1.04	正孔
βフェルミ面	1.622	2.623	2.33	正孔
γフェルミ面	2.468	1.241	2.55	正孔
δフェルミ面	3.081	1.538	4.93	正孔
電子フェルミ面 (ε，μ，ν，λ)	2.762	4.490	21.70	電子

γ，δフェルミ面は，各々のブランチの同じような角度依存性からみて対を形成していることは明らかである。しかもγ，δフェルミ面についてもα，βフェルミ面のモデル形成と同じ考え方で対処できる。浮遊帯域法で育成した単結晶のγブランチは，[0001]方向で振動が観測される。観測した振動数は，20.4×10^6Gである。したがって，γブランチは全角度領域で振動が検出できると考えてよい。図3.5及び図3.7の$(10\bar{1}0)$面内の70度での振動数の比較から，図3.7の[0001]での振動数は，0.9827（F(FL)/F(FZ)＝17.00 x 10^6G/17.30 x 10^6G＝0.9827）をかけて20.05 x 10^6Gとなる。表3.2のγ振動数を用いて，[0001]軸の回転楕円体近似でフェルミ面の大きさを計算すると表3.3に示したパラメータが得られる。δフェルミ面についても同じ取扱をする。ただし，図3.5の[0001]での振動は観測されていないので，角度変化を延長して

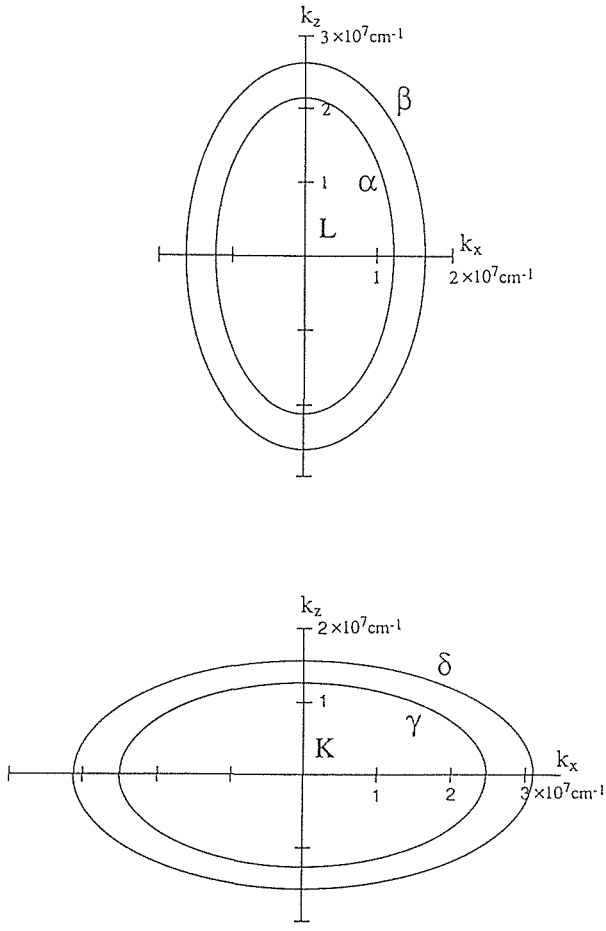


図3.8　α，β，γ，δの各フェルミ面の断面。

推定し，31.80 x 10^6G を得た。この振動数に図3.5及び図3.7の(10$\bar{1}$0)面内の70度での振動数の比較から得た 0.9821 （F(FL)/F(FZ) = 27.50 x 10^6G/28.00 x 10^6G＝0.9821）をかけて31.20 x 10^6G を得た。表3.2のδ振動数を用いて計算した結果は，表3.3にまとめられている。γ，δのフェルミ面の断面を図3.8に示した。またフェルミ面の大きさから計算したγ，δのフェルミ面のキャリヤ密度は，それぞれ，2.55 x 10^{20}/cm³，4.93 x 10^{20}/cm³となった。表3.3にこの結果を示した。

ここでキャリヤ符号について考察する。浮遊帯域法で育成した単結晶のα，β，γ，δブランチの振動数は，フラックス法で育成した単結晶に比べて約２％大きくなるが，μブランチの振動数は約２％小さくなる。ε，ν，λブランチについては，浮遊帯域法の単結晶では振動が検出されていないので比較出来ない。しかし，これらの実験結果は，キャリヤ符号について重要な情報を提供する。WC の単結晶育成には，本来浮遊帯域法は適用できないが，融帯にホウ素を微量添加して WC と溶融相が共存できるようにして，浮遊帯域法の適用を可能にした。この浮遊帯域法では，原理的にホウ素が必ず結晶中にとりこまれるので，ホウ素の導入はさけられない。浮遊帯域法で大型単結晶を育成しようとすれば，融帯には最小ホウ素量が必要で，したがって，最小量のホウ素原子が必ず結晶中に取り込まれることになる。結晶中のホウ素原子が偏析していればdHvA 振動数は変化しない。浮遊帯域法の結晶でdHvA 振動が検出出来たということは，ホウ素原子は結晶中に一様に分布していることを示す。このことは，ホウ素原子は炭素原子の一部と置換していることを意味する。ホウ素原子の置換は正孔キャリヤを増やす。したがって，正孔キャリヤの導入は正孔フェルミ面を大きくし，電子フェルミ面を小さくする。正孔キャリヤのドープされた浮遊帯域法の単結晶でα，β，γ，δの各フェルミ面が大きくなっていることは，これらのキャリヤは正孔であることを示している。一方，μフェルミ面は小さくなっており，μキャリヤは電子である。ε，ν，λの各ブランチは，以下に説明するようにμブランチと直接的に関係しているので，これらのキャリヤは電子と考えられる。各フェルミ面のキャリヤ符号を表3.3にまとめた。

次に正孔キャリヤ密度を求める。正孔キャリヤ数 N_hは，α，β，γ，δの各フェルミ面の合計で，1.085 x 10^{21}/cm³となる。この値は通常金属の1/10であり，WC は半金属である可能性が大きい。実際，ε等の電子キャリヤが観測されているので半金属の可能性は極めて高い。ここで，WC のバンド計算を参考にすると，正孔フェルミ面はブリルアンゾーンのＬ点およびＫ点に位置する。このアサイメントは他のバンド計算でも同じであり信頼性は高い。α，β，γ，δの各フェルミ面の対称性もこのアサイメントと矛盾しない。これを認めるとブリルアンゾーン内の各正孔フェルミ面は２個となり，したがって，全正孔キャリヤ密度 N_h は2.17 x 10^{21}/cm³となる。これは，単位胞当たり0.045個に相当する。

正孔フェルミ面は，αとβおよびγとδが対をつくるという特徴をもつ。この対フェルミ面の極値断面積について次のような比（$F_\beta - F_\alpha$）/（$F_\beta + F_\alpha$）に着目する。この比は各対についてほぼ角度に依存しない一定の値をとる。即ち，α－β対については，[0001]方向では0.289，[10$\bar{1}$0]方向では0.250の値をとり，γ-δ対では，[0001]方向で0.218，[10$\bar{1}$0]方向で0.215とほぼ一定である。

電子フェルミ面は，ε，μ，ν，λの振動ブランチからなり，ひとつのフェルミ面を構成する。電子フェルミ面をつくるに際し，三つの要素を考慮した。ひとつは[0001]方向での極値面積である。[0001]方向では

ε，μ，λのブランチが極値断面積をもつ。λブランチは[0001]方向では振動が観測されていないが，外挿して断面積を求める。μブランチは[0001]方向から数度ずれるとνブランチになると考えられる。したがって，μ，νはひとつのブランチである。次に，振動の観測範囲を考慮する。図3.9に示すように，εブランチは[0001]方向から23度までの角度範囲で観測されている。図3.9のεの観測範囲は，図3.4の解釈とは異なるが，電子フェルミ面をつくるうえでの重要な鍵である。以下，λ，μブランチの観測範囲は，それぞれ39度及び29度であり，フェルミ面モデルのチェックに使う。もうひとつの考慮すべき要素は密度である。電子密度は正孔と同じく$2.17_x10_{21}/cm^3$ととった。WCは後述するように半金属であるからである。このような考えで得られる若干複雑な電子フェルミ面は，[0001]軸を回転軸とする回転楕円体の[0001]方向への重なりあったものとして解釈できる。電子フェルミ面の中心は，対称性，バンド計算結果を考慮してA点にあると考えてよい。図3.10に電子フェルミ面のΓ-Aを含む断面を示す。このモデルでは，ε，ν，λの各ブランチの観測範囲は，それぞれ25度，40度，47度であり，観測値をよく説明できる。なお，電子フェルミ面の寸法は，表3.3に示されている。」

次にホウ素原子当たりの正孔キャリヤ数を求める。dHvA測定に用いた単結晶の残留抵抗比は約20である

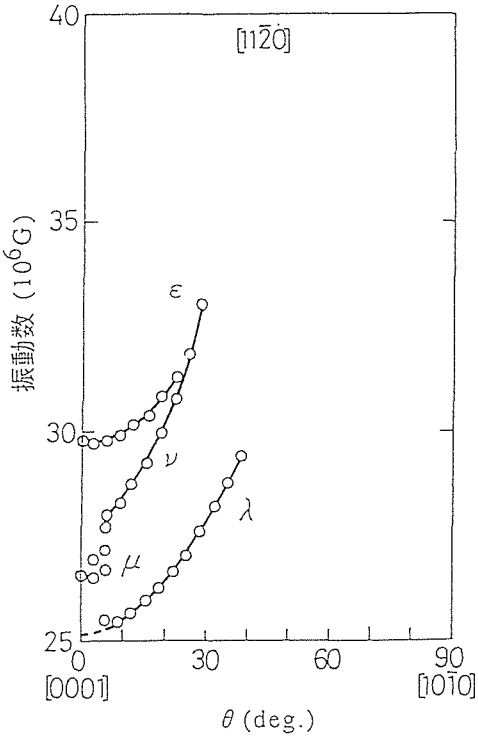


図3.9　電子フェルミ面を構成するε，μ，ν，λの各ブランチのdHvA振動数の角度変化

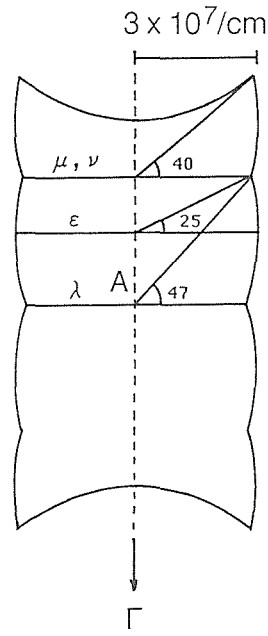


図3.10　電子フェルミ面のΓ-A軸を含む断面

が，この試料では，化学分析の結果，結晶中のホウ素濃度は炭素原子に対して約0.2%である。1㎤当たりの炭素原子数は4.818×10^{22}であるから，ホウ素原子が全部炭素サイトに置換したとすると結晶中のホウ素原子数は$0.964 \times 10^{20}/cm^3$となる。浮遊帯域法の結晶における正孔キャリヤ密度は，$2.24 \times 10^{21}/cm^3$であるから，WCへのホウ素添加により，$0.7 \times 10^{20}/cm^3$の正孔キャリヤ数が増えたことになる。したがって，ホウ素原子当たりの正孔数増加は0.73個となる。この値は1にかなり近く，妥当な値である。

WCの電子構造については，F. Herman等[5]，L. F. Mattheiss等[6]，A. Y. Liu等[7]による計算がある。特に後二者は，ほぼ同じ電子構造を与えており，フェルミ面のデータと比較するのに都合がよい。A. Y. Liu等が計算した電子構造を図3.11に示す。WCは半金属であり，フェルミ面はA点を中心とした電子フェルミ面とL点及びK点を中心とした正孔フェルミ面よりなる。また，WCの結合は，W-Cの強い共有結合（イオン結合も含む）とW固体に固有なW-Wの金属結合からなる複雑な状態をとる。ここでフェルミ面の異方性に着目する。A点における電子フェルミ面のA-L方向のフェルミベクトルを$k_A(A\text{-}L)$とおくと[0001]方向のフェルミベクトルは$k_A(A\text{-}\Gamma)$である。図3.11からA点の電子フェルミ面の異方性は大きくはないが，フェルミベクトルは，

$$k_A(A\text{-}L) \leqq k_A(A\text{-}\Gamma),$$

の関係にあることが分かる。これは，表3.3に示してあるように電子フェルミ面の異方性とかなりよく一致

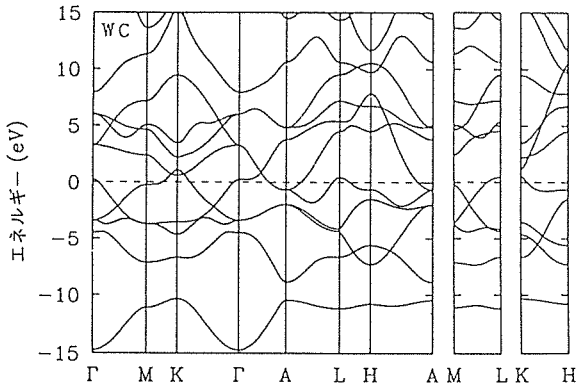


図3.11　WC の電子構造[7].

する。次に K 点及び L 点の正孔フェルミ面についても同様に取り扱う。図3.11から K 点及び L 点のフェルミベクトルは,

$k_K(K\text{-}\Gamma) > k_K(K\text{-}H)$,

$k_L(L\text{-}A) < k_L(L\text{-}M)$,

の大小関係になる。これらの異方性を考慮すると K 点のフェルミ面はγ, δ正孔フェルミ面, L 点のフェルミ面はα, β正孔フェルミ面であることがわかる。さらに電子構造の計算から次の関係が求まる：

$k_K(K\text{-}H) \approx k_L(L\text{-}A)$,

$k_K(K\text{-}\Gamma) \approx k_A(A\text{-}L)$.

この関係は, 表3.3から明らかなように実験的フェルミ面とよく一致しており, フェルミ面モデルの妥当性を実証している。

実験的に決めた正孔フェルミ面は, 対を形成しているが, A. Y. Liu 等の計算結果からは対のフェルミ面は出てこない。この相異は, 計算には相対論的効果（スピン－軌道相互作用）が考慮されていないことからきているものと考えられるが, はっきりしたことはいえない。

WC が半金属であることは, 実験的には以下の実験結果によって裏付けられる。(イ)電子と正孔が存在し, そのフェルミ面は小さい。電子と正孔のキャリヤ密度はほぼ等しいと推定される。(ロ)低温強磁場下での磁気抵抗は磁場に対して飽和せず, そのうえ開軌道が存在しない[8]。(ハ)ホール係数が大きく, 室温で-4.0×10^{-3} cm³/C である[9]。半金属である TiC 等の IVa 族炭化物のホール係数と同じオーダである。(ニ)電子比熱のγ-値が0.79mJ/K²-mole と小さい[10]。この値は, IVa 族炭化物のγ-値の0.5～1.0 mJ/K²-mole と殆ど同じである。以上の実験事実により, WC は半金属であると結論される。

3.3　炭化物の輸送現象

NaCl 型構造炭化物の輸送現象, 特に電気抵抗は炭素サイトの空孔濃度に大きく依存する。例えば, TiC_x, VC_x, NbC_x の各単結晶についての電気抵抗の炭素原子空孔濃度依存性は興味ある性質を示す[11,12]。TiC_x を例にとる。残留電気抵抗は, はじめは空孔濃度の増加とともに大きくなるが, 空孔濃度が約20%を越えると減少しはじめる。室温抵抗と残留抵抗との差, 即ち温度変化分の空孔濃度依存性はさらに興味ある振舞いを示す。抵抗差は, はじめは空孔濃度の増加とともに小さくなり, 空孔濃度が約20％で最小値をとり, 空孔濃度が約20％を越えると再び増えはじめる。言い替えれば, 電気抵抗は約20％の原子空孔が入ると殆ど温度変化を示さなくなるが, さらに空孔が増えると再び温度変化が現れる。これらの振舞いは, 原子空孔の導入にともなう伝導電子密度の変化を考慮するとともに原子空孔による電子散乱として Nordheim 則を適用し, さらには温度上昇にともなう電子密度の変化を考慮して解析された[11,12]が, 本報告では, 新たにデータを付加したうえで, NbC_x の電気抵抗に着目し, 炭化物の輸送現象全般に適用できる新しいモデルを提唱した[13]。

NbC_x 単結晶 ($0.71 < x < 0.975$) 試料は, 浮遊帯域法により育成したものである。組成 x の誤差は, ±0.5％である。ただし, x＝0.975の試料は融帯部分からとりだした多結晶体である。試料に用いた単結晶は, 炭素原子空孔の長距離秩序がないことを確認している。x＝0.71の試料には短距離秩序がみられるが, 輸送現象への影響は小さいので, この効果は無視した。電流方向は<100>である。

図3.12は, NbC_xの x ＝0.975, 0.943, 0.902, 0.886, 0.844の電気抵抗の温度依存性である。NbC は超電導体であり, 転移温度は炭素原子の空孔濃度に依存するが, 最大11K である。原子空孔が増えると電気抵抗は大きくなるが, その温度係数は小さくなるのがわかる。

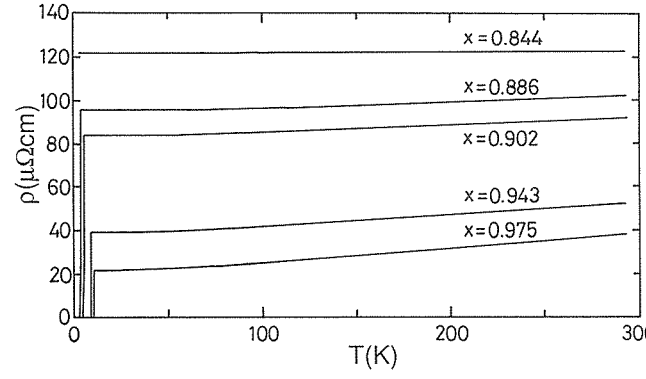


図3.12　NbC_x の電気抵抗の温度変化。

フォノンによる散乱を減らし，原子空孔のみによる散乱の効果を調べるために，低温での残留抵抗温度領域における電気抵抗を測定した。残留抵抗の空孔濃度依存性を図3.13に示す。原子空孔が入ると抵抗が増大する。即ち，電気抵抗ははじめは8$\mu\Omega$cm/at.%V_cの割合で増えはじめる。ここで，V_cは原子空孔濃度である。電気抵抗は，x～0.7の組成で最大値160$\mu\Omega$cmをとる。NbC（x=1）のキャリヤ密度は，ホール効果の実験及び電子構造の計算から，キャリヤは1種類で，単位胞あたり1個であることが分かっている。したがって，残留抵抗の空孔濃度依存性を解析するモデルとして単一キャリヤモデルを採用する。残留抵抗ρ_dは次式で表される：

$$\rho_d = (1-x)\delta / N \qquad (2)$$

ここで，δは比例定数，Nはキャリヤ密度である。原子空孔散乱としては，Nordheim則を適用した。即ち，τ_dを原子空孔散乱による緩和時間とすれば，

$$1/\tau_d \propto x(1-x) \qquad (3)$$

キャリヤ密度Nは，炭素原子空孔濃度に依存する。NbCではx依存性は次式で表される：

$$N(x) = [n^{1/3} + \alpha x(x-\beta)^2]^3 \qquad (4)$$

ここで，n，α，βは実験的に決るパラメータである。この式はフェルミエネルギーでの状態密度Dのx依存性から容易に得られる：

$$D(x) = 定数 + \alpha x(x-\beta)^3 \qquad (5)$$

図3.13の実線は，上式を使って最小自乗法により決めたものである。x=1.0での4.2Kにおけるキャリヤ密度N(x=1)を1.0と仮定するとパラメータδは690.17となる。他のパラメータの値は次のようになる：n=0.72，α=4.643，β=0.85。実験値と計算値との一致は非常によい。かくして，NbC_xの残留抵抗のx依存性は，炭素原子空孔による散乱（Nordheim則の適用）と原子空孔導入によるキャリヤ密度の変化を考慮することにより説明できた。

室温抵抗ρ(RT)と残留抵抗ρ_dとの差$\Delta\rho(x)$，即ち温度変化分は興味ある空孔濃度依存性を示す。実験結果を図3.14に示す。抵抗差は，はじめは空孔濃度の増加とともに小さくなり，最小値を経て，x<0.8ではわずかではあるが再び増えはじめる。炭化物の電気抵抗は，低温では原子空孔による散乱が主であるが，室温ではフォノンによる散乱が強くきいている。このことは，合金でみられるように緩和時間の異方性が温度により変化することを意味する。$\Delta\rho(x)$は，緩和時間の異方性定数をパラメータにして次式のように表される：

$$\Delta\rho(x) = \rho(RT) - \rho_d$$

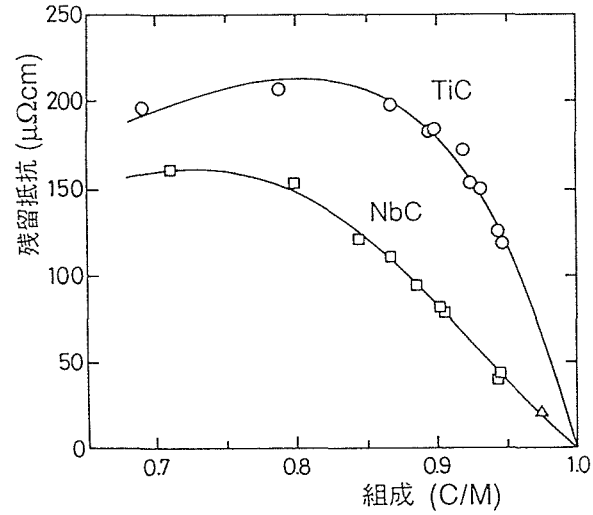


図3.13　NbC_xとTiC_xの残留抵抗の空孔濃度依存性。

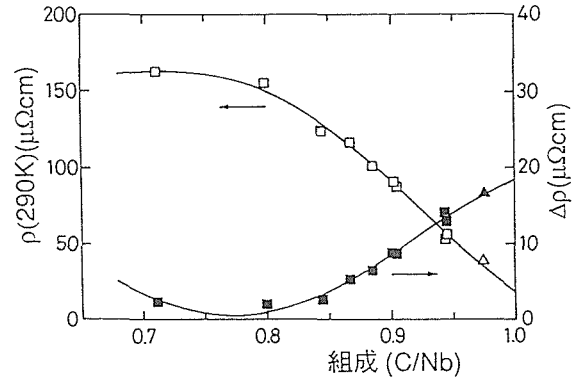


図3.14　NbC_xの室温抵抗ρ(RT)と抵抗差$\Delta\rho(x)$（$=\rho(RT)-\rho_d$）の空孔濃度依存性。ρ_dは残留抵抗。

$$= (B/N)[(1/\tau_p + 1/\tau_d)/A_r - (1/\tau_d)/A_d]$$
$$= (B/NA_r)[(1/\tau_p) - ((A_r - A_d)/A_d)(1/\tau_d)]$$
$$= (a/N)[1/(x+b)^2 - cx(1-x)] \qquad (6)$$

ここで，$B = m/e^2$，τ_pはフォノンによる緩和時間である。A_dとA_rは4.2Kと室温における緩和時間の異方性定数である。a，b，cのパラメータは実験値によく合うように最小自乗法で決められる。

(6)式の第1項は，デバイ温度が(1-x)に比例して変化するという実験事実から導かれるフォノン散乱による項である。即ち，

$$1/\tau_p \propto 1/(x+b)^2 \qquad (7)$$

である。第2項は緩和時間の異方性からきている：

$$c \propto (A_r - A_d)/A_d \qquad (8)$$

もし，$c=0(A_r=A_d)$かあるいは$1/\tau_p$が空孔濃度に依存しない場合には，実験結果は説明できない。

ここで，A_rとA_dがxに依存しないという単純な仮定をおくと式(6)を使って実験値に合わせることができる。図3.14の実線が計算結果である。最小自乗法で

求めたパラメータの値は，a＝13.78，b＝－0.1353，c＝13.85である。室温抵抗の計算曲線は，$\Delta\rho$(cal)とρ_d(cal)の和で得られる。

図3.15は，NbC(x＝0.946)のホール係数の温度変化である。ホール係数は負値をとり，4.2Kと290Kではそれぞれ$0.62\times10^{-4}cm^3C^{-1}$，$0.88\times10^{-4}cm^3C^{-1}$である。これは，$A_r>A_d$即ち，c＞0を意味する。この傾向は全組成領域で成り立つ。図3.16に，4.2Kと290Kにおけるホール係数の原子空孔濃度依存性を示す。○と△印は我々のデータであるが，△印は低温あるいは高温側からの推定値である。□印は，Allison等の室温のデータである[14]。図中の実線は，(4)式のN(x)を用いて実験値によく合うようにパラメータを決めて計算されたものである。

NbC以外の炭化物の電気抵抗は，これまでに説明したモデルで同様に解釈できる。ここでは，TiC_xへの適用例を示す。TiC_xの残留抵抗の原子空孔濃度依存性は図3.13に示されている。電気抵抗ははじめは24$\mu\Omega$cm/at.%V_cの割合で増えはじめる。空孔濃度がさらに増えるとx～0.8の組成で最大値210$\mu\Omega$cmをとる。x＜0.8では電気抵抗は逆に減少する。残留抵抗は，NbC_xで用いた式(2)を適用して同様に説明できる。ただし，TiC_xでは，N(x)は次のようになる：

$$N(x)=[n^{1/3}+\alpha(1-x)]^3 \qquad (9)$$

nとαは実験的に決めるパラメータである。(9)式は状態密度の原子空孔濃度依存性から容易に得られる[15]。図3.13の実線は，実験値によく合うように最小自乗法で決めた計算曲線である。TiCのホール係数を考慮して低温でのx＝1におけるキャリヤ密度を単位胞当たり0.05と仮定するとδの値として160.7が得られる。αは0.629になる。TiCのδ値がNbCより小さい値になっているが，これは主として伝導電子の有効質量がより小さいことからきていると解釈できる。さらに，TiCにおいてxが0.8以下の領域では抵抗が減少しはじめるが，これはキャリヤ密度がかなり大きくなるからである。NbCではキャリヤ密度の変化が小さいためにこの効果は小さい。

室温抵抗ρ(RT)及び室温抵抗と残留抵抗ρ_dとの差$\Delta\rho$(x)の空孔濃度依存性を図3.17に示す。実験値は，式(6)を使って解析された。図中の実線は計算曲線である。得られたパラメータは，a＝0.7093，b＝－0.3171，c＝24.30である。実験値と計算値との一致は極めてよい。このことは，TiCの電気抵抗への炭素原子空孔の効果は，NbCと同じであることを示している。

以上の実験結果及びその解析から，NbC_xとTiC_xの電気伝導機構が明らかにされた。即ち，キャリヤ密度とデバイ温度は原子空孔濃度に依存して変化し，ま

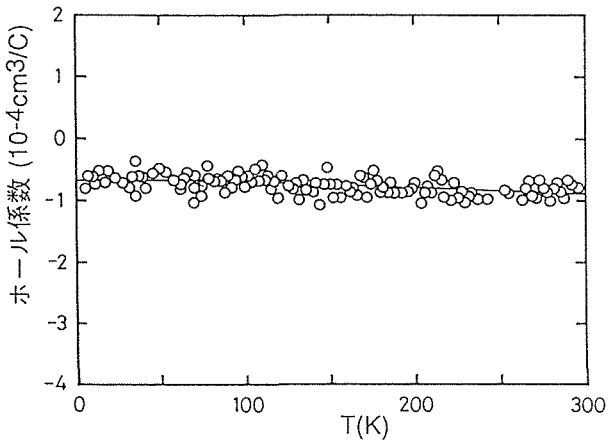


図3.15　NbC(x＝0.946)のホール係数の温度変化。

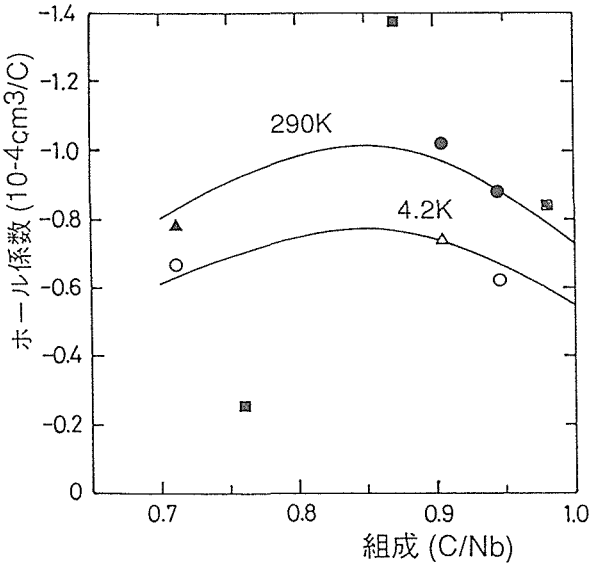


図3.16　4.2Kと290KにおけるNbC_xのホール係数の原子空孔濃度依存性。

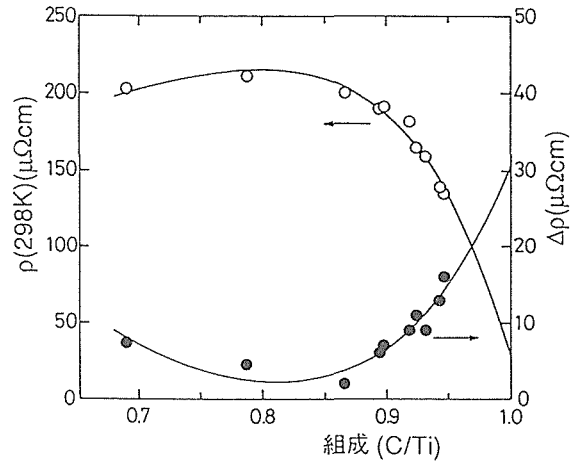


図3.17　TiC_xの室温抵抗ρ(RT)と抵抗差$\Delta\rho$(x)(＝ρ(RT)－ρ_d)の空孔濃度依存性。ρ_dは残留抵抗。

た原子空孔による散乱はNordheim則にしたがっていることがわかった。温度変化には，温度に依存する緩和時間の異方性が重要な因子であることが明らかにされた。この伝導機構は，NaCl型構造炭化物の輸送現象に共通にみられるものと考えられる。

文献

1）Y. Ishizawa and T. Tanaka, (to be submitted).

2）無機材質研究所研究報告書第40号，p24（1984）.

3）Y. Ishizawa and T. Tanaka, Solid State Commun. **51**, 743（1984）.

4）Y. Ishizawa and T. Tanaka, Inst. Phys. Conf. Ser. No.75, 29（1986）.

5）P. M. Stefan, M. L. Lindau, and W. E. Spicer, L. I. Johansson, F. Herman, R. V. Kasowski and G. Brogen, Phys. Rev. B**29**, 5423（1984）.

6）L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, Phys. Rev. B**30**, 1731（1984）.

7）A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, M. L. Cohen, Phys. Rev. B**38**, 9483（1988）.

8）無機材質研究所研究報告書第40号，p28（1984）.

9）K. Bachmann and W. S. Williams, J. Appl. Phys. **42**, 4406（1971）.

10）Y. S. Tyan, L. E. Toth and Y. A. Chang, J. Phys. Chem. Solids, **30**, 785（1969）.

11）S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Mater. Sci. **21**, 1011（1986）.

12）無機材質研究所研究報告書第59号，p18（1989）.

13）Y. Ishizawa, S. Otani, H. Nozaki and T. Tanaka, J. Phys. : Condens. Matter **4**, 8593（1992）.

14）C. Y. Allison, F. A. Modine and R. H. French, Phys. Rev. B**35**, 2573（1987）.

15）P. Marksteiner, P. Weinberger, A. Neckel, R. Zeller and P. H. Dederichs, Phys. Rev. B**33**, 812（1986）.

4. 単原子層グラファイトと表面分子吸着

4.1 はじめに

4.1.1 単原子層グラファイト

WC 等の遷移金属炭化物（TMC: Transition Metal Carbide）の応用分野として電界放射電子源や触媒などを考えた場合，その最表面一原子層における原子構造，電子構造，化学反応性などが材料としての機能発現に決定的な影響を与える。我々は TMC 表面上に単原子層の方位の揃ったグラファイト層を形成できることを見いだし，そのグラファイト層の性質を低速電子回折（LEED: Low Energy Electron Diffraction），オージェ電子分光法（AES: Auger Electron Spectroscopy），高分解能電子エネルギー損失分光法（HR-EELS: High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy），および角度分解紫外光電子分光法（ARUPS: Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy）等を用いて調べてきた[1-8] これまで Ni や Pt のような遷移金属結晶表上に，結晶中からの不純物炭素の偏析や炭化水素系ガスの熱分解により単原子層と思われるグラファイト層が形成されることは知られていたが，その物性についてはあまり調べられていなかった[9-24]。我々の調べたところ，単原子層グラファイトは単体の結晶グラファイトに比べて格子定数の拡大や π 結合の弱化など特異な性質を持つことが明らかとなり，表面に形成された新物質として物理的，化学的に興味深い研究対象であることがわかってきた。また，応用上からも高温安定性，残留気体との反応性の低さ，比較的小さな仕事関数など，単原子層グラファイトで覆われた TMC 表面が電界放射電子源として求められる優れた特性を示すことを見いだした。本章では WC および関連遷移金属炭化物表面上に形成された単原子層グラファイトの実験結果を述べると共に，NbC(111)，WC 清浄表面上への酸素等の分子吸着実験の結果についても述べる。

4.1.2 HR-EELS によるフォノン分散の測定

本節では，HR-EELS によるフォノン分散測定方法と，装置について概略を述べる。図4.1のように表面

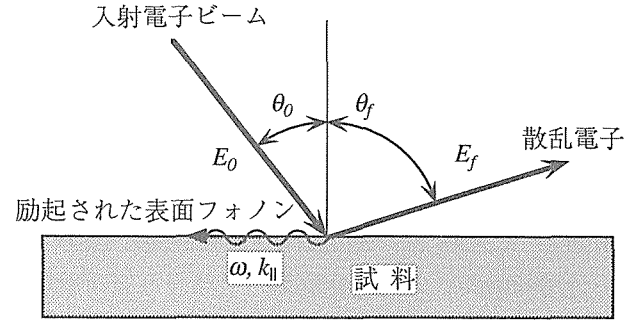


図4.1 表面フォノン励起に伴う電子エネルギー損失過程.

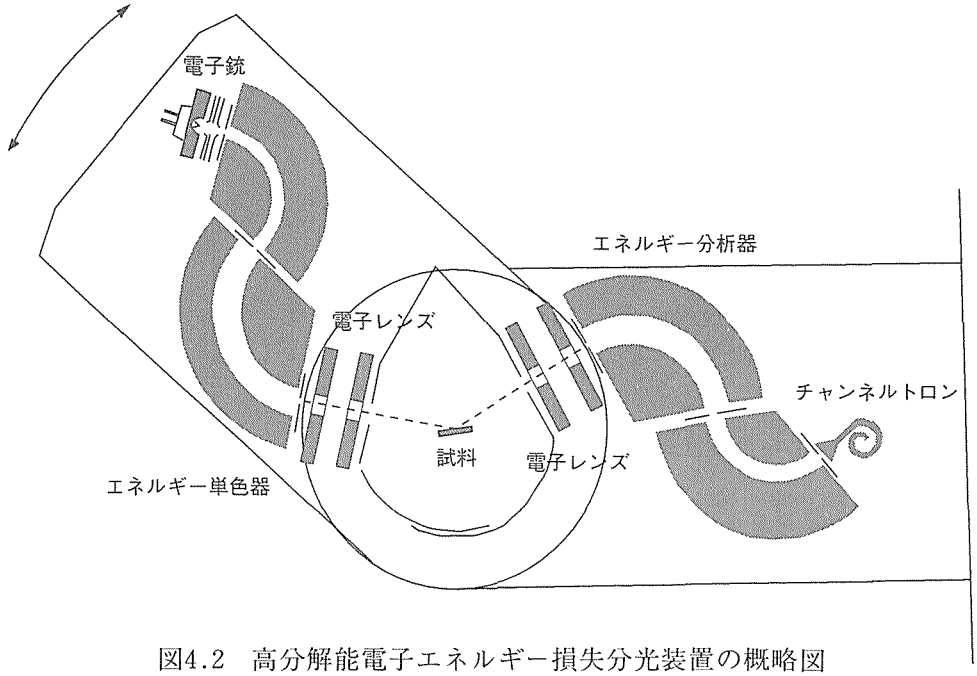


図4.2 高分解能電子エネルギー損失分光装置の概略図

に角度θ_0で入射されたエネルギーE_0の電子が，角振動数ω，波数$\kappa_{\parallel}$の表面フォノンを励起したとき，散乱された電子のエネルギーE_fと方向θ_fにはエネルギー及び表面平行方向の運動量保存則から次のような関係が与えられる。

$$\hbar\omega = E_0 - E_f \quad (1)$$

$$\hbar\kappa_{\parallel} = \sqrt{2mE_0}\sin\theta_0 - \sqrt{2mE_f}\sin\theta_f \quad (2)$$

ここで，$\hbar$はプランク定数，m は電子の質量である。本研究では電子入射方向θ_0を変化させながら，エネルギースペクトルを測定することによって，実験的にωと$\kappa_{\parallel}$の関係すなわち分散関係を求めている。図4.2にHR-EELSスペクトロメーターの摸式図を示す。格子振動のエネルギー量子$\hbar\omega$は数 meV～数百 meV と小さいので，非常に高いエネルギー分解能が要求される。電子銃より放射された熱電子（エネルギー幅数百 meV）はまず2段の127°円筒静電偏向単色器でエネルギー幅を meV オーダーにまで揃えられ，電子レンズで加速，集束されて試料に入射される。散乱電子は2段の同タイプのエネルギー分析器で分析される。

4.1.3　ARUPSによる電子バンド構造の測定

本節では，ARUPS を用いた電子バンド構造測定方法について概略する。励起光は HeII（40.8 eV）を用い，入射角45°で入射される。放出された光電子はエネルギー分解能0.2eV の角度分解型の半球静電偏向型エネルギー分析器で分析される。検出角が表面垂直方向からθにおいて運動エネルギーE_κの光電子が検出されたとすると，フォノンの測定のときと同様にエネルギー及び表面平行方向の運動量保存則，

$$E_\kappa = h\nu + E_i - \phi \quad (3)$$

$$\frac{\sqrt{2mE_\kappa}}{\hbar}\sin\theta = \frac{2\pi}{\lambda}\sin\theta_{in} + \kappa\ \theta_i \quad (4)$$

の関係から始めに電子があったバンドの表面平行方向の波数κ_iとエネルギーE_iの関係を実験的に求めることができる。ここで，ϕは仕事関数，θ_{in}は光の入射角，λおよび$h\nu$は光の波長とエネルギー，mは電子の質量である。この領域の光の持つ運動量は小さいので，通常(4)の右辺第一項は無視される。

4.2　IVa，Va族遷移金属炭化物表面上の単原子層グラファイト

これらの TMC は岩塩型構造を持ち，(111)面は極性面，(001)面は中性面となる。単原子層グラファイトをつくる条件や，できた単原子層グラファイトの性質が同じ炭化物でも(111)面と(001)面とで大きく異なっていた。これは単原子層グラファイトの変化が下地との相互作用によって現れていることの証拠となる。

4.2.1　TiC(111)，ZrC(111)，HfC(111)，NbC(111)，TaC(111)上の単原子層グラファイト

これらIVa，Va族 TMC の単結晶ロッドをX線反射ラウエ法で方位を決めてから(111)表面の試料（厚さ1～2㎜）を放電加工機により切りだした。B_4C粉で粗研磨，ダイヤモンドペーストで鏡面研磨し，アセトン及びエタノールで超音波洗浄して試料表面を調製する。超高真空中（10^{-8} Pa 台）で1700～2200℃の加熱を繰返し行うと，金属原子で終端された1×1清浄表面が

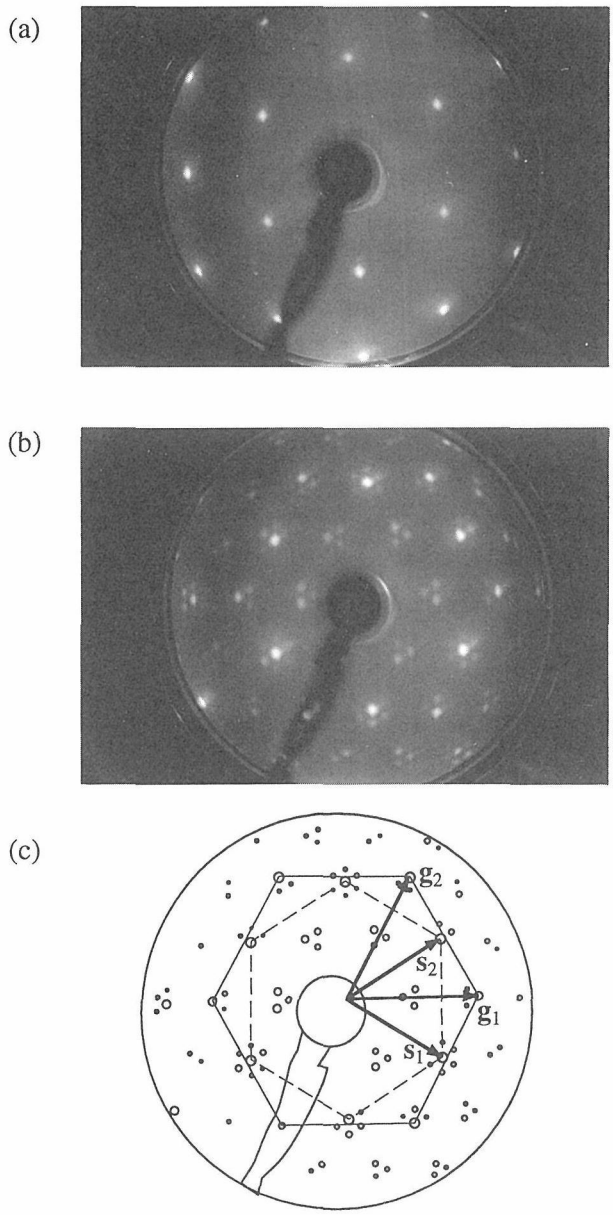


図4.3　(a)清浄および(b)単原子層グラファイトで覆われた TiC(111)の LEED パターンと(c)その模式図。(a) E_0=229.1eV．(b) E_0=202.3eV.

得られる[25-29]。図4.3(a)には例としてTiC(111)清浄表面のLEEDパターンを示す。この表面を1000～1100℃に保ち100～300×10^{-4} Pa・sのエチレン露出を行うと，表面に単原子厚さのグラファイト層が形成され，LEEDパターンは図4.3(b)の様に変化する。このパターンは，図4.3(c)に示したように下地逆格子(s_1, s_2)とグラファイト層の逆格子(g_1, g_2)の重ねあわせに加え，両者の低指数反射の和ベクトルで表される点にもいわゆる衛星反射点と呼ばれるスポットが現れている。グラファイト層は下地に対し不整合であるが，$[10\bar{1}0]_C \parallel [1\bar{1}0]_{TiC}$の方位関係を持っている。多数の衛星反射の出現は下地とグラファイト層で多重回折されているため，もしくはグラファイト層が下地により何等かの電子的，構造的変調を受けているためであると考えられ，グラファイト層が大変薄いこと（電子の平均自由行程～数Å以下）を示し，単原子層であることの証拠の一つである。下地の格子定数を基準に，グラファイト層の格子定数を見積もると，TiC(111)上の場合で2.50±0.02Å)となり結晶グラファイト(2.46Åに比べ約1%大きくなっていた。他の下地でも同様な方法で単原子層グラファイトが形成され，格子定数は結晶グラファイトに比べ1～3%大きくなっていた。見積もられた格子定数，実験で用いられたグラファイトの作成条件を表4.1に示す。HfC(111)，TiC(111)上の場合は面内方位が互いに30°傾いた2つの領域（$[10\bar{1}0]_C \parallel [1\bar{1}0]_{TMC}$と$[11\bar{2}0]_C \parallel [1\bar{1}0]_{TMC}$）から成るドメイン構造を取っていた。

これらの表面のフォノン分散を下地の$[1\bar{1}0]$方位(グラファイトの$\bar{\Gamma}-\bar{M}$方向）に沿ってHR-EELSで測定した。例としてNbC(111)上の単原子層グラファイトのフォノン分散測定結果を図4.4に黒点で示す。白点で示したものは比較のための結晶グラファイトの測定結果である。実線及び破線は，力定数模型を使って実験結果をフィッティングした曲線である。図4.5に示したようにZAと示したブランチは表面に垂直に変位する音響学的モード（単位胞中の2つの炭素原子が同位相で振動するモード），ZOはやはり垂直に変位する光学的モード（単位胞中の2つの原子が逆位相で振動するモード），LAは表面平行方向に変位する縦波の音響学的モード，LOは表面平行方向に変位する縦波の光学的モードである。図4.4から明らかなように，ZOモードが著しくソフト化して（振動数が下がって）いるとともにLOモードもかなりソフト化している。ZAモードは逆に，特に長波長領域において振動数が高くなっている。これらの変化を説明するために，最隣接，第2隣接の炭素原子間の伸縮力α_1，α_2，面内の変角力γ_1，面に垂直方向への変角力γ_2，結合のねじれに対応した力δ，下地との間の伸縮力α_s，以上6つの力定数を用いたモデルによってフィッティングを行った。フィッティングされた結果を表4.2に示す。ZOモードの大きなソフト化に対応してγ_2が結晶グラファイトに比べ大きく弱化しており約半分程度になっ

表4.1　単原子層グラファイト作成条件

下地	下地格子定数 [Å]	作成温度 [℃]	エチレン露出量 [10^{-4}Pa・s]	グラファイト格子定数 [Å]	ドメイン数（方位関係）	
TaC (111)	3.15	1000	240	2.53±0.02	2	$\begin{pmatrix}[10\bar{1}0]_C \parallel [1\bar{1}0]_{TaC} \\ [10\bar{2}0]_C \parallel [1\bar{1}0]_{TaC}\end{pmatrix}$
HfC (111)	3.28	1100	200	2.49±0.02	2	$\begin{pmatrix}[10\bar{1}0]_C \parallel [1\bar{1}0]_{HfC} \\ [10\bar{2}0]_C \parallel [1\bar{1}0]_{HfC}\end{pmatrix}$
NbC (111)	3.16	1100	300	2.52±0.02	1	$([10\bar{2}0]_C \parallel [1\bar{1}0]_{NbC})$
ZrC (111)	3.32	1050	300	2.50±0.01	1	$([10\bar{2}0]_C \parallel [1\bar{1}0]_{ZrC})$
TiC (111)	3.06	1100	200	2.50±0.02	1	$([10\bar{2}0]_C \parallel [1\bar{1}0]_{TiC})$
TaC (001)	3.15	1500	50000	2.46±0.02	2	$\begin{pmatrix}[10\bar{1}0]_C \parallel [1\bar{1}0]_{TaC} \\ [10\bar{1}0]_C \parallel [1\bar{1}0]_{TaC}\end{pmatrix}$
HfC (001)	3.28	1500	1×10^6		∞	(Random)
NbC (001)	3.16	1250	50000	2.47±0.01	2	$\begin{pmatrix}[10\bar{1}0]_C \parallel [1\bar{1}0]_{NbC} \\ [10\bar{1}0]_C \parallel [110]_{NbC}\end{pmatrix}$
ZrC (001)	3.32	1100	1×10^6	2.47±0.01	∞	(Random)
WC (0001)	2.91	1500	自然形成	2.46±0.03	2	$\begin{pmatrix}[10\bar{1}0]_C \parallel [1\bar{1}0]_{WC} \\ [10\bar{2}0]_C \parallel [1\bar{1}0]_{WC}\end{pmatrix}$
WC ($10\bar{1}0$)	2.84×2.91	1300	50000	2.47±0.02	2 or 4	
W／TiC (001)	3.06	1100	30000	2.45±0.01	2	$\begin{pmatrix}[10\bar{1}0]_C \parallel [1\bar{1}0]_{TiC} \\ [10\bar{1}0]_C \parallel [110]_{TiC}\end{pmatrix}$

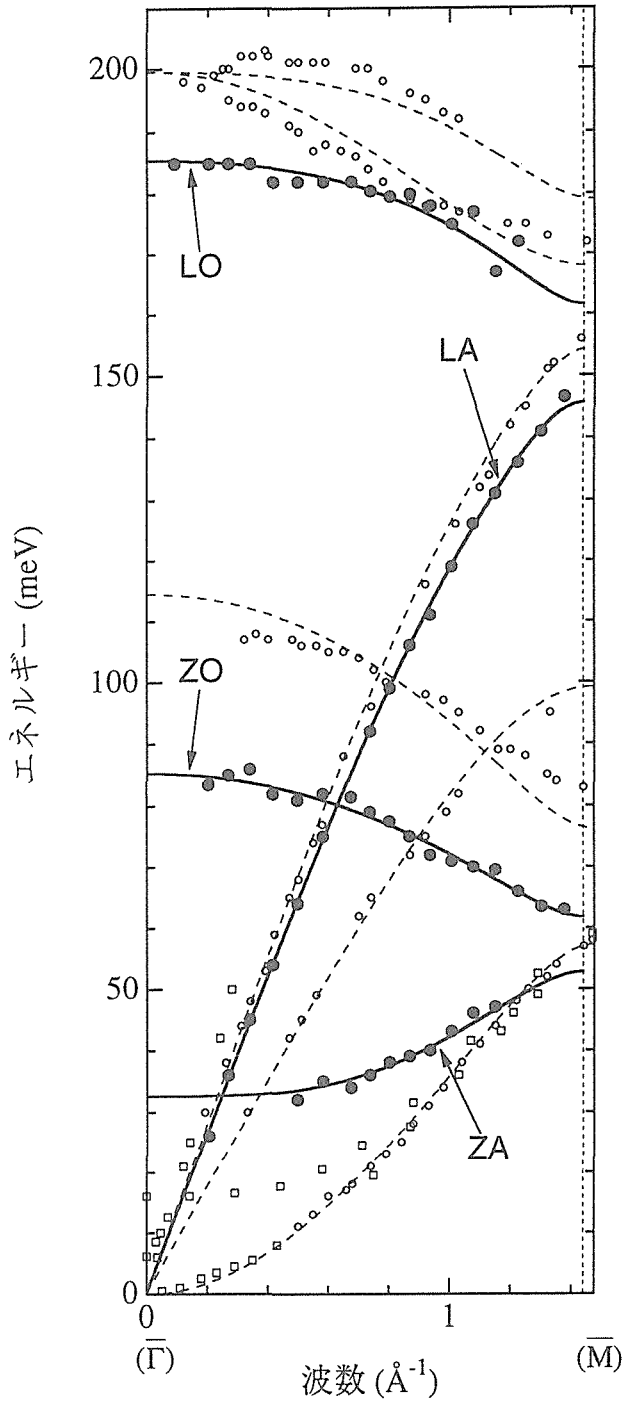


図4.4　NbC(111)上の単原子層グラファイトのフォノン分散.

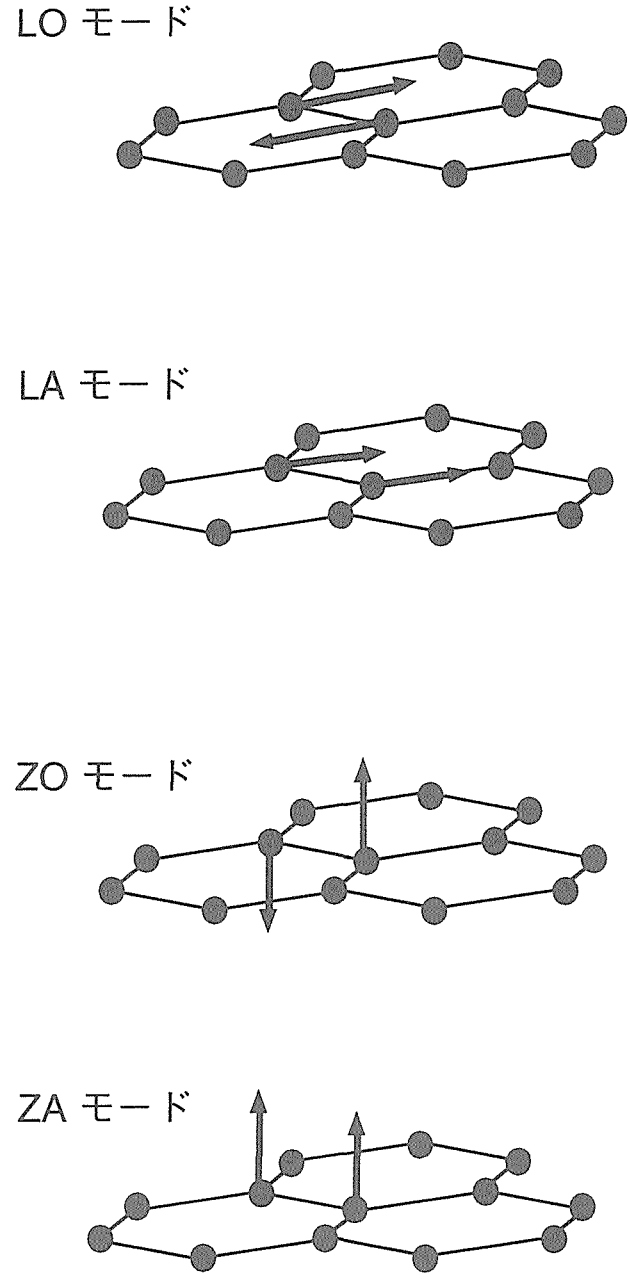


図4.5　各フォノンモードのΓ̄点での振動

ている。α_1，γ_1 も LO モードのソフト化に対応して数％～20％ほど下がっているが，γ_2 の変化ほど大きくはない。グラファイトの結合様式からみて，この γ_2 の選択的弱化は面の上下で結合を作る π 結合が選択的に弱くなっている事を示している。また，ZA モードの上昇は，下地との間の伸縮力 α_s が結晶グラファイトの層間力（0.29×10^4dyn/cm）に比べて15～20倍も大きくなっていることに対応している。しかしその振動数（ZA モードのΓ̄点での値～35 meV）は炭化物の炭素の振動数50～80meV に比べ相当低く，下地とグラファイトとの間の結合は TMC 内での金属－炭素間の結合よりはかなり弱い。

このようなグラファイト層内の結合の変化がグラファイトが単原子層であることの強い証拠となる。結合の変化に伴う格子振動のソフト化はグラファイト層間化合物（GIC）でも知られており[30-32]，例えばステージ 3 以上のアルカリ金属 GIC ではアルカリ金属に直接接している層は格子振動が大きく変化しているのに対し，直接接していない層はあまり変化していない。これから類推するともし表面グラファイト層が 2 層以上だった場合，大きくソフト化した層とあまり変化し

表4.2　フィッティングされた力定数

下地	α_1 [10^5dyn／cm] (△α_1[%])	α_2 [10^4dyn／cm] (△α_2[%])	γ_1 [10_1^2erg] (△γ_1[%])	γ_2 [10_1^2erg] (△γ_2[%])	δ [10_1^2erg] (△δ[%])	α_s [10^4dyn／cm]
結晶グラファイト	3.64	6.19	8.30	3.38	3.17	0.29[a]
TaC (111)	3.28	4.88	7.18	1.52	1.16	5.3
	(−10)	(−21)	(−13)	(−55)	(−64)	
HfC (111)	3.46	5.20	6.49	1.61	1.74	5.7
	(−5)	(−16)	(−22)	(−52)	(−45)	
NbC (111)	3.39	4.96	6.66	1.68	1.89	4.9
	(−7)	(−20)	(−20)	(−50)	(−40)	
ZrC (111)	3.49	6.55	6.61	1.73	0.99	6.9
	(−4)	(+6)	(−20)	(−49)	(−69)	
TiC (111)	3.46	4.23	7.49	1.71	1.44	6.2
	(−5)	(−32)	(−10)	(−50)	(−55)	
TaC (001)	3.63	5.04	8.53	3.21	1.98	0[b]
	(±0)	(−19)	(+3)	(−5)	(−38)	
NbC (001)	3.94	5.59	8.20	3.23	2.16	0[b]
	(+8)	(−10)	(−1)	(−5)	(−32)	
ZrC (001)	3.65	5.41	8.71	3.05	2.26	0[b]
	(±0)	(−13)	(+5)	(−10)	(−29)	
WC (0001)	3.36	5.41	8.70	3.16	2.75	0[b]
	(−8)	(−13)	(+5)	(−7)	(−13)	
WC ($10\bar{1}0$) (s)	3.44	5.35	6.87	1.60	1.93	4.3
	(−5)	(−14)	(−17)	(−53)	(−39)	
WC ($10\bar{1}0$) (u)	3.59	5.09	9.61	3.15	3.14	0[b]
	(−1)	(−18)	(+16)	(−7)	(−1)	
W／TiC (001)	3.81	5.45	8.64	3.15	2.48	0[b]
	(+5)	(−12)	(+4)	(−7)	(−22)	

a 結晶グラファイトの層間力。
b 初めから0と仮定した。

ていない層の二つが同時に測定にかかるはずであるのに，実際には大きく変化した層しか観測されていない。このことは，表面のグラファイト層が単原子層であることをはっきりと示している。実験によれば，エチレン露出量を1桁増やしても単原子層グラファイトしか観測されなかった。このことはグラファイトが1層できてしまうとそれ以上成長しなくなることを示しており，簡単に単原子層グラファイトを表面に形成できることがわかった。おそらく，グラファイトの成長機構において下地表面の持つ触媒作用が大きな寄与をしており，グラファイトが下地表面を覆うことでその触媒作用が無くなるために自然に1層で成長が止まるものと思われる。

次にこれら試料の電子バンド構造をARUPSを用いて測定した。NbC(111)上の単原子層グラファイトの測定された電子バンド分散を図4.6に示す。放物線的な分散を持ったバンドがグラファイトのπバンドである。図に斜線で示された領域が結晶グラファイトの投影されたバンド（計算結果）[33]であり，図から明らかなように単原子層グラファイトでは結晶グラファイトに比べπバンドのエネルギーが深くなっている。表4.3に実測されたΓ点でのπバンドのエネルギーを示すが，IVa，Va属のTMCの(111)表面上では大体-10eV付近の値を取り，結晶グラファイトの-6.8～-8.9eVにくらべかなり深くなっている。πバンドのエネルギーが深くなっているのにπ結合が弱くなっているのは一見矛盾しているように見えるが，次のように考えるとうまく説明できる。下地とグラファイトの間にかなりの大きさの相互作用が生じ（大きなα_sに対応），π^*（反結合性π軌道）が一部占有される。その結果，フェルミレベルがグラファイトのバンドからみて相対的に上昇し，フェルミレベルからみれば逆にπバンドが深くなったように見える。また占有されたπ^*バンドは下地バンドとは混成して結合的性質を持っているかもしれないが，面内の結合としてはあくまで反結合性なので結果としてフォノン分散で観測されたようにπ結合は弱くなる。最近の理論計算でも下地のバンドとグラファイトのπ^*バンドとの大きな混

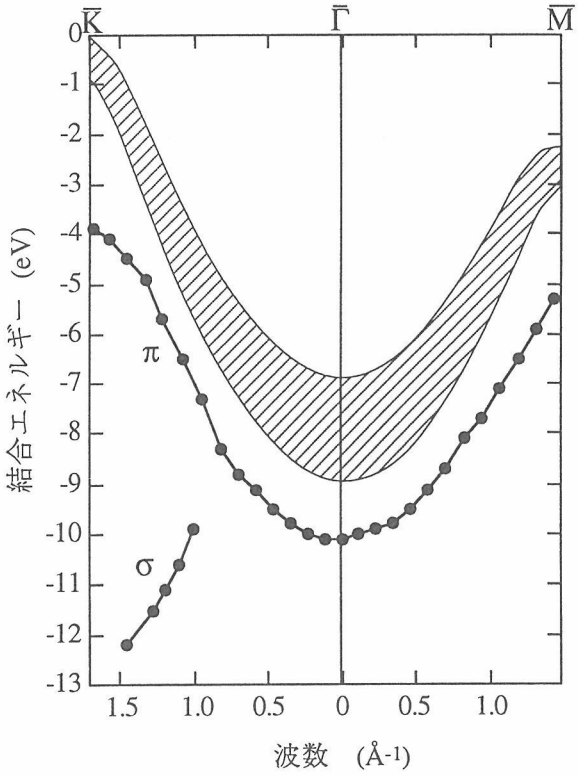


図4.6　NbC(111)上の単原子層グラファイトの電子バンド構造。斜線は結晶グラファイトのπバンド。

表4.3　実測されたπバンドのエネルギー（$\bar{\Gamma}$点）

下地	フェルミレベルからのエネルギー値 [eV]
TaC (111)	−10.0
HfC (111)	− 9.8
NbC (111)	−10.1
ZrC (111)	− 9.7
TaC (001)	− 8.8
HfC (001)	− 8.8
NbC (001)	− 9.0
ZrC (001)	− 8.9
WC (10$\bar{1}$0)	−10.0

成を明らかにしている[34)]。

4.2.2　ZrC(001)，HfC(001)，NbC(001)，TaC(001)上の単原子層グラファイト

(111)のときと同様にして(001)の鏡面研磨試料を準備する。超高真空中で1700℃以上に加熱すると，1×1の清浄表面が得られる。(001)表面の場合は(111)と同じ条件ではグラファイト層が形成されず，より多くのエチレン露出量を必要とした。NbC(001)，TaC(001)のVa属TMCでは1200～1500℃で50000×10^{-4} Pa・sの露出で2ドメインの方位の揃ったグラファイト層を作ることができた。LEEDパターンの一例を図4.7に

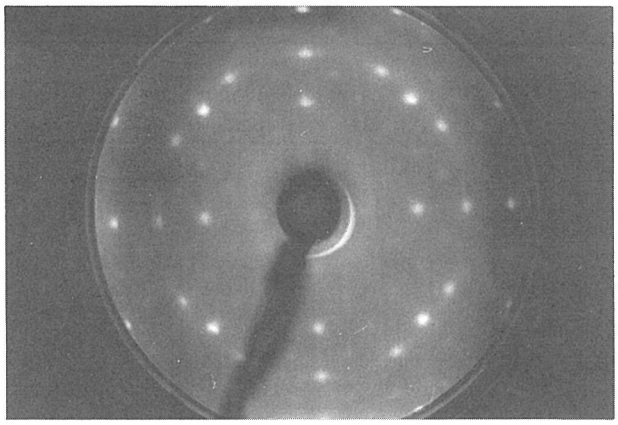


図4.7　グラファイト層で覆われたTaC(001)のLEEDパターン。E_0=191.5eV.

示すが，下地格子とグラファイト格子のほかに多数の衛星反射点が見えており(111)のときと同様にグラファイト層が非常に薄いことを示している。一方，TiC(001)，ZrC(001)，HfC(001)のIVa属TMCは，50000×10^{-4} Pa・sの露出でもグラファイトが形成されず，IVa属TMC(001)表面がより反応性の低いことが解った。これら表面では1000000×10^{-4} Pa・sの露出量が必要であり，できたグラファイト層も面内方位が揃っておらずリング状のLEEDパターンを示した。グラファイト層の格子定数はZrC(001)上，NbC(001)上，TaC(001)上いずれも2.46～2.47 Åであり，結晶グラファイトの格子定数と一致した。

フォノン分散の測定はZrC(001)，NbC(001)，TaC(001)表面上のグラファイトについて行った。NbC(001)上のグラファイト層のフォノン分散測定結果を図4.8に示す。(111)上の場合と違い結晶グラファイトの測定結果とあまり大きな変化はしていない。フィッティングされた力定数（表4.2）を見ても，(111)上のグラファイトで大きく弱化していたγ_2の変化は10％以下であり，α_1やγ_1も大きな変化はしていない。ただし，α_2やδといった比較的長距離に働く力は全般的に弱まっている傾向にあり，これが単原子層グラファイトの特徴なのではないかと考えられる。

電子バンド構造の測定結果の一例を図4.9に示す。結晶グラファイトのπバンドの下端に対応する位置にバンドが現れており，(111)表面上のグラファイトほど深くなってはいない。表4.3を見るとわかるように，πバンドが深くなる事とフォノンのソフト化の間には非常に良い対応関係がある。表4.4にUPSを用いて測定した仕事関数を示す。単原子層グラファイトで覆われた表面の仕事関数は，(111)表面では清浄表面の仕事関数より1eVほど下がっており，結晶グラファイトの仕事関数と比較しても小さな値を示す。(001)表面

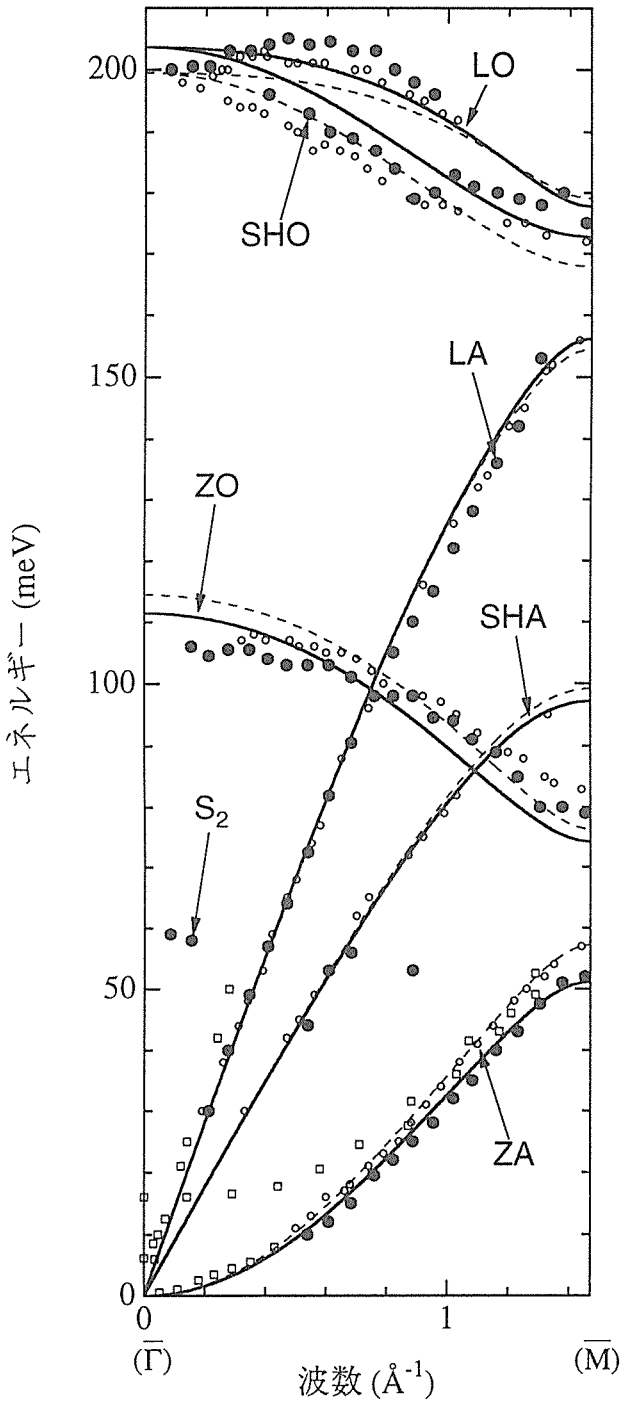


図4.8　NbC(001)上の単原子層グラファイトのフォノン分散.

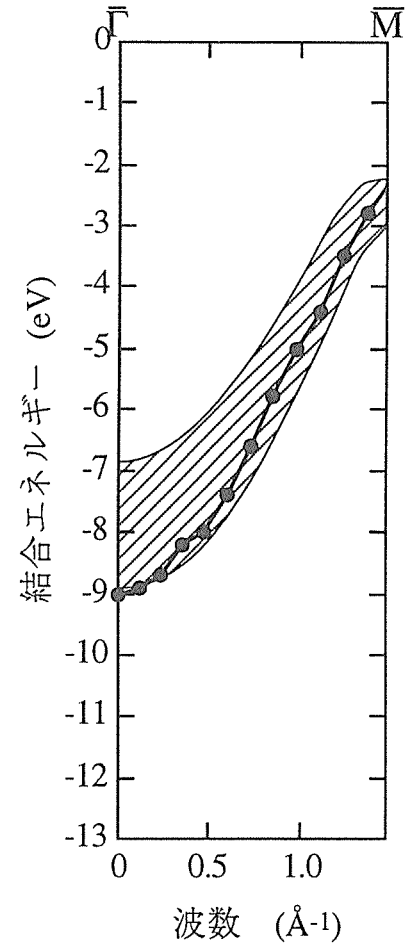


図4.9　NbC(001)上の単原子層グラファイトの電子バンド構造。斜線は結晶グラファイトのπバンド。

表4.4　実測された仕事関数の値

下地	Φ 清浄表面 [eV]	Φ 単原子層グラファイト [eV]
TaC (111)	4.7	3.5
HfC (111)	4.9	3.7
NbC (111)	5.0	3.8
ZrC (111)	4.7	4.3
TiC (111)	4.7	4.3
TaC (001)	4.3	3.9
HfC (001)	4.5	4.3
NbC (001)	4.2	4.2
ZrC (001)	4.0	4.2
WC (10$\bar{1}$0)	4.8	4.2
結晶グラファイト	4.6	

では清浄表面の仕事関数の値とあまり変わらないか，少し低めの値を示した。

清浄(111)表面は非常に活性であり，H_2，CO，N_2，O_2などを室温で解離吸着することが知られている。清浄(001)表面はこれに比べると不活性であるが，O_2とは室温でも反応する。ところが，単原子層グラファイトが形成された表面をO_2ガスに露出しても，室温では酸素は表面に吸着しないことがAESによって確かめられた。実際，単原子層グラファイトで覆われたTiC(111)表面を一旦大気中に取り出して走査トンネル顕微鏡(STM: Scanning Tunneling Microscope) で観察しても原子レベルの像が得られることが報告されている[35]。このように，単原子層グラファイトで覆われた表面は小さな仕事関数を持ち，真空中での残留ガスの吸着もほとんど起きないなど，電界放射冷陰極と

して都合のよい性質を持っていることが明らかになった。また，Ni や Pt 等の純金属上のグラファイト層は温度が上がるとすぐに結晶中に拡散して表面から消えてしまうという欠点があったが，TMC 上のグラファイト層は遥かに高い温度領域まで安定に表面に存在でき，この点でも電界放射冷陰極材料として都合がよいと考えられる[6,36]。

4.3　WC 表面上の単原子層グラファイト

4.3.1　WC(0001)上のグラファイト層

実験には§2.1で述べられた FZ 法により育成された WC 単結晶を用いた。X 線反射ラウエ法により結晶方位を定め，放電加工機により厚さ1～2㎜の(0001)面の試料を切り出す。炭化ホウ素粉により粗研磨したのちダイヤモンドペーストにより研磨して鏡面の試料表面を得る。アセトンによる超音波洗浄の後試料ホルダーにセットして真空引きし，超高真空領域（10^{-8} Pa 台）で試料を加熱した。1500℃まで加熱後の LEED パターンを図4.10に示す。WC に対応する六角形の回折点のまわりに一回り大きな六角形と衛星反射点が現れており，過去の文献[37]でも報告されているようにグラファイト層が表面に自然形成されたものと考えられる。衛星反射斑点はグラファイト層と下地との多重散乱により生じていると考えられ，グラファイト層が非常に薄いこと（電子の平均自由行程～数Å以下）を示している。下地の格子定数を基準にすると，この層の格子定数は2.46±0.03Åと見積もられ，結晶グラファイトからほとんど変化していない。また，写真では弱くて見えにくいが，これと30°回転した方向にも六角形状にスポットが現れており，グラファイト層は互いに30°傾いた２つの領域から成るドメイン構造をとっている。

初めて試料を調製したときに自然にできてしまうこのグラファイト層は，試料加熱だけで除去することは難しかった。10^{-4} Pa の酸素雰囲気中で加熱（1150℃）したあと真空中でフラッシュ加熱を行うという清浄化過程を繰返し施すと，LEED は図4.11の複雑なパターンを経て最終的には図4.12のような$\sqrt{13}\times\sqrt{13}$（R±13.9°）構造を示すようになる。この表面の具体的な原子配列構造は未解明だが，この構造が WC(0001)の清浄表面構造であると考えられる。この表面に100×10^{-4} Pa･s の酸素を露出すると，LEED パターンは1×1になる。清浄化した$\sqrt{13}\times\sqrt{13}$（R±13.9°）構造の表面を1000～1500℃の温度で10000×10^{-4} Pa･s のエチレンに露出すると，グラファイト層ができて LEED パターンは再び図4.10の様に変化する。

WC(0001)上のグラファイト層のフォノン分散の測定は，真空中の加熱により自然に形成されたグラファイト層に対して行った。測定した方位は下地の[11$\bar{2}$0]方位であり，グラファイトの２つのドメインのうち一つは$\bar{\Gamma}$-$\bar{M}$ 方向に，もう一つは$\bar{\Gamma}$-$\bar{K}$ 方向に対応している。図4.13に測定されたフォノン分散を黒点で，結晶グラファイトでの測定点を白点で，力定数模型で実

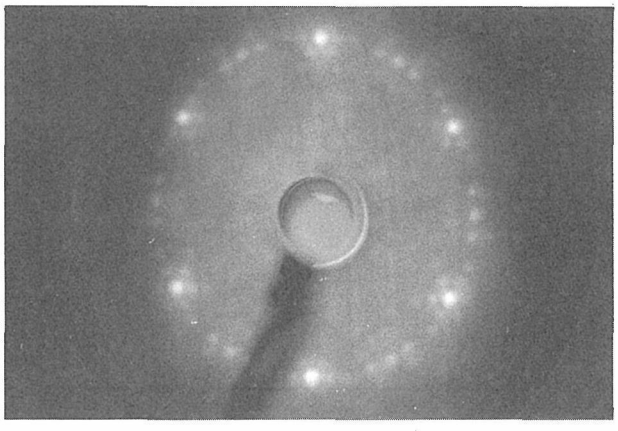


図4.11　WC(0001) 清浄化途中に現れる複雑な LEED パターン。E_0=200.3eV.

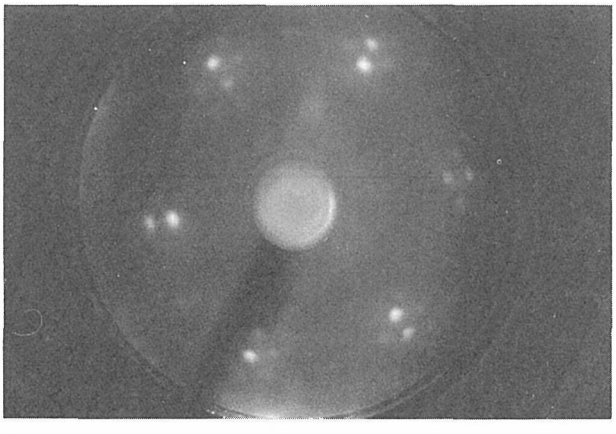


図4.10　グラファイト層で覆われた WC(0001) の LEED パターン。E_0=176.1eV.

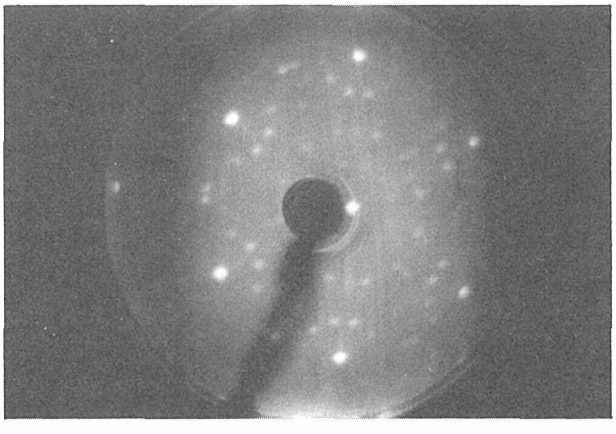


図4.12　清浄 WC(0001)$\sqrt{13}\times\sqrt{13}$(R±13.9°)パターン。E_0=166.4eV.

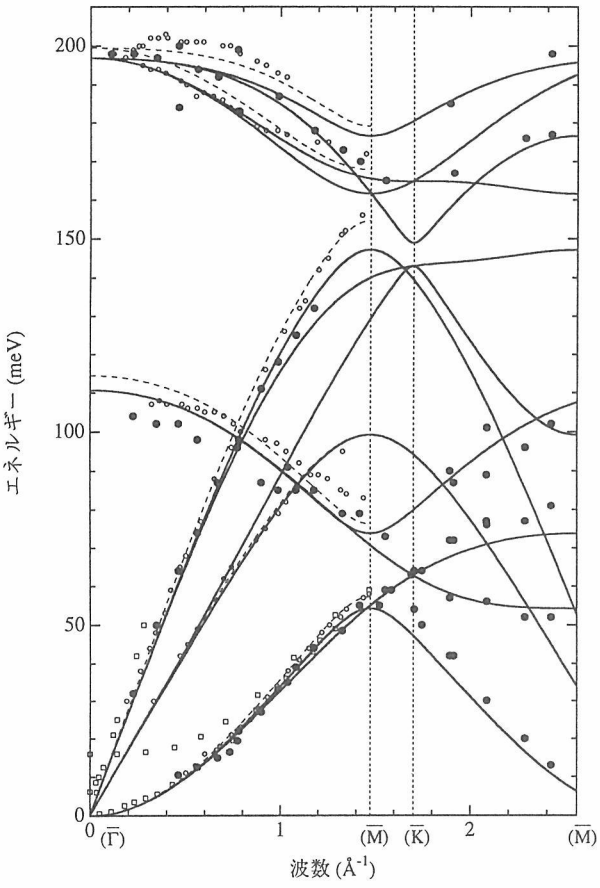


図4.13　WC(0001)上の単原子層グラファイトのフォノン分散.

測点をフィッティングした結果を実線及び破線でそれぞれ示す。結晶グラファイトの測定結果と比べ，ZOモードの若干の低下のほかにはWC(0001)上のグラファイトでも大きな違いはみられなかった。グラファイト層は2ドメイン構造であるが，面内の等方性が良いため，長波長領域では方位によるフォノン分散の違いはあまり無い。しかし，波数が大きくなると方位による差異が現れブランチの数が増えている。

4.3.2　WC(10$\bar{1}$0) 上の単原子層グラファイト

前節と同様に切り出し鏡面研磨したの試料を超高真空中で2000℃まで繰返しフラッシュ加熱すると，試料表面は清浄化されて図4.14に示したような2×2とc軸方向に伸びるストリークの混じったLEEDパターンが現れる。WC結晶中には積層欠陥が存在すると考えられるので，ここでいう(10$\bar{1}$0)面は実際には(10$\bar{1}$0)面と($\bar{1}$010)面のドメイン構造を取っていると考えられ，ここで得られた2つの表面構造がそれぞれどちらかのドメインに対応するものと考えられる。

清浄表面を1300℃で200×10^{-4} Pa・sのエチレンに曝すと，LEEDパターンはきれいな1×1に変化した。

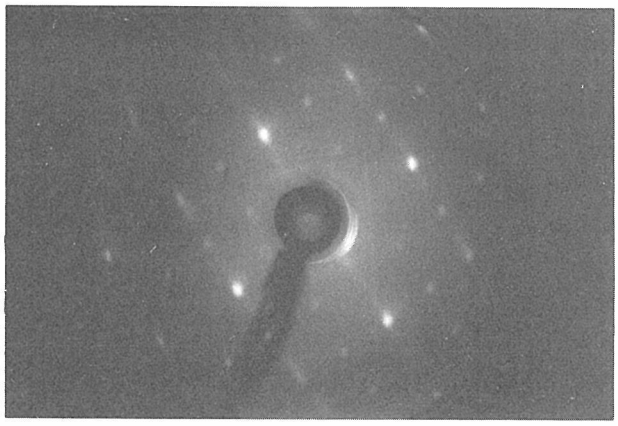


図4.14　WC(10$\bar{1}$0)清浄表面のLEEDパターン。E_0=223.2eV.

5000×10^{-4} Pa・s以上の露出量では，LEEDパターンは図4.15のように非常に複雑なパターンに変化した。このパターンは基本的には下地格子回折斑点と，2ドメインのグラファイト層の回折斑点，及び多重回折によると思われる多数の衛星反射点からなっている。この例ではグラファイト層は2ドメインであるが，場合によっては4ドメイン構造を取ることもあった。LEED写真から見積ったグラファイト層の格子定数は2.47±0.02Åであり，やはり結晶グラファイトと比べ大きな変化はみられなかった。

1300℃，50000×10^{-4} Pa・sの条件で作成した単原子層グラファイトに対し，HR-EELSにより下地のa軸から15°離れた方向のフォノン分散を測定した結果を図4.16に示す。ZOモードは岩塩型TMC(111)表面上の単原子層グラファイトと同様にかなりソフト化していた。ZAモードは途中で60meV付近から下がってきたモード（多分下地表面に存在する炭素のフォノンモード）とミキシングを起こし乗り移っているいるように見え，少し複雑な振舞を示している。さらに，1500℃，50000×10^{-4} Pa・sの条件で作成したあと自然

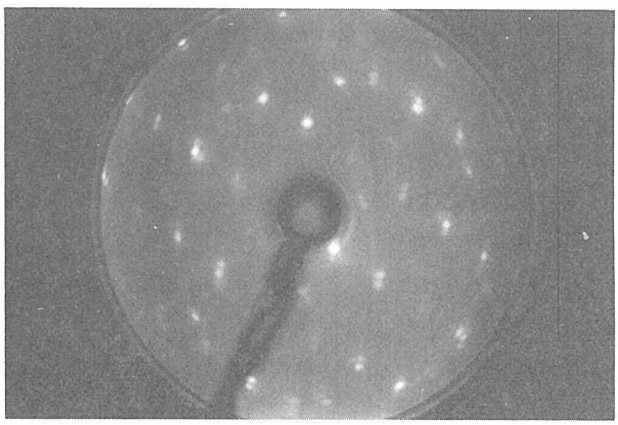


図4.15　グラファイト層で覆われたWC(10$\bar{1}$0)表面のLEEDパターン。E_0=122.8eV.

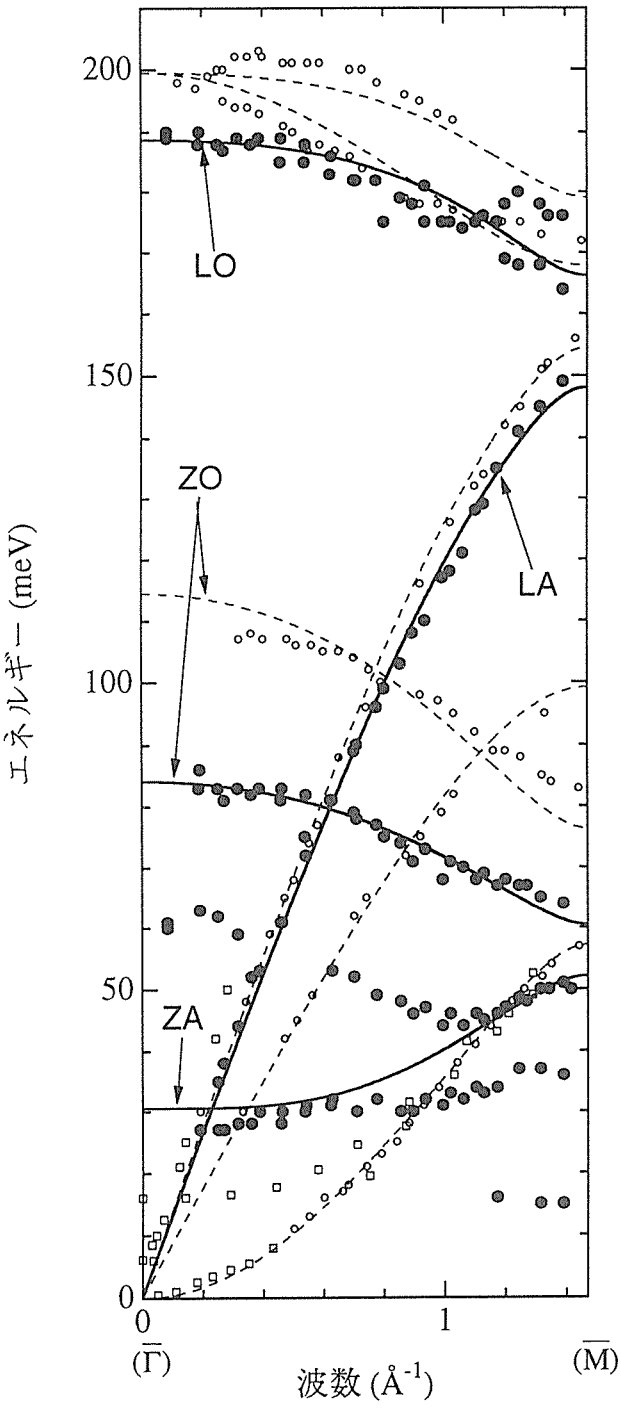


図4.16　WC(10$\bar{1}$0)上の単原子層グラファイトのフォノン分散．1300℃で処理したもの。

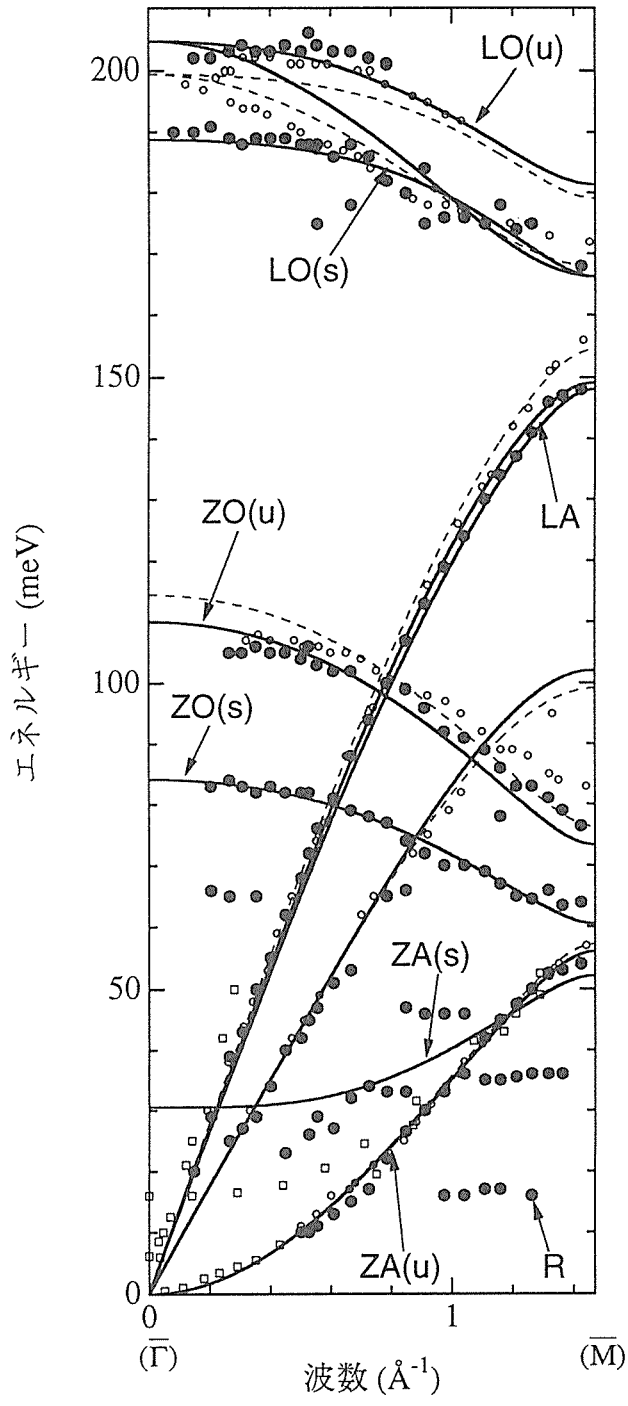


図4.17　WC(10$\bar{1}$0)上の単原子層グラファイトのフォノン分散．1500℃から自然急冷したもの。

急冷した試料では，図4.17に示したように，ブランチの数が増え更に複雑な様相を呈する。図4.17は図4.16と同様な分散を持つ ZO(s)，LO(s)，ZA(s)と示したソフト化したブランチと，ZO(u)，LO(u)，ZA(u)と表示したほとんど結晶グラファイトと変わらない分散を持つブランチとの重ね合わせになっている。さらにこの1500℃から急冷した試料を1300℃で焼鈍すると，(u)のブランチが消え初めから1300℃で作成した試料と変わらなくなる。また，1300℃で作成した試料，あるいは1500℃で処理したあと1300℃で焼鈍した試料を再度短時間1500℃に加熱して自然急冷させると，(u)のソフト化していないブランチが，強度は弱くなっているとはいえまた現れた。

さて，ソフト化したブランチとソフト化していないブランチが同時に観測された理由について考察してみよう。岩塩型 TMCの(111)面と(001)面の違いから解るように，下地の原子配列や電子的性質の違いがグラファイトのフォノンソフト化に大きな影響を与えてい

ることは間違いない。そこで，図4.18に示したように，(a)グラファイト層が少なくとも一部は2層になっていて，2層の部分の下層はソフト化するが上部層は下地との相互作用が弱いのでソフト化しない。(b)前述したようなWCの(10$\bar{1}$0)面と($\bar{1}$010)面のドメイン構造のため，どちらか一方の領域ではソフト化するが，他の領域ではソフト化しない。(c)(10$\bar{1}$0)面と($\bar{1}$010)面の少なくともどちらか一方で，単原子層グラファイトと下地の間の界面構造に，たとえば炭素が余計に偏析してくる等の温度依存性が生じている。この界面構造の違いによってグラファイト層のソフト化が影響を受ける。などのモデルが考えられる。このなかで，熱処理によりソフト化していないブランチが出たり出なかったりすることを説明するには，(a)や(b)のモデルではそれぞれ2層目のグラファイト，ソフト化しない方のドメインのグラファイトそれ自体が現れたり消えたりすることを考えなければならず多少無理がある。(c)では下地から炭素が熱により拡散してきて界面構造を変化させていると考えると，熱処理によるソフト化の変化をうまく説明できるのではないか。

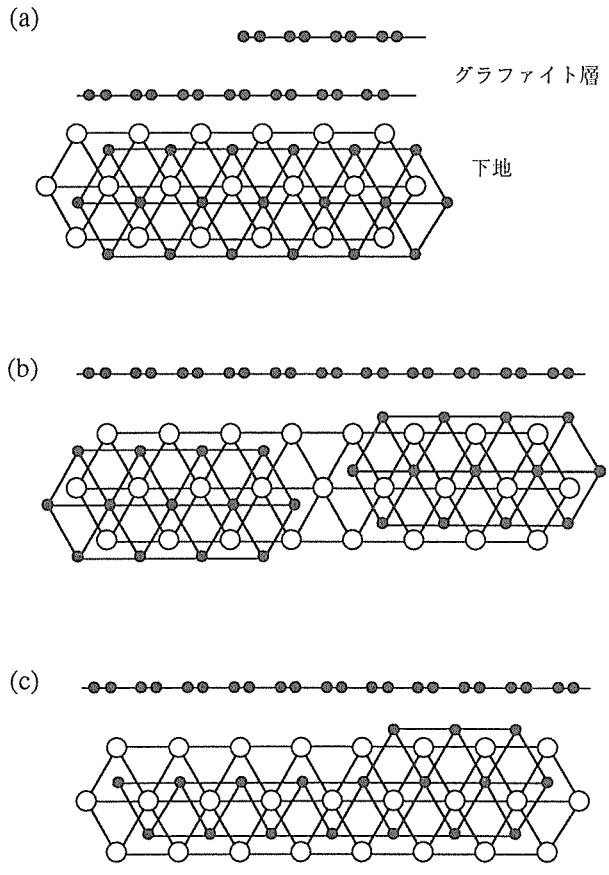


図4.18　WC(10$\bar{1}$0)上のソフト化していないグラファイト層の発現モデル。
(a)一部2層になっている。
(b)下地のドメイン構造。
(c)熱処理により界面構造が変化する。

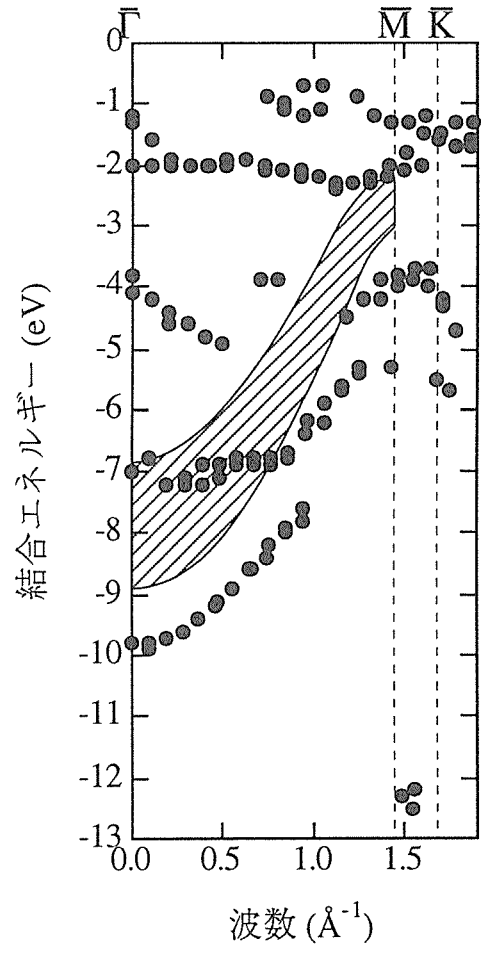


図4.19　WC(10$\bar{1}$0)上の単原子層グラファイトの電子バンド構造。斜線は結晶グラファイトのπバンド。

ARUPSを用いて1300℃作成試料および1500℃から急冷させた試料の電子バンド構造を測定したが，残念ながら両者に違いは見られなかった。結果を図4.19に示す。πバンドの$\bar{\Gamma}$点でのエネルギーは-10.0eVであり，岩塩型TMCの(111)面上のソフト化した単原子層グラファイトの値とほぼ一致する。

4.4　W偏析TiC(001)表面上の単原子層グラファイト

ここまで，IVa属，Va属TMC結晶表面上およびVIa属の炭化物であるWC表面上の単原子層グラファイトについてその性質を述べてきた。しかしWC単結晶は岩塩型構造とは違って§3.2に述べたように六方晶系のWC型構造を持ち，その清浄表面の原子配列構造も(0001)面では$\sqrt{13}\times\sqrt{13}$ (R±13.9°) 構造，(10$\bar{1}$0)面では2×2とストリークの混在構造をとるなど複雑でよくわかっていないため，岩塩型TMC上の単原子層グラファイトのデータと直接比較することができない。そこで，岩塩型WCの一つのモデルとなり

うる例としてWを偏析させたTiC(001)表面での単原子層グラファイトを調べてみた。

Wを不純物として結晶中に0.6重量%含むTiC(001)試料を超高真空中で加熱すると，1600℃での数回のフラッシュ加熱では表面へのWの偏析は認められなかったが，1700℃の加熱によりWが表面に偏析してくる[38,39]。この表面のICISSエネルギースペクトル(1 keV，Li^+入射，散乱角160°）を図4.20に，TiおよびWピーク強度の視射角依存性を図4.21にそれぞれ示す。図4.21で20°付近での立ち上がりは表面第1層の金属原子の間のシャドーイングによるものであり，45°～50°の立ち上がりは第1層目の原子が第2層目の原子を隠すシャドーイングによるものである。Wピーク強度に後者の強度増大が見られないことから，Wは第1層目にのみ多く存在していることがわかる。

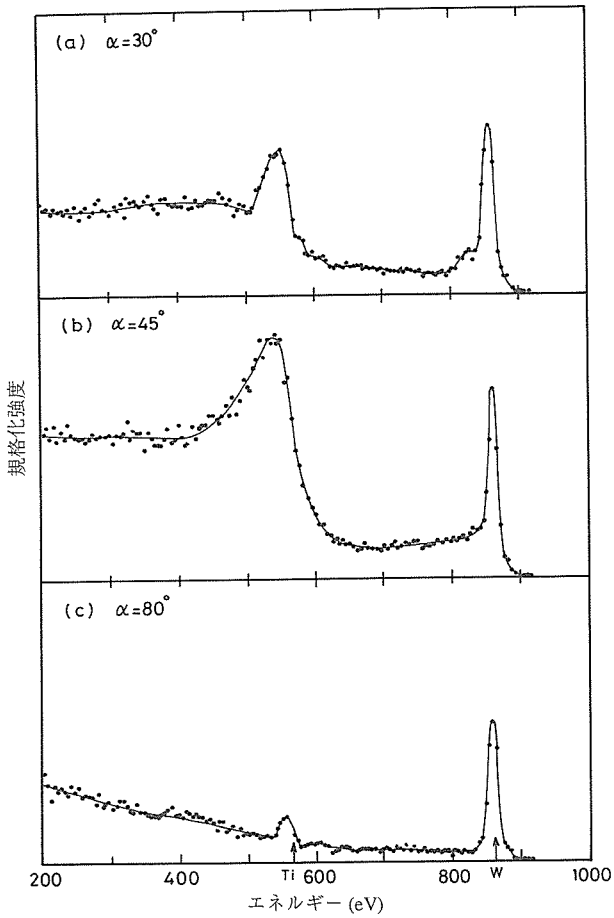


図4.20　3つの視射角αに対応するW偏析TiC(111)表面の160°散乱Li^+ICISSスペクトル。入射エネルギーは1keV.

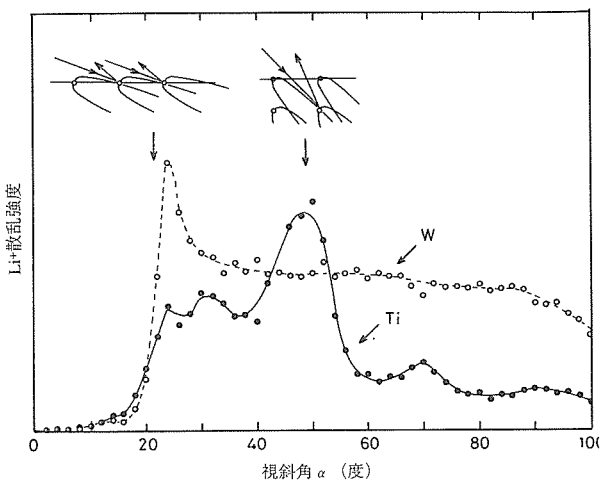


図4.21　TiおよびWピーク強度の視射角依存性。

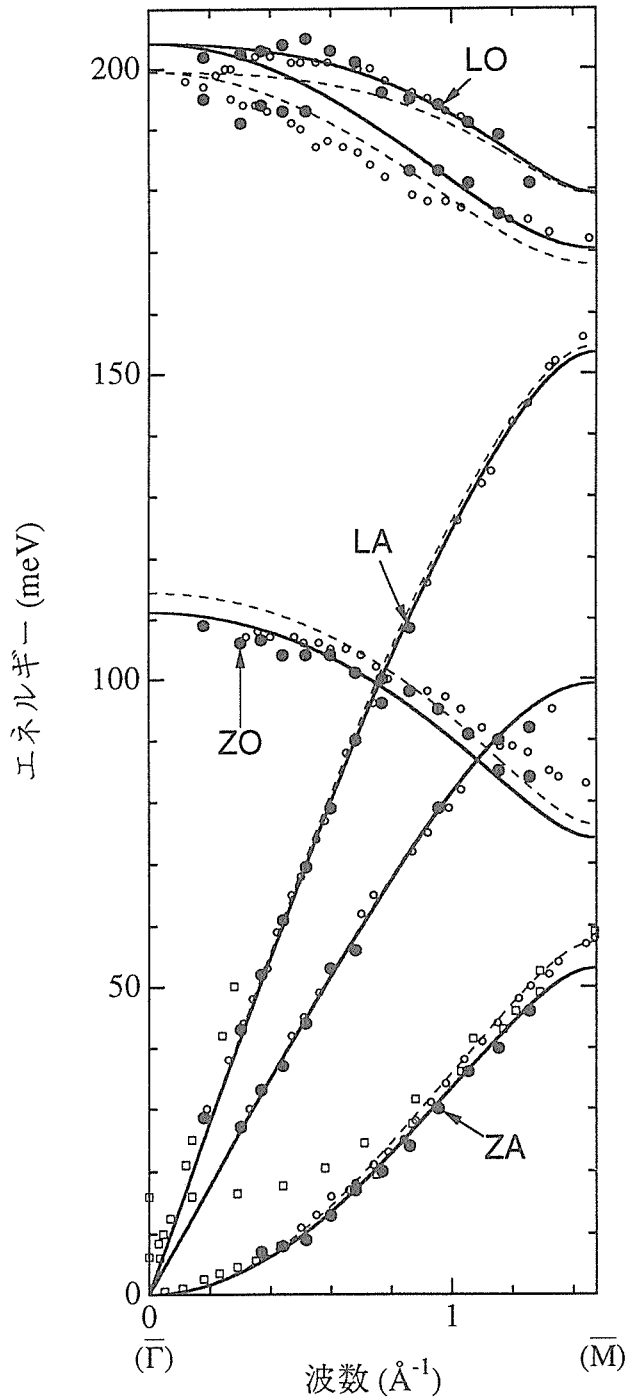


図4.22　W析出TiC(001)上の単原子層グラファイトのフォノン分散.

80°での強度比から見て，表面第1層のうち70％以上のTi原子がWに置き換わっている。物質表面の性質は表面第1層の組成，電子状態によって大きく影響されるので，このW偏析したTiC(001)表面は岩塩型構造のWC(001)表面のモデルとなり得る。しかし，格子定数は下地結晶のTiCで規定されてしまうため，表面層では歪みが多くかなりの量(20-25％）の炭素空孔が認められた。

このようにしてW偏析させたTiC(001)を1100℃に保ちエチレンに30000×10^{-4} Pa･s露出すると，LEEDパターンは図4.13と同様なパターンを示し，表面に2ドメインのグラファイト層が形成された。W偏析のないIVa属TMC(001)清浄表面ではグラファイト層を形成するために1000000×10^{-4} Pa･sもの露出が必要で，できたグラファイト層も方位がそろっておらずリング状のLEEDパターンを示していたことを考えると，明らかにW偏析によってこの表面の反応性が増し，むしろVa属TMCに近い性質を示すようになったことがわかった。この単原子層グラファイトのフォノン分散の測定結果を図4.22に示す。Va属TMC(001)面上のグラファイトと同様にあまり結晶グラファイトから変化していない分散を示す。

W添加TiC結晶は，NbC，TaCよりも融点が低いため質の良い結晶ができ，また表面を安定化させる単原子層グラファイトもWを表面に偏析させることで無添加のTiCにくらべでき易くなるので，電界放射冷陰極として応用する場合に好都合な点が多いと考えられる。

4.5 気体の分子状吸着

4.5.1 WC(10$\bar{1}$0) 上への酸素吸着

2×2とc軸方向に伸びるストリークの混じったLEEDパターンを示すWC(10$\bar{1}$0) 清浄表面へ室温で酸素を吸着させていったときの鏡面反射条件のHR-EELSスペクトルを図4.23に示す。鏡面反射条件では双極子散乱が電子エネルギー損失の主な部分を占めるので[40]，表面垂直方向の電気双極子が活性であるような振動モードのみが観測される。露出の初期段階（0.5×10^{-4} Pa･s）では120meVに酸素分子の伸縮振動ピークが現れ，これが吸着量の増加と共に125meVに僅かにシフトする。このエネルギーシフトは吸着子間の双極子－双極子相互作用によるものであろう。露出量が1×10^{-4} Pa･sを越えると105meVと65meVに新たなピークが現れる。これらは，別な吸着状態の酸素分子のそれぞれ伸縮振動，および変角振動であると考えられるが，65meVの振動モードについては解離吸着した酸素原子の振動である可能性もある。初めに現れる120meVの振動数を持つ酸素分子は，対応する変角振動が観測されていないことから，表面に垂直に立って吸着しているが105meVの振動数を持つ酸素分子はもし65meVが本当に変角モードであるとすると傾いて吸着している分子種に対応する。酸素分子の気相での振動数196meVに比べ，WC(10$\bar{1}$0) 上に吸着した酸素分子の振動数はおおきく低下しており，酸素分子内の結合が弱化している。Cr，Pt，Ag

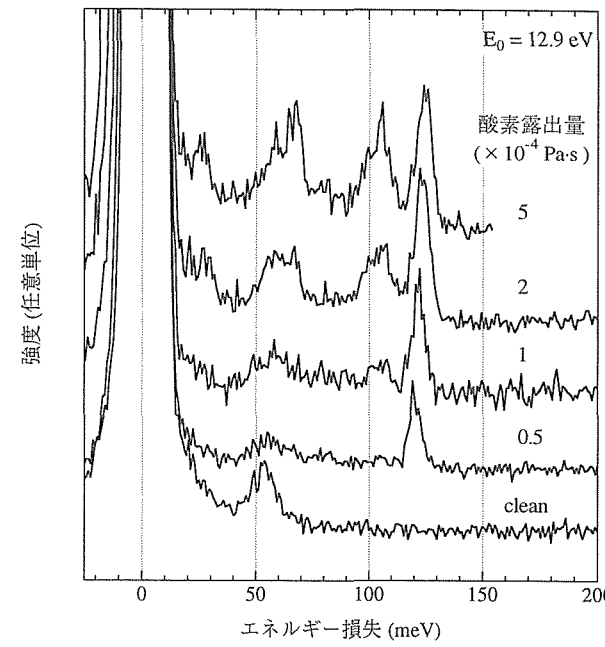


図4.23　室温におけるWC (10$\bar{1}$0)上の酸素吸着。

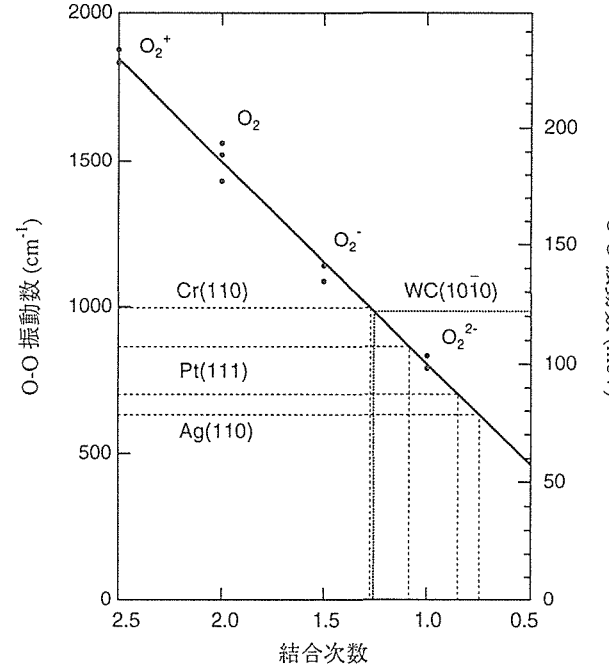


図4.24　酸素分子の伸縮振動数と結合次数の関係。

等他の純金属表面でも低温での酸素吸着時に分子状吸着子が見つかっているが[41-43]，室温での分子状吸着はあまり報告されていない。純金属上の低温酸素分子吸着でもやはり伸縮振動のソフト化が報告されており，下地から酸素分子への電荷移動によって酸素のπ^*軌道が占有され，酸素分子内部の結合が弱まるためであると説明されている。図4.24に移動電子数と伸縮振動数の関係を示すが，これによるとWC上に吸着した酸素分子の場合分子1個当り1.5個の電子が移動している（結合次数にすると1.25重結合）ことに相当する。

4.5.2　NbC(111)上へのCO，N_2，O_2の吸着

図4.25に室温でのNbC(111)上へのCO吸着のHR-EELS鏡面反射スペクトルを示す。0.5×10^{-4} Pa・sまでは63meVと74meVにCとOの解離した原子状吸着子に対応するピークが現れ，1×10^{-4} Pa・sを越えると163meVにCO分子の伸縮振動と思われる新たなピークが現れる。65meVの大きなピークは解離した酸素原子の振動モードあるいはCO分子と下地金属との間の伸縮振動モードであろう。10×10^{-4} Pa・s以上では243meVに新たなCO伸縮振動モードが現れ，163meVの分子とは別の吸着サイトへの吸着が始まる。163meVの分子は，その振動数からみて3回対称のホロウサイトに吸着しているものと考えられる。いずれもCOの変角モードの振動が観測されないことから，分子は表面に垂直に立って吸着している。163meVというCO伸縮振動は気相（266meV）に比べ著しくソフト化しているが，これはCOの5σから下地への電子流出とCOπ^*への電子流入のいわゆるブライホルダー機構[44]によって説明される。ただし，Ni等の純金属に比べNbC(111)上ではソフト化の度合は大きく，アルカリ金属で修飾された金属表面でのCOのソフト化に近い値[45-47]となっている。

図4.26には室温でのN_2吸着結果を示す。この場合，室温の吸着ではピークは73meVに一本しか現れず，30×10^{-4} Pa・sの吸着量で飽和している。振動数からみると，3回対称ホロウサイトへ原子状に解離吸着しているものと考えられる。

図4.27に室温でNbC(111)へ酸素吸着させたときの鏡面反射HR-EELSスペクトルを示す。1×10^{-4} Pa・s以下では61～65meVに解離した原子状酸素の振動モードが現れる。それを越えると122meVと89meVに酸素分子のそれぞれ伸縮振動，変角振動に対応するピークが現れ，約$10\sim20\times10^{-4}$ Pa・sで飽和している。変角振動が鏡面反射条件で観測できることから，分子は傾いて吸着していると考えられる。この分子状吸着酸素の振動数はWC(10$\bar{1}$0)上の吸着子とほぼ同様のソフト化を示しており，かなり大きな電荷移動が起こっていることを示唆する。

分子状吸着が起こる前に原子状の解離吸着が起こっ

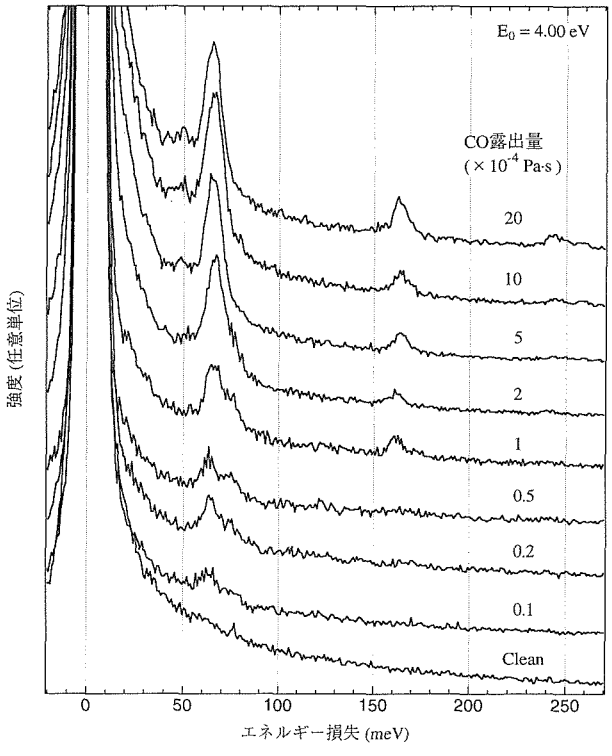


図4.25　NbC(111)上へのCO露出のHR-EELSスペクトル。

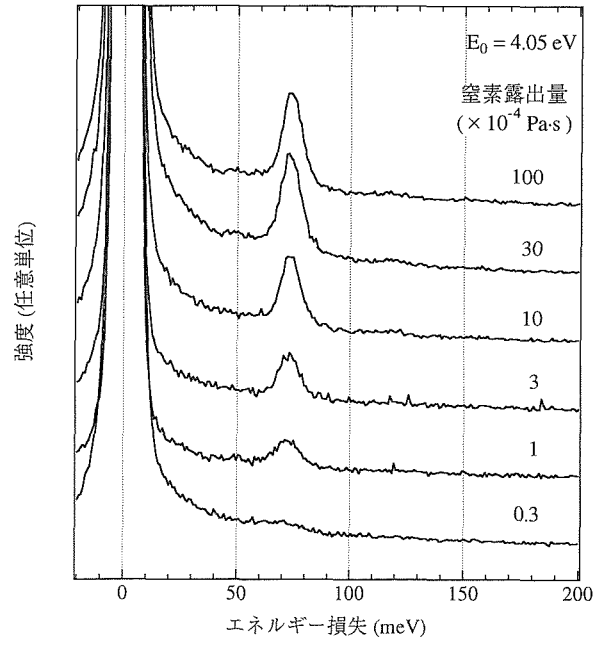


図4.26　NbC(111)上への窒素露出のHR-EELSスペクトル。

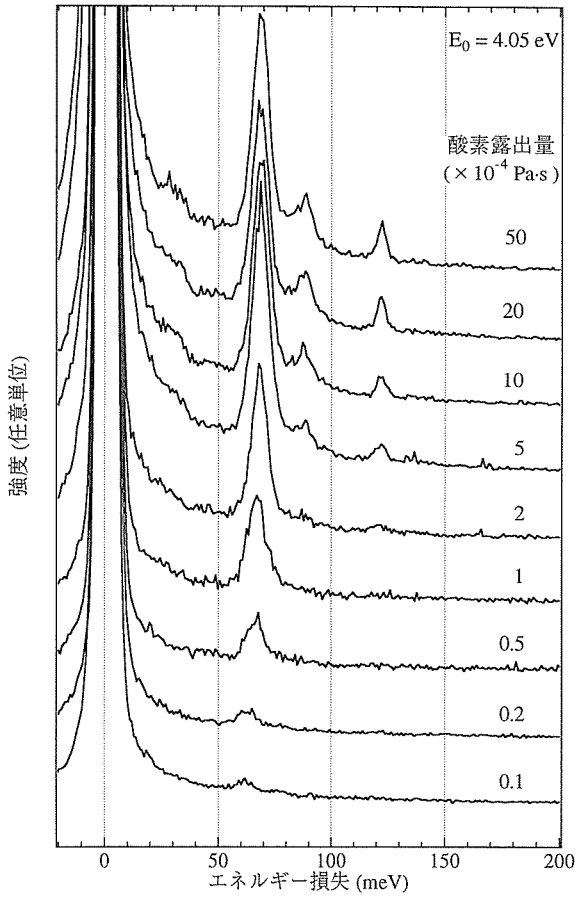


図4.27　NbC(111)への酸素吸着。

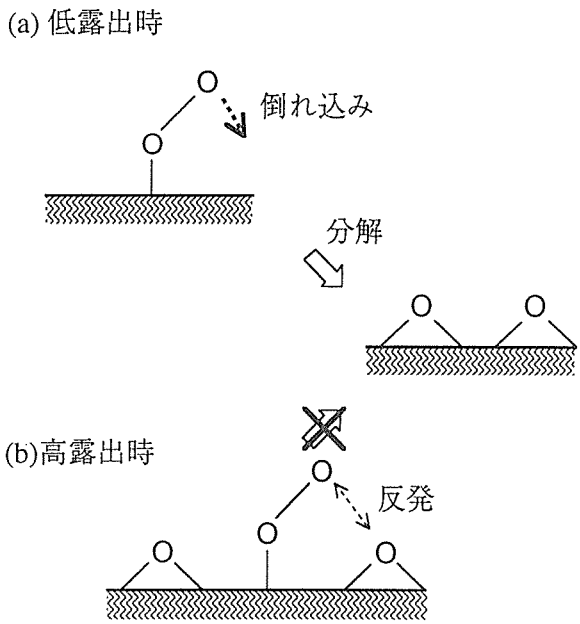


図4.28　NbC(111)上での分子状酸素吸着機構のモデル。

ていることから，この表面での酸素吸着過程について図4.28に示したようなモデルが考えられる。すなわち，原子状吸着子がない初期段階では吸着した分子がすぐに倒れて解離するのに対し，ある程度原子状吸着子で

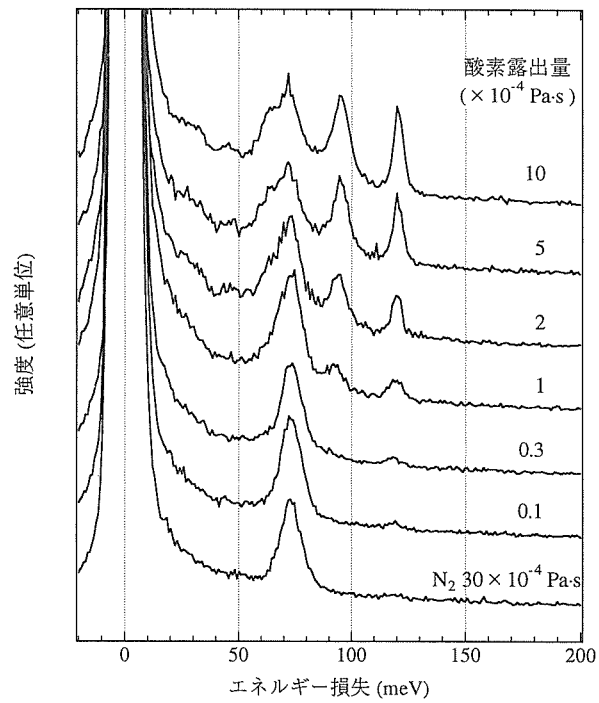


図4.29　窒素飽和NbC(111)上への酸素露出のHR-EELSスペクトル。

サイトが覆われると分子の倒れ込みが出来なくなって傾いたまま分子状に吸着している，というモデルである。これを確かめるために，あらかじめN_2を30×10^{-4} Pa·s露出して飽和させた表面に更に酸素を露出する実験を行った。図4.29に結果を示すが，酸素吸着の初期段階から分子状の吸着種を示す振動（120meVと95meV）が観測された。変角振動モードの振動数が酸素のみ吸着した場合の値（89meV）とかなりずれているのは，隣の吸着子（この場合は窒素原子）との間にある程度相互作用があることを示し，図4.28のモデルを支持するものである。

参考文献

1）T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa and C. Oshima, Phys. Rev. Lett. **64**, 768(1990).

2）T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa and C. Oshima, Phys. Rev. B **42**, 1146 (1990). (Erattum: Phys. Rev. B 43, 12060 (1991).

3）T. Aizawa, R. Souda, Y. Ishizawa, H. Hirano, T. Yamada and C. Oshima, Surf. Sci. **237**, 194 (1990).

4）T. Aizawa, Y. Hwang, W. Hayami, R. Souda, S. Otani and Y. Ishizawa, Surf. Sci. **260**, 311 (1992).

5）相澤　俊，表面科学　**11**，398 (1990).

6）相澤　俊，石沢芳夫，炭素 155，335 (1992).

7) Y. Hwang, T. Aizawa, W. Hayami, S. Otani, Y. Ishizawa and S. J. Park, Solid State Commun. **81**, 397 (1992).

8) Y. Hwang, T. Aizawa, W. Hayami, S. Otani, Y. Ishizawa and S. J. Park, Surf. Sci. **271**, 299 (1992).

9) J. P. Coad and J. C. Rivière, Surf. Sci. **25**, 609 (1971).

10) M. Eizenberg and J. M. Blakely, Surf. Sci. **82**, 228 (1979).

11) D. W. Goodman, R. D. Kelley, T. E. Madey and J. T. Yates, Jr. J. Catal. **63**, 226 (1980).

12) R. Rosei, S. Modesti, F. Sette, C. Quaresima, A. Savoia and P. Perfetti, Solid State Commun. **46**, 871 (1983).

13) R. Rosei, M. De Crescinzi, F. Sette, C. Quaresima, A. Savoia and P. Perfetti, Phys. Rev. B **28**, 1161 (1983).

14) L. Papagno and S. Caputi, Phys. Rev. B **29**, 1483 (1984).

15) R. Rosei, S. Modesti, F. Sette, C. Quaresima, A. Savoia and P. Perfetti, Phys. Rev. B **29**, 3416 (1984).

16) C. F. McConville, D. P. Woodruff and S. D. Kevan, Surf. Sci. **171**, L447 (1986).

17) L. Papagno, M. Conti, L. S. Caputi, J. Anderson and G. J. Lapeyre, Surf. Sci. **219**, L565 (1989).

18) J. Nakamura, H. Hirano, M. Xie, I. Matsuo, T. Yamada and K. Tanaka, Surf. Sci. **222**, L809 (1989).

19) J. C. Hamilton and J. M. Blakely, Surf. Sci. **91**, 199 (1980).

20) D. G. Castner, B. A. Sexton and G. A. Somorjai, Surf. Sci. **71**, 519 (1978).

21) F. J. Himpsel, K. Chrisstmann, P. Heimann, D. E. Eastman and P. J. Feibelman, Surf. Sci. **115**, L159 (1982).

22) N. A. Kholin, E. V. Rut'kov and A. Y. Tontegode, Surf. Sci. **139**, 155 (1984).

23) N. R. Gall', S. N. Mikhalov, E. V. Rut'kov and A. Ya. Tontegode, Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) 27, 2351 (1985) [Sov. Phys. Solid State **27**, 1410 (1985)].

24) H. Zi-pu, D. F. Ogletree, M. A. Van Hove and G. A. Somorjai, Surf. Sci. **180**, 433 (1987).

25) C. Oshima, M. Aono, T. Tanaka, S. Kawai, S. Zaima and Y. Shibata, Surf. Sci. **102**, 312 (1981).

26) M. Aono, C. Oshima, S. Zaima, S. Otani and Y. Ishizawa, Jpn. J. Appl. Phys. **21**, L670 (1982).

27) R. Souda, T. Aizawa, S. Otani and Y. Ishizawa, Surf. Sci. **232**, 219 (1990).

28) W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, S. Otani and Y. Ishizawa, Surf. Sci. **276**, 299 (1992).

29) W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, S. Otani and Y. Ishizawa, Phys. Rev. B **47**, 13752 (1993).

30) M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, Advan. Phys. **30**, 139 (1981).

31) C. T. Chan, K. M. Ho and W. A. Kamitakahara, Phys. Rev. B **36**, 3499 (1987).

32) C. T. Chan, W. A. Kamitakahara, K. M. Ho and P. C. Eklund, Phys. Rev. Lett. **58**, 1528 (1987).

33) J. -C. Charlier, X. Gonze and J. -P. Michenaud, Phys. Rev. B **43**, 4579 (1991).

34) K. Kobayashi, Y. Souzu, N. Isshiki and M. Tsukada, Appl. Surf. Sci. **60/61**, 443 (1992).

35) H. Itoh, T. Ichinose, C. Oshima, T. Ichinokawa and T. Aizawa, Surf. Sci. **254**, L437 (1991).

36) Y. Ishizawa, T. Aizawa and S. Otani, Appl. Surf. Sci. **67**, 36 (1993).

37) P. M. Stefan, M. L. Shek, I. Lindau, W. E. Spicer, L. I. Johansson, F. Herman, R. V. Kasowski and G. Brogen, Phys. Rev. B **29**, 5423 (1984).

38) R. Souda, W. Hayami, T. Aizawa, S. Otani and Y. Ishizawa, Surf. Sci. **303**, 179 (1994).

39) R. Souda, W. Hayami, T. Aizawa, S. Otani and Y. Ishizawa, Surf. Sci. in press.

40) H. Ibach and D. L. Mills, "Electron Energy Loss Spectrocvopy and Surface Vibrations" (Academic Press, New York, 1982).

41) J. L. Gland, B. A. Sexton and G. B. Fisher, Surf. Sci. **95**, 587 (1980).

42) B. A. Sexton and R. J. Madix, Chem. Phys. Lett. **76**, 294 (1980).

43) N. D. Shinn and T. E. Madey, Surf. Sci. **176**, 635 (1986).

44) G. Blyholder, J. Phys. Chem. 68, 2772 (1964) and J. Phys. Chem. **79**, 756 (1975).

45) R. A. dePaola, J. Hrbek and F. M. Hoffmann, J. Chem. Phys. **82**, 2484 (1985).
46) L. Zhu, S. Bao, C. Y. Xu and Y. B. Xu, Surf. Sci. **260**, 267 (1992).
47) H. P. Bonzel, J. Vac. Sci. Technol. A **2**, 866 (1984).

5.　イオンと固体表面との相互作用

5.1　はじめに

低速イオンと固体表面との相互作用はイオン種や表面の電子状態によって全く異なった様相を呈し，見かけ上極めて複雑な現象である。これはイオンが点電荷ではなく内部電子構造を有する複合粒子であり，表面の電子系と多彩な相互作用をするためである。粒子－表面間の電子の授受の問題は，特に粒子の運動エネルギーが100eV 以下の超低エネルギー領域においては，反応や触媒等，表面化学の諸問題とも密接に関係しており，興味深い研究対象である。しかし，このように粒子の運動と電子状態の変化が複雑に絡み合った表面の動的量子過程は，研究がまだ緒についた段階であり，現象の解明や実験手法の開発等，解決すべき問題が数多く残されている。

この研究課題はまた，イオンを用いた種々の表面解析手法の基礎としても極めて重要である。例えば，希ガスイオンは固体表面において極めて高い確率で電子を捕獲して中性化されるため，固体内部から散乱されたイオンはほとんど完全に中性化される。したがって，希ガスイオンを用いた低速イオン散乱分光法（ISS）は最も固体表面に敏感な手法として表面の組成分析や構造解析に用いられてきた[1]。また，二次イオン質量分析法（SIMS）[2] やイオン中和分光法（INS）[3]，あるいは光や電子による刺激脱離法（PSD, ESD）等により，表面に存在する微量元素の分析や表面の電子状態の解析等が行われている。このようにイオンを用いた表面解析手法が実用化されているにも関わらず，実際にイオンが固体表面でどのように電子系と相互作用しているかということに関してはあまり多くのことがわかっていないのが現状である。本研究は，このような表面電子系とイオンとの相互作用の素過程に関する知見をさらに深めることにより，新しい表面解析手法の可能性を探索することを目的に行われた。その結果，次節以下で詳述するように，低速の（重）水素イオン散乱を用いた，全く新しい表面結合状態解析手法が開発され，この手法を固体表面におけるいくつかの未解決の問題に適用して成功を収めたのでここに報告する[4-7]。

5.2節では He^+ 散乱との比較から，H^+（あるいは D^+）イオンに特徴的な中性化の機構について述べる。さらに5.2節で得られた結果に基づき，D^+ 散乱を用いたアルカリ吸着子と下地表面との結合状態の解析例を5.3節で，また金属，半導体表面上でのアルカリ吸着子の触媒促進効果について5.4節で述べる。最後に，金属，半導体表面におけるアルカリハライドの成長様式の解析結果について5.5節で述べる。

5.2　重水素イオンの中性化と非弾性散乱

イオンの固体表面における運動は表面電子状態の変化を誘導し，その変化は再びイオンの運動にフィードバックされる。従って，イオン－表面間の電子交換には電子励起等の非断熱過程としての側面が常に付随する。本節ではまずはじめに，比較的よく研究されている He^+ イオン散乱の場合を例にとって多様な相互作用の素過程を概観しておきたい。イオンと表面との相互作用を記述する際，イオンの軌道を（ｉ）入射軌道，（ii）衝突，（iii）出射軌道に分類する事がよく行われる。この際，イオンは入射軌道あるいは出射軌道で電子を捕獲して中性化されるが，その機構として図5.1(a)の共鳴中性化と(b)の Auger 中性化が存在することがよく知られている。一方，入射軌道で中性化されたイオンは衝突過程で図5.1(c)のように再びイオン化される（再イオン化）ことが可能である[8]。再イオン化は衝突の際に形成される準分子状態における電子昇位機構によって起こっていることが詳細な理論的[9]および実験的[10]研究によって明らかにされている。この際，再イオン化には電子励起が伴うためイオンの非弾性散乱という側面も合わせ持つ。さらに，図5.1(d)のようにイオンの荷電状態は変化せずに表面の電子－正孔対が励起される事によるイオンの非弾性散乱も存在し，この場合にも衝突過程における電子昇位が重要な寄与をしていると考えられている[10]。

H^+ あるいは D^+ は最も単純なイオンでありながら，He^+ と比べた場合，あまり多くのことがわかっていない。図5.2に例として Pt(111) 表面から散乱された(a) He^+ イオンと(b) D^+ イオンのエネルギースペクトル（E_0＝500eV）を示す。ここで横軸上の矢印はイオンと標的原子との弾性二体衝突の結果として期待されるエネルギー位置である。He^+ のエネルギースペクトルには最表面の Pt 原子からの散乱に基ずく表面ピークが現れるが，D^+ のそれには表面ピークは存在せず，散乱 D^+ は広がったエネルギー分布を持つ。ここではこれを表面ピークに対して“バックグラン

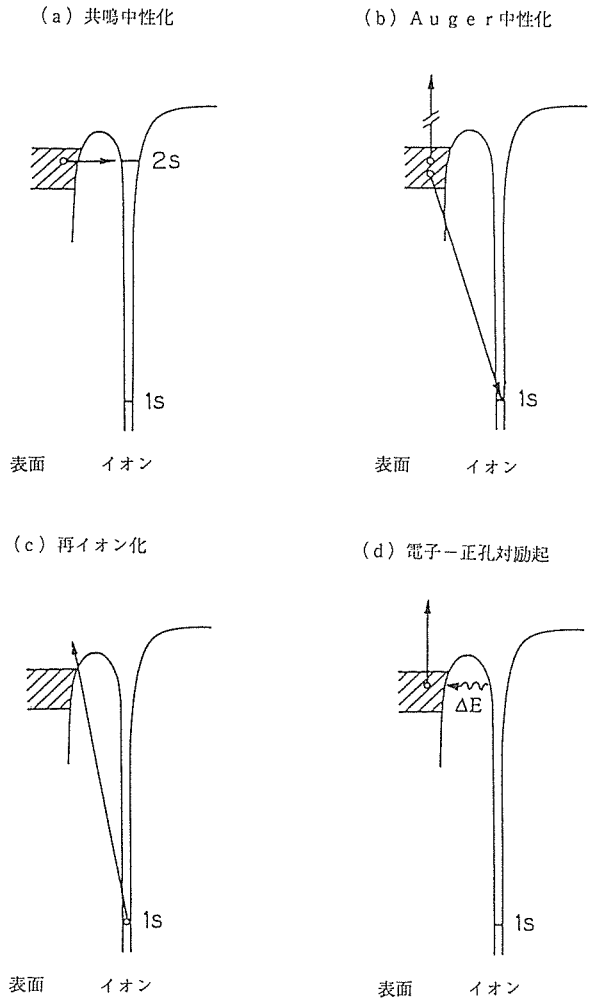


図5.1　イオン散乱におけるさまざまな電子遷移機構。

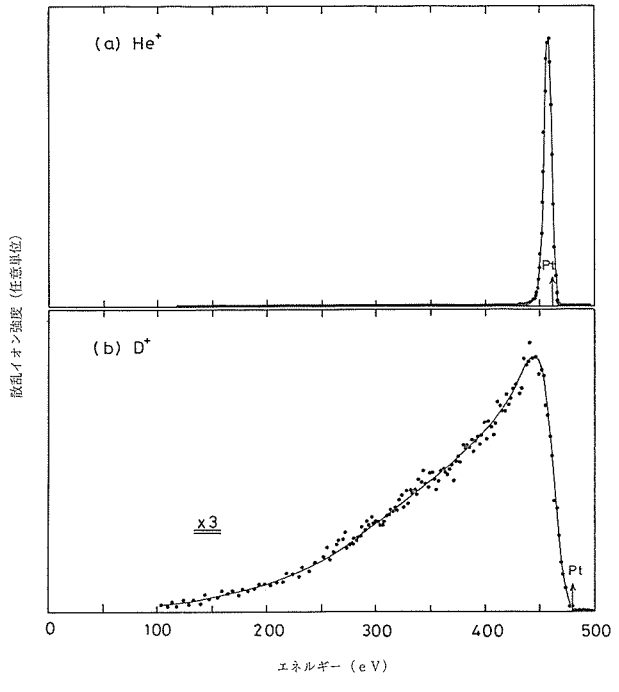


図5.2　Pt (111)清浄表面に(a)He^+と(b)D^+のイオン（E_0＝500eV）を入射し，散乱されたイオンのエネルギースペクトルを測定したもの。

ド”と呼ぶことにする。このようなスペクトルの顕著な相違は D^+（1s:-13.6eV, 2s:-3.4eV）が He^+（1s:-24.6eV, 2s:-4.7eV）と類似した電子構造を有し，図5.1に示された電子遷移が He^+ の場合と同様に起こり得る事を考慮すると一見不可解な結果である。エネルギースペクトルにこのような顕著な相違が存在することは以前から他の研究者により指摘されていたが[11]，その原因についてはごく最近，筆者らによる解析がなされるまでは未解決の問題として残されてきた。我々は，このような H^+ あるいは D^+ イオンに特徴的な電子交換の機構を明らかにするため，電子状態の異なる種々の固体表面で系統的に D^+ イオン散乱の実験を行ってきた[12]。ここで D^+ を用いたのは化合物表面や吸着表面で異なった標的原子からの散乱をエネルギー的に区別しやすいためであり，H^+ を用いた場合にも同じ結果が得られる事を強調しておく。図5.2のスペクトルに関して言えば，表面ピークは図5.3に模式的に示したように最表面原子とのただ一回の直衝突により大角散乱されたイオンのうち，中性化を免れて生き残ったものである。一方，バックグランドはイオンがいったん固体内に侵入し，下地表面の原子により多重散乱された後に表面から射出されたものに帰着される。さらに，D^+ イオンと中性の D^0 原子のビームを用いた実験を行ったところ，バックグランドが一度中性化された D^+ の再イオン化（$D^+ \rightarrow D^0 \rightarrow D^+$）によるものであることが見いだされた[12]。バックグランドあるいは再イオン化については後ほど詳しく述べることとし，本節では表面ピークに着目して議論を進める。

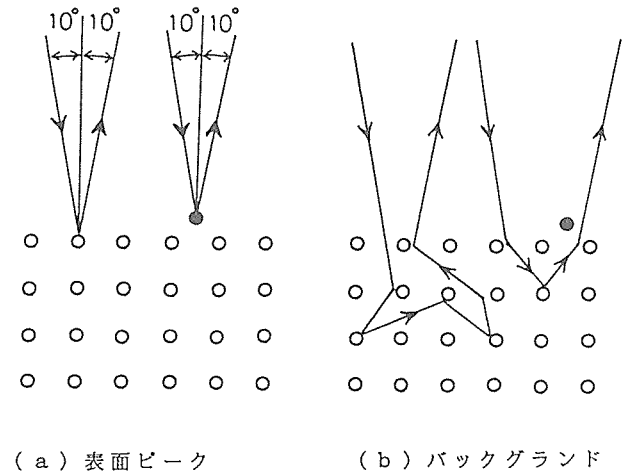


図5.3　イオンの固体表面における散乱軌道を模式的に示したもの。表面ピークは最表面原子との一回衝突に，バックグランドは固体内原子との多重散乱に帰着される。

図5.4(a)は BaF_2(111)表面から散乱されたD^+イオン（E_0=100eV）のエネルギースペクトルである[12]。Baあるいは F 原子から散乱された D^+ は顕著な表面ピークを形成することがわかる。また，各々の表面ピークは弾性散乱によるピーク A と非弾性散乱によるピーク B から構成される。BaF_2(111)表面では He^+ 散乱と D^+ 散乱のいずれのスペクトルにも顕著な表面ピークが現れ，図5.2の結果とは極めて対照的であることに注目すべきである。図5.4(a)の表面を電子ビーム照射すると表面の F 原子が脱離し，金属的な Ba 表面が形成される。この表面では図5.4(b)に示したように表面ピーク強度が(a)の約1/100程度まで減少する。さらに，この表面に酸素を露出すると［図5.4(c)］散乱 D^+ 強度は回復し，Ba と O に対応する表面ピークが現れる。ここでロスピーク B に着目すると，(a)では ピーク A から約10eV 低エネルギー側に現れていたのに対し，(c)では約6eV の位置にシフトする。このエネルギーロスの値は近似的に BaF_2 と BaO のバンドギャップの値に対応し，図5.1(d)に示した電子－正孔対励起によるロスであると考えられる。この一連のエネルギースペクトルの変化から，D^+ 散乱における表面ピークの出現と標的原子の結合状態とが密接に関係している事が示唆される。

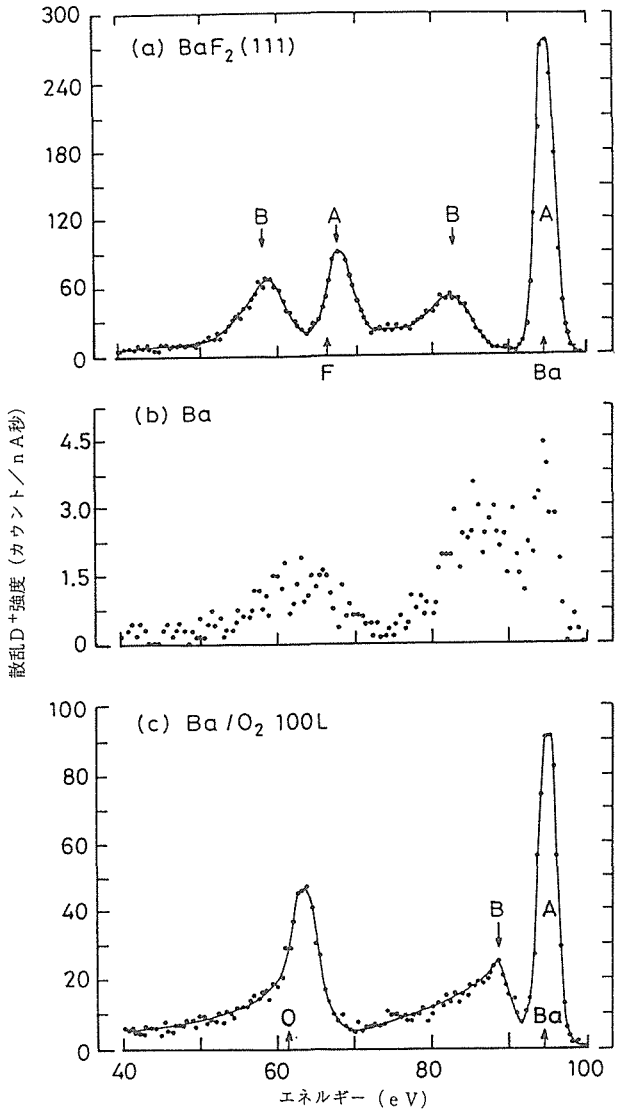


図5.4　E_0=100eV の D^+ のイオンを(a)BaF_2(111)表面，(b)金属 Ba 表面，および(c)酸素吸着した Ba 表面に入射したときに得られるエネルギースペクトル。

この仮説は多くの固体表面における D^+ 散乱の実験結果から確かめられている[12]。即ち，ほぼ完全なイオン結合を有すると思われるアルカリハライドやアルカリ土類ハライド（例えば NaCl, NaI, KF, KI, RbCl, CsCl, $SrCl_2$）からの散乱では顕著な表面ピークが常に観測され，He^+ 散乱の場合と類似のエネルギースペクトルが得られたのに対し，金属［Ag, Ta(111), W(110), Pt(111), TiC(111)等］あるいは共有結合性を有する物質［ダイアモンド，グラファイト，Si(100), Ge(100), SiO_2, $MnCl_2$, $CoCl_2$等］から散乱された D^+ のエネルギースペクトルには表面ピークがほぼ完全に消失している事が明かとなった。

このように，金属や共有結合性物質の表面で効率的におこる D^+ の中性化は図5.5に模式的に示した機構によるものと考えられる[4,7]。D^+の 1s 準位は通常価電子帯の底付近に位置している。しかし，表面近傍では（ i ）鏡像効果あるいは（ ii ）準分子状態における電子昇位機構のため 1s 準位が上方にシフトし，D^+ が表面からある距離まで接近すると表面の価電子帯との間で共鳴条件が満足されてイオンの中性化がおこる。この際，前者は表面からやや離れた領域（>2Å）でのみ有効であるのに対し，後者は主に衝突過程でおこる。このように 1s 準位に大きな昇位が起こる事が図5.5の中性化において本質的に重要であり，本稿ではこの中性化を図5.1(a)の共鳴中性化（$D^+ \rightarrow D^*$）と区別するため衝突中性化($D^+ \rightarrow D^0$)と呼ぶことにする。1s 準位の昇位が実際に衝突過程でおこっていることは，再イオン化や電子－正孔対励起が D^+ 散乱で観測されたことから実験的にも確かめられる。

衝突中性化の確率は衝突の持続時間(数フェムト秒)の間に 1s ホールがバンド内にいかに効率的に拡散できるかで決まる。(ホールのバンド内への拡散はバンド幅Wに依存し，その寿命は $\tau = \hbar/W$ で与えられる。)この際，衝突中性化を特徴ずけるもう一つの重要な因子は，D1s 軌道が空間的に局在している（～0.5Å）という事実である。このため，中性化は D^+ がかなり表面に接近したときにおこり，また標的となる原子と

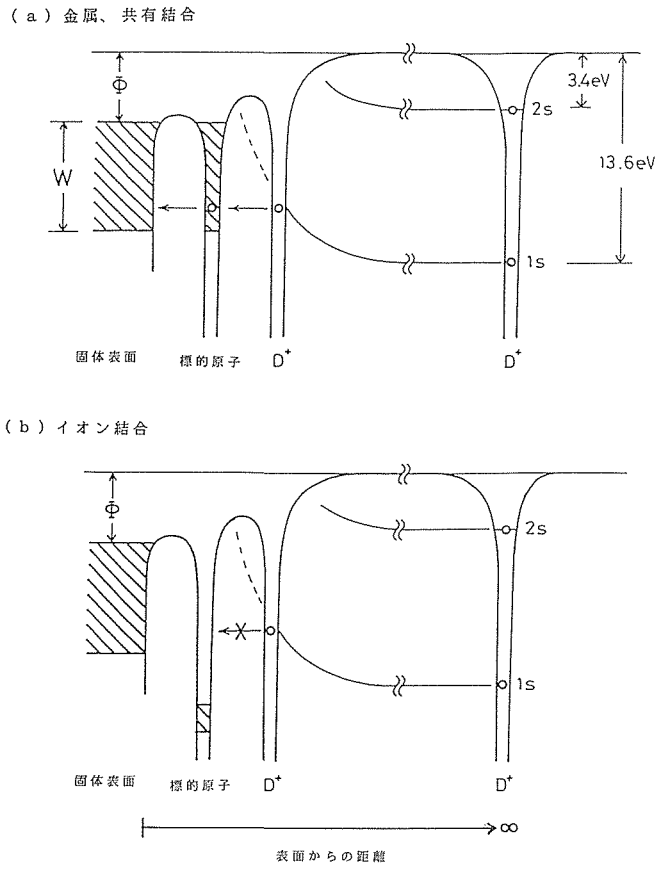


図5.5　D^+ のイオンの衝突中性化。標的原子が(a)中性化(b)イオンかで 1s ホールの拡散の様子が顕著に異なる。

その配位子との局所的な電子状態が主に寄与する。従って，図5.5(a)に示したように，標的原子がその配位子と（吸着子の場合は下地表面と）金属結合あるいは共有結合している場合には上述したホールの拡散が容易に起こる事から D^+ は高い確率で中性化され，結果として表面ピークが消失すると考えられる。これに対して，図5.5(b)のように標的原子がイオン化していると 1s ホールの拡散が妨げられ，イオンの中性化が抑えられる。このようにして，D^+ イオンの中性化と表面の結合状態との関係が説明可能である。He^+ 散乱においてもこのような衝突中性化が起こっていることが確かめられているが[13]，その寄与は D^+ 散乱に比べるとはるかに小さい。これは，1s 準位が He^+ では D^+ に比べてエネルギー的に11eV も深いため，He^+ 散乱では昇位した 1s 準位の共鳴条件が満足される時間が D^+ 散乱に比べて短く，衝突中性化が効率的には起こりにくいためだと考えられる。以上の議論に基づくと，D^+ イオンの中性化と非弾性散乱から固体最表面原子の結合状態の解析が可能である。次節ではこの手法の適用例について述べる。

5.3　D^+ 散乱を用いたアルカリ吸着表面の結合状態の解析

固体表面における異種原子の吸着には電子の移動が伴い，結合にイオン性が生ずることは周知の事実である。ところがこの種の問題は多くの場合，現在でも議論が混沌としている。その典型例がアルカリ吸着の問題であろう。金属表面にアルカリ原子が吸着すると仕事関数の減少や表面の化学活性の増大等，応用上重要な性質が発現する事がよく知られている。この問題はすでに1930年代に Gurney により量子力学的な考察が行われており[14]，低被覆率ではアルカリ原子がその価電子を大部分表面側に移してほとんどイオン化して吸着していると考えられてきた[15]。ところが最近の石田，寺倉による，ジェリウムや Al 表面におけるアルカリ吸着層の電子状態の計算結果によると[16]，アルカリの価電子と表面の軌道との混成効果により電子分布は吸着子と表面の中間領域で増大するが，吸着子を中心とした原子半径程度の球内の全電子数は吸着の前後でほとんど変わらないことが指摘された。このような電子分布の偏りによっても大きな双極子能率が誘導され仕事関数の減少が起こる。実験的には光電子分光法（PES）[17-19]や準安定原子脱励起分光法（MDS）[20]を用いて吸着アルカリの s 電子の検出が試みられているが，特に低被覆率で PES と MDS との間には結果に著しい食い違いが存在する事が知られている。一方，アルカリ原子は従来，下地表面とは反応しないで吸着すると考えられてきたが，ごく最近になって，Al(111)や Au(111)のような最密表面でも吸着アルカリと下地表面との合金化がおこっていることが指摘されており[21,22]，アルカリ吸着の問題はさらに複雑化する様相を呈している。

半導体表面におけるアルカリ吸着の問題は金属表面以上に多くの事柄について議論が混沌としている。ここでこれらの問題をすべて網羅する事は紙面の都合上不可能であるので他書にゆずる事とし[23-25]，本節ではアルカリ吸着子と下地表面との結合状態の話題を中心にして議論を進める事にする。半導体表面，特に Si(100)表面でのアルカリ吸着子の荷電状態に関しては多くの理論的考察がなされているが[24,25]，中性でほとんど電子が移動していないという結果から，ほぼ完全にイオン化しているというものまで存在し，収拾のつかない状況にある。いずれの計算結果も吸着子と下地表面との間に電子分布の極大が存在するというコンセンサスは得られているものの，この電子をアルカリ吸着子と Si のダングリングボンドのいずれに帰着させるかという点に混乱が生じている。

このようなアルカリ吸着子の荷電状態に関する混沌は結局のところ，吸着子と下地表面との結合のイオン性あるいは共有結合性が明確に定義されていないためであると考えられる。前節で述べたD^+イオンの衝突中性化は，まさに標的原子のイオン性の定義を与えるものであり，また電子ー正孔対励起による非弾性散乱からは，標的原子に配位する原子種に関する情報が得られる。以下では，遷移金属あるいは半導体表面上のアルカリ単原子層の結合状態の解析例について述べる[4,5,7]。

Si(100)2x1清浄表面に0.2ML（1.4×10^{14}個/cm²）のCsを吸着した場合に得られたD^+（$E_0=100$eV）のエネルギースペクトルを図5.6(a)に実線で示す。また，Pt(111)1x1清浄表面に同量のCsを吸着して得られた結果（入射イオン強度で規格化してある）が図5.6(b)に実線で示されている。前述したようにSi(100)及びPt(111)清浄表面ではD^+はほぼ完全に中性化されてエネルギースペクトルには表面ピークやバックグランド等何も現れなかったが，Cs吸着子の存在によりD^+収率は著しく増大する。Si(100)表面ではCs吸着子からの散乱に基ずく表面ピークA，B，Cとともに，低エネルギー領域にブロードな分布を持つバックグランドが現れる。一方，Pt(111)表面ではCsの表面ピークは現れず，スペクトルはバックグランドのみから構成される。前節でバックグランドが再イオン化（$D^+\rightarrow D^0\rightarrow D^+$）によるものであることを述べたが，その強度はCs吸着子の量とほぼ比例して増大する。このことから，再イオン化は下地表面から中性化されて散乱されたD^0が最後に出射軌道でCsと衝突することによりおこると考えられる。さらに図5.6においてバックグランドのカットオフエネルギーを見ると，下地表面を構成する原子との二体衝突のエネルギー位置から10eV前後低エネルギー側に現れるが，これは図5.1(c)に示したように再イオン化に付随する電子励起によるものである。

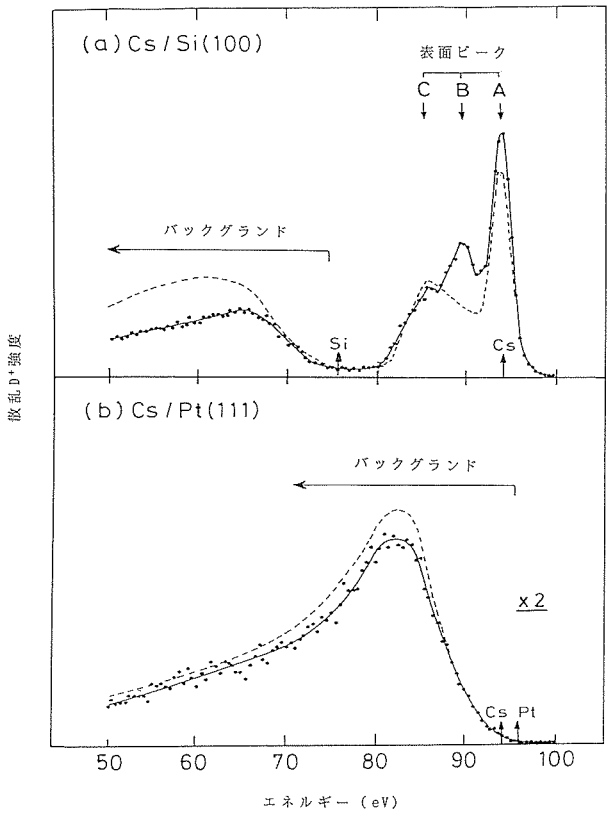


図5.6　Csを同量（0.2ML）吸着した(a)Si(100)表面と(b)Pt(111)表面から散乱された$E_0=100$eVのD^+のイオンのエネルギースペクトル（ビーム強度で規格化してある）。この表面に酸素を2L共吸着したときのエネルギースペクトルの変化を破線で示す。

図5.6(a)のCsピークには弾性散乱によるピークAと二本のロスピークBとCが現れる。このうちピークCは再イオン化に帰着することが可能である。一方，ピークBのロスエネルギー（4-5eV）はアルカリ吸着したSi(100)表面における電子エネルギー損失分光で観測される個別励起のロスエネルギーと一致する[26]。このことから，ピークBはD^+がCsと衝突する際，配位子であるSiの価電子（sp^3）をCsの空準位（6s）に励起した事による非弾性散乱（電子ー正孔対励起）に帰着することができる。このように，ピークAとBは基本的に中性化を免れて生き残ったD^+によるものである。ところが，Pt(111)表面ではこのような生き残りイオンに基づく表面ピークは現れず，Csから散乱されたD^+はほぼ完全に中性化される。この結果と前節での議論から，Si(100)表面上のCsはイオン化して吸着しているのに対し，Pt(111)表面上のそれは中性の吸着状態にあることがわかる。

筆者らは，下地表面とアルカリ吸着子のいくつかの組み合わせに対して同様な測定を行っている[7]。

表5.1　金属および半導体表面にアルカリ金属を吸着（0.2ML）したとき，D^+のエネルギースペクトルにアルカリ吸着子による表面ピークが現れるかどうかを示したもの。

	Na	K	Rb	Cs
W (110)		×		×
Pt (111)	×	×		×
Si (100)	×	○	○	○
Ge (100)	×	○		○
SiO_2	△	○		○
TiO_2 (110)	○	○		○

表5.1に低被覆率（～0.2ML）での測定結果がまとめてある。ここで図5.6(a)と同程度に吸着アルカリ原子の表面ピークが現れた場合を○で，図5.6(b)のように表面ピークが顕著に現れなかった場合を×で示す。この表から，金属表面上のアルカリ吸着子は中性の共有結合状態をとりやすいのに対し，半導体表面でのそれはイオン化しやすい傾向のあることがわかる。

金属表面でアルカリ吸着子が完全にはイオン化していない理由は，下地表面との電子相関によりアルカリのs準位がFermi準位近傍にピン止めされるためであると考えられ，さきに述べた石田，寺倉の計算結果[24]を強く支持している。本研究と同様の結論は，アルカリ吸着したW(110)表面のPESにおけるW4fピークのケミカルシフトの測定[19]や，Ni(111)，Cu(111)表面上のアルカリ吸着子の電子励起X線スペクトルの測定[27]によっても得られている。一方，これに対して半導体表面ではアルカリのs電子が下地表面のダングリングボンドや伝導帯にドネーションされやすいため，金属表面に比べてアルカリ吸着子はイオン化しやすいことが理論的に示唆されている[25]。Na吸着の場合はやや例外的であり，表5.1に示したように，TiO_2(110)表面のNaはイオン的に吸着するのに対し，Si(100)やGe(100)表面ではNaは完全にはイオン化していないことが結論される。この結果は，Naのイオン化エネルギー（E_i=5.1eV）が他のアルカリのそれ（E_i=3.9 ～4.3eV）と比較して若干大きいことと，TiO_2(110)表面の酸化力が他の表面に比べて大きいということが関係していると思われる。以上の考察から，半導体表面のアルカリ吸着子の結合状態は基本的にGurneyのモデル[14]で説明できると考えられる。

以上，低被覆率のアルカリ吸着表面での結果を述べたが，被覆率が増大すると中性化に変化が現れる。Si(100)表面にCsを吸着した場合の表面ピーク強度と仕事関数の変化を図5.7に示す。低被覆率においては黒丸で示したCsピーク強度は被覆率と共に増大するが，仕事関数が約3eV以下になると減少に転じ，飽和吸着表面ではほぼ完全な中性化が起こる。このΦ=3.0eV付近を境とするD^+収率の減少は（i）D2s励起準位への共鳴中性化（$D^+ \rightarrow D^*$），あるいは（ii）アルカリ吸着子のイオン－中性転移のいずれかによるものと考えられる。収率の減少がおこる仕事関数の値が2s準位のエネルギー（-3.4eV）とよく一致するという事実，および以下で述べる実験事実から，この収率の減少は（i）の共鳴中性化によるものであることが結論される。2s軌道は1s軌道と比べて空間的な広がりが大きく（～5Å），また図5.5に示したようにエネルギー的にもかなり浅く，Fermiレベル近傍に位置する。このため共鳴中性化は衝突中性化（$D^+ \rightarrow D^0$）と異なって，個々の標的原子の結合状態とは無関係であり，表面の仕事関数がある値以下に減少した場合のみ重要な寄与をする。2s軌道の空間的広がりが大きいという事実は，たとえばアルカリ吸着層が完全にイオン化していても，下地表面の価電子を捕獲してD^+の共鳴中性化がおこりうることを意味する[4,7]。

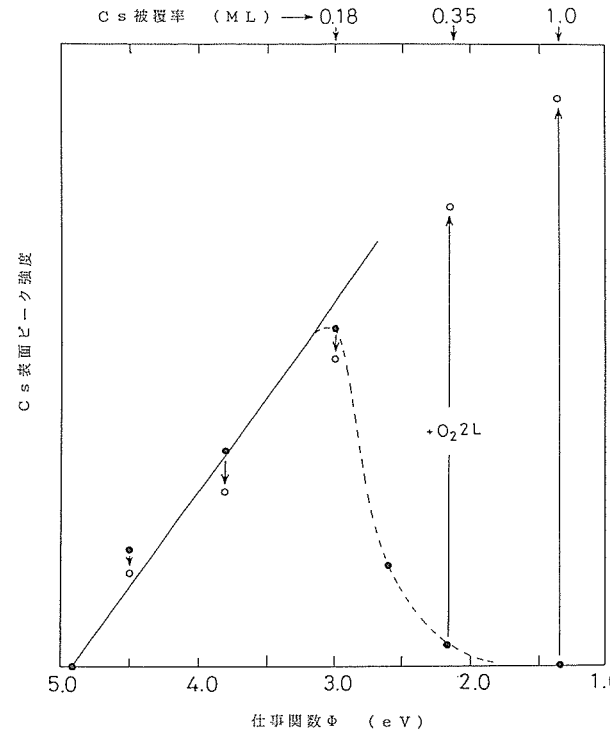


図5.7 Si(100)表面にCs吸着していったときのCs表面ピーク強度を仕事関数（被覆率）の関数としてプロットしたもの。酸素を共吸着（2L露出）したときのCsピークの強度変化を矢印および白丸で示す。

アルカリ吸着による仕事関数の減少は，微視的に見ると個々の吸着子によるダイポールモーメントの相乗効果によっておこっている。このため，特に低被覆率ではアルカリの吸着位置とそれ以外の場所で仕事関数が局所的に異なっていると考えられる。Cs吸着表面に酸素を2L（1L=1x10^{-6} Torr・s）露出するとCsの表面ピーク強度は図5.7で矢印と白丸で示したように変化する。Φ>3.0eVでは酸素吸着により表面ピーク強度は僅かな変化しか示さなかったが，Φ<3.0eVの時には著しい増大が見られる。酸素露出によるCsピーク強度の回復は，局所的にCs-O結合が形成された結果，Csの活性ダイポールモーメントが消失して（あるいは局所仕事関数が増大して）共鳴中性化がブ

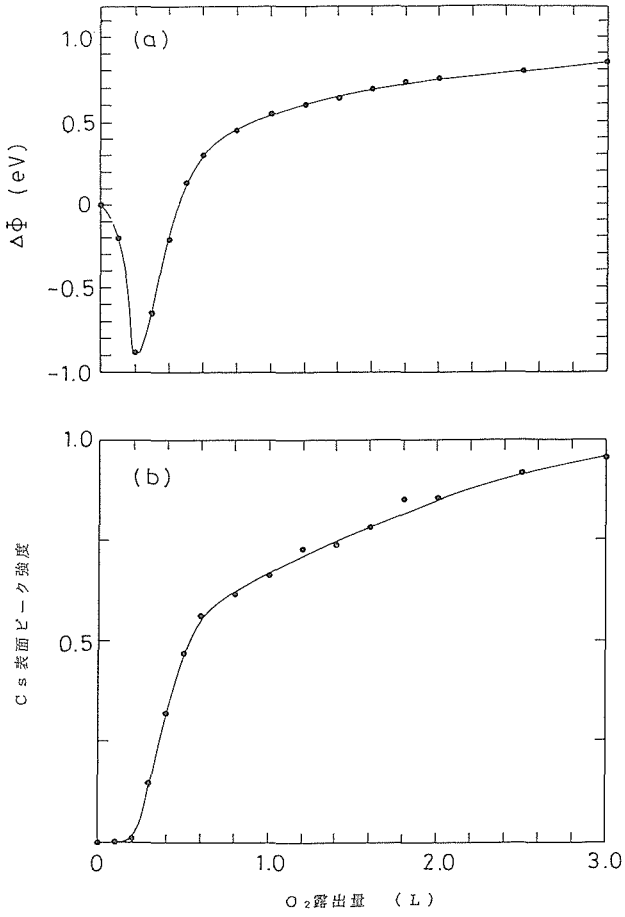


図5.8　Cs を飽和吸着した Si(100)2x1表面に酸素を露出していったときの(a)仕事関数変化と(b)Cs表面ピーク強度の変化。

レークダウンしたためであると考えられる。図5.8に，Cs を飽和吸着した Si(100)2x1表面に酸素を露出していったときの仕事関数の変化ΔΦ（PES から求めたもの）と Cs 表面ピーク強度の変化を示す。仕事関数は吸着の初期にいったん減少した後，0.3L 以上の酸素露出で増大する。この仕事関数の減少は酸素が Cs 単原子層の下にもぐり込むことにより，より大きなダイポールモーメントが形成されるためであると考えられている[28]。興味深い事に，Cs ピーク強度は酸素露出による仕事関数の増大と極めて類似の変化を示すことがわかる。これは仕事関数の増大が，酸化によりパッシベーションされた Cs 吸着子の数の増大と密接に関係していることを示している。一方，低露出量で酸素のもぐり込みがおこる場合には，Cs-O 結合が形成されているにも関わらずダイポールモーメントが活性化しているため表面ピーク強度の増大がおこらない事に注目すべきである。このように，表面ピーク強度はアルカリ吸着位置での局所的な仕事関数の値を示す指標となる。

Si(100) 表面で Cs と酸素が共吸着する事により Cs-O の結合が形成されることは Cs 表面ピークの変化から実験的に確かめることができる。すなわち，図5.6(a)に破線で示すように，酸素露出（2L）によりピーク B の強度が減少し，ロスピークの位置が低エネルギー側にシフトする。すでに述べたように，ピーク B は Cs と Si がイオン的に結合しているために生ずる電子－正孔対励起（Sisp^3→Cs6s）によるものであるが，Cs-O 結合が形成されるとかわりに結合エネルギーの大きい O2p 電子が励起されるため，ロスピークの低エネルギー側へのシフトがおこる。Pt(111)表面で Cs と O が共吸着した場合の結果が図5.6(b)に破線で示してある。この場合には，酸素吸着によりバックグランドが若干増大するものの，Cs の表面ピークは現れない。この結果は，低被覆率では吸着したアルカリと酸素のイオン的な結合が弱く，吸着子は下地の Pt とより強く結合していることを示している。Pt(111)表面でも，アルカリの被覆率が増大してアルカリ金属の単原子層パッチが形成されるようになるとアルカリと酸素との間で直接イオン的な結合が形成されることが，酸素露出による表面ピークの出現から確認できる。

以上述べたように，高被覆率では共鳴中性化（D^+

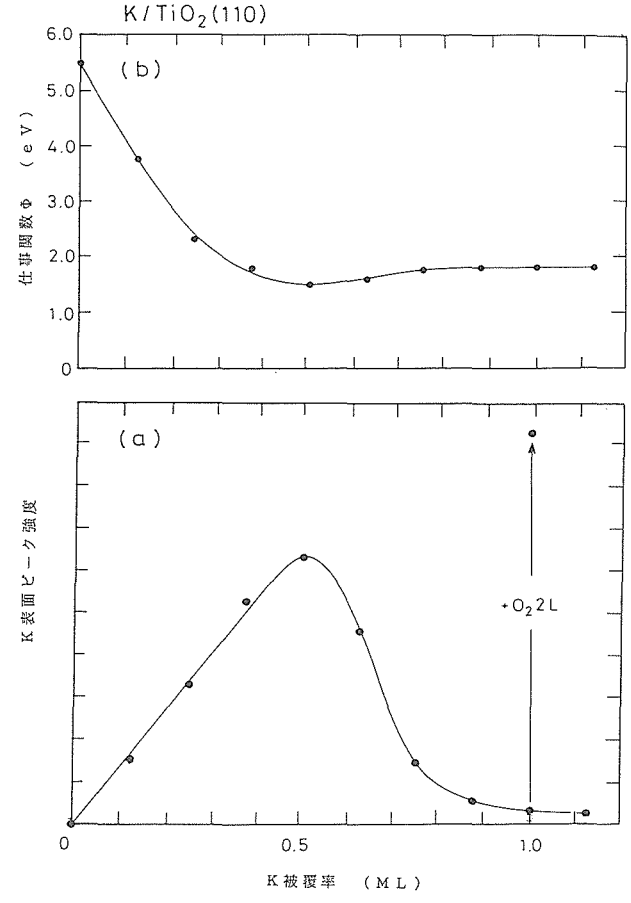


図5.9　TiO_2(100)1x1清浄表面に K を吸着したときの(a)K 表面ピーク強度と(b)仕事関数を K の被覆率の関数として示したもの。

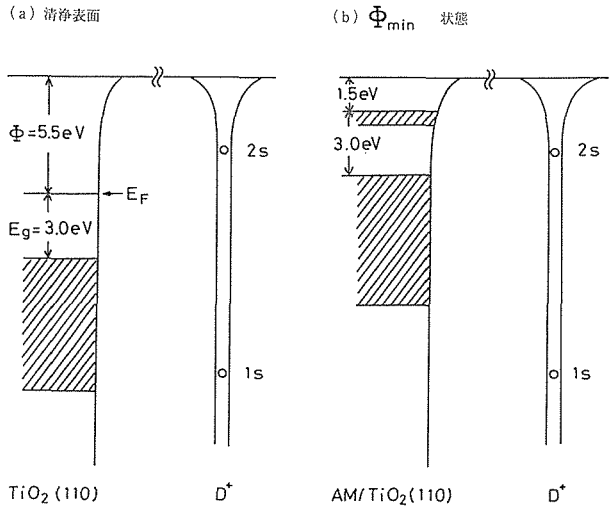


図5.10 (a)TiO_2(100)清浄表面と(b)アルカリ吸着によって仕事関数が極小値を示したTiO_2(100)表面の電子構造を摸式的に示したもの。
Φ_{min}を境にして吸着アルカリのオーバーレーヤーに起因する状態密度がFermiレベル近傍に現れてアルカリの金属化が起こる。

→D^*)の寄与のため，一般にアルカリ単原子層の電子状態をD^+散乱の結果から議論する事は難しい。しかしこの困難は，以下で述べるTiO_2(110)表面上のアルカリ単原子層の場合には回避される[5]。TiO_2(110)1x1清浄表面にKを吸着したときの(a)K表面ピーク強度と(b)仕事関数の変化を被覆率の関数として図5.9に示す。この場合には仕事関数が極小値（Φ_{min}=1.5eV）まで減少してもKピーク強度の減少は見られないが，仕事関数が極小から増大に転ずると同時にKピーク強度の減少がおこりはじめる。図5.10に摸式的に示したように，TiO_2はn型の半導体であり約3eVのバンドギャップを有する。このため，Φ_{min}状態においても価電子帯の上端はD2s準位より1.1eVもエネルギー的に深い位置にある。したがって，TiO_2(110)表面では，アルカリ吸着子がイオン化している限りは共鳴中性化（D^+→D^*）や衝突中性化（D^+→D^0）がおこり得ない。図5.9(a)のKピーク強度の減少は，従って，K単原子層のイオン－中性転移に帰着することができる。実際，Φ_{min}状態を境にしてアルカリ単原子層の金属化がおこることが理論的にも示されている[23]。

5.4 アルカリ吸着と表面の反応性

遷移金属やSi表面上でのアルカリ金属と簡単な分子との共吸着状態に関する研究は，表面上での反応や触媒の促進効果との関係で興味がもたれている。しかしその詳細なメカニズムに関しては一致した結論が得られておらず，ただアルカリ吸着子の存在によって分子の反結合性軌道が一部満たされて分子の解離が促進されるというコンセンサスのみが得られているというのが現状である。今までに多くのモデルが提唱されているが[29]，これらは基本的にアルカリ吸着子の効果が局所的か非局所的かということで分類される。即ち，前者ではアルカリのs電子が吸着後もアルカリの近傍に留まっており，その効果は分子とアルカリの波動関数が直接重なりあうことで起こるというものである。一方，後者の立場は，アルカリのs電子が下地に完全に移り，基板表面の電子状態の変化に起因するというものである。前節で述べたようなアルカリと下地表面との結合状態，あるいは表面上でのアルカリと電気的に陰性な原子，分子との相互作用は，触媒や反応におけるアルカリの促進効果と直接関係する問題である。

アルカリ吸着によるSiの酸化促進効果に関していえば，酸化によるSiO_2の量の測定[30]や酸素分子線を用いた吸着確率の直接測定[31]が行われているが，その結果，アルカリ吸着子の局所的な促進効果が結論されている。前節で述べたように，低被覆率ではアルカリ吸着子がほとんど完全にイオン化していることから，アルカリのs電子が直接関与した反応の可能性は否定される。したがって，局所的なアルカリの酸化促進効果はアルカリ吸着による局所仕事関数の減少に起因していると結論される。局所仕事関数の減少はO_2分子の反結合性軌道を一部満たす効果を生じ，その結果分子の解離が促進され酸素が表面に取り込まれやすくなる。このような局所酸化モデルはしたがって，$(AM)^+O_2^{\delta-}$という前駆状態の存在を示唆する。一方，アルカリの被覆率が増大して前述したオーバーレーヤーの金属化が起こるようになると酸素はアルカリ吸着子のs電子と直接的な相互作用をすることが可能になると考えられる。実際，アルカリの被覆率が0.3-0.5MLを境にして酸素の吸着確率が変化することが分子線散乱を用いた実験結果から示されているが[31]，これは吸着アルカリのイオン－中性転移に対応していると考えている。

Si表面の場合と同様に，遷移金属表面でもアルカリ吸着によって酸素の解離吸着の確率が増大することが知られている。しかし，アルカリと酸素との相互作用はSi表面の場合とは著しく異なる。図5.6(b)に示したように，例えばPt(111)表面では酸素吸着によってアルカリの表面ピークが現れなかったことから酸素はPt(111)表面上では吸着アルカリと直接イオン的な結合を形成しにくく，各々の吸着子は下地のPt原子と中性の結合状態を保っていると考えられる。Pt(111)

表面でもアルカリの吸着量が増大して（>0.3ML）吸着アルカリの単原子層パッチが表面に形成される場合には酸素とアルカリの間でイオン的な結合の形成される。

以上述べた，表面での共吸着系に関する実験結果から，アルカリ吸着子の触媒促進効果について以下のようなメカニズムが考えられる。工業的にはアルカリ原子は通常，単体の形ではなく，水酸化物やハロゲン化物の形で触媒表面に供給される。また，残留酸素等の触媒毒が共存する中で反応を行わせる必要がある。この場合，アルカリの触媒促進効果が現れるためには表面上でアルカリとアニオンあるいは酸素等が解離して吸着することが必要である。実際，Pt(111)表面での実験結果が示すように，遷移金属表面ではアルカリと電気的に陰性な原子との間でイオン的な結合が形成されにくいと考えられる。次節でSi(001)およびPt(111)，W(110)表面におけるアルカリハライド吸着の実験結果を示すがここでもこの仮説が支持される。このように，特に遷移金属表面上でアルカリが電気的に陰性な共吸着子とイオン的な結合を形成しにくく，容易に解離吸着するという事実は，アルカリの触媒促進効果が発現するという事と密接に関係していると考えられる。

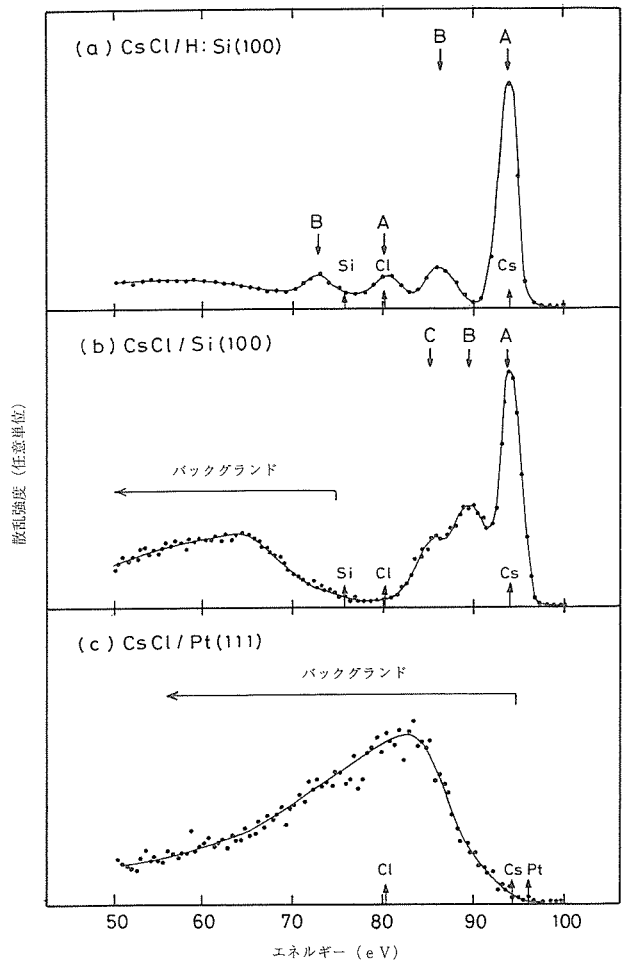


図5.11　0.4MLのCsClを(a)水素終端したSi(100)表面，(b)Si(100)清浄表面，および(c)Pt(111)清浄表面に吸着したときに得られたD^+イオン（E_0=100eV）のエネルギースペクトル。

5.5　アルカリハライドと固体表面との相互作用

イオン結合を有する物質と金属あるいは半導体表面との相互作用は，電子構造が極めて著しく異なる物質間の界面で結合状態がどうなっているかという物性物理的な興味とともに，応用上も半導体の積層技術（semiconductor-on-insulator technology: SOI）や三次元素子，熱イオン（電子）放射，あるいは前節で述べた触媒のプロモーターとの関連で関心が持たれている。しかし，界面で実際にどのような結合が形成されているかという点についてはいままでほとんどわかっていなかった。本節では，Si(100)，Pt(111)，およびW(110)表面に形成されたアルカリハライド膜の性質，および界面の構造と結合状態に関する解析結果について述べる[6,7]。

図5.11は(a)水素終端したSi(100)表面，(b)Si(100)清浄表面，および(c)Pt(111)清浄表面に約0.4MLのCsClを吸着した場合に得られた散乱D^+(E_0=100eV)のエネルギースペクトルである。水素終端したSi表面ではCsとClに対応する表面ピークがロスピークBを伴ってはっきりと現れる。このスペクトルはCsCl表面に固有のものであり，ロスピークBは電子－正孔対励起（Cl3p→Cs6s）の結果生じたものである。一方，これに対しSi(100)清浄表面にCsClを吸着した場合，Csの表面ピークは顕著に現れるものの，Clのピークはほぼ完全に消失する。従って，Cs（Cl）はイオン的な（中性の）結合状態にあることがわかる。さらに，このスペクトルとCs吸着表面で得られた図5.6(a)の実線のスペクトルを比較すると，両者は殆ど同一であることがわかる。Csピークにはロスピーク B（$Sisp^3$→Cs6s）が現れるが，これはCsがClとではなくSiと結合していることを示している。このようなCsClの解離吸着は水素終端したSi(100)表面では起こらなかったことから，Si表面のダングリングボンドの存在と関係している。実際，図5.11(b)の表面に原子状水素を吸着すると，Clがダングリングボンドから追い出されて，CsとClのイオン結合が回復することがD^+スペクトルの変化から確認できる。一方，Pt(111)表面ではCsおよびClの表面ピークは現れず，スペクトルは再イオン化によるバックグランド

のみから構成されることがわかる。このことから，各々の吸着子がPt(111)表面との間で中性の結合状態をとっていること，すなわちCsClの解離が起こっていることがわかる。

図5.12にSi(100)の清浄表面（●）および水素終端した表面（○）におけるCsおよびCl表面ピーク強度の変化をCsClの被覆率の関数として示す。清浄表面で被覆率が0.6ML以下ではCsの表面ピークのみが現れ解離吸着が起こっていることを示している。ところが吸着量が0.6ML以上になるとClの表面ピークも現れはじめ，イオン的な結合を有するCsClが成長しはじめることを示している。低被覆率では反応により二次元層が形成されていることを考慮すると，このCsピーク強度の傾きから膜の成長様式がわかる。実際，0.6MLを境にしてCsピーク強度の増大の仕方がにぶるが，このことからCsClの成長様式が一原子層ごとの成長ではなく，平均2～3原子層の厚みを有する島状成長をしていることがわかる。一方，水素終端した表面ではCsClの解離吸着は起こらず，吸着のごく初期からCsClとしての成長が起こっていることを示している。

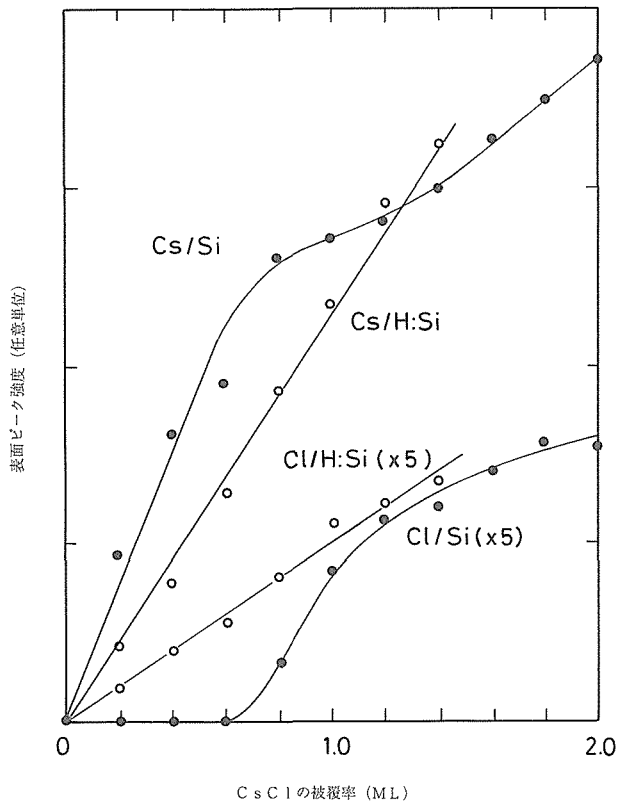


図5.12　CsClをSi(100)清浄表面（●）および水素終端したSi(100)表面（○）に吸着したときの表面ピーク強度を被覆率の関数として示したもの。

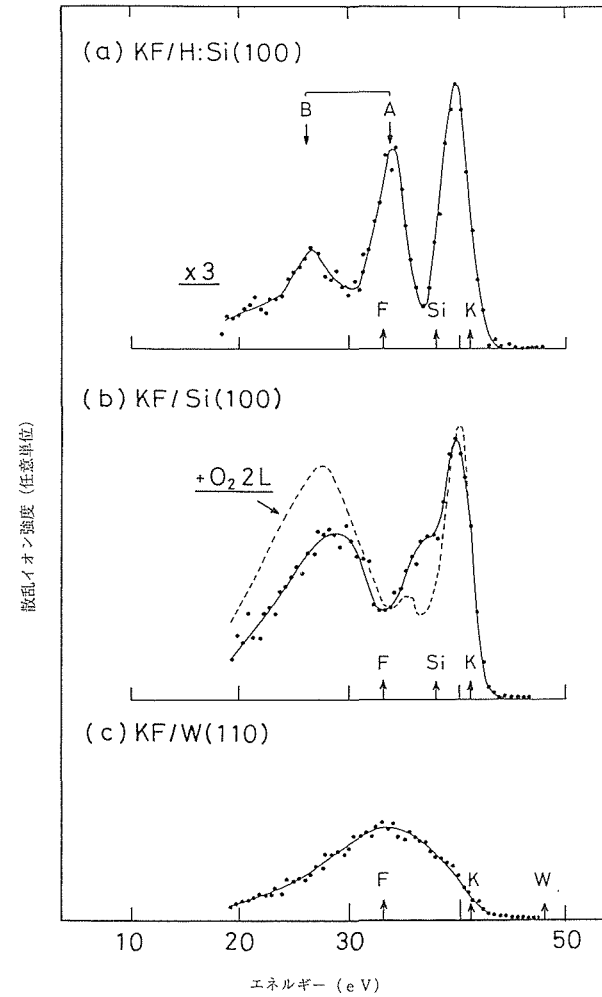


図5.13　0.25MLのKFを(a)Si(100)表面，(b)Si(100)清浄表面，(c)W(110)および清浄表面に吸着したときに得られたD^+（E_0=50eV）のエネルギースペクトル。

図5.13にKFを(a)水素終端したSi(100)表面，(b)Si(100)清浄表面，および(c)W(110)清浄表面に0.25ML吸着したときのD^+イオン（50eV）のエネルギースペクトルを示す。CsCl吸着の場合と同様に水素終端したSi(100)表面でKFは非解離の吸着をしているのに対し，清浄表面では解離吸着が起こっていることが結論される。また，表面ピークの出現の様子からSi(100)表面ではK（F）はイオン的な（中性の）結合状態を有すること，および，W(110)表面ではKおよびFともに中性の結合状態を有することが結論される。図5.13(b)に破線で酸素吸着によるスペクトルの変化を示す。酸素吸着によってもKピーク強度に大きな変化は見られないが，ピークの幅が減少し，低エネルギー側にロスピークが現れる。これはKとSiとのイオン的な結合によって生じた電子－正孔対励起（$Sisp^3$→K4s）が酸素吸着によりOとSiとの結合に起因する電子－正孔対励起（O2p→K4s）に変化した

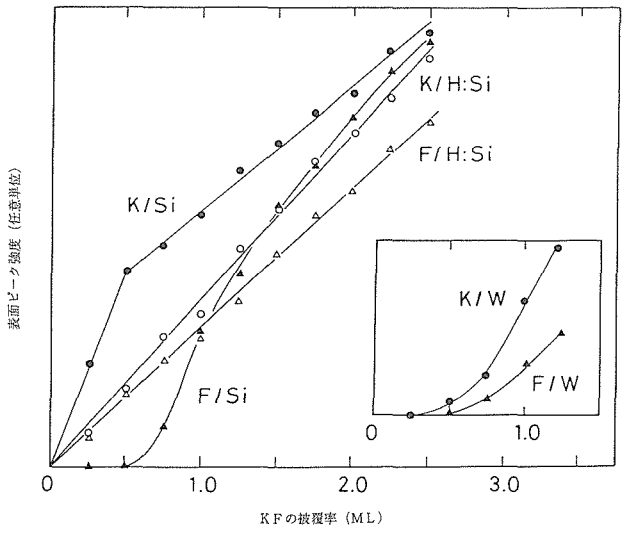


図5.14　KF を水素終端した Si(100) 表面，Si(100) 清浄表面，W(110) 清浄表面に吸着した場合の表面ピーク強度を被覆率の関数として示したもの。

ことを示している。ここで酸素吸着によってもFピークは回復しないことに着目すべきである。この結果はSi(100)表面上で解離吸着の結果生じたKは反応性に富んでおり，FよりもOと結合しやすいことを示している。図5.14に被覆率の関数として表面ピーク強度を示す。Si(100) および W(110) 清浄表面では初期の解離吸着の後，0.5ML 以上の被覆率で KF の成長が始まることがわかる。そしてKピーク強度の傾きの値から，解離吸着した二次元層の上でのKFの成長は一層毎の成長ではなく三次元の島状成長であることがわかる。

同様の測定をKI吸着に対しても行っている。図5.15は0.25ML のKIを(a)水素終端したSi(100)表面，(b)Si(100)清浄表面に吸着した場合のエネルギースペクトルである。結果は CsCl や KF の場合と同様で，水素終端した表面では非解離の吸着が起こるのに対して清浄表面では低被覆率の場合，解離吸着の起こっていることがⅠピークの消失から結論できる。このとき，図5.15(b)に原子状水素を露出した際のスペクトルの変化を破線で示す。水素露出によりKの表面ピーク強度は約1/8にまで減少するとともに，Ⅰピークが顕著に現れて，KI のイオン的な結合が回復したことを示している。これは原子状水素によりⅠがSiのダングリングボンドから追い出されたために起こったと考えられる。このような原子状水素によるハロゲンの追い出し反応はⅠやClではFよりも顕著に観測され，Si とハロゲンとの結合エネルギーと関係していると

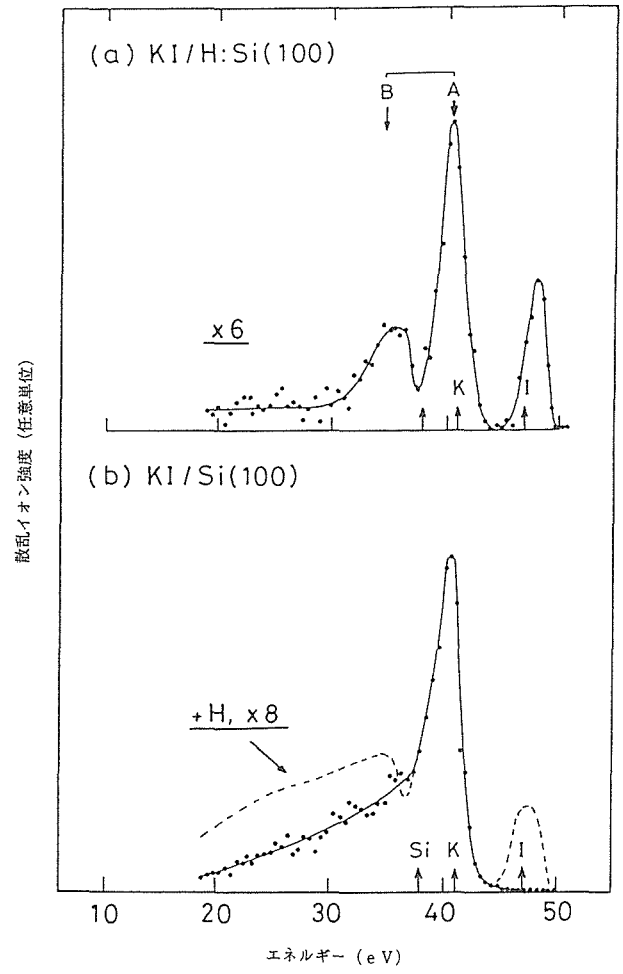


図5.15　0.25ML の KI を(a)水素終端した Si(100) 清浄表面および(b)Si(100) 清浄表面に吸着した際に得られた D^+（E_0=50eV）のエネルギースペクトル。

考えられる。

図5.16にKおよびⅠピーク強度を被覆率の関数として測定した結果が示されている。Kピーク強度に着目すると，0.5ML 以下ではほぼ直線的に増大し，その後急激に減少した後，1 ML 以上ではほぼ一定の強度を示す。そしてⅠピークはちょうど1ML を境に現れはじめ，KI の成長がおこりはじめることを示している。このとき，0.5ML から 1 ML の間で見られるKピーク強度の減少は，解離した二次元層から三次元島への成長様式の変化にともなうKIの核形成に対応する。

以上述べた，Si(100) 上での CsCl，KF，KI の吸着および初期成長の解析結果をまとめると，いづれも低被覆率での解離（反応性）吸着に引続き三次元島状成長が起こっていることがわかった。このとき，KI の成長は他と比べて三次元島の底面と高さの比が極端に大きいことがわかった。この結果は，KI(7.06A) の格

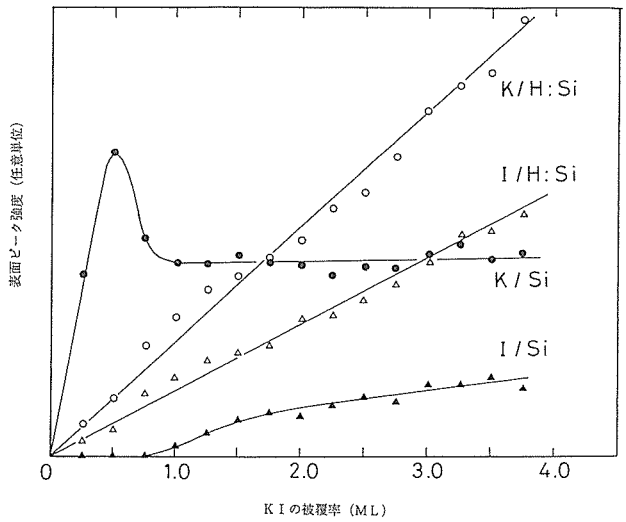


図5.16 KI を水素終端した Si(100) 表面および Si(100) 清浄表面に吸着した際の表面ピーク強度を被覆率の関数として示したもの。

子定数の値がかなり大きいことが関係していると考えられる。実際，Si 基板の格子定数(5.44A)と KF のそれ(5.35A)とのミスフィットは1.7%であるのに対し KI では30%にも達する。しかし，同様の議論はやはり格子定数の大きい CsCl に対しても成り立つはずであるが，実際には CsCl の成長様式は KI ほど極端でないことがわかる。このことは単に格子定数の違いのみでは成長様式の差を説明できないことを意味する。初期吸着において，アルカリハライドの解離吸着の結果生じたハロゲンは，Si のダングリングボンドをパッシベーションしていることをすでに述べたが，このようなパッシベーションが起こると界面における結合の歪みのエネルギーが解放されるため，面に平行方向にも膜が成長できると考えられる。このことは，水素終端した表面におけるアルカリハライドの成長様式があまり格子定数に依存しないという実験事実に端的に現れている。したがって，解離したハロゲンによる Si のダングリングボンドの終端率のようなものが格子定数の差とともに成長様式を特徴付ける重要なファクターになっていると考えられる。すなわち，I は F や Cl と比べて結合エネルギーが小さいことと原子半径が大きいことのためダングリングボンドのパッシベーションが効率的に起こらず，ある被覆率を境に核形成をおこしてより安定な状態に移行すると考えられる。

参考文献

1) M. Aono and R. Souda, Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 1249 (1985).

2) A. Benninghoven, Surf. Sci. **35**, 427 (1973).

3) H. D. Hagstrum, Phys. Rev. **150**, 495 (1966).

4) R. Souda, W. Hayami, T. Aizawa, S. Otani and Y. Ishizawa: Phys. Rev. Lett. **69**, 192(1992): Phys. Rev. B **47**, 9917(1993): B **48**, 17255(1993); Surf. Sci. **283**, 36 (1993).

5) R. Souda, W. Hayami, T. Aizawa, and Y. Ishizawa, Surf. Sci. **285**, 265 (1993).

6) R. Souda, W. Hayami, T. Aizawa, S. Otani, and Y. Ishizawa Phys. Rev. B **47**, 4092 (1993); J. Vac. Sci. Technol. A**11**, 535 (1993); Surf Sci. 290, 245 (1993).

7) 左右田龍太郎，表面科学 Vol. 14, 410 (1993); 固体物理Vol. 29, 47 (1994); R. Souda, Int. J. Mod. Phys. B **8**, 679 (1994).

8) R. Souda, M. Aono, C. Oshima, S. Otani, and Y. Ishizawa, Surf. Sci. **150**. L59 (1985).

9) S. Tsuneyuki and M. Tsukada, Phys. Rev. B **34**, 5758 (1986).

10) R. Souda, T. Aizawa, C. Oshima, S. Otani, and Y. Ishizawa, Phys. Rev. B **40**, 4119 (1989).

11) R. S. Bhattacharya, W. Eckstein, and H. Verbeek, Surf. Sci. **93**, 563 (1980).

12) R. Souda, W. Hayami, T. Aizawa, S. Otani, and Y. Ishizawa, Phys. Rev. B **42**, 7761 (1990); B **43**, 10062 (1991); B **45**, 14358 (1992); Surf. Sci. **241**, 190 (1991); Phys. Rev. B in press.

13) R. Souda, T. Aizawa, C. Oshima, and Y. Ishizawa, Phys. Rev. B **41**, 803 (1990); Surf. Sci. **232**, 219 (1990).

14) R. W. Gurney, Phys. Rev. **47**, 479 (1935).

15) S. Ciraci and I. P. Batra, Phys. Rev. Lett. **56**, 877 (1986).

16) H. Ishida and K. Terakura, Phys. Rev. B **38**, 5752 (1988).

17) K. Hom, A. Hohlfeld, J. Somers, T. Lindner, P. Hollins, and A. M. Bradshaw: Phys. Rev. Lett. **61**, 2488 (1988).

18) Y. Enta, K. Kinoshita, S. Suzuki, and Kono, Phys. Rev. B **39**, 1125 (1989).

19) D. M. Riffe, G. K. Wertheim and P. H. Citrin: Phys. Rev. Lett. **64**, 571 (1990).

20) B Woratschek, W. Sesselman, J. Kuppers, G. Ertl, and H. Haberland, Phys. Rev. Lett. **55**, 1231 (1985).

21) A. Schmalz, S. Aminpirooz, L. Becker, J Haase,

N. Neugebauer, M. Scheffler, D. R. Bachelor, D. L. Adams and E. Boch, Phys. Rev. Lett. **67**, 2163 (1991).

22) J. V. Barth, H. Brune, R. Schuster, G. Ertl, and R. J. Behm, Surf. Sci. **292**, L769 (1993).

23) 塚田　捷, 島信幸：応用物理　Vol. 57, 1678 (1988).

24) H. Ishida and K. Terakura, Phys. Rev. B **40**, 11519 (1998).

25) I. P. Batra: Phys. Rev. B **43**, 12322 (1991).

26) H. Tochihara, Y. Murata, Surf. Sci. **215**, L323 (1989).

27) K-D. Tsuei and P. D. Johnson, Phys. Rev. Lett. **71**, 1099 (1993).

28) J. D. Levine, Surf. Sci. **34**, 90 (1973).

29) H. P. Bonzel, Surf. Sci. Rep. **8**, 43 (1987).

30) E. G. Michel, J. Ortega, E. M. Oellig, M. C. Asension, J. Ferron, and R. Miranda, Phys. Rev. B **38**, 13399 (1988).

31) H.-J. Ernst and M. L. Yu, Phys. Rev. B **41**, 12953 (1990).

6. 表面構造解析

6.1 はじめに

単結晶表面の構造解析手法には様々な方法があるが，得られる情報からみると大きく２つに分けられる。１つはLEED（低速電子線回折），RHEED（反射高速電子線回折）などで，表面の２次元的な格子の回折像が得られる。これに対しISS（低速イオン散乱），MEIS（中速イオン散乱），RBS（ラザフォード後方散乱），HEIS（高速イオン散乱）などは，表面原子構造の実空間での情報が得られる。両者の相補的な情報を組み合わせることにより構造解析が効率的に行われる。本研究では主にISSを用い，LEED, RHEEDを組み合わせて使用した。

ISSは20年程前から行われてきた方法であり[1,2]解説については文献[3]に詳しく述べられている。ここで簡単に解説すると（図6.1），ISSとは数10eV-10keVの入射エネルギーを持つイオンを固体表面に照射し，散乱されるイオンまたは中性粒子のエネルギーと角度分布を測定するものである。このエネルギー領域では，入射イオンのドブロイ（de Broglie）波長は結晶の格子間隔よりもずっと短く，干渉などは観測されない。（例えば，1 keVのHeに対し，4.4×10^{-4} Å）。したがって，散乱現象はイオンの動きに関しては古典的に扱うことができる。（ただし，入射イオンの中性化や再イオン化，標的原子の電子励起などの過程についてはこの限りではない。）散乱エネルギーは運動量とエネルギーの保存則により図6.2のように表わされるから，散乱エネルギーを測定すれば標的原子の質量が求められる。

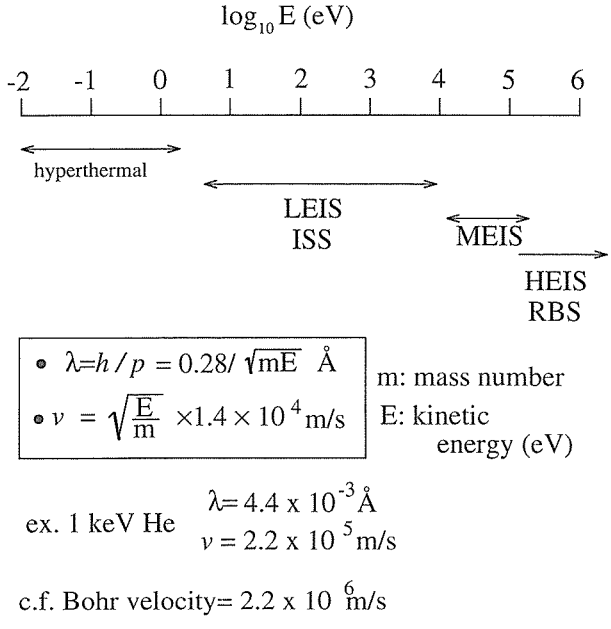
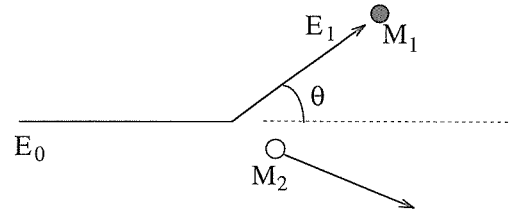


図6.1 ISSのエネルギー範囲，イオンの速度，ドブロイ波長。



$$\frac{E_1}{E_0}=\left(\frac{M_1}{M_1+M_2}\right)^2\left[\cos\theta\pm\left(\frac{M_2^2}{M_1^2}-\sin^2\theta\right)^{1/2}\right]^2$$

図6.2 古典的２体弾性散乱。M_1，M_2は入射粒子と標的原子の質量。E_0，E_1は入射及び散乱エネルギー。

表面原子構造を調べるには散乱粒子強度の入射角依存性，出射角依存性などを測定する必要がある。低速イオンを用いた方法として青野らによるICISS（直衝突イオン散乱分光法）が有効である[4,5]。測定原理を簡単に説明する。まず，入射イオンが標的原子に散乱されるとき，そのポテンシャルによりシャドウコーン（shadowcone）と呼ばれる領域が形成される（図6.3）。この形は２体間のポテンシャルが与えられれば決定される。実験的にはトーマス-フェルミ-モーリエ

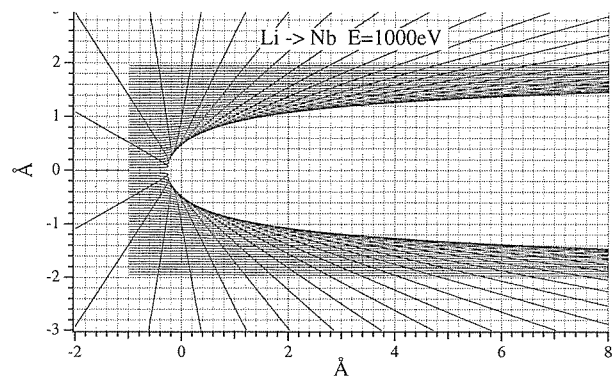


図6.3 シャドウコーンの例。入射イオンは^{7}Li，標的原子は^{93}Nb。

（Tomas-Fermi-Moliére）ポテンシャルを用いるのが適当であることがわかっている。イオンが表面に入射される際，その入射角が十分大きいときイオンはシャドウコーンの先端付近に衝突し後方に散乱される（図6.4(a)）。入射角が小さくなるとシャドウコーンが隣の原子のシャドウコーンに隠されてしまい，イオンは後方に散乱されなくなる（図6.4(b)）。したがって，測定系の散乱角を180度近くに設定し散乱イオン強度の入射角依存性を計れば，原子がシャドウコーンに隠される角度がわかる。これより隣り合う原子の距離が求められる。同様の原理でブロッキングコーン（blockingcone）を利用することもできる。図6.5に示すように，固体内部で散乱されたイオンが表面原子により散乱されることによりブロッキングコーンが形成される。散乱角を一定にして入射角を変化させていくと，ある角度でディテクターがブロッキングコーン内に入り，散乱イオン強度が減少する。ブロッキング効果の起こる角度から原子の位置関係を知ることができる。

本章では高融点化合物であるHfC(111)面の酸素，重水素吸着構造，NbC(111)面上のAlの構造解析について述べる。ICISSの実験データを，定量的に解釈するには計算機シミュレーションが不可欠である。我々は従来取扱いにくかった3次元散乱（イオンビーム入射面からはずれた散乱）を短時間で計算できる新しい方法を開発した。これについては，6.4で述べる。

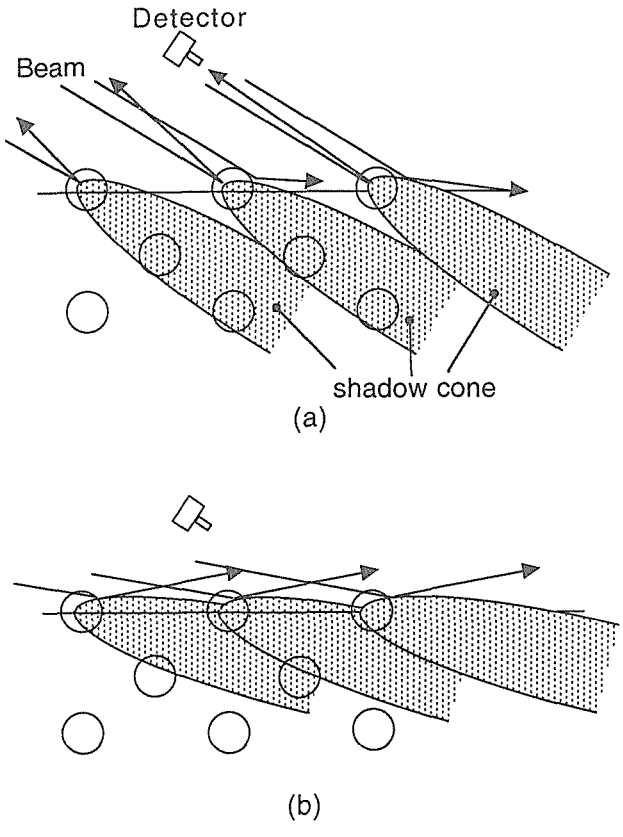


図6.4　ICISSの原理図。(a)，(b)とも表面を横から見た図である。

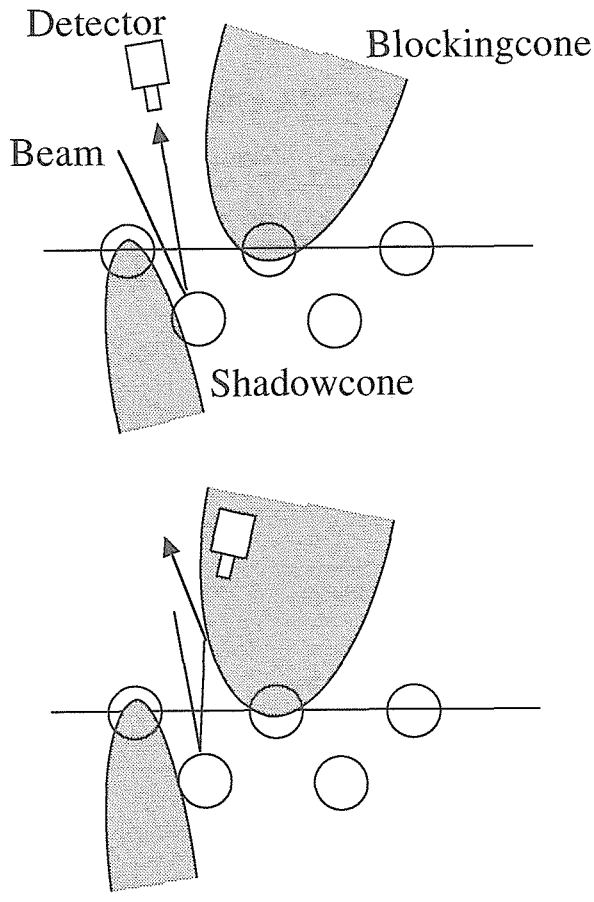


図6.5　ブロッキング効果の原理図。表面を横から見た図である。

6.2　HfC(111)-O, D表面の構造解析

6.2.1　はじめに

HfCはIV族遷移金属炭化物であり図6.6に示す様にNaCl型の構造をとる。融点は3950℃，硬度は2276kg/mm^{2}と高い値を持つ[6,7]。その一方で電気抵抗は45μΩcmと金属的な性質を示す。電子構造についてはイオン，共有，金属結合性を同時にもつことが特徴である[8-14]。他の遷移金属炭化物と同様，応用上ではコーティング材，補強材，原子炉壁[15]，電子放射材料[16]，触媒[17]などへの利用が期待されている。

HfC（100）表面の研究についてはEELSによるフォノンの分散[18]，LEEDによる構造解析[19]，仕事関数の組成依存性[20]などが報告されている。（111）面に関してはmonolayer graphiteのHREELSによる研究がある[21]。以下に（111）清浄表面及び酸素，重水素吸着構造について報告する[22]。

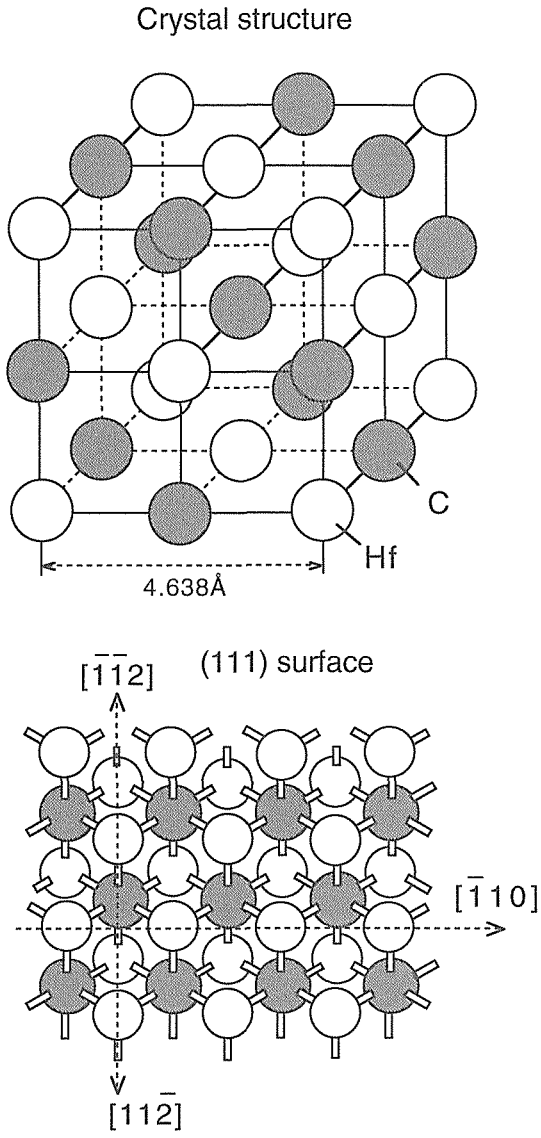


図6.6　(上)HfC の結晶構造。(下)その(111)表面

6.2.2　実験について

HfCx の単結晶のロッドはフローティングゾーン法により作られた[23]。サイズは直径約 8 mm，長さ約10cm である。x の値は0.977である。Hf の不純物として 3.9%の Zr を含む。単結晶ロッドをラウエカメラで<111>方向に合わせ放電加工機で厚さ 1 mmに切断し，表面を B_4C 及びダイヤモンドのパウダーで機械的に研磨した。

実験は超高真空槽内で行われた（図6.7)。真空度は 2×10^{-10} torr である。He イオン銃，Li イオン銃，LEED 装置，150度半球型エネルギー分析器が備えられている。

6.2.3　清浄表面の構造

図6.8に1700℃に加熱後の ISS スペクトルを示す。用いたイオンビームは 1 keV の He^+ である。入射角，

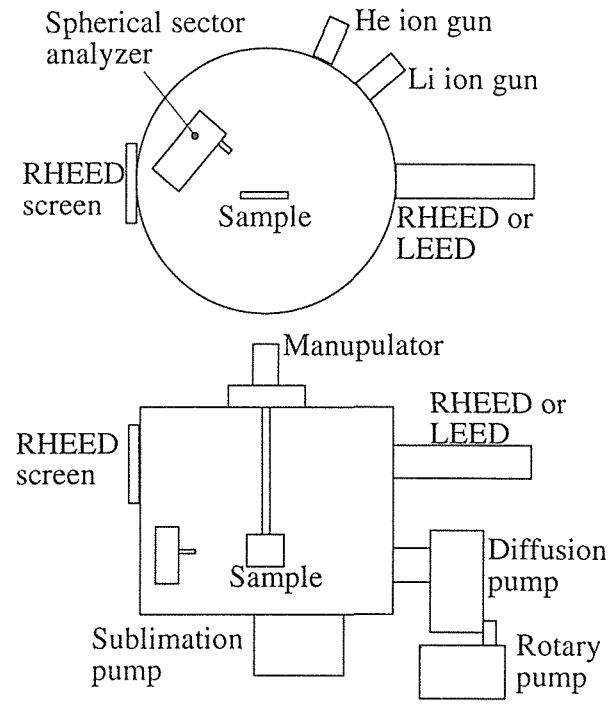


図6.7　(上)超高真空層の上から見た図。(下)同横から見た図。

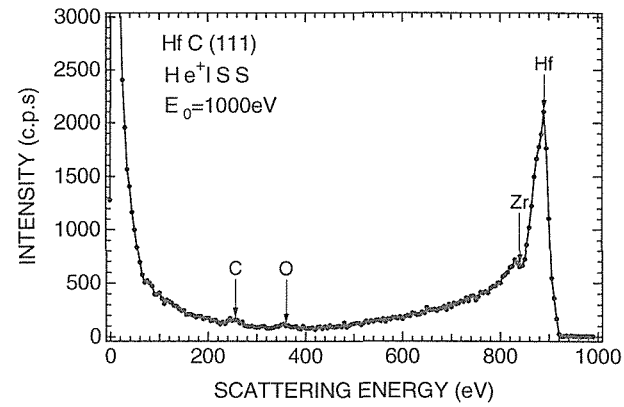


図6.8　HfC(111)清浄表面の ISS スペクトル。He イオンの入射角は表面から80°，散乱角は160°。

出射角とも80° である。He^+ は表面での中性化確率が大きいので固体内部に侵入したイオンはほとんど100%中性化され，ディテクターで検出されない。したがって，ほとんど表面第 1 層目だけに敏感である。スペクトルをみると，表面はほとんど Hf 原子で構成されていることがわかる。わずかに見える C は 2 層目のものと思われる。Zr に対応するピークが少し観測されるが，加熱による強度変化はないので表面に析出することはない。このときの LEED パターンは明瞭な1×1構造を示し，表面再構成は起きていない。

図6.9に Li^+ イオンを用いた ISS スペクトルをしめ

す。Li^+ は2s準位が浅い（5.39eV）ので固体内部に侵入したイオンも中性化を免れてディテクターに検出される。そのためバックグラウンド強度が大きくなっ

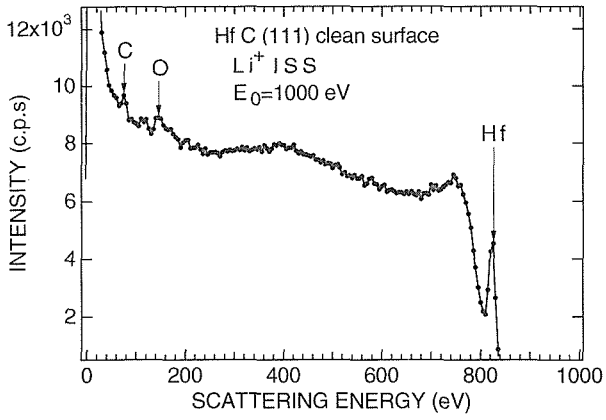


図6.9　Li イオンを用いた HfC(111)清浄表面の ISS スペクトル。Li イオンの入射角は表面から80°，散乱角は160°。

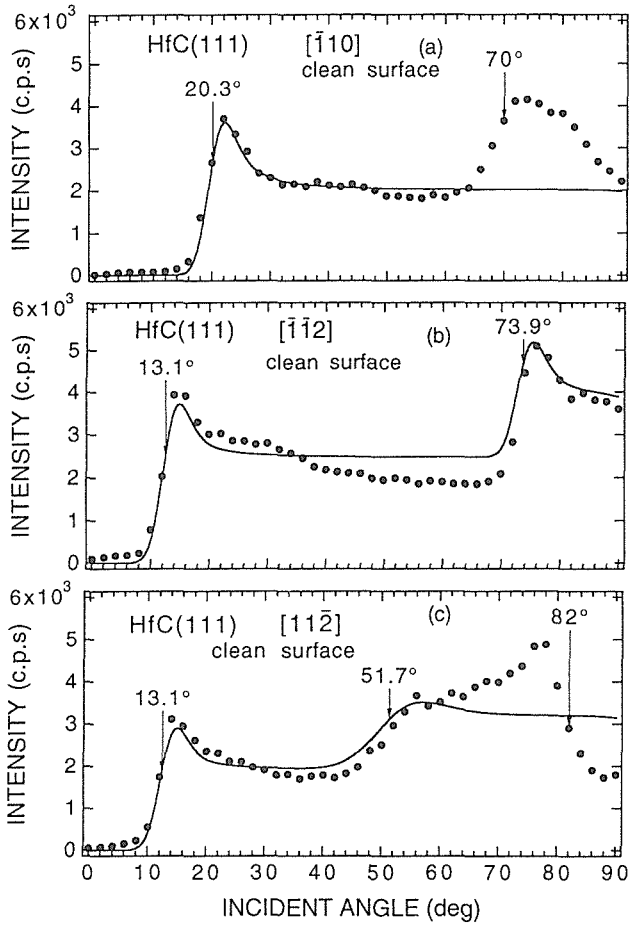


図6.10　HfC(111)清浄表面の ICISS スペクトル。横軸は表面から測った Li イオンビームの入射角，縦軸は Hf 原子により散乱された Li イオンの強度。散乱角は160°。黒丸が実験データ，実線が計算結果である。

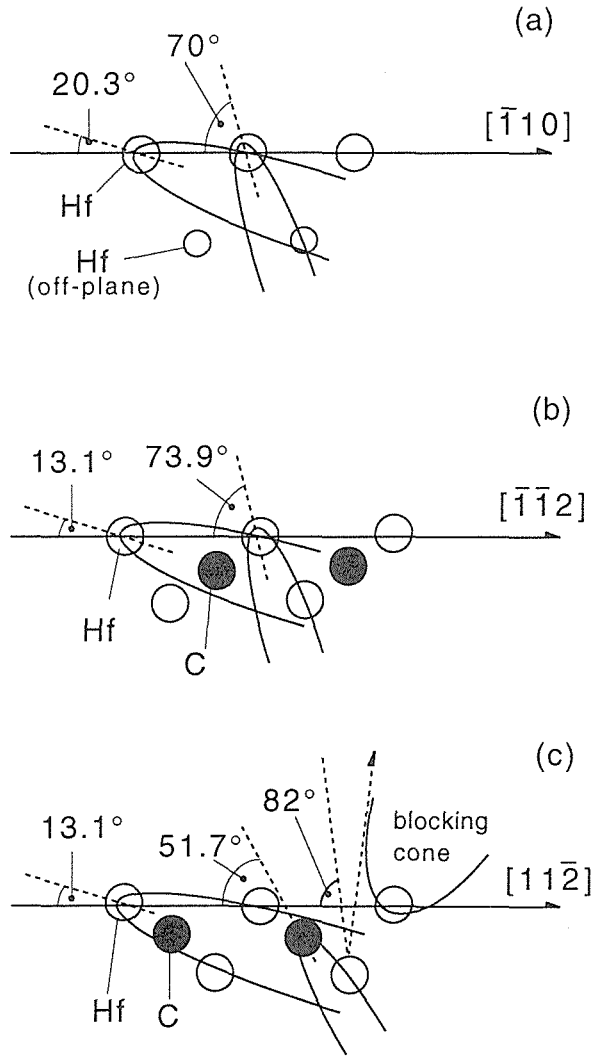


図6.11　図6.10中のシャドーイング，ブロッキング角度の説明。いずれも表面を横から見た図である。

ている。Li^+ イオンを使用して ICISS を行うと2層目以下の原子の位置関係も知ることができる。

図6.10に Li^+ イオンを使用した HfC(111)清浄表面の ICISS スペクトルをしめす。イオンビームの入射方向は[1̄10], [1̄1̄2], [11̄2]である。縦軸は Hf により散乱される Li^+ イオン強度である。スペクトル中に見られるシャドーイングおよびブロッキングの角度はそれぞれ図6.11に示す原子の配置に対応している。図6.10の(b)に注目すると73.9°のシャドーイングは1層目の Hf から3層目の Hf に対するもので（図6.11(b)）この角度より1層目と3層目の間の距離が求められる。その結果1層目は内側に0.18±0.05Å緩和していることがわかった（図6.12)。この値はバルクの1－2層間の距離の13.4％に相当する。同じ IV 族遷移金属炭化物の TiC(111)表面では30％の緩和が報告されている[4]。図6.10(c)に見られる51.7°のシャドーイ

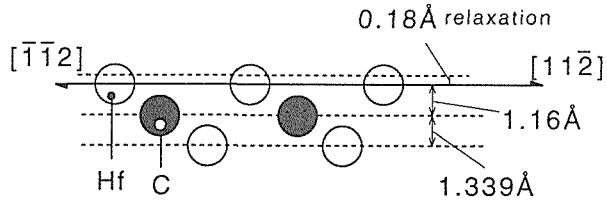


図6.12　HfC(111)清浄表面を横から見た図。1層目のHf面は0.18Å緩和している。

ングは2層目のCから3層目のHfへのもので，この角度から2層目，3層目間の距離がわかる。その結果はバルクの値と同じであった。つまり，2層目のカーボン層は緩和していない。図6.10の実線は，上述のモデルにより計算機シミュレーションした結果である。だいたいにおいて良く一致していると言える。計算方法はWilliamsらにより開発されたアルゴリズムをもちいた[24]。この方法によれば3次元的な散乱（ビーム入射面からはずれた散乱）によるシャドーイングやブロッキングは計算できないので図6.10(a)にみられる70°付近のピークはうまく扱えない。この点を改良して3次元散乱を扱えるような方法を我々は開発した。これについては6.4にて説明する。

6.2.4　酸素吸着表面の構造

室温で清浄表面に酸素を3L（1L＝1 langmuir＝1×10^{-6} torr sec）吸着させた。このときLEEDパターンは1×1のままで表面再構成は起きない。酸素原子の吸着位置を調べるのに行ったICISSの結果が図6.13である。(a)の[$\bar{1}$10]方位のデータをみると，O吸着によって新たなシャードーイングは現れない。したがってO原子は[$\bar{1}$10]方位から見てHfを隠さない位置，つまりthreefoldサイトにあることになる。

[$\bar{1}$12], [11$\bar{2}$]スペクトルを見るとOからHfへのシャドーイングが観測され，これらからO原子の位置が一意的に決まる。その結果は図6.14の通りである。酸素は解離吸着し，酸素原子は3層目Hf上のthreefoldサイトにあり，表面第1層からの距離は0.90±0.05Åである。また被覆率はほとんど1である。O-Hf間の距離は2.10Åでありそれぞれのイオン半径の和に近い。しかし，同時にそれぞれの共有結合半径の和にも近いので，これだけから結合性に関しては断定できない。他の情報，電気陰性度や仕事関数の変化を考慮すると，少なくとも酸素原子は負の電荷を持った状態であるといえる。

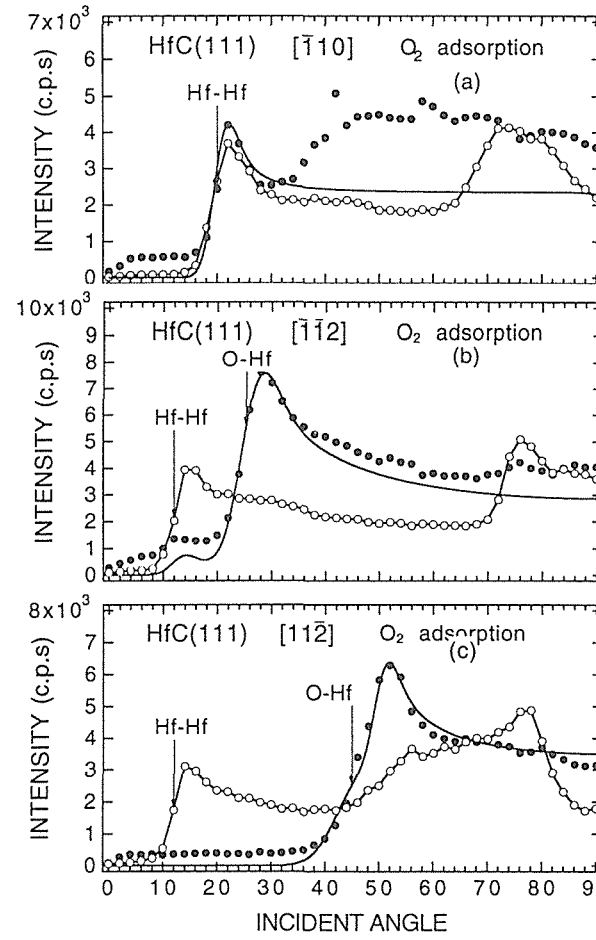


図6.13　HfC(111)-O面のICISSスペクトル。白丸は清浄表面，黒丸は酸素吸着表面の実験結果。実線は酸素吸着面の計算結果。

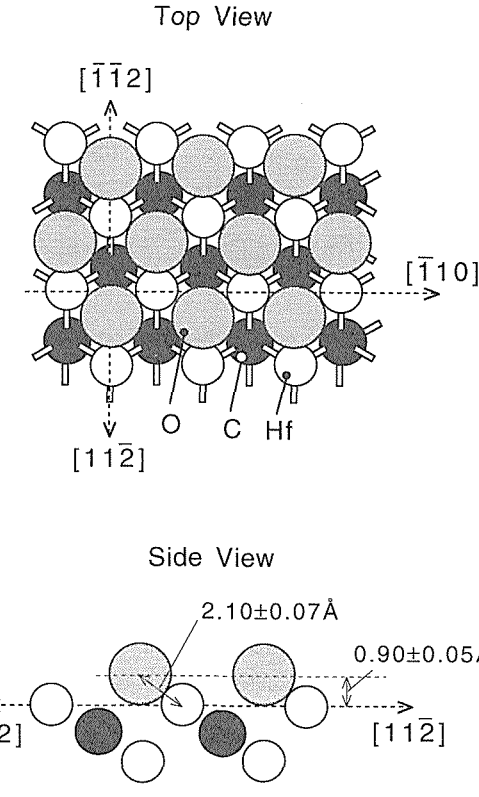


図6.14　HfC(111)-O表面の構造。

6.2.5　重水素吸着表面の構造

清浄表面に重水素を3L露出して飽和吸着させた。水素ではなく重水素を用いた理由は，重水素の方が質量が2倍大きくシャドーコーンの形がはっきりしているので，構造解析に適しているからである。飽和吸着時LEEDパターンは1×1で吸着による長周期構造は現れない。D吸着面のICISSスペクトルを図6.15に示す。O吸着の場合と同じく(a)の[$\bar{1}$10]方位では新たなシャドーイングは現れないので，Dはthreefoldサイトにあることがわかる。[$\bar{1}\bar{1}$2],[11$\bar{2}$]方位のスペクトルから，D_2は解離吸着しD原子の位置は3層目Hf上のthreefoldサイトにあり，表面第1層からの距離は1.36±0.07Åである。また被覆率はほとんど1である（図6.16）。D,Hf間の距離は2.33Åであり，それぞれの共有結合半径の和1.81Åよりもかなり大きい。これはDの電気陰性度は2.2で，Hfの1.2よりも大きいため，Dが負に帯電しているからだと思われる。ただしバルクのHfHの物性などから考えると，Dは完全にはイオン化しておらず，ある程度の共有結合性をもっていると考えられる。

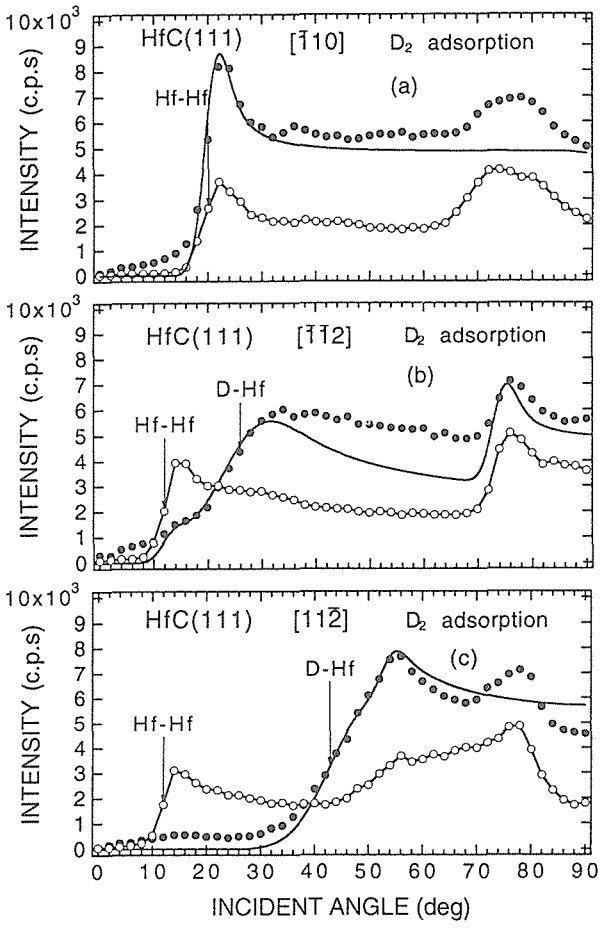


図6.15　HfC(111)-D面のICISSスペクトル。白丸は清浄表面,黒丸は重水素吸着表面の実験結果。実線は重水素吸着面の計算結果。

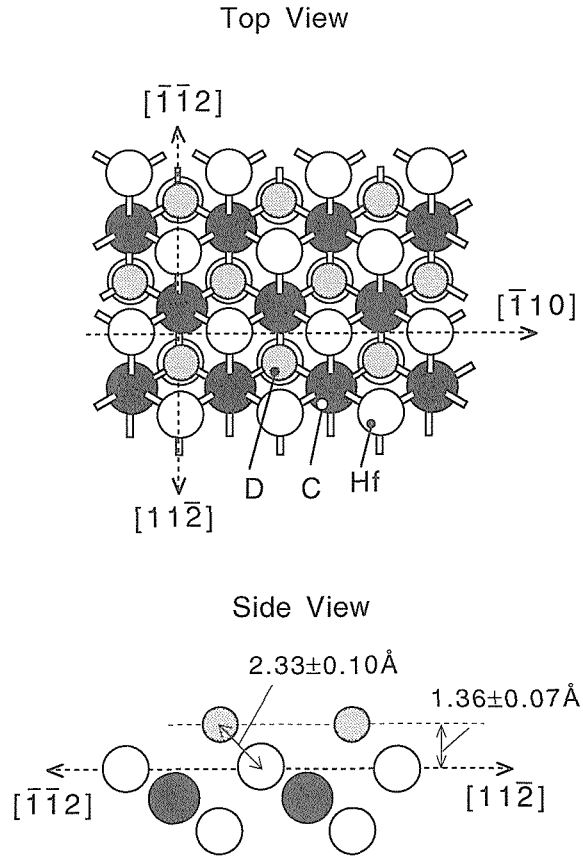


図6.16　HfC(111)-D表面の構造。

6.3　NbC(111)-Al表面の構造解析

6.3.1　はじめに

V族遷移金属炭化物のNbCはHfCと同じくNaCl型の構造をとる（図6.6）。格子定数は4.469Åである。HfCの節で述べたような応用上，基礎的な興味のために様々な研究がなされてきた。NbC(100),(111)表面上のO_2, CO, CH_3OHのUPS(紫外線光電子分光)[25,26]，(100),(111)表面上の単原子層グラファイトのUPS[27]，HREELS[28]などが報告されている。我々はNbC上に金属膜を作成することを考え，Alを真空蒸着しin situに構造を解析した[29]。

6.3.2　実験について

NbCxの単結晶はフローティングゾーン法で作成された[30]。xの値は0.95である。測定用のサンプルの作成法はHfCと同じである。実験装置についても前節を参照されたい。ただしこの実験ではLEEDの代わりにRHEEDが真空層にとりつけられた。

6.3.3　NbC(111)清浄表面の構造

サンプルを10^{-10}torr台の真空中で約2200℃に加熱すると，明瞭な1×1構造を示すRHEEDパターンが得られる。再構成やファセットは生じない。図6.17は加

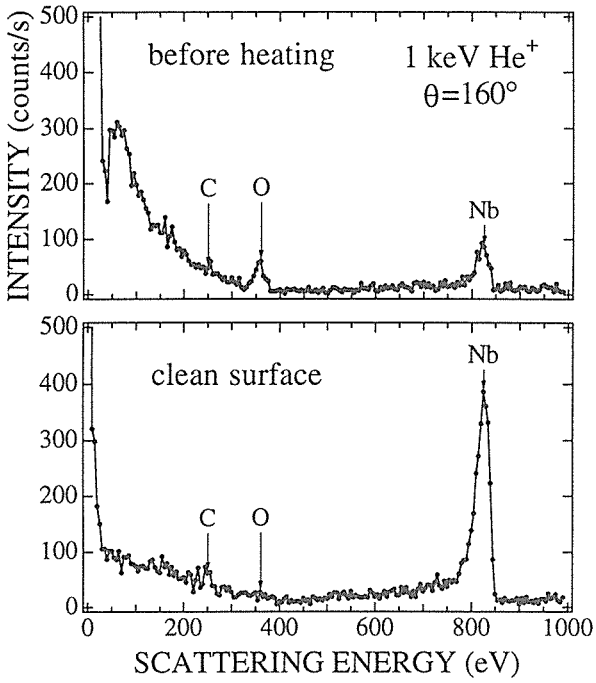


図6.17　NbC(111)清浄表面のISSスペクトル。Heイオンの入射角は表面から80°，散乱角は160°。

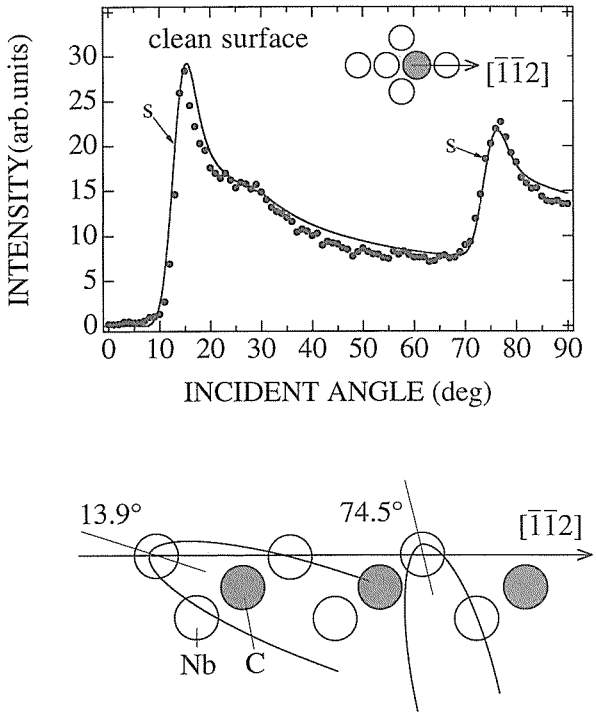


図6.18　NbC(111)清浄表面のICISSスペクトル。Liイオンの入射エネルギーは1kV。散乱角は160°。黒丸が実験データ，実線が計算結果である。sはシャドーイングを意味する。グラフ中の図は表面のユニットセルを上から見たものとイオンビームの入射方向を表す。

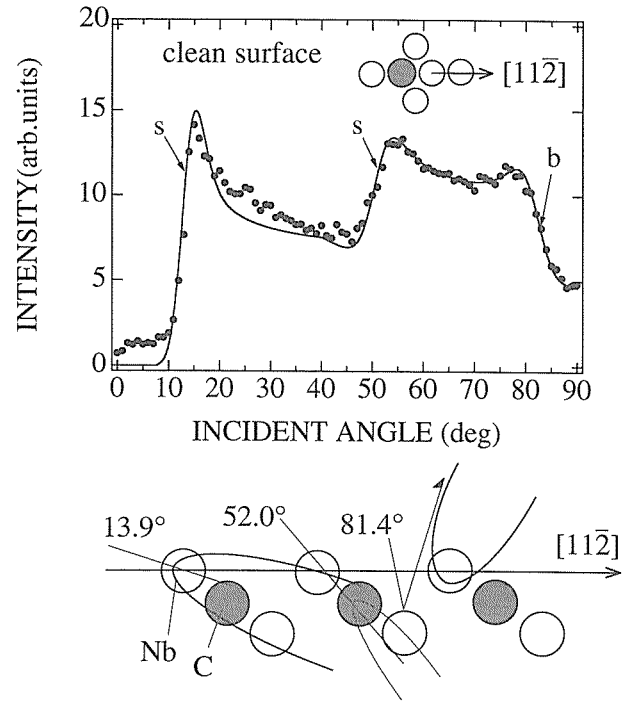


図6.19　NbC(111)清浄表面のICISSスペクトル。入射エネルギー，散乱角，記号は図6.18と同じ。bはブロッキングを意味する。

熱前後のISSスペクトルである。He^+イオンを用いているので表面第1層目の組成に敏感である。加熱により酸素などの汚れがなくなりNbのピークが増大している。これより，清浄表面はNb面であることがわかる。図6.18に[1̄1̄2]方位のICISSスペクトルを示す。縦軸はNb原子により散乱されたLi^+イオンの強度である。下の図は表面を横から見たもので，スペクトル中に現れるシャドーイングの幾何学的配置を説明している。74.5°のシャドーイングは1層目から3層目のNbへのもので，計算機シミュレーションによると内側に0.20±0.05Å緩和していることがわかった。この値はバルクの1－2層間距離の15.5%に相当する。図6.19は[11̄2]方位のICISSスペクトルである。下図に示されているように，52.0°のシャドーイングは2層目のCから3層目のNbへのものである。この角度より2層目のCは内側にわずかに0.05±0.05Å緩和していることがわかった。

6.3.4　NbC(111)-Al面の構造解析

清浄表面上に室温でAlを蒸着していきながらRHEEDパターンを観察すると，NbCのスポットの脇にAl膜のインコメンシュレートなスポットが現れる。十分蒸着させたあとサンプルを900℃に加熱すると，$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$R30°構造を示すシャープなパターン

に変化する。この構造を Li^+ イオンを用いたICISSで調べた。図6.20に[$\bar{1}$10]方位のICISSスペクトルを示す。縦軸はNbにより散乱される Li^+ イオン強度である。観測される2つのシャドーイングは，清浄表面において見られるものと同じでありAl原子によるシャドーイングは生じていない。これは，Al原子がthreefoldサイトに位置していることを示唆している。次に[$\bar{1}\bar{1}$2]方位のICISSスペクトルを見てみると（図6.21），45.4°に新たなシャドーイングが生じている（cf. 図6.18）。また，87°にブロッキング効果による強度の減少がみられる。これらは吸着したAl原子によるもので，下図に示されている様にAl原子が3層目のNb上のthreefoldサイトに位置していると推測される。14°付近のシャドーイングはAl原子に隠されない1層目のNbから1層目のNbへのもので，清浄表面のものと同じである。このピーク強度の減少からAlの被覆率が求められ，その結果は約0.66MLである。Alの吸着位置を正確に求めるために[11$\bar{2}$]方位で測定したICISSスペクトルが図6.22である。図6.19と比較すると，55.1°にブロッキング，69.4°にシャドーイングが生じ，その幾何学的配置はAl原子を上述の位置に置くと下図の様に説明される。計算機シミュレーションの結果が実験スペクトルにもっとも合致ようにAl原子を動かすと，その表面からの高さは2.25±0.05Åでなる。被覆率は[11$\bar{2}$]方位と一致し約0.66MLである。Al原子を$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-R30°構造で被覆率0.66MLとしてthreefoldサイト上に配置すると，構造は一意的に決まり図6.23のようになる。このとき

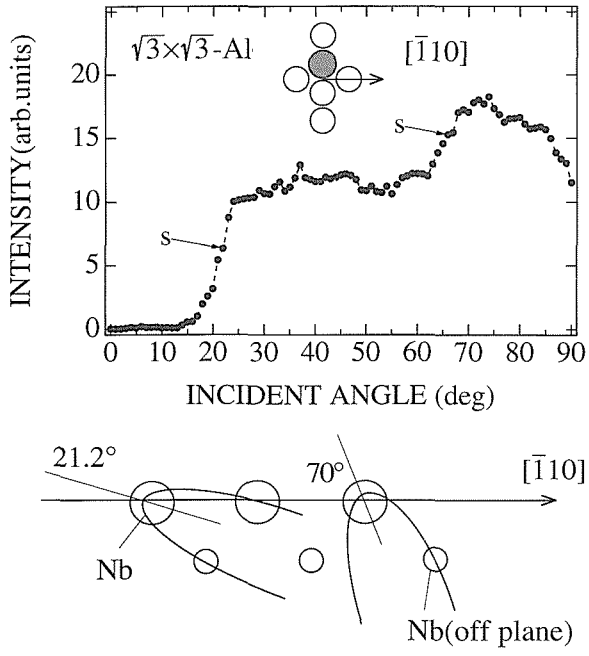


図6.20　NbC(111)-Al表面のICISSスペクトル。入射エネルギー，散乱角，記号は図6.18と同じ。

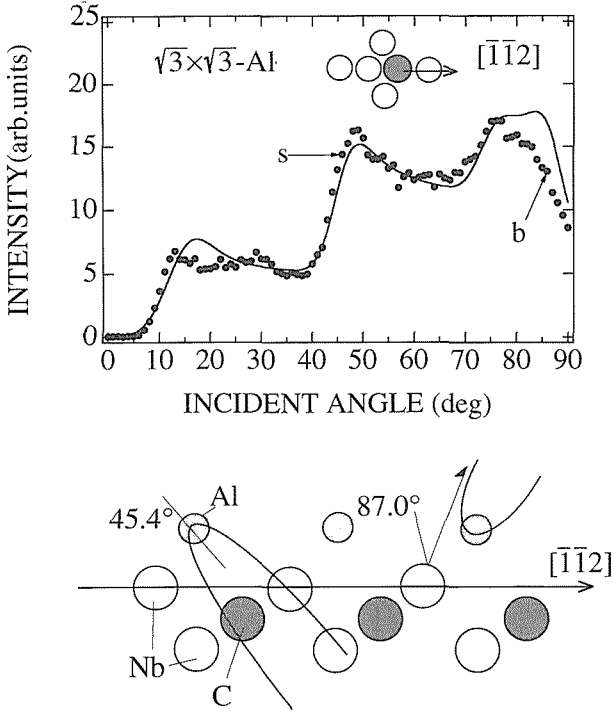


図6.21　NbC(111)-Al表面のICISSスペクトル。入射エネルギー，散乱角，記号は図6.18と同じ。bはブロッキングを意味する。

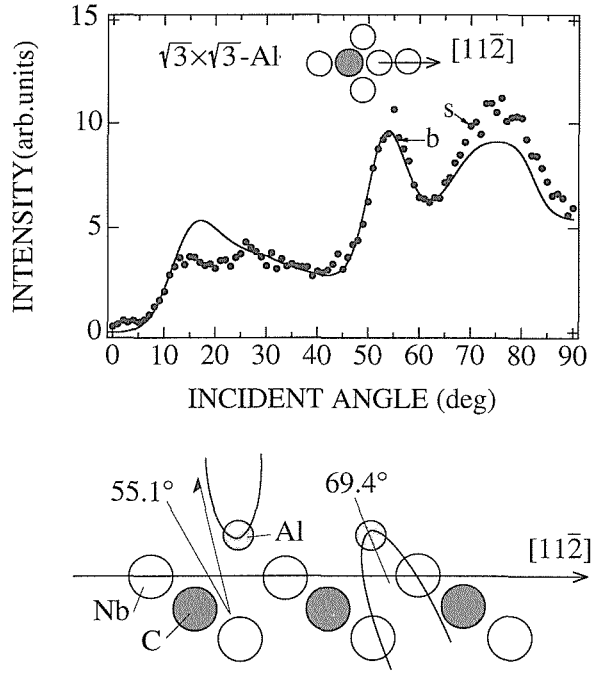


図6.22　NbC(111)-Al表面のICISSスペクトル。入射エネルギー，散乱角，記号は図6.18と同じ。bはブロッキングを意味する。

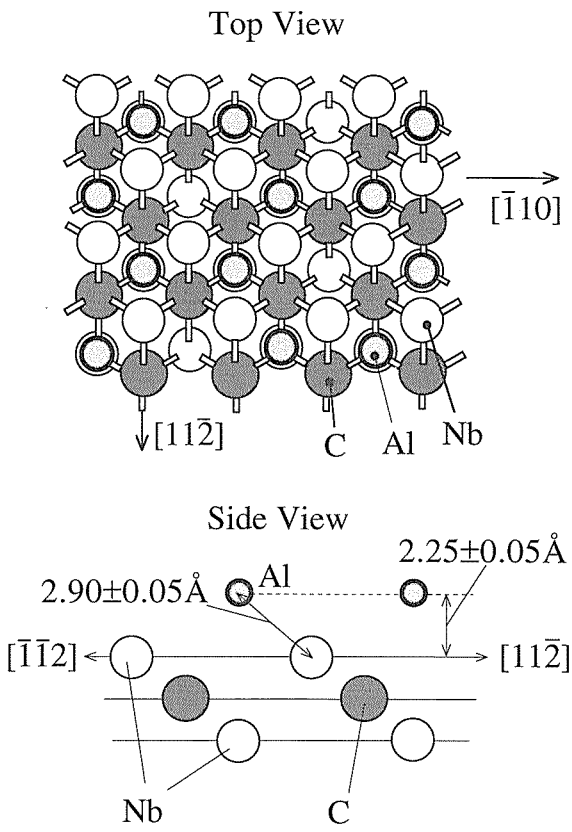


図6.23　NbC(111)-Al 表面の構造。

Al と 1 層目の Nb の距離は2.90±0.05 Å となる。Al と Nb の合金 Al_3Nb, $AlNb_2$, $AlNb_3$ において Al-Nb 間の距離は2.884-2.990 Å であり，実験結果に近い値である。

6.4　3 次元 3 原子モデルによる ICISS スペクトルの計算法

6.4.1　はじめに

今まで述べてきたように ICISS は有力な構造解析手法である。しかし，他の手法でも同様であるが，実験データから構造を定量的に理解しようとすると，計算機によるシミュレーションとの比較が不可欠である。これまでに様々なシミュレーション法が開発されてきた[31-37]。それらはいずれもかなりの時間を要するものであったが，1990 年に Williams, Kato, Daley, Aono (WKDA) により発表されたアルゴリズム[24] は，半解析的な手法を用い短時間（workstation で10秒程度以内）で ICISS スペクトルの計算ができるものである。しかし，この方法は 2 次元内に置かれた 2 原子による散乱しか扱えない。よって，ICISS スペクトルにしばしば現れる 3 次元的散乱によるシャドーイングやブロッキングを計算できない。我々は WKDA のアルゴリズムにヒントを得て，3 原子による 3 次元散乱を扱える計算法を開発した[38]。一般的に 2 次元での問題を 3 次元に拡張しようとすると，計算時間が膨大に増えて実用にならない場合が多いが，我々のアルゴリズムは計算時間をあまり増やさないのが利点である。

6.4.1　計算の理論

一般の 3 次元散乱に関係する変数を図6.24に示す。N を立体角 $d\Omega_L = \sin\theta_L d\theta_L d\phi_{out}$ に散乱されてくる粒子数とし I_0 を入射ビームの密度とする。粒子数は保存されるから，

$$N = I_0 s_1 ds_1 d\phi_1$$
$$= I(\theta_L, \phi_{out}) \sin\theta_L d\theta_L d\phi_{out} \quad (1)$$

そうすると散乱微分断面積 σ は

$$\sigma(\theta_L, \phi_{out}) = I(\theta_L, \phi_{out})/I_0$$
$$= (s_1/\sin\theta_L)\,|D|^{-1} \quad (2)$$

ここで D はヤコビ行列式で，

$$D = \frac{\partial(\theta_L, \phi_{out})}{\partial(s_1, \phi_1)} = \frac{\partial\theta_L}{\partial s_1}\frac{\partial\phi_{out}}{\partial\phi_1} - \frac{\partial\theta_L}{\partial\Phi_1}\frac{\partial\Phi_{out}}{\partial s_1} \quad (3)$$

散乱軌道と標的原子が 2 次元面内に置かれているならば，(3)式の第 2 項は無視できる。3 次元散乱を扱う場合にはすべて計算しなければならない。

3 つの標的原子とイオンの軌道に関する変数は図6.25に示す通りである。原子 1 は座標原点に置かれているものとし，イオンは 1 − 2 − 3 の順番に原子に散乱されるものとする。散乱は 2 体衝突とし散乱間の軌道は直線で近似する。入射イオンビームは-z 方向とし，ビームとディテクターで作られる面は xz 面とする。インパクトパラメーターの s_1 が与えられると，

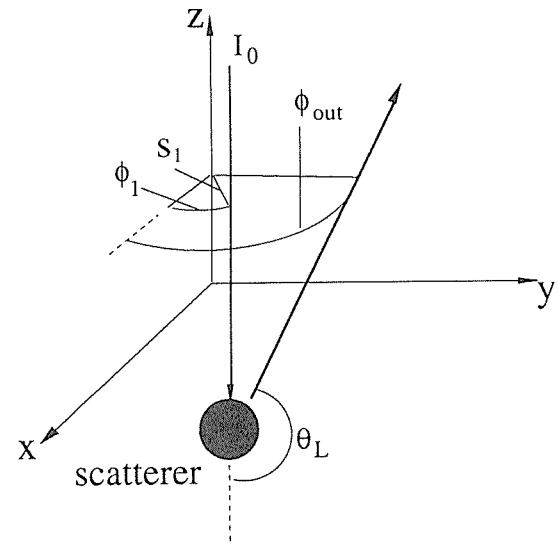


図6.24　一般の散乱過程に伴う変数。I_0: ビームの密度　s_1: インパクトパラメーター　ϕ_1: 入射ビームの方位角　ϕ_{out}: 散乱イオンの方位角　θ_L: 散乱角

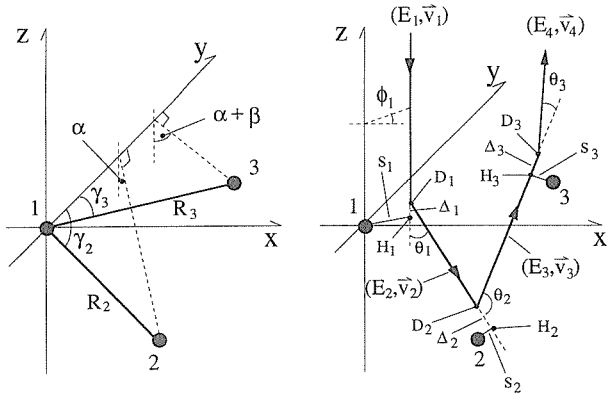


図6.25　標的の3原子と散乱軌道に伴う変数。原子の座標，入射ビームのエネルギー，インパクトパラメーター，散乱方向が与えられると残りの未知変数は22個。

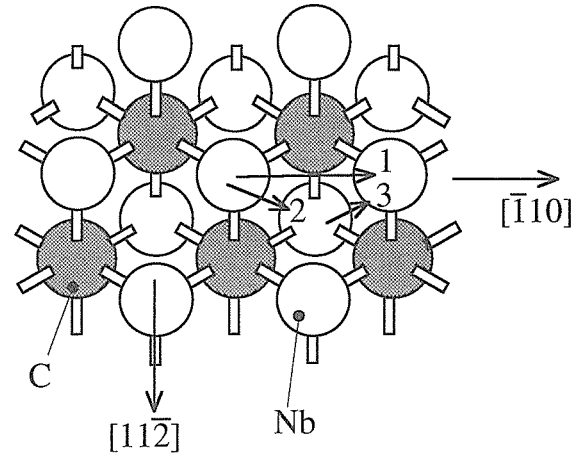


図6.26　NbC(111)表面を上から見た図。矢印2のシャドーイングと矢印3のブロッキングは面外（3次元的）散乱である。

決められたE_4，v_4（散乱イオンの方向とエネルギー）を満たすようにϕ_1などの値が求められる。なぜなら，図6.25に示されている未知変数は22個で，その間に成り立つ関係式も22個だからである。よってs_1だけをパラメーターとして計算すればよく，WKDAモデルと比べて計算量をそれほど増やさないですむ。s_1に対しϕ_1が求まれば(3)式よりDが求まり，(2)式よりsが得られる。そのときに同時にαが得られるから，αに対してσをプロットするとICISSスペクトルが得られる。変数間に成り立つ関係式の詳細は原論文[38]を参照されたい。

6.4.2　計算結果

例としてNbC(111)面の[1̄10]方位のICISSスペクトルを計算した。図6.26に表面を上から見たところを示す。前節で述べたように清浄表面はNb原子面からなる。1層目のNbから3層目のNbへのシャドーイング（矢印2）は[1̄10]方位に対し傾いており，面外（3次元的）散乱を考える必要がある。また3層目のNbに散乱されたイオンが1層目のNbにブロッキングされるのも同様である。3原子として1層目のNb 2個と3層目のNb 1個を選んだ。図6.27にs_1に対しαをプロットしたものを示す。αの最小値がシャドーイングの臨界角に相当し，最大値がブロッキング角に相当する。実際の散乱過程には2つのブランチが存在するが（図6.28），断面積に寄与するのは主に(a)の過程である。図6.27の曲線は(a)に対応するものである。図6.29に実験スペクトルと計算結果をあわせて示す。実験スペクトル（黒丸）の70°付近のシャドーイングと，85°付近のブロッキングが今問題となっているところ

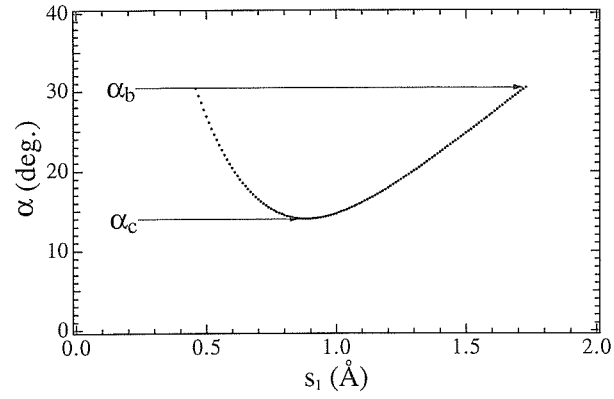


図6.27　インパクトパラメーターs_1に対する入射角αのグラフ。αは最大，最小値をもつ。

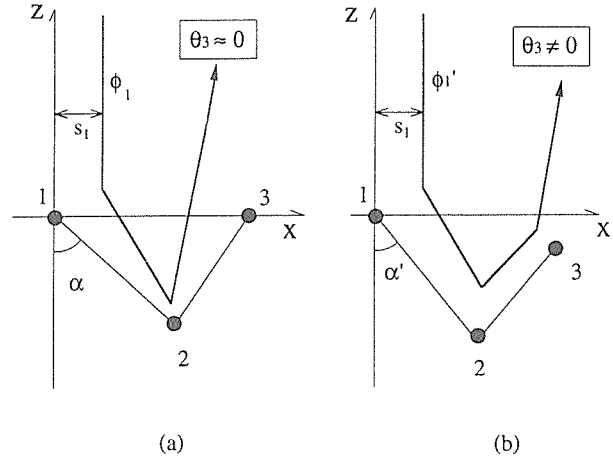


図6.28　同じインパクトパラメーター，散乱角に対して存在しうる2つのα。

である。実線の計算スペクトルはよく一致している。この部分の計算に要した時間は3.5MIPSのコン

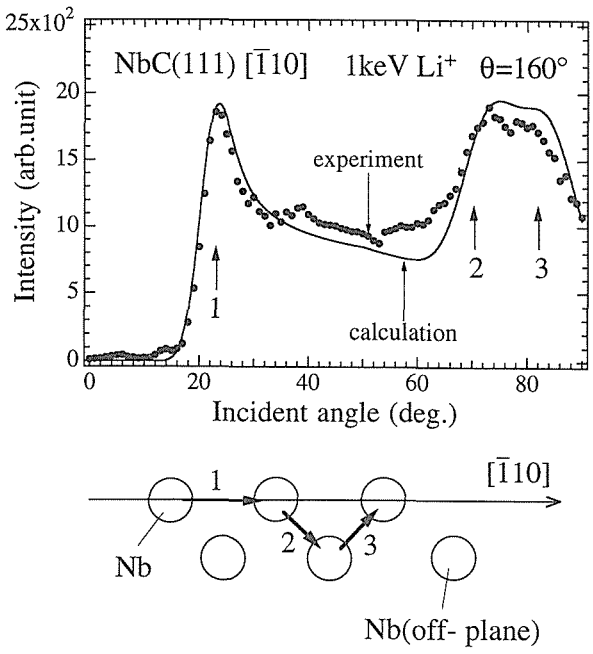


図6.29 NbC(111)表面のICISSスペクトル。黒丸は実験結果，実線が3次元3原子モデルによる計算結果。グラフ中と下図の矢印は対応している。

ピューターで約30秒である。

参考文献

1) D. P. Smith: J. Appl. Phys. **38** (1967) 340
2) E. Taglauer and W. Heiland: Appl. Phys. **9** (1976) 261
3) 小間，八木，塚田，青野: 表面物性工学ハンドブック，丸善 (1987)
4) M. Aono, C. Oshima, S. Zaima, S. Otani and Y. Ishizawa: Jpn. J. Appl. Phys. **20** (1981) L829
5) M. Aono, Y. Hou, R. Souda, C. Oshima, Y. Ishizawa, K. Matsuda and R. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) L670
6) L. E. Toth: Transtion Metal Carbides and Nitrides, Academic Press, New York (1971)
7) E. K. Storms: The Refractory Carbides, Academic press, New York (1964)
8) H. Ihara, M. Hirabayashi and H. Nakagawa: Phys. Rev. B**14** (1976) 1707
9) B. M. Klein, D. A. Papaconstanspoulos and L. L. Boyer: Phys. Rev. B**22** (1980) 1946
10) T. Hoshino and M. Tsukada: J. Magn. Mater. **31-34** (1983) 902
11) P. Blaha, J. Redinger and K. Schwarz: Phys. Rev. B**31** (1985) 2316
12) E. Wimmer and A. Neckel: Phys. Rev. B**31** (1985) 2370
13) S. Kim and R. S. Williams: J. Phys. Chem. Solids **49** (1988) 1307
14) G. H. Schadler and R. Monnier: Z. Phys. B**76** (1989) 43
15) J. Roth, J. Bondansky and A. P. Martinell: Radiation Effect **48** (1980) 213
16) Y. Ishizawa, S. Aoki, C. Oshima and S. Otani: J. Phys. D: Appl. Phys. **22** (1989) 1763
17) R. B. Levy: in Advanced Materials in Catalysys, eds. J. J. Burton and R. L. Garten (Ademic Press, 1977)
18) M. Wuttig, C. Oshima, T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, and Y. Ishizawa: Surf. Sci. **192** (1987) 573
19) G. R. Gruzalski, D. M. Zehner, J. R. Noonan, H. L. Davis, R. A. DiDio, and K. Muller: J. Vac. Sci. Technol. A**7** (1989) 2054
20) G. R. Gruzalski, S.-C. Lui, and D. M. Zehner: Surf. Sci. Lett. **239** (1990) l517
21) T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, and Y. Ishizawa: Phys. Rev. B **42** (1990) 11469
22) W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, S. Otani and Y. Ishizawa: Surf. Sci. **276** (1992) 299
23) S. Otani, T. Tanaka: J. Crystal Growth **51** (1981) 381
24) R. S. Williams, M. Kato, R. S. Daley and M. Aono: Surf. Sci. **225** (1990) 355
25) P. A. P. Lindberg, L. I. Johansson, J. B. Lindstrom, P. E. S. Persson, D. S. L. Law and A. N. Christensen: Phys. Rev. B**36** (1987) 6343
26) K. Edamoto, T. Anazawa, E. Shiobara, M. Hatta, E. Miyazaki, H. Kato and S. Otani: Phys. Rev. B**43** (1991) 3871
27) Y. Hwang, T. Aizawa, W. Hayami, S. Otani, Y. Ishizawa and S. Park: Surf. Sci. **271** (1992) 299
28) T. Aizawa, Y. Hwang, W. Hayami, R. Souda, S. Otani and Y. Ishizawa: Surf. Sci. **260** (1992) 311
29) W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa, S. Otani and Y. Ishizawa: Phys. Rev. B**47** (1993) 13752
30) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa: J. Cryst. Growth **62** (1983) 211

31) O. S. Oen: Phys Lett. **19** (1965) 358
32) R. M. Tromp and J. F. van der Veen: Surf. Sci. **133** (1983) 159
33) R. S. Daley, J. H. Huang and R. S. Williams: Surf. Sci. **215** (1989) 281
34) K. Sato, S. Kono, T. Teruyama, K. Higashiyama and T. Sagawa: Surf. Sci. **158** (1985) 644
35) J. A. Yarmoff, D. M. Cry, J. H. Huang, S. Kim and R. S. Williams: Phys. Rev. B**33** (1986) 3856
36) Y. Yamamura and W. Takeuchi: Radiat. Eff. **82** (1984) 73
37) W. Takeuchi and Y. Yamamura: Surf. Sci. **277** (1992) 351
38) W. Hayami, R. Souda, T. Aizawa and Y. Ishizawa: Surf. Sci. **303** (1994) 247

7. 残された問題と将来展望

炭化物等の高融点化合物の基礎研究が着実に進展し，その素顔をまじまじと見られるようになってきた。本報告では，WC 等の高融点化合物の単結晶育成，電子構造，輸送現象，表面物性，超低速イオンと表面原子との相互作用，さらには単結晶表面上に生成した単原子層グラファイトの性質等について詳細に記載した。以下に，いくつかの残された問題点を指摘し，簡単に将来展望を試みる。

融点が2500℃以上の高融点物質の大型単結晶の育成には，高周波加熱浮遊帯域法の適用が必須である。この育成法では，るつぼを用いないので，るつぼとの反応を考えなくてもよいし，また加熱源は充分に対応できるからである。しかし，六方晶 WC は2755℃以上では立方晶 WC_{1-x} とグラファイトに分解するため通常の育成では浮遊帯域法は適用出来なかった。この問題は，融帯にホウ素を添加して WC 相を W-C-B 系溶融相と共存させることにより解決し，浮遊帯域法の適用が可能となった。現在，育成 WC 単結晶の大きさは，直径 9 ㎜，長さは 1 ㎝であるが，1 ㎝以上の長さの結晶育成は困難な状況にある。これは，単結晶育成中に徐々に融帯の状態が変り続け，最後には融帯が不安定になるからである。融帯不安定性の解決は今後の課題として残されている。

浮遊帯域法による単結晶の自動育成法の開発は，TiC 等の炭化物，LaB_6 等のホウ化物，Mo 等の高融点金属に適用してその有用性を実証することにより，その意義を確実なものにした。しかしながら，この自動化法では，融帯の形成までは手動で行なっており，電力の付加から単結晶育成までを含めた完全自動育成の研究が今後の大きな課題となろう。

WC のドハース・ファンアルフェン効果の観測から WC のフェルミ面は，ブリルアンゾーン内の A 点に位置する電子フェルミ面と K 点及び L 点に位置する正孔フェルミ面よりなることがわかった。また，WC は単位胞当たり0.045個のキャリヤをもつ半金属（電子数と正孔数が等しい）であることが明らかにされた。これらの実験結果は，最近の電子構造に関する計算結果とも定性的に一致し，結合状態は W-C の強い共有結合と W-W の W 固体に固有な結合からなる複雑な状態をとることがわかった。しかし，電子構造の定量的な解析を行なうには，電子フェルミ面に関するドハース・ファンアルフェン振動の観測は充分ではない。超低温，強磁場条件下での詳細な実験がひとつの大きなブレイクスルーとなるだろう。

第 4 章で詳細に報告したように，単原子層グラファイトのフォノンや電子状態は下地の結晶面に依存した特異な性質を示す。さらに，単原子層グラファイトの表面は化学的に不活性である。このような性質を示す単原子層グラファイトの応用に電界放射材料がある。すでにこれまでに報告しているが，TiC や NbC のような炭化物の電界放射特性は，エチレンガス中でのチップ加熱により放射電流の安定性は格段に優れるようになる。この電流安定性の向上は，チップの表面処理によりチップ表面に単原子層グラファイトが形成されたことと深く関係している。表面処理を施した TiC チップと NbC チップでは，NbC チップの方が電流安定性に優れている。このことは，NbC チップでは (001) と (111) の両面からなるチップの先端表面が全面単原子層グラファイトで被覆されているのに反し，TiC チップでは (111) 面のみが被覆されているからである。TiC (001) 表面の最外層 Ti 原子の 7 割以上を W 原子に置換した特殊な表面は，電界放射材料の視点からは重要である。この表面には容易に単原子層グラファイトが形成されるからである。このような材料についての電界放射特性の実験及び原子レベルの表面評価は今後に残された興味ある課題である。最近，急激に進展しているフラットパネルデイスプレイ等の応用が期待されている真空マイクロエレクトロニクスの分野では，高安定電流特性を示す新材料が強く望まれている。単原子層グラファイトはその有力な候補材料であり，今後の展開が楽しみである。

超低速イオンと固体表面との相互作用の研究では，イオンと表面電子系の相互作用の素過程の解明に焦点を合わせ研究を進めた。その結果，低速の（重）水素イオン散乱を用いた全く新しい表面結合状態解析手法が開発され，この手法を固体表面におけるいくつかの未解明の問題に適用して成功を収めた。しかし，入射粒子の運動と表面電子状態の変化が複雑に絡み合った表面の動的量子過程の研究は，まだ緒についた段階であり，現象の解明や実験手法の開発等，解決すべき問題が今後に数多く残されている。今後のこの分野の進展が期待される。

8. 研究成果

8.1 研究発表

大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫，“FZ法のための高周波発振機出力安定化装置の開発”，日本結晶成長学会誌，**16**，99（1989）.

大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫，“Automatic preparation of TiC Single Crystals by the Floating Zone Technique”，J. Crystal Growth **97**，522（1989）.

枝元一元，加藤博雄，前浜誠司，大谷茂樹，宮崎栄三，“Oxygen Adsorption on a NbC(100) Surface : Angle Resolved Photoemission Study”，Surf. Sci. **223**，56（1989）.

田中高穂，“ハイテク型と大艦巨砲型－WC単結晶の育成－”，応用物理　**58**，940（1989）.

石沢芳夫，青木　進，大島忠平，大谷茂樹，“Field Emission Properties of Surface-Processed TiC Tips”，J. Phys. D: Appl. Phys. **22**，1763（1989）.

石沢芳夫，田中高穂，大谷茂樹，“単結晶育成技術の進歩”，ファインセラミックス'89（三晃社）p112（1989）.

石沢芳夫，“電子放射材料：炭化チタンフィールドエミッター”，BOUNDARY **5**　59（1989）.

石沢芳夫，“電子放射体”，セラミックス工学ハンドブック，（技報堂）p1814（1989）.

石沢芳夫，“TiCフィールドエミッター”，表面科学 **10**，946（1989）.

左右田龍太郎，相沢　俊，大島忠平，石沢芳夫，“Inelastic Scattering of Low-Energy He^+ from Solid Surfaces”，Radiation Effects and Defects in Solids，**109**，69（1989）.

左右田龍太郎，相沢　俊，大谷茂樹，大島忠平，石沢芳夫，“Electronic Excitation in Impact Scattering of Low-Energy He^+ from Solid Surfaces”，Phys. Rev. B**40**，4119（1989）.

三浦浩治，左右田龍太郎，相沢　俊，大島忠平，大谷茂樹，石沢芳夫，“Carbon Vacancies at a V_6C_5 (100) Surface”，J. Vac. Sci. Technol. A**7**(5)3013（1989）.

三浦浩治，左右田龍太郎，相沢　俊，大島忠平，石沢芳夫，"Initial Atomic Structure of CaF_2/Si(111) Interface Formation”，Solid State Commun. **72**，605（1989）.

大谷茂樹，石沢芳夫，“電子放射素子としての炭化物，ホウ化物単結晶”，日本結晶成長学会誌　**17**，188（1990）.

大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫，“Preparation of V_8C_7 Single Crystals by Floating Zone Technique”，J. Crystal Growth **99**，1005（1990）.

大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫，“Automatic Preparation of LaB_6 Single Crystals by the Floating Zone Technique”，J. Crystal Growth **100**，658（1990）.

大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫，“Automatic Growth of Molybdenum Single Crystals by the R. F. Heated Floating Zone Technique”，J. Less-Common Metals **162**，135（1990）.

大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫，“Preparation of V_8C_7 Single Crystals from SHS Materials using Floating Zone Technique”，Proc. US-Japan Workshop on Combustion Synthesis，p115（1990）.

大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫，“Automatic Crystal Growth of Refractory Metals（Mo，Ta，W）by the Floating Zone Technique”，J. Crystal Growth **106**，498（1990）.

大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫，“Preparation of V_8C_7 Single Crystals from SHS Materials using Floating Zone Technique”，Proc. First US-Japan Workshop onCombustion Synthesis，ed. by Y. Kaieda and J. B. Holt，p115（1990）.

大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫，“Preparation of a TiC Single Crystal by Floating Zone Method from a Self-Combustion Rod”，Combustion and Plasma Synthesis of High Temperature Materials，ed. by Z. A. Munir and J. B. Holt（VCH Pub. NY），p322（1990）.

大谷茂樹，“FZ法による自己燃焼焼結棒からのTiC単結晶育成”，ニューセラミックス　**3** 69（1990）.

大谷茂樹，“電子放射TiC単結晶”，スーパーファインセラミックス制御技術ハンドブック（サイエンスフォーラム）p301（1990）.

大谷茂樹，“絵でみる工業材料事典”，工業材料11月号別冊 p69（1990）.

小出常晴，設楽哲夫，福谷博仁，藤森　淳，宮原恒ア

キ，加藤博雄，大谷茂樹，石沢芳夫，“Optical Study of the Stoichiometry Dependent Electronic Structure of TiC_x, VC_x and NbC_x”, Phys. Rev. B**42**, 4979 (1990).

枝元一元，阿部芳巳，池田　剛，伊藤徳政，宮崎栄三，加藤博雄，大谷茂樹，“Angle Resolved Photoemission Study of the Surface State on NbC(111)”, Surf. Sci. **237**. 241 (1990).

田中高穂，大谷茂樹，石沢芳夫，“Growth of High Quality Single Crystals of YB_{66}”, J. Crystal Growth **99**, 994 (1990).

田中高穂，“酸化物超電導体中の酸素含有率の測定”，応用物理　**59**, 87 (1990).

田中高穂，“YB_{66}：放射光の分光結晶と人工衛星の熱電変換素子に日米共同研究進む”，工業レアメタル　No. 100, 22 (1990).

田中高穂，“電子放射性”，先端材料応用事典（産業調査会事典出版センター）p63 (1990).

J. Wong, G. Shimkaveg, W. Goldstein, M. Eckart, T. Tanaka, Z. U. Rek, H. Tompkins, “YB_{66}：A New Soft-X-Ray Monochromator for Synchrotron Radiation”, Nucl. Instr. & Meth. A**291**, 243 (1990).

左右田龍太郎，相沢　俊，大島忠平，石沢芳夫，“Electronic Excitation and Charge Exchange in Low-Energy He^+ Scattering from Solid Surfaces”, Nucl. Instr. and Meth. B**45**, 364 (1990).

左右田龍太郎，相沢　俊，大島忠平，石沢芳夫，“Inelastic Scattering of D, He, and Li Ions from KI”, Nucl. Instr. and Meth. B**45**, 369 (1990).

左右田龍太郎，相沢　俊，大島忠平，大谷茂樹，石沢芳夫，“Ion Neutralization Mediated by a Molecular State : He^+ on D-covered TiC(111)”, Phys. Rev. B**41**, 803 (1990).

左右田龍太郎，相沢　俊，大谷茂樹，石沢芳夫，“Effect of Chemical Bonding on the Electronic Transition in Low-Energy He Scattering”, Surf. Sci. **232**, 219 (1990).

左右田龍太郎，相沢　俊，石沢芳夫，大島忠平，“Segregation of Ca Ions at the MgO(100) Surface Studied by Neutral Beam Incidence Ion Scattering Spectroscopy”, J. Vac. Sci. Technol. A8 3218 (1990).

左右田龍太郎，相沢　俊，速水　渉，大谷茂樹，石沢芳夫，“Neutralization of Low-Energy D^+ Scattered from Solid Surfaces”, Phys. Rev. B**42**, 7761 (1990).

左右田龍太郎，“低速 He イオン散乱における表面の電子遷移”，真空　**33**, 657 (1990).

相沢　俊，左右田龍太郎，大谷茂樹，石沢芳夫，大島忠平，“Anomalous Bond of Monolayer Graphite on Transition Metal Carbide Surfaces”, Phys. Rev. Lett. **64**, 768 (1990).

相沢　俊，左右田龍太郎，大谷茂樹，石沢芳夫，大島忠平，”Bond Softening in Monolayer Graphite Formed on Transition Metal Carbide Surface”, Phys. Rev. B**42**, 11469 (1990).

相沢　俊，左右田龍太郎，石沢芳夫，大島忠平，平野栄樹，山田太郎，田中虔一，“Phonon Dispersion in Monolayer Graphite Formed on Ni(111) and Ni(001)”, Surf. Sci. **237** 194 (1990).

相沢　俊，“単原子層グラファイト”，表面科学，**11**, 398 (1990).

大島忠平，相沢　俊，左右田龍太郎，石沢芳夫，“Microscopic Surface Phonons of MgO(100) Surface”, Solid State Commun. **73**, 731 (1990).

大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫，“Preparation of ($La_{1-x}Ce_xB_6$) Single Crystals by the Floating Zone Method”, J. Crystal Growth **108**, 425 (1991).

大谷茂樹，石沢芳夫，“FZ 法による単結晶の自動育成”，日本金属学会会報　**30**, 175 (1991).

大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫，“Effect of PrB_6 Addition to LaB_6 Crystals Grown by the Floating Zone Method”, J. J. Crystal Growth **113** 329(1991).

大谷茂樹，“燃焼合成の応用ーフローティングゾーン法による高融点単結晶育成への応用”，ニューセラミックス，**4**　91 (1991).

大谷茂樹，“結晶成長”，21世紀へ羽ばたくセラミックス（日本セラミックス協会編），p191 (1991).

大谷茂樹，石沢芳夫，“Single Crystals of Carbides and Borides as Electron Emitters”, Prog. Crystal Growth and Charact. **23**　153 (1991).

枝元一元，穴沢俊久，塩原英志，八田政紀，宮崎栄三，加藤博雄，大谷茂樹，“Oxygen Adsorption on a $NbC_{0.9}$(111) Surface : Angle-Resolved Photoemission Study”, Phys. Rev. B**43**, 3871 (1991).

田中高穂，石沢芳夫，“The Electron Fermi Surface of HfB_2”, AIP Conf. Proc. No. 231, p46 (1991).

石沢芳夫，“電子放射材料”，レアメタル事典，p445 (1991).

小野　晃，竹之内智，石沢芳夫，“Study of the Reaction of $Ba_2YCu_3O_y$ with Air at Room Temperature”, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 464 (1991).

左右田龍太郎，相沢　俊，速水　渉，大谷茂樹，石沢芳夫，“Charge Exchange in Low Energy D^+ Scattering from Mo(111)”，Surf. Sci. **241**，190 (1991).

左右田龍太郎，速水　渉，相沢　俊，石沢芳夫，“Band Effects on Neutralization of Low Energy D^+ Scattered from Ionic Crystals”，Phys. Rev. B**43**，10062 (1991).

左右田龍太郎，相沢　俊，大谷茂樹，石沢芳夫，大島忠平，“Oxygen Chemisorption on Transition-Metal Carbide(100) Surfaces Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy and Low-Energy He^+ Scattering”，Surf. Sci. **256**，19 (1991).

井藤浩志，一ノ瀬　威，大島忠平，市ノ川竹男，相沢俊，“Scanning Tunneling Microscopy of Monolayer Graphite Epitaxially Grown on a TiC(111) Surface”，Surf. Sci. Lett. **245**，L437 (1991).

大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫，“Preparation ofNeodymium-Substituted LaB6 Single Crystals by the Floating Zone Method”，J. Alloys and Compounds **179**，201 (1992).

大谷茂樹，“最も高温に耐える材料”，化学，**47**，36 (1992).

大谷茂樹，石沢芳夫，“Preparation of LaB_6 single crystals by the traveling solvent floating zone method”，J. Crystal Growth **118**，461 (1992).

大谷茂樹，平岡秀雄，井出　勝，石沢芳夫，“Thermionic emission properties of rare-earth added LaB_6 crystal cathodes”，J. Alloys Comp. **189**，L1 (1992).

大谷茂樹，“フローテイングゾーン法による高融点単結晶育成への応用”，燃焼合成の化学（テイー・アイ・シイー）p120 (1992).

長島礼人，奴賀謙治，井藤浩志，市ノ川竹男，大谷茂樹，石沢芳夫，笠村秀明，工藤正博，大島忠平，“角度分解型光電子分光法によるTiC(111)面上単原子層グラファイトの研究”，表面科学　**13**，163 (1992).

A. Nagashima, K. Nuka, H. Itoh, T. Ichinakawa, C. Oshima, S. Otani, and Y. Ishizawa, “Two-Dimensional Plasmons in Monolayer Graphite”，Solid St. Commun. **83**，581 (1992).

枝元一之，塩原英志，穴沢俊久，八田政紀，宮崎栄三，加藤博雄，大谷茂樹，“Chemisorption of CO on NbC(111) at 80K: Angle-Resolved Photoemission Study”，J. Chem. Phys. **96**，842 (1992).

K. Edamoto, T. Shiobara, T. Anazawa, M. Hatta, E. Miyazaki, H. Kato, and S. Otani,” Chemisorption of CO on NbC(111) at 80K : Angle-resolved photoemission study”，J. Chem. Phys. **96**，842 (1992).

K. Edamoto, T. Anazawa, A. Mochida, T. Itakura, E. Miyazaki, H. Kato, and S. Otani, “Angle-resolved photoemission study of the surface state on TiC(111)”，Phys. Rev. B**46**，4192 (1992).

K. Edamoto, A. Mochida, T. Anazawa, T. Itakura, E. Miyazaki, H. Kato, and S. Otani, “Electronic structure of the (1 x 1) oxygen overlayer on TiC(111) : Angle-resolved photoemission study”，Phys. Rev. B**46**，7127 (1992).

石沢芳夫，大谷茂樹，野崎浩司，田中高穂，“Carbon-vacancy concentration dependences of electrical properties of NbC_x single crystals”，J. Phys : Condens. Matter，**4**，8593 (1992).

左右田龍太郎，速水　渉，相沢　俊，大谷茂樹，石沢芳夫，“Charge State of Potassium on Metal and Semiconductor Surfaces Studied by Low-Energy D^+ Scattering”，Phys. Rev. Letters，**69**，192 (1992).

左右田龍太郎，速水　渉，相沢　俊，大谷茂樹，石沢芳夫，“Chemical effects in low-energy D^+ scattering from oxides”，Phys. Rev. **45**，14358 (1992).

左右田龍太郎，速水　渉，相沢　俊，大谷茂樹，石沢芳夫，“Electron emission from He^+ interacting with Cs overlayer on W(110)”，Phys. Rev. **46**，7315 (1992).

相沢　俊，速水　渉，左右田龍太郎，大谷茂樹，石沢芳夫，” Phonon Dispersion of Monolayer Graphite on Pt(111) and NbC Surfaces : Bond Softening and Interface Structures”，Surf. Sci. **260**，311 (1992).

相沢　俊，“最も薄い物質：単原子層グラファイト”，パリテイ，No.9，50 (1992).

相沢　俊，石沢芳夫，“遷移金属炭化物表面上の単原子層グラファイトとフィールドエミッターへの応用”炭素 No.155，335 (1992).

速水　渉，左右田龍太郎，相沢　俊，大谷茂樹，石沢芳夫，“Analysis of the HfC(111) surface structure by impact collision ion scattering spectroscopy(ICISS)”，Surf. Sci. **276**，299 (1992).

黄　演，相沢　俊，速水　渉，大谷茂樹，石沢芳夫，朴　順子，“Surface phonon and electronic structure of a graphite monolayer formed on ZrC(111) and (001) surfaces”，Surf. Sci. **271**，299 (1992).

黄　演，相沢　俊，速水　渉，大谷茂樹，石沢芳夫，

朴　順子，“Charge Transfer Between Monolayer Graphite and NbC Single Crystal Substrates”, Solid State Commun. **81**, 397 (1992).

C. Oshima, H. Itoh, T. Ichinokawa, T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, and Y. Ishizawa, “Properties of Graphite and Monolayer Graphite Studied by Electron Energy Loss Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy”, Ordering at Surfaces and Interfaces ed by A. Yoshimori, T. Shinjo, and H. Watanabe, p13 (1992).

大谷茂樹，本間　茂，矢島祥行，石沢芳夫，“Preparation of LaB_6 single crystals from a boron-rich molten zone by the floating zone method”, J. Crystal Growth **126**466 (1993).

大谷茂樹，本間　茂，石沢芳夫，“Preparation of LaB_6 single crystals by the floating zone method”, J. Alloys and Compds. **193**, 286 (1993).

大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫，“Crystal quality and high temperature hardness of LaB_6 crystals prepared by the floating zone method”, J. Alloys and Compd. **202**, L25, (1993).

大谷茂樹，石沢芳夫，“Floating zone growth of TiB_2 single crystals using SHS rods”, International Journal of SHS, (1994) in press.

小出常晴，設楽哲夫，福谷博仁，藤森　淳，大谷茂樹，石沢芳夫，“Optical Constants of $TiC_{0.95}$, $VC_{0.86}$ and $NbC_{0.93}$, from 0.8 to 80 eV”, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 1130 (1993).

K. Edamoto, T. Anazawa, E. Miyazaki, H. Kato and S. Otani, “Chemisorption state of atomic oxygen on TiC(100) surface : angle-resolved photoemission study”, Surf. Sci. **287/288**, 667 (1993).

A. Nagashima, K. Nuka, K. Satoh, H. Itoh, T. Ichinokawa, C. Oshima and S. Otani, “Electronic Structure of monolayer graphite on transition metal carbide surfaces”, Surf. Sci. **287/288**, 609 (1993).

A. Nagashima, K. Nuka, H. Itoh, T. Ichinokawa, C. Oshima and S. Otani, “Electronic States of monolayer graphite formed on TiC(111) surface”, Surf. Sci. **291**

T. Nagao, K. Kitamura, Y. Iizuka, M. Umeuchi, C. Oshima and S. Otani, “Deformation of octahedra at LaB_6(100) surface studied by HREELS”, Surf. Sci. **287/288**, 391 (1993).

T. Nagao, K. Kitamura, Y. Iizuka, C. Oshima and S. Otani, “Surface phonons of LaB_6(100) : deformation of boron octahedra at the surface”, Surf. Sci. **290**, 436 (1993).

石沢芳夫，相沢　俊，大谷茂樹，“Stable field emission and surface evaluation of surface-processed Nbc<110>tips”, Appl. Surf. Sci. **290**, 36 (1993).

石沢芳夫，“単原子層グラファイトの性質とその応用” Gypsum & Lime, No. 247, 73 (1993).

石沢芳夫，“炭化物，ケイ化物”，実験化学講座16，無機化合物（丸善，1993）p300.

石沢芳夫，“炭化物電界放射材料の電子放射特性と表面評価”，真空マイクロエレクトロニクス調査報告書Ⅱ（日本電子工業振興協会）p3 (1993).

石沢芳夫，“フィールドエミッション国際会議報告”，真空マイクロエレクトロニクス調査報告書Ⅱ（日本電子工業振興協会）p247 (1993).

左右田龍太郎，速水　渉，相沢　俊，大谷茂樹，石沢芳夫，"Interaction of alkali halides with metal and semiconductor surfaces studied by low-energy D^+ scattering”, Phys. Rev. B**47**, 4092 (1993).

左右田龍太郎，速水　渉，相沢　俊，石沢芳夫，“alkali-metal adsorption on the Si(100) surface studied by low-energy D^+ scattering”, Phys. Rev. B**47**, 9917 (1993).

左右田龍太郎，M. L. Yu, “Precursor mediated adsorption of organometallic molecules on GaAs”, Surf. Sci. **280**, 115 (1993).

左右田龍太郎，速水　渉，相沢　俊，大谷茂樹，石沢芳夫，“Chemical effects on dynamical charge transfer : D^+ on K-adsorbed Pt(111), Si(100) and Si(111) surfaces”, Surf. Sci. **283**, 36 (1993).

左右田龍太郎，速水　渉，相沢　俊，大谷茂樹，石沢芳夫，“Potassium adsorption on metal and semiconductor surfaces studied by low-energy D^+ scattering”, Phys. Rev. B**47**, 6651 (1993).

左右田龍太郎，速水　渉，相沢　俊，石沢芳夫，“Low energy D^+ scattering from clean and alkalated TiO_2(110) surfaces”, Surf. Sci. **285**, 265 (1993).

左右田龍太郎，速水　渉，相沢　俊，大谷茂樹，石沢芳夫，“Electronic properties of ionic insulators on metal and semiconductor surfaces : RbCl on Si(100) and W(110)”, J. Vac. Sci. Technol. A**11**(3) 535 (1993).

左右田龍太郎，速水　渉，相沢　俊，石沢芳夫，“Low-energy D^+ scattering from Cs and CsCl adsorbed on the Si(100) 2 x 1 surface”, Surf. Sci.

290, 245 (1993).
左右田龍太郎, 速水　渉, 相沢　俊, 石沢芳夫, "Chemical analysis of alkali-metal adatoms using low energy D^+ scattering", Phys. Rev. B**48**, 17255 (1993).
左右田龍太郎, "低エネルギーイオンの中性化過程とそれに基づく表面結合状態の解析", 表面科学 **14**, 410 (1993).
左右田龍太郎, 速水　渉, 相沢　俊, 大谷茂樹, 石沢芳夫, "Surface segregation in titanium carbide studied by low-energy Li^+ ion scattering", Surf. Sci. **303**, 179 (1994).
左右田龍太郎, "Interaction of Alkali Metals with Solid Surfaces Studied by Low-Energy D^+ Scattering", Int. J. Mod. Phys. B**8**, 679 (1994).
左右田龍太郎, "イオン散乱を用いたアルカリ吸着表面の電子状態の研究", 固体物理 **29**, 47 (1994).
相沢　俊, 安藤寿浩, 加茂睦和, 佐藤洋一郎, "High-resolution electron-energy-loss spectroscopic study of epitaxially grown diamond(111) and (100) surfaces", Phys. Rev. B**48**, 18348 (1993).
速水　渉, 左右田龍太郎, 相沢　俊, 大谷茂樹, 石沢芳夫, "Analysis of the NbC(111)-$\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$R30°-Al surface structure by impact-collision ion-scattering spectroscopy", Phys. Rev. B**48**, 13752 (1993).
速水　渉, 左右田龍太郎, 相沢　俊, 石沢芳夫, "Three-dimensional three-atom model for computer simulation of impact-collision ion scattering spectroscopy", Surf. Sci. **303**247 (1994).

8.2　試料提供

提供年月日　平成元年7月25日
提供者　大谷茂樹
提供先　オーストリア ツェルツォーク・ヨハン大学
試料名　炭化チタン単結晶

提供年月日　平成2年3月12日
提供者　大谷茂樹
提供先　仏国素粒子物理研究所
試料名　炭化チタン単結晶

提供年月日　平成2年4月19日
提供者　大谷茂樹
提供先　米国ペンシルバニア州立大学材料研究所
試料名　ホウ化ランタン単結晶

提供年月日　平成2年7月4日
提供者　田中高穂
提供先　米国ブラウン大学
試料名　イットリウム六十六ホウ化物

提供年月日　平成3年5月10日
提供者　大谷茂樹
提供先　電気化学工業㈱渋川工場
試料名　希土類ホウ化物単結晶

提供年月日　平成4年2月24日
提供者　大谷茂樹
提供先　㈱東芝総合研究所
試料名　タングステン単結晶

提供年月日　平成4年2月24日
提供者　田中高穂
提供先　NTT㈱LSI研究所
試料名　YB_{66}単結晶

提供年月日　平成3年8月8日
提供者　大谷茂樹
提供先　英国エクセター大学工学部
試料名　炭化チタン単結晶

提供年月日　平成4年1月7日
提供者　大谷茂樹
提供先　米国NASAルイス研究センター
試料名　炭化チタン単結晶

提供年月日　平成5年4月16日
提供者　大谷茂樹
提供先　独国ユーリッヒ原子核研究所
試料名　炭化モリブデン単結晶

8.3　特許出願

出願日　平成元年6月12日
出願番号　特願平1-148888
発明の名称　酸化物超電導線材およびテープ状体の製造法
発明者　藤木良則, 西尾俊幸, 石沢芳夫

出願日　平成元年８月30日
出願番号　特願平1-223747
発明の名称　高周波電源出力安定化装置とこの装置を用いた単結晶自動育成装置
発明者　大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫

出願日　平成元年８月30日
出願番号　特願平1-223748
発明の名称　単結晶自動育成法
発明者　大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫

出願日　平成元年９月18日
出願番号　特願平1-240977
発明の名称　黒鉛薄膜を有する金属炭化物とその製造法
発明者　相沢　俊，石沢芳夫，左右田龍太郎，大島忠平，大谷茂樹

出願日　平成元年10月18日
出願番号　特願平1-270793
発明の名称　極高真空用真空計
発明者　大島忠平，石沢芳夫，相沢　俊

出願日　平成元年10月31日
出願番号　特願平1-284298
発明の名称　酸化物超電導線材またはテープ状体の製造法
発明者　藤木良則，西尾俊幸，石沢芳夫

出願日　平成元年12月28日
出願番号　特願平1-344368
発明の名称　高周波電源出力安定化法
発明者　大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫

国名　米国
出願日　1990年１月23日
出願番号　469053
発明の名称　単結晶自動育成法
発明者　大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫

出願日　平成元２年６月26日
出願番号　特願平2-168066
発明の名称　炭化ニオブフィールドエミッターの作製方法
発明者　石沢芳夫，相沢　俊，大谷茂樹

出願日　平成２年７月19日
出願番号　特願平2-191671
発明の名称　硼化ランタン系単結晶とその育成法
発明者　大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫

出願日　平成２年７月19日
出願番号　特願平2-191672
発明の名称　硼化セリウム系単結晶とその育成法
発明者　大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫

出願日　平成２年10月29日
出願番号　特願平2-291353
発明の名称　硼化希土類系単結晶とその育成法
発明者　大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫

出願日　平成２年10月29日
出願番号　特願平2-291354
発明の名称　硼化ランタン系単結晶とその育成法
発明者　大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫

出願日　平成２年11月29日
出願番号　特願平2-332725
発明の名称　ホウ化ランタン単結晶の育成法
発明者　大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫

出願日　平成３年７月19日
出願番号　特願平3-204837
発明の名称　六硼化ランタン単結晶の育成法
発明者　大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫

国名　米国
出願日　1991年5月28日
出願番号　07/706197
発明の名称　硼化ランタン系単結晶とその育成法
発明者　大谷茂樹，田中高穂，石沢芳夫

出願日　平成４年５月18日
出願番号　特願平4-149828
発明の名称　ホウ化ランタン系単結晶の育成法
発明者　大谷茂樹，田中高穂，本間　茂，石沢芳夫

出願日　平成４年５月19日
出願番号　特願平4-151536
発明の名称　六ホウ化ランタン単結晶の育成法

発明者　大谷茂樹，田中高穂，矢島祥行，石沢芳夫

出願日　平成５年７月27日
出願番号　特願平5-204512
発明の名称　Y-B 系化合物とその製造法
発明者　田中高穂，岡田　繁，石沢芳夫

出願日　平成５年11月５日
出願番号　特願平5-301310
発明の名称　二ホウ化チタン単結晶の育成法
発明者　大谷茂樹，石沢芳夫，矢島祥行，竹之内　智

8.4　受賞

田中高穂，大谷茂樹，石沢芳夫，平成２年４月19日
注目発明選定証
「タングステンカーバイトの結晶体の製造法」

相沢　俊，左右田龍太郎，大谷茂樹，石沢芳夫，大島忠平，平成２年４月19日
注目発明選定証
「黒鉛薄膜を有する金属炭化物とその製造法」

左右田龍太郎　平成５年５月19日
科学技術長官賞（業績表彰）
「低速イオンと固体表面との相互作用に関する研究」

発　行　日　　平成６年11月24日

無機材質研究所研究報告書第81号

炭化タングステンに関する研究

編集・発行　　科学技術庁　無機材質研究所
〒 305　　茨城県つくば市並木１丁目１番地

電話　0298-51-3351